

混合碱滴定分析中指示剂的选择

张启伟

(丽水师专)

摘要

本文就 HCl 滴定混合碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)实验中用多组混合指示剂分别指示滴定的两个终点进行了探讨。多组混合指示剂使终点敏锐,容易判断,优于常规的双指示剂法。

关键词:混合碱;滴定;混合指示剂

混合碱的滴定通常用酚酞作指示剂确定第一计量点,浅红色为终点,比较难判断。虽然可采用甲酚红和百里酚蓝的混合指示剂确定第一计量点,但从 pH8.4 的浅紫色到 pH8.2 玫瑰色为终点,颜色的变化不明显。以甲基橙作指示剂,指示滴定的第二计量点,滴定到橙色为终点,不敏锐。这是由于过第一计量点后,形成了 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ 缓冲体系,使 pH 逐渐降低,甲基橙的颜色逐渐变化。为了解决上述问题,我们采用了多组混合指示剂。通过反复实验,确定了指示剂混合的恰当比例,并进行了准确性试验,得到了比较满意的结果。

1 多组混合指示剂的配制

用 20% 的乙醇溶液分别配制出下列指示剂:百里酚蓝、溴百里酚蓝、溴甲酚绿;0.1% 的乙醇溶液;酚酞、甲基橙;0.2% 的乙醇溶液

通过反复实验,前 4 种指示剂在使用前临时按下列体积比混合:酚酞:百里酚蓝:溴百里酚蓝:甲基橙 = 10 : 2 : 4 : 5。此比例从效果上看,能使多组混合指示剂在第一计量点时呈近似无色。从理论上分析,在第一计量点(pH8.32)时酚酞(浅红色)与百里酚蓝(绿色)颜色互补;溴百里酚蓝(蓝色)与甲基橙(黄色)颜色互补。故酚酞所占的比例明显大于百里酚蓝;溴百里酚蓝与甲基橙比例相近。

2 多组混合指示剂在不同 pH 下的颜色

用 HCl 滴定混合碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$),第一计量点 pH8.32;第二计量点 pH3.89。为使指示剂的变色范围更为狭窄、颜色变化更为敏锐,根据资料[1]介绍的多组混合指示剂的配方 5,将其中的甲基红改为甲基橙,以便指示第二计量点,因为原配方中甲基红的变色范围是 pH4.4~6.2,会使滴定的第二终点过早出现,产生误差。故多组混合指示剂由酚酞、百里酚蓝、溴百里酚蓝、甲基橙按一定的比例混合而成。该混合指示剂随 pH 值的改变而发生如下颜色的变化(见表 1)。

在第一计量点附近(pH8~9),指示剂颜色有较明显的变化,故紫红色的混合碱溶液被滴定到近于无色为第一终点。同时,多组混合指示剂中的甲基橙可继续指示第二计量点,以橙色

• 本文于 1995 年 9 月 26 日收到

为终点。

表 1 各种指示剂及混合指示剂在不同 pH 下的颜色

溶液酸度	酚酞 (8.0~10.0)	百里酚蓝 (8.0~9.6)	溴百里酚蓝 (6.0~7.2)	甲基橙 (3.1~4.4)	混合色
pH≥9.0	红色	蓝色	蓝色	黄色	紫红色
pH≈8.3	浅红色	绿色	蓝色	黄色	近似无色
pH=8.0	无色	黄色	蓝色	黄色	黄绿色
pH=5.0	无色	黄色	黄色	黄色	黄色
pH≈3.89	无色	黄色	黄色	橙色	橙黄色
pH≤3.1	无色	黄色	黄色	红色	橙红色

为使到第二计量点时,指示剂的颜色变化更加明显,在第一计量点后,补加几滴溴甲酚绿(pH3.8~5.4),此时,上述多组混合指示剂加溴甲酚绿在第二计量点附近颜色变化情况如下:

溶液的酸度	多组混合指示剂	溴甲酚绿	混合色
pH≈5	黄色	蓝色	蓝绿色
pH≈4	黄色	绿色	黄绿色
pH=3.8	橙黄色	黄色	黄色
pH≤3.1	红色	黄色	橙红色或红色

故在第二计量点附近,蓝绿色的溶液被滴定到黄色为第二终点。颜色的变化更为明显,便于观察。

为了验证上述多组混合指示剂在不同 pH 下的颜色变化情况是否与实际相符合,我们采用电位滴定法,以盐酸标准溶液滴定碳酸钠溶液,同时加入 4 滴上述多组混合指示剂。观察在不同 pH 下,指示剂的颜色(见表 2 和表 3)。

