

混合碱中碳酸根和碳酸氢根含量的测定^{*}

——双混合指示剂法——

化工系 刘镇琨

摘 要

本文提出了用双混合指示剂测定混合碱中碳酸盐和碳酸氢盐含量的方法。由于第一个终点使用了(酚酞、甲酚红、百里酚兰)三种指示剂,所以终点颜色的转变较为明显,外观效果比其它方法有所提高,第二个终点是使用甲基红和溴甲酚绿两种指示剂,它比单独使用甲基橙或甲基红颜色的变化鲜明,终点容易判断,应用此法对不同含量的人工合成样品以及天然碱矿作了大量测定,所得结果较为满意(本法曾用电位法作了对比),此法手续简单,适于工业生产上应用。

一、前 言

关于碳酸盐和碳酸氢盐混合物的测定,经典的方法是双指示剂法,此法是应用酚酞和甲基橙两种指示剂,采取二步滴定的方法,即第一步先以酚酞为指示剂,用标准酸溶液滴定到碳酸氢盐终点($\text{pH}8.3$ 左右)然后再以甲基橙为指示剂继续用标准酸滴定到 H_2CO_3 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 终点, pH 在4左右。根据化学反应的计量关系和滴定所消耗标准酸的体积,可以算出混合物中二者的含量。此法优点是简单、快速,缺点是精确度不高,产生误差的主要原因是第一个等当点不易确定。因为 NaHCO_3 具有较大的缓冲作用,它可以在颇大的浓度范围内保持 pH 近似恒定值($\text{pH}8.3$ 左右)即在第一个等当点没有明显的 pH 突跃,此现象可在实验中观察到,例如,以酚酞为指示剂用标准酸滴定碳酸根至碳酸氢根时,仅当80—90%的碳酸根变为碳酸氢根时,红色即消退得非常浅淡,但继续滴定,直到加入5—10%过量的酸时,溶液仍不能完全变为无色^①,在这种情况下,要想准确的确定终点是非常困难的,滴定误差较大,为了解决这个难题,前人曾做了大量工作,但到目前为止,尚没发现任何一种指示剂,其灵敏度能以正确的指示这个终点。而目前行之有效的方法,仍是根据实际经验,如运用参比溶液,改善终点颜色的观察方法等一些具体方法,来提高测定结果的准确度,例如用一个纯碳酸氢钠(包含同样量指示剂如酚酞)作为比较标准,但是,即使如此,终点的确定仍很困难,测定

^{*}本文曾在1980年河南省化学化工学会年会上宣读

结果的准确度仍较差,但在一般分析结果要求不高的情况下,尚可应用。

为了不使用参比溶液,而增加指示剂终点变色的敏感性Simpson^②提出利用混合指示剂(6体积0.1%百里酚兰和1体积0.1%甲酚红组成),来指示 NaHCO_3 的等当点,此指示剂在碳酸盐溶液中呈紫色,接近等当点变为兰色,终点为玫瑰色。再加酸则变为橘黄色。我们重复了这个实验,发现随着酸的加入,颜色由紫色逐渐变为玫瑰色,等当点则变为灰兰色,等当点前后有一个较长的颜色过渡,即颜色由灰兰过渡到黄绿色,再到橘黄色,等到溶液变为橘黄色时,酸已过量太多,在此过渡区内颜色的变化是不明显的,尤其在分析品位较高的天然碱矿(有时由于试液微浑,不透明)终点颜色变化不甚明显,测定误差仍较大(常在百分之几)。

根据以上存在的问题,我们实验用酚酞、甲酚红、百里酚兰、(1滴1%的酚酞和3滴0.1%的百里酚兰和1滴0.1%的甲酚红)作为碳酸氢根终点的指示剂,此混合指示剂在碳酸盐溶液中呈紫色,随着酸的加入,颜色逐渐消退(呈玫瑰色),终点时,溶液呈非常浅淡的玫瑰色(几近无色),滴定中由于酚酞的存在作红色衬底,所以颜色的变化较为明显,但开始滴定时,仍需用一个标准来作对照,但稍加练习后,则不需参比溶液,而可以有把握的确定滴定终点,测定结果的精确度比其它方法有所提高。

对于第二个等当点($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$),我们是采用混合指示剂(甲基红和溴甲酚绿),此混合指示剂早先由Cooper^③提出,用于水样中少量碳酸盐的测定,但对含量高的样品未曾应用,我们应用此混合指示剂于天然碱的分析,经过多次实验效果较好,此指示剂在碳酸盐溶液中呈兰绿色,终点时溶液由暗黄转变为红色, pH4.5左右,颜色变化鲜艳,容易观察,应用此混合指示剂要注意,在等当点附近必须剧烈摇动,以使生成的 CO_2 (这时 CO_2 在溶液中呈过和状态)逸出,使颜色转变明显。另外应该指出在混合指示剂中,各种指示剂的配比和用量,对终点颜色转变有很大关系,我们通过实验确定了最合适的指示剂配比,详见表I。

