

质量滴定分析方法及其应用

李红霞^{1,2}, 董欧阳^{1,2}, 姚 燕¹, 王红英^{1,2}, 曾德文¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 介绍了质量滴定分析法, 通过质量滴定法对 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 EDTA 滴定液浓度的标定及对 CaCl_2 、 MgCl_2 和 LiCl 样品溶液浓度的测定, 以及测定结果与基准称重法和重量分析法浓度测定结果相比较, 验证了质量滴定法测定的准确性和精度, 获得了相对偏差小于 0.11% 的一致结果。结果表明, 溶液离子浓度的测定可用质量滴定法替代容量法和重量法。

关键词: 质量滴定法; 重量法; 基准称重法

中图分类号: O655

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)03-0031-06

1 前 言

质量滴定法在国内溶液热力学性质的研究中已经能够用于硼浓度的测定^[1-3], 在国外研究中已用于氢氧根浓度的测定^[4]。在以往的离子含量测定中, 多采用容量滴定法测定离子含量, 但是容量分析法存在一些缺点, 比如滴定管刻度不均匀, 目测标准溶液消耗体积存在误差等, 使容量滴定法的准确性受到限制。重量分析法在离子含量分析中虽可以达到较高的准确性, 但因为费时费力, 增大了离子浓度测定的工作量。在溶液化学研究中测定准确、可靠的数据, 不仅对工业生产有重大指导作用, 而且对获取可靠的理论模型参数有重要意义。测定组分浓度所采用的方法非常关键, 不同的方法因为自身的局限性可能达不到较高的准确性和精度, 或者因为操作过程复杂等不适用于溶液化学研究。为了避免这些方法存在的缺点, 我们在溶液化学实验中采用了质量滴定法分析组分浓度^[5-6]。本文对质量滴定法作了描述, 采用质量滴定法对滴定液浓度进行了标定, 测定了储备液的浓度, 并与基准称重法和重量分析法

浓度测定结果进行了比较, 得出质量滴定法与这两种方法相对偏差小于 0.11% 的一致性结果, 验证了该方法的精确性和准确性, 获得了比容量滴定法更准确的分析数据, 避免了重量分析法费时、费力的问题。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

CaCl_2 试剂 (A. R., 天津市恒兴化学试剂制造有限公司), 经 3 次重结晶后使用; MgCl_2 试剂 (A. R., 天津市恒兴化学试剂制造有限公司), 经 2 次重结晶后使用; 氯化锂, 由高纯碳酸锂 (Li_2CO_3 质量分数不小于 99.99%, 上海中锂实业有限公司) 与盐酸 (GR 级) 按 Alexeyev^[7] 的方法反应制备而得, 反应制得的晶体再经过两次重结晶后使用; CaC_2O_4 试剂 (G. R., 天津市恒兴化学试剂制造有限公司); 水为经离子交换和 2 次蒸馏过的纯水, $\text{pH} = 6.60$, 电导率 $< 1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (实验中试剂重结晶、配置平衡料液及化学分析均用此水);

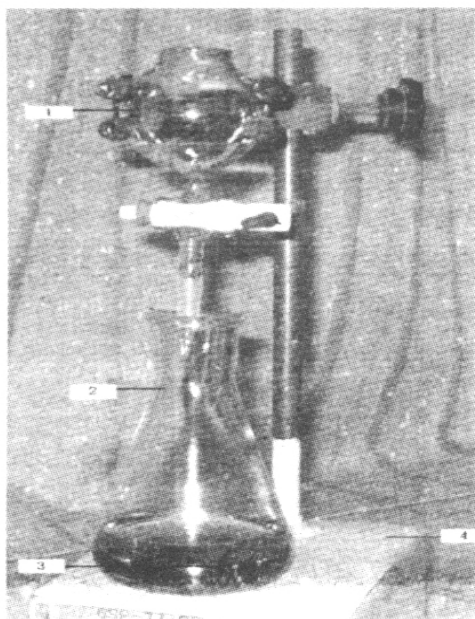
收稿日期: 2011-03-28; 修回日期: 2011-04-18

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目资助

作者简介: 李红霞 (1985-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为无机化学。E-mail: woaijiarenbahema@sohu.com。

硝酸银(基准),上海试剂一厂生产;NaCl 基准,天津市大茂化学试剂厂。

主要仪器设备,多利斯公司产 BS224S 型电子天平 ($d = \pm 0.0001 \text{ g}$); 质量滴定装置(图 1)。



1. 质量滴定瓶; 2. 锥形瓶; 3. 磁子; 4. 磁力搅拌器

图 1 质量滴定装置

Fig. 1 Schematic diagram for mass titration

(1. mass titration bottle; 2. conical flask; 3. magneton; 4. magnetic stirring apparatus)