表 2 不同 pH 下混合指示剂的颜色

pH	≥9	8.2~8.4	~8	5~7	~4	3.4
颜色	紫红色	无色或极浅黄色	绿黄色	黄色	橙色	红色

甲基橙比例较低时,橙色不明显,应在第一计量点后补加 2 滴甲基橙。

表 3 混合指示剂加溴甲酚绿(2 滴)在不同 pH 下的颜色

pH	~5	~4	3.8	≤3.1
颜色	蓝绿色	黄绿色	亮黄色	红色

从测定结果看,多组混合指示剂的变色情况与实验基本一致。在 pH8~9 之间,指示剂颜色有较明显的变化;在第一计量点附近,指示剂颜色近似无色,有时为无色,有时为极浅黄色,此时为第一终点。

此多组混合指示剂还可继续指示第二计量点。其有效成份主要是甲基橙,为使终点更为明显,在第一计量点后,应补加 1~2 滴甲基橙,否则终点橙色不明显。

以溴甲酚绿(多组混合指示剂加溴甲酚绿)为第二计量点时,应在第一计量点后溶液被滴定至黄色时,加入 2 滴溴甲酚绿指示剂(0.1%乙醇溶液)。此时溶液呈蓝绿色。在 pH4 左右时,溶液呈黄绿色。出现亮黄色时,pH 约为 3.8。故出现亮黄色为第二终点。

3 各种测定方法的结果比较

【实验1】用 0.1mol L^{-1} 的盐酸标准溶液滴定纯碳酸钠溶液 25.00mL (准确称取一定量的碳酸钠基准试剂配制成 1000mL 溶液)。分别采用双指示剂法(酚酞加甲基橙)、电位滴定法、多组混合指示剂法进行滴定,分别记录消耗的盐酸体积 V_1 和 V_2 (理论上 $V_1=V_2$),并对各种测定方法的准确度进行比较。

实际测定结果见表4,相对误差的计算公式为: $(V_1-V_2)/V_2 \times 100\%$

表4 各种测定方法的两个计量点消耗的盐酸体积(单位:mL)

	电位滴定法	双指示剂法		混合指示剂法	
		(酚酞+甲基橙)	混指+甲基橙	混指+溴甲酚绿	
$V_1 \pm \zeta$	18.138 ± 0.006	18.335 ± 0.022	18.128 ± 0.014	18.135 ± 0.010	
$V_2 \pm \zeta$	18.125 ± 0.008	18.095 ± 0.021	18.160 ± 0.022	18.115 ± 0.014	
V_1/V_2	1.0007	1.0133	0.9981	1.0010	
相对误差	0.07%	1.33%	0.18%	0.11%	

除此之外,我们也试验了返滴定法。取碳酸钠溶液 25.00mL (浓度同实验1),加过量的盐酸标准溶液 50.00mL (浓度同上)。用 NaOH 标准溶液返滴定过量的盐酸。此 NaOH 标准溶液与 HCl 标准溶液互滴的体积比 $V_{\text{NaOH}}/V_{\text{HCl}} = 1.082$ 。返滴定时,消耗 NaOH 的体积 $V_{\text{NaOH}} = 14.87\text{mL}$ 。根据 $V_{\text{NaOH}}/V_{\text{HCl}}$ 可计算出过量 HCl 的体积为 13.74mL 。最终可计算出与 Na_2CO_3 反应的盐酸总体积: $V = 50.00 - 13.74 = 36.26\text{mL}$ 。理论上 $V_1 = V_2$,故 $V_1 = V_2 = 18.13\text{mL}$ 。与表中测定结果进行对比,可以发现,与混合指示剂法的测定结果一致。

【实验2】准确称取一定量的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 基准试剂。混合后,配制成 1000mL 的混合碱溶液。每次取此混合碱 25.00mL ,分别用混合指示剂法和双指示剂法进行滴定,以进行准确度的试验。测定结果见表5。

表5 混合碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)的测定结果

	实际值	双指示剂法		混合指示剂法	
		(酚酞+甲基橙)	混指+甲基橙	混指+溴甲酚绿	混指+溴甲酚绿
$\bar{M}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \pm \zeta(\text{g})$	5.1462	5.1641 ± 0.018	5.1395 ± 0.007	5.1409 ± 0.006	
$\bar{M}_{\text{NaHCO}_3} \pm \zeta(\text{g})$	2.3853	2.3695 ± 0.016	2.3944 ± 0.009	2.3800 ± 0.005	
百分含量					
Na ₂ CO ₃	68.33%	68.54%	68.24%	68.26%	
NaHCO ₃	31.67%	31.46%	31.79%	31.60%	
相对误差					
Na ₂ CO ₃		0.31%	0.13%	0.10%	
NaHCO ₃		0.66%	0.31%	0.22%	

由于采用了混合指示剂法使终点敏锐,容易判断。此法在教学中作了初步的试验,从获得的数据看,其准确度优于双指示剂法,而且精密度较好。

参考文献

- 甘肃师大化学系. 简明化学手册. 兰州:甘肃人民出版社,1980
- 加里 D·克里斯琴. 分析化学. 北京:化学工业出版社,1988

责任编辑 肖慧明