二、实验部分

(一) 主要仪器和试剂

1. 仪器: (1) ZD—2型自动电位滴定计

(2) PHS—2型酸度计

231型玻璃电极

232型甘汞电极

2. 试剂: (1) 酚酞: 1%酒精溶液

(2) 甲基红: 0.1%酒精溶液

(3) 甲酚红: 0.1%酒精溶液

(4) 百里酚兰: 0.1%的50%的酒精溶液

(5) 溴甲酚绿: 0.1%酒精溶液

(6) 标准盐酸溶液: 0.05N

(7) 碳酸钠固体: 分析试剂

(8) 碳酸氢钠固体：分析试剂

(二) 实验项目

1. 指示剂的配比和用量的选择：

用0.05N标准盐酸溶液滴定碳酸钠和碳酸氢钠混合物（溶液体积约100毫升），采用不同配比的混合指示剂做实验其结果见表 I

表 I、 取25毫升试液，用标准酸溶液滴定，采用表内所列指示剂

滴 定 程 序	混合指示剂的成分和 用量（按滴数计，每 毫升20滴）			终点时颜色 的外观效果	消耗标准酸 的 体 积 (ml)	电位法所用标 准酸的体积 (ml)
	酚酞 (滴数)	甲酚红 (滴数)	百里酚兰 (滴数)			
第一个 等当点 (NaH- CO ₃)	2	1	2	终点为浅红色，颜色 转变不明显	12.3—12.5	11.6—11.8
	2	1	3	终点为浅玫瑰色，颜色 转明显，但结果较高	11.6—12.0	
	2	2	3	终点颜色是由橙变为 橙黄，不易判断	12.8—13.2	
	1	2	3	终点颜色是由粉红变 橙，转变不明显，不 易判断	12.3—13.2	
	1	1	3	终点为浅玫瑰色，容 易判断，测定结果与 电位法接近	11.5—11.7	
	1	1	5	终点为浅灰兰色，容 易判断，测定结果与 电位法接近	11.5—11.7	

续上表

	混合指示剂的成分和用量		终点时颜色的外观效果	消耗标准酸的体积 (ml)	电位法所用标准酸的体积 (ml)
	甲基红 (滴数)	溴甲酚绿 (滴数)			
第二个等当点 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)	1	3	终点颜色由橙变红, 容易观察	33.4—33.5	33.5
	1	5	终点颜色由黄绿变橙色有突变, 但色调不好	33.3—33.5	
	2	3	终点颜色由暗黄变为红色, 较明显	33.4—33.5	
	2	5	终点颜色由青色变为红色	33.4—33.5	

由表 I 看出第一个等当点 (NaHCO_3), 三种指示剂的比例以 1 : 1 : 3 较好, 测定结果与电位法最接近。关于第二个等当点 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 所用混合指示剂 (甲基红和溴甲酚绿) 的比例, 表内所列的四种情况均可, 对测定结果均无明显的影响, 我们实验中确定用 2 : 3 的比例, 颜色转变明显, 结果与电位法一致。

2. 天然碱矿的分析

分析溶液的制备: 准确称取碱矿分析试样 1.000 克, 加少量蒸馏水溶解 (不断搅拌 15—20 分钟, 使溶解完全), 然后过滤于 250 毫升容量瓶中, (如试液不太浑浊, 可以不过滤) 备用。

测定手续: 用移液管吸取此试液 25.00 毫升于 250 毫升锥形瓶中, 加入酚酞 1 滴, 甲基红 1 滴, 百里酚兰 3 滴, 用 0.0500N 标准盐酸滴定到浅玫瑰色 (近乎无色) 即为终点, 设用去标准酸的体积为 V_1 毫升, 为便于观察, 锥形瓶下面必须放一白瓷板作衬托, 再加甲基红 2 滴, 溴甲酚绿 3 滴, 继续用标准盐酸溶液滴定到红色 (黄红) 终点, 终点附近必须用力摇动, 使过量的 CO_2 从溶液中逸出, 颜色发生突变。设第二步消耗的体积为 V_2 毫升, 碳酸根和碳酸氢根的含量可按下式计算:

$$\text{HCO}_3^- \% = \frac{(V_2 - V_1) \times N_{\text{HCl}} \times 0.061}{0.1} \times 100$$

$$\text{CO}_3 \% = \frac{2V_1 \times N_{\text{HCl}} \times 0.030}{0.1} \times 100$$

N_{HCl} ——标准盐酸溶液的浓度。

以下对三个碱矿样品, 分别作了 10 次测定, 所得结果见表 (II、III、IV)

表 II. 表内列出了使用混合指示剂法测定 V_1 的数据 (10个平行结果)

