

议水化学氯离子分析中的指示剂用量

游革新 杭义萍

(地质矿产部石油地质综合大队,湖北江陵 434100)

对于各种分析方法(包括部颁标准),如存在某些不够严谨之处,都会给分析工作带来不顺利,甚至造成过失。本文针对“水中氯离子的分析”这一方法,就指示剂的加入量,从理论和实践两方面进行讨论。

关键词 指示剂用量 颜色突变 滴定终点 相对误差

第一作者简介 游革新 男 35岁 工程师 分析化学

对于水中 Cl^- 含量的分析,地质矿产部部颁标准的规定是:移取 50.00mL 待测液,以 0.05000mol/L AgNO_3 标准溶液为滴定剂,加入 10 滴 10% (重量体积百分比) K_2CrO_4 溶液作指示剂进行沉淀滴定分析,即莫尔法。

1 问题的提出

在按部颁标准进行分析操作时,作者发现滴定过程中颜色的变化是连续的,很难显示终点颜色的突变,无法精确判断滴定终点,而导致分析失败。那么原因何在?如何纠正呢?

作者查阅了一些有关资料,结果发现所有的分析资料和文献对指示剂的加入量,要么用摩尔浓度 5×10^{-3} mol/L,要么用加入 5% 的 K_2CrO_4 溶液 1mL 来表示,而不是用加入多少“滴”来表示。这就说明,指示剂的用量与取样量、滴定剂的用量具有一定比例关系。通常情况下,取样量和滴定剂用量可准确量取和测量,指示剂则用滴管按滴数加入,由于滴管滴头截面大小不一,容易造成误差,直接影响终点的色变。那么到底加入多少指示剂方为标准,下面从理论计算和分析实践加以讨论。

2 理论分析和自检

莫尔法分析 Cl^- ,以 K_2CrO_4 为指示剂、 AgNO_3 为滴定剂,滴定时产生 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ (白)反应,当溶液中 Cl^- 被沉淀完后,过量的 Ag^+ 立即与 CrO_4^{2-} 作用 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ (桔红色)而指示终点。该分析方法的终点颜色变化是由浅黄色突变成桔红色,这种颜色变化有时不是很敏锐,其中指示剂加入量的多少对终点颜色变化的敏锐程度有着很大的影响。

根据溶度积原理,化学计量点时,溶液中 Ag^+ 、 Cl^- 的浓度为: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{sp}} =$

$\sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5}$ (mol/L)。此时,刚好析出桔红色 Ag_2CrO_4 沉淀以指示终点,则要求溶液中的 CrO_4^{2-} 的浓度为:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{(1.3 \times 10^{-5})^2} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

实践证明,由于 K_2CrO_4 溶液本身为淡黄色,当指示剂浓度为 1.2×10^{-2} mol/L 时,颜色较深,一定程度上妨碍了终点颜色的观察,因此实际用的 CrO_4^{2-} 的浓度应较理论计算值略低一些,约为 5×10^{-3} mol/L,此时,方能容易观察到终点颜色的突变。所以,文献上常常规定 K_2CrO_4 指示剂的浓度为 5×10^{-3} mol/L。

显然, K_2CrO_4 浓度降低后,要生成 Ag_2CrO_4 沉淀,必须滴加过量的 AgNO_3 溶液,使 $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] > K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$,这样一来又将引起滴定误差的问题。下面通过计算,看看终点误差的大小。

当开始生成 Ag_2CrO_4 沉淀时,根据沉淀平衡,溶液中 Ag^+ 浓度为:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

与化学计量点的相比较 Ag^+ 过量了,此时溶液中 Cl^- 浓度为: $[\text{Cl}^-] = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{2.0 \times 10^{-5}} = 9.0 \times 10^{-6}$ (mol/L),那么过量的 Ag^+ 浓度应为 $[\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-5} - 9.0 \times 10^{-6} = 1.1 \times 10^{-5}$ (mol/L)。

实践证明,确定滴定终点,生成最低限量的 Ag_2CrO_4 ,需消耗 Ag^+ 的总浓度为 $2.0 \times 10^{-5} + 1.1 \times 10^{-5} = 3.1 \times 10^{-5}$ mol/L。

按部颁标准的自检规定,自检待测溶液中 Cl^- 浓度为 250mg/L,取量为 50.00 毫升。此时滴定剂消耗量为 7.25 毫升,则滴定时需要的 Ag^+ 的毫摩尔数为 $0.05000 \times 7.25 = 0.3625$,过量 Ag^+ 的毫摩尔数为 $(50 + 7.25) \times 3.1 \times 10^{-5} = 1.775 \times 10^{-3}$,故终点时相对误差为 $(1.775 \times 10^{-3} / 0.3625) \times 100\% = +0.49\%$,部颁标准的允许相对误差为 1.6%。所以,为了明显地观察到终点颜色的突变,指示剂的用量稍低于理论值 1.2×10^{-2} mol/L,不会引起误差增大,是可行的。

为了科学的严谨,分析结果的准确和顺利进行分析,我们认为该分析方法的部颁标准不宜用“加入指示剂 10 滴”,而应用浓度或体积毫升数来表示指示剂的加入量。

TO DISCUSS THE AMOUNT OF INDICATORS USED IN THE WATER CHEMICAL ANALYSIS OF CHLORIDE ION

You Gexin Hang Yiping

(*Comprehensive Party of Petroleum Geology, MGMR*)

Abstract

For various analytical methods, if there is somewhere unstrict, the analytical work cannot go smoothly, even can be led to errors. In view of the analytical methods of chloride ions in water, this paper discusses theoretically and practically the amount of the indicator added.

地质矿产部石油地质中心实验室 通过国家计量认证

国家技术监督局地矿评审组于1994年4月7日至9日,会同无锡市标准计量局(江苏省计量局的委托单位),对地矿部石油地质中心实验室进行了国家级实验室的正式评审。

评审组认为,该实验室自1993年6月预审以来,又进一步做了大量的改进和准备工作。其组织机构健全,新的质量体系已经建立,运转正常;测试仪器业经检定、校验,配备率达100%;对质量保证所必需的规章制度齐全可行;人员素质较好,具中级以上职称的占检测人员总数的56.6%;抽查考试成绩良好,现场样品考核总评为优秀。经审查,该实验室申请认证的12类地质样品、84个测试项目,已具备了按国家、行业和部门的有关技术标准、规范和规程进行检测工作的能力和条件,符合计量认证要求,同意通过认证评审。希望中心实验室继续增强法制意识和质量意识,坚持执行质量手册,持之以恒,不断提高管理水平。

地矿部石油地质中心实验室,在我国石油行业中是最早通过国家级计量认证的实验室。该实验室在取得为社会提供公证数据具有法律效力和资格后,对其自身的发展、实现技术管理科学化、法制化具有重要意义;也为国际交往、互相承认创造了有利条件。同时,对整个石油地质事业的发展,其意义也是十分深远的。

石油地质中心实验室
科技科供稿