

铬黑 T 作为络合滴定指示剂稳定性的研究

田 力, 谭永放

(山东齐鲁科力化工研究院有限公司, 山东 淄博 255086)

摘要: 用络合滴定法和分光光度法对铬黑 T 在三乙醇胺和无水乙醇溶液中的稳定性进行了研究, 认为铬黑 T 在三乙醇胺和无水乙醇溶液中作为络合滴定指示剂至少在一年中有效。

关键词: 铬黑 T; 络合滴定; 稳定性

中图分类号: TQ421.3+23

文献标识码: A

文章编号: 1008-021X(2009)07-0014-04

Study on the Stability of EBT as an Indicator in Complexometric Titration

TIAN Li TAN Yong-fang

(Shandong Qilu Keli Chemical Institute Co., Ltd., Zibo 255086, China)

Abstract: The stability of EBT in triethandamine and ethyl alcohol solution was studied by complexometric and spectrophotometry. The results showed that the validity of EBT solution was more than one year.

Key words: EBT; complexometric titration; stability

铬黑 T 是 EDTA 络合滴定中常用的金属离子指示剂, 特别适宜作为镁的指示剂, 但是其水溶液稳定性较差^[1], 通常与 KCl 或 NaCl 配成固体混合物来使用^[2-4], 平行测定时难以掌握用量, 试样颜色深浅不一, 且终点变色不十分明显, 常常造成较大误差^[5], 给分析工作带来不便。本文将盐酸羟胺、三乙醇胺、乙醇和铬黑 T 配制成一定比例溶液, 通过反复实验, 其稳定性增强; 且由于用量得以控制, 平行实验颜色变化相同, 在辨认终点时主观误差基本可消除, 减少了终点误差, 应用于实际样品的测定, 测定方法准确度和精密度较高, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

所用试剂均为分析纯。

(1) 铬黑 T 指示剂: 0.5%, 称取研细的 0.25g 铬黑 T 和 0.25g 盐酸羟胺置于 60mL 棕色试剂瓶中, 加 25mL 三乙醇胺 (1+1) 和 25mL 乙醇, 振荡使其溶解, 备用;

(2) EDTA 标准溶液: 0.01mol/L;

(3) 三乙醇胺 (1+1): 50% 水溶液;

(4) 无水乙醇;

(5) 氨-氯化铵缓冲溶液 (pH 值 = 10): 54g 氯化铵加水溶解, 加相对密度为 0.90 的氨水 350mL 混合, 加水稀释至 1L;

(6) 硫酸 (1+1): 50% 水溶液;

(7) 20% 氰化钾水溶液。

常量滴定装置;

722 型分光光度计。

1.2 实验方法

准确称取经 105~110℃ 烘干的催化剂样品 0.2000g (精确到 0.0001g) 于 250mL 烧杯中, 加入 (1+1) 硫酸 10mL 加热溶解, 冷却后转移到 250mL 容量瓶中, 定容。

准确移取试液 10.00mL 置于 250mL 三角瓶中, 加 (1+1) 三乙醇胺 10mL 加入 pH 值 = 10 的氨-氯化铵缓冲溶液 20mL 20% 氰化钾水溶液 2mL 摇匀, 滴加铬黑 T 指示剂 1~2 滴, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变蓝色, 30s 内不褪色, 即为终点。根据 EDTA 溶液浓度和消耗体积计算催化剂中镁含量。

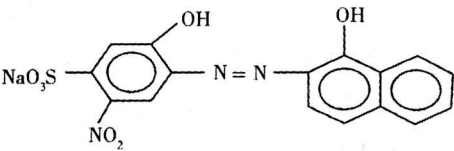
2 结果讨论

2.1 作用机理

收稿日期: 2009-04-02

作者简介: 田力 (1974-), 女, 工程师, 1996 年毕业于浙江大学化工系, 现在山东科力化工研究院有限公司从事催化剂研究工作。

铬黑 T 是一种常用的金属指示剂。在溶液中呈现出三种不同的颜色,在 pH 值小于 6.3 时,呈紫红色;pH 值大于 11.6,显橙色;pH 值在 6.3~11.6 之间呈蓝色。实践证明,使用铬黑 T 最适宜的 pH 值在 9.0~10.5 之间。固体铬黑 T 很稳定,使用时数量不好控制。液体铬黑 T 使用起来很方便,但其水溶液仅能保存几天。铬黑 T 的水溶液之所以不稳定,是因为铬黑 T 的结构式为:



其结构中有一个氧化性基团硝基及两个不同的还原性基团偶氮基及酚羟基,这样就可以发生分子内部的氧化还原反应,使指示剂破坏。同时,铬黑 T 的水溶液易发生分子聚合而变质,尤其在 pH 值小于 6.3 时最严重^[6]。另外,在碱性条件下,铬黑 T 易