样号	V_1 (ml) 混合指示剂法	\bar{V}_1 (ml) 平 均 值	单次测定的偏差 (ml)	V_1 (ml) 电位法测得值	本法与电位法 的差值 (ml)
1 #	6.80, 6.89	6.86	-0.06, +0.03	6.95	-0.09
	6.80, 6.90		-0.06, +0.04		
	6.90, 6.90		+0.04, +0.04		
	6.80, 6.95		-0.06, +0.09		
	6.80, 6.80		-0.06, -0.06		
2 #	2.85, 3.10	3.00	-0.15, +0.10	3.10	-0.10
	2.90, 2.95		-0.10, -0.05		
	3.15, 3.00		+0.15, 0.00		
	3.10, 2.95		+0.10, -0.05		
	3.30, 3.00		0.00, 0.00		
3 #	11.60, 11.45	11.56	+0.04, +0.11		
	11.50, 11.58		-0.06, +0.02		
	11.60, 11.60		+0.04, +0.04		
	11.50, 11.60		-0.01, +0.04		
	11.50, 11.60		-0.06, +0.04		

表 III. 表内列出了使用双混合指示剂测得 V_2 数据 (10个平行结果)

样号	V_2 (ml) 混合指示剂法	\bar{V}_2 (ml) 平 均 值	单次测定的偏差 (ml)	V_2 (ml) 电位法测得值	本法与电 位法的差价 (ml)
1 #	18.50, 18.52	18.49	+0.01, +0.03	18.48	+0.01
	18.50, 18.50		+0.01, +0.01		
	18.40, 18.42		-0.09, -0.07		
	18.50, 18.55		+0.01, +0.06		
	18.37, 18.50		-0.12, +0.01		
2 #	20.45, 20.45	20.41	+0.04, +0.04	20.15	+0.26
	20.45, 20.40		+0.04, -0.01		
	20.35, 20.55		-0.06, +0.14		
	20.35, 20.35		-0.06, -0.06		
	20.35, 20.35		-0.06, -0.06		

续表 III

3 *	21.94, 21.80	21.83	+0.11, +0.03	21.75	+0.08
	21.80, 21.81		-0.03, -0.02		
	21.89, 21.80		+0.06, +0.03		
	21.90, 21.80		+0.07, +0.03		
	21.80, 21.80		-0.03, +0.03		

表 IV. 表内所列数据是根据表 II、III 对应的 V_1 , V_2 求出

分析项目 样品号	碳酸根含量				碳酸氢根含量			
	$\text{CO}_3^{2-} = \%$	平均值 (%)	单次测定的 标准偏差		$\text{HCO}_3^- \%$	平均值 (%)	单次测定的 标准偏差	
			绝对值 (%)	相对值 (%)			绝对值 (%)	相对值 (%)
1 *	20.40, 20.67	20.67	0.19	0.9	35.72, 35.38	35.47	0.22	0.62
	20.40, 20.70				35.72, 35.47			
	20.70, 20.70				35.72, 35.38			
	20.40, 20.70				35.38, 35.13			
	20.40, 20.60				35.29, 35.72			
2 *	8.55, 9.30	9.00	0.24	2.67	53.67, 52.90	53.25	0.34	0.63
	8.70, 8.85				52.90, 53.21			
	9.45, 9.00				52.76, 53.51			
	9.30, 8.85				52.60, 53.10			
	9.00, 9.00				52.90, 52.90			
3 *	34.80, 34.35	34.74	0.18	0.52	31.53, 31.56	31.36	0.14	0.45
	34.50, 34.74				31.41, 31.19			
	34.80, 34.80				31.36, 31.14			
	34.65, 34.80				31.56, 31.14			
	34.50, 34.80				31.53, 31.14			

三 结 果 讨 论

1.从表Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ测定结果看出,混合物中碳酸盐和碳酸氢盐含量相差不能太悬殊,否则测定结果的精密度不好,误差大,例如样品2*号测定结果的精密度比1*和3*差,以3*的测定结果最好。

2.本法适于常量分析,操作简便、迅速,适于工业生产中应用,如天然碱矿的分析,使用效果较好,(本法对天然碱矿分析的结果,尚未考虑由于溶样时,盐的水解所造成的副反应。)

3.第一个等当点前,滴定速度不应太快,否则,由于局部酸过量将和碳酸氢根作用,生成 CO_2 ,而导致高的结果。同时观察第一个等当点时,锥形瓶下要放一白色衬托。

参 考 文 献

- (1) I·M·柯尔蜀夫,容量分析(卷2)梁树权译,科学出版社1965。
- (2) S·G·Simpson·Ind·Eng·Chem·16,709(1924)
- (3) S·S·Cooper·Ind·Eng·Chem·Anal Ed 13, 466—469(1941)。
- (4) 刘镇琨、程爱珠、天然碱中重碳酸根的测定方法
郑州工学院科技N0 1, 28—31(1979)