2.2 质量滴定装置及方法原理

质量滴定法是采取称重的方式确定终点时滴定液的消耗量。滴定前将滴定液装入质量滴定瓶,放进滴定瓶底座,用密封膜将瓶上口封严,在精密天平上称重,然后按照图 1 所示架在装有待测样品的三角瓶上方。用滴定瓶上的四氟乙烯活塞控制滴定量和速度,三角瓶中放有磁力搅拌子,在滴定过程中样品溶液保持搅拌。滴定到终点后,小心地取下滴定瓶,将瓶下端插入瓶底座,再次放天平上称重,滴定前、后两次称重的差值取作滴定液的消耗量,进而计算被测样品的离子的浓度。该方法滴定液的消耗量的称量精度可达 $\pm 0.0002 \text{ g}$,改进了传统的容量滴定法以读取滴定管内滴定液体积确定消耗量的方法。

2.3 质量滴定法对滴定液浓度的标定

1) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 滴定液浓度的标定 采用国家标准配制 NaCl 基准溶液^[8],将基准 NaCl 试剂在 550°C 下干燥恒重后,用分析天平准确称取 4.6506 g ,至于烧杯中加水溶解,称重后转移至 1000 mL 容量瓶中。准确计量转移溶液 210.8016 g ,然后用水杯分次准确称取共 576.4957 g 水,得到 787.2973 g 溶液,其浓度 $m(\text{NaCl}^{1\#}) = 0.1011 \text{ mol/kg}$ 溶液。同理配置 $\text{NaCl}^{2\#}$, $m(\text{NaCl}^{2\#})$ 为 4.2180 mol/kg 。

采用国家标准规定的双标准六平行法对 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 滴定液浓度进行标定。用质量滴定瓶准确称取一定量的 $\text{NaCl}^{1\#}$ 基准溶液分别置于 3 个 200 mL 锥形瓶中,每个平行样品都用水稀释至 30 mL 左右,加 10 滴混合指示剂溶液,此时溶液呈蓝色。用 0.05 mol/L 的 HNO_3 溶液中和至颜色变黄,再加 10 滴 0.05 mol/L 的 HNO_3 溶液,然后用称有 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的质量滴定瓶进行滴定,直至溶液由黄色突变为紫蓝色,即为反应终点。准确记录滴定前后载有 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的质量滴定瓶的质量,质量差值即为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的消耗量。

用质量滴定瓶准确称取一定量的 $\text{NaCl}^{2\#}$ 基准溶液分别置于 3 个 200 mL 锥形瓶中,测定过程同上。

2) EDTA 滴定液浓度的标定 采用国家标准配制 Zn^{2+} 基准溶液^[8],用分析天平准确称取 3.4273 g 基准 ZnO 放入烧杯中,加入稀盐酸充分溶解,然后转移至 500 mL 聚四氟乙烯瓶中,加水洗涤多次,准确计量转移的溶液总量为 189.6530 g 。然后用水杯和质量滴定瓶分别准确称取共 260.4917 g 水加入容量瓶中,得到 450.1447 g 溶液,其浓度 $m(\text{Zn}^{1\#})$ 为 0.09355 mol/kg 。用 Zn 粒(高纯 99.99%)配制 $\text{Zn}^{2\#}$ 基准溶液, Zn 粒的前处理用 6 mol/L 的盐酸冲洗表面,再用水、乙醇冲洗,在真空干燥器中低温放置直至恒重,用分析天平准确称取 1.5099 g Zn 粒于烧杯中,用 6 mol/L 的盐酸充分溶解,直至澄清。然后转移到 500 mL 聚四氟乙烯瓶中,后用水洗涤多次,共准确转移 250.0768 g 溶液,再用水杯准确称取

199.934 2 g水于瓶中,得到 450.011 0 g 溶液,其浓度 $m(\text{Zn}^{2+}) = 0.051\ 31\ \text{mol/kg}$ 。

采用国家标准规定的双标准六平行法对 EDTA 滴定液浓度进行标定。用质量滴定瓶准确称取一定量的 $\text{Zn}^{1\#}$ 基准溶液分别置于 3 个 200 mL 锥形瓶中,加水稀释至 30 mL。加 10 mL $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液和 10 滴铬黑 T 指示剂溶液,用称有 EDTA 溶液的质量滴定瓶进行滴定,直至溶液由酒石红色突变为天青色,即为反应终点。准确记录滴定前后载有 EDTA 溶液的质量滴定瓶的质量,质量差值即为 EDTA 溶液的消耗量。

用质量滴定瓶准确称取一定量的 $\text{Zn}^{2\#}$ 基准溶液分别置于 3 个 200 mL 锥形瓶中,测定过程同上。

2.4 质量滴定法与基准称重法的比较

为了进一步验证质量滴定法的准确性,用配制的 $1^{\#}$ 基准溶液标定滴定液浓度,再用滴定液去滴定 $2^{\#}$ 基准溶液,将用质量滴定法滴定的 $2^{\#}$ 基准溶液的浓度值与基准称重值进行比较。

用 $\text{NaCl}^{1\#}$ 基准溶液标定的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度去滴定 $\text{NaCl}^{2\#}$ 基准溶液;用 $\text{Zn}^{1\#}$ 基准溶液标定的 EDTA 溶液浓度去滴定 $\text{Zn}^{2\#}$ 基准溶液。将上述 $\text{NaCl}^{2\#}$ 溶液和 $\text{Zn}^{2\#}$ 溶液的滴定结果与其 $\text{NaCl}^{2\#}$ 基准称重值和 $\text{Zn}^{2\#}$ 基准称重值进行比较。

2.5 储备液浓度的测定

配置 CaCl_2 、 MgCl_2 、 LiCl 储备液,其中的 Cl^- 离子分析采用 $\text{AgCl}^{[9]}$ 沉淀重量分析法和汞质量滴定分析法^[10]测定, Ca^{2+} 离子采用草酸钙沉淀重量分析法^[10-11]和 EDTA 质量滴定分析法测定,并参考了已有文献^[12]的容量分析方法。所测定离子我们都取 5 组平行样,取所测浓度平行偏差 $<0.1\%$ 的 3 组数据的平均值记作所测离子的浓度。

3 实验结果和讨论

3.1 质量滴定法对滴定液浓度的标定结果

用式(1)计算标定的滴定液的浓度:

$$m_T = m_{B1} \cdot W_{B1} / W_{T1} \quad (1)$$

其中 m_T 、 m_B 分别表示滴定液和基准溶液的浓度(单位为 mol/kg 溶液); W_T 和 W_B 分别表示滴定液消耗量和基准溶液的称取量(g);下标 1 表示与配置的基准溶液 $1^{\#}$ 对应的量。

表 1~表 4 是采用质量滴定分析方法,按双标准六平行法对 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 EDTA 滴定液浓度的标定结果。从 4 个表中可得出用质量滴定法标定的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 EDTA 滴定液的平行样间的相对偏差均小于 0.05%;表 1、表 2 所标定的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 的浓度相对偏差小于 0.11%;表 3、表 4 所标定 EDTA 滴定液浓度的相对偏差小于 0.05%。

所标定 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度平行样间最大相对偏差为 0.021 62%,取其平行样的平均值为最终滴定结果, $m\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 为 0.046 26 mol/kg。

所标定 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度平行样间最大相对偏差为 0.043 28%,取平行样的平均值为最终滴定结果, $m\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 为 0.046 21 mol/kg。

上述 $\text{NaCl}^{1\#}$ 和 $\text{NaCl}^{2\#}$ 基准溶液标定的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度的相对偏差为 0.108 2%,取二者平均值为 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的最终浓度,即 $m\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 为 0.046 24 mol/kg。

所标定 EDTA 溶液浓度平行样间最大偏差为 0.039 97%,取其平行样的平均值为最终滴定结果, $m\text{EDTA}$ 为 0.050 04 mol/kg。

所标定 EDTA 溶液浓度平行样间最大偏差为 0.039 98%,取其平行样的平均值为最终滴定结果, $m\text{EDTA}$ 为 0.050 02 mol/kg。

上述 $\text{Zn}^{1\#}$ 和 $\text{Zn}^{2\#}$ 基准溶液标定的 EDTA 溶液浓度的相对偏差为 0.039 98%,取二者平均值为 EDTA 溶液的最终浓度,即 $m\text{EDTA}$ 为 0.050 03 mol/kg。

3.2 质量滴定法与基准称重法的比较结果

用式(2)计算质量滴定法滴定的基准溶液的浓度:

$$m_{B2} = m_T \cdot W_{T2} / W_{B2} \quad (2)$$

式中字母代表意义同式(1),下标 2 表示与配置的基准溶液 $2^{\#}$ 对应的量。

表 1 NaCl^{1#} 基准对 Hg(NO₃)₂ 滴定液浓度的标定结果

Table 1 Measured results of the concentration of the Hg(NO₃)₂ titrant solution with NaCl^{1#} benchmark

	样品编号		
	1	2	3
NaCl 取样量/g	20. 101 1	20. 230 2	20. 519 0
Hg(NO ₃) ₂ 消耗量/g	21. 965 2	22. 102 6	22. 422 1
Hg(NO ₃) ₂ 浓度/(mol/kg)	0. 0462 6	0. 0462 7	0. 0462 6

表 2 NaCl^{2#} 基准对 Hg(NO₃)₂ 滴定液浓度的标定结果

Table 2 Measured results of the concentration of the Hg(NO₃)₂ titrant solution with NaCl^{2#} benchmark

	样品编号		
	1	2	3
NaCl 的取样量/g	1. 306 0	1. 046 6	1. 120 8
Hg(NO ₃) ₂ 消耗量/g	59. 608 1	47. 772 1	51. 141 0
Hg(NO ₃) ₂ 浓度/(mol/kg)	0. 046 21	0. 046 20	0. 046 22

表 3 Zn^{1#} 基准对 EDTA 滴定溶液浓度的标定结果

Table 3 Measured results of the concentration of the EDTA titrant solution with Zn^{1#} benchmark

	样品编号		
	1	2	3
Zn 基准的取样量/g	20. 087 5	20. 138 8	20. 069 7
EDTA 的消耗量/g	37. 561 0	37. 657 0	37. 516 4
EDTA 的浓度/(mol/kg)	0. 050 03	0. 050 03	0. 050 05

表 4 Zn^{2#} 基准对 EDTA 滴定溶液浓度的标定结果

Table 4 Measured results of the concentration of the EDTA titrant solution with Zn^{2#} benchmark

	样品编号		
	1	2	3
Zn 基准取样量/g	20. 047 0	20. 098 1	20. 093 9
EDTA 消耗量/g	20. 569 8	20. 621 5	20. 607 5
EDTA 的浓度/(mol/kg)	0. 050 01	0. 050 01	0. 050 03

表 5 质量滴定法对离子浓度测定值与基准称重值的比较

Table 5 The comparison of the ionic contiontrations measured by the mass titration with the benchmark weighing

测定离子	基准称重法测得浓度 (mol/kg)	质量滴定法测得浓度 (mol/kg)	质量滴定法与基准称重法的相对误差
Zn ²⁺	0. 051 31	0. 051 33	0. 039%
Cl ⁻ (NaCl)	4. 218 0	4. 222 5	0. 107%

表 5 中列出了用 1[#] 基准溶液标定好的 Hg(NO₃)₂ 和 EDTA 滴定液测定 2[#] 基准溶液浓度的结果 , 以及与基准称重法获得的 NaCl^{2#} 和 Zn^{2#} 基准溶液浓度的比较。测定过程中的取样量和滴定液消耗量与标定过程相同。得出质量滴定结果与基准称重法获得的基准溶液浓度相

对偏差小于 0. 11% ; 说明采用质量滴定法所测定的结果能达到高的准确性。

3. 3 储备液浓度的分析结果

储备液浓度的计算公式(3) 与式(2) 相似 , 只是将下标 B 改为 S ,

$$m_s = m_T \cdot W_T / W_{S_0} \quad (3)$$

其中 m_s 和 W_s 分别表示储备液浓度(mol/kg) 和储备液的称取量(g) 。

从表 6 测定结果可以看出 ,用质量滴定法所测定的 Ca^{2+} 和 Cl^- 浓度与 CaC_2O_4 沉淀重量

法和 $AgCl$ 沉淀重量法所测定的结果相对偏差均小于 0. 1% ,说明质量滴定法在测定这些离子浓度的时候 ,可以达到或者接近重量法的测定精度和准确性。

表 6 离子浓度测定结果

Table 6 Measured results of the concentration of the ions

测定离子	各分析方法测得浓度			质量滴定法同 $AgCl$ 重量法 的相对误差	质量滴定法同 CaC_2O_4 重量法 的相对误差
	$AgCl$ 重量法/ (mol/kg)	草酸钙重量法/ (mol/kg)	质量滴定法/ (mol/kg)		
Ca^{2+} ($CaCl_2$)	5. 743 7	5. 748 9	5. 746 3	0. 045%	- 0. 045%
Cl^- ($CaCl_2$)	0. 001 740 5	0. 001 740 6	0. 001 741 5	0. 057%	0. 052%
Cl^- ($MgCl_2$)	29. 886 3		29. 884 2	- 0. 074%	
Cl^- ($LiCl$)	26. 690 9		26. 681 5	- 0. 035%	

4 结 语

通过对比滴定液浓度的标定结果和滴定结果与基准称重结果的比较 ,以及储备液浓度的测定结果和重量法结果的比较 ,表明质量滴定法的分析结果可接近或达到基准直接称重法和重量法的准确性和精度 ,比常用容量法的精度高 ,比重量法操作简单。此外 ,根据相化学实验数据精度的要求 ,可用质量滴定法替代容量滴定法和重量分析法对某些离子含量进行测定 ,进而可改进相化学研究中的分析方法 ,提高数据的可靠性和准确性 ,为相平衡热力学模型参数化研究提供可靠、准确的相化学基础数据。

致谢: 感谢冉广芬老师、王波老师、吕亚平老师对基准试剂配制和滴定终点的指导及国标资料和基准 ZnO 试剂的提供; 并感谢郭立江提供 $NaCl^{2\#}$ 基准溶液; 戈海文提供 $Zn^{2\#}$ 基准溶液。

参考文献:

[1] Yin G Y ,Yao Y ,Jiao B J *et al.* Enthalpies of dilution of aqueous $Li_2B_4O_7$ solutions at 298. 15 K and application of ion-interaction model [J]. *Thermochimica Acta* ,2005 ,435 (2) : 125 - 128.

[2] Yin S T ,Yao Y ,Li B ,*et al.* Isopestic studies of aqueous MgB_4O_7 and $MgSO_4 + MgB_4O_7$ at 298. 15 K and representation with Pitzer' s ion-Interaction model [J] . *J. Solution Chem* 2007 ,36(11 - 12) : 1745 - 1761.

[3] 张爱云 ,姚燕 . 298. 15 K $Li_2B_4O_7$ - $MgCl_2$ - H_2O 体系热力学性质的电动势法测定及离子相互作用模型的研究 [J]. *化学学报* 2006 24(6) : 501 - 507.

[4] Yao Y ,Massucci M ,Clegg S L *et al.* Equilibrium water partial pressures and salt solubilities in aqueous NH_4HSO_3 to low temperatures [J] . *J. Phys. Chem* ,1999 ,103 (19) : 3678 - 3686.

[5] 王红英 . Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 体系 25 ℃等温蒸发过程中析盐规律、元素分布及密度的研究 [D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所 2005.

[6] 董欧阳 . 三元体系 NH_4Cl - $CaCl_2$ - H_2O 的热力学性质研究 [D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所 2011.

[7] 明键伟 ,徐文芳 ,曾德文 . 三元体系 $LiCl$ - $LiNO_3$ - H_2O 273. 15 K 和 323. 15 K 等温溶解度的测定 [J]. *无机化学学报* 2007 23(5) : 883 - 886.

[8] GB/T601 - 2002. 化学试剂标准滴定溶液的制备 [S].

[9] Kolthoff I M ,Sandell E B ,Meehan E J. *Quantitative chemical analysis* [M]. New York: Macmillan ,1969.

[10] 中国科学院青海盐湖研究所 . 卤水和盐的分析方法 [M]. 第 2 版 . 北京: 科学出版社 ,1988: 37 - 39.

[11] Alexeyev V. *Quantitative analysis* [M]. Moscow: MIR Publishers ,1969: 169 - 172.

[12] 李栋婵 ,孙柏 ,邓天龙 . EDTA 容量法测定钙方法的优化研究 [J]. *广东微量元素化学* 2007 ,14(1) : 56 - 59.

The Mass Titration Analytical Method and Its Application

LI Hong-xia^{1,2}, DONG Ou-yang^{1,2}, YAO Yan¹, WANG Hong-ying^{1,2}, ZENG De-wen¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: This paper describes the mass titration method, the concentrations of the $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ and EDTA titrant solutions were calibrated and the concentrations of CaCl_2 , MgCl_2 and LiCl solutions were measured by the method, the measured results were compared with benchmark weighing method and gravimetric method. It verifies that the accuracy and precision the mass titration is excellent and the relative deviation is less than 0.11%. The results show that the mass titration method can replace volumetric titration and gravimetric method for measuring the concentrations of these ions described in this paper.

Key words: Mass titration; Gravimetric method; Benchmark weighing method

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有94-95年、98-99年、2000年、2001-2002年、2003年、2004-2005年、2006-2007年、2008-2009年合订本,每年册仅收取工本费90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971-6301683