被空气中的氧或氧化性离子氧化而褪色。

经考察探索,铬黑 T 溶于三乙醇胺无水乙醇即显蓝色,比相应的铬黑 T 水溶液的蓝色要明显得多,这种颜色相当于铬黑 T 分子中羟基失去一个氢离子的颜色。因为羟基失去质子,推电子能力加强,使电子云移向硝基,这样可以较好地满足硝基对电子的要求,起到延缓分子内部氧化还原的作用,从而增加了铬黑 T 的稳定性。同时,三乙醇胺溶液显碱性,可以保证铬黑 T 溶液的 pH 值大于 6.3,起到防止其聚合的作用,保证了溶液的稳定性;另外,盐酸羟胺的加入可以防止外界氧化性物质对其的影响。

2.2 铬黑 T 盐酸羟胺的三乙醇胺-无水乙醇溶液的稳定性实验

2.2.1 测定结果

分别用放置不同时间的铬黑 T 盐酸羟胺的三乙醇胺-无水乙醇溶液作指示剂,对同一催化剂 A 进行 5 次平行测定,结果如表 1 所示。

表 1 对同一催化剂 A 测定结果

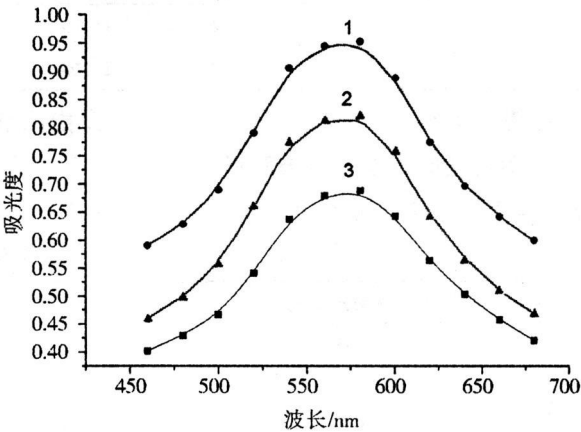
铬黑 T 盐酸羟胺的三乙醇 胺-无水乙醇溶液放置时间	测定结果					平均值 $\bar{x}/\%$	标准偏差 S	F	t
	(以 MgO 百分含量表示) %								
	1	2	3	4	5				
新 配	7.08	7.11	7.08	7.05	7.07	7.08	0.022		
放置 1个月	7.05	7.02	7.03	7.10	7.08	7.06	0.034	2.39	1.10
放置 1年	7.11	7.09	7.07	7.08	7.10	7.09	0.018	1.49	0.79

用 F 检验法和 t 检验法对测定结果进行检验,结果表明:放置 1 个月和放置 1 年的铬黑 T 指示剂与新配的铬黑 T 指示剂相比, F、t 值均小于标准值 ($F_{\text{标}} = 6.39, t_{0.05,8} = 1.86$),故无显著性差异,作为络合滴定的指示剂使用均有效。

2.2.2 吸收光谱

在 3 个 250mL 容量瓶中,依次加入 1mL 新配的、放置 1 个月的、放置 1 年的铬黑 T 指示剂,以三乙醇胺无水乙醇溶液稀释至刻度。以 1cm 比色皿,在 450~600 nm 波长范围内测量吸光度值。吸收光谱如图 1 所示。

由吸收光谱可知:铬黑 T 盐酸羟胺的三乙醇胺-无水乙醇溶液放置不同时间,最大吸收波长在 580nm 处无变化。吸光度随放置时间的增加而减少,说明有一部分铬黑 T 发生了变化,尽管如此,由表 1 数据可知,放置一年后的铬黑 T 仍可作为滴定分析的指示剂使用。



1. 新配 2. 放置 1 个月 3. 放置 1 年

图 1 铬黑 T 盐酸羟胺的三乙醇胺-无水乙醇溶液吸收光谱

2.3 铬黑 T 指示剂配比

经反复实验,比较颜色突变明显程度和终点观察是否便利,确定配制 0.5% 铬黑 T 指示剂。铬黑 T 与盐酸羟胺配比为 1 : 1,三乙醇胺与无水乙醇配

比为 1 : 1;此时,变色灵敏,终点便于观察,实验得其测定结果偏差最小。

2.4 盐酸羟胺、三乙醇胺和无水乙醇的影响

实验表明,盐酸羟胺、三乙醇胺和无水乙醇的加入不影响 EDTA 和金属离子的反应,本身也不会与镁离子发生反应。

2.5 缓冲溶液的选择及酸度的影响

当试样经硫酸溶解,配制成溶液后,该溶液呈现明显的酸性。使用三乙醇胺时,应在酸性溶液中加入,然后调至所需的 pH 值。如果溶液已是碱性,则由于 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等离子发生水解,加入三乙醇胺不易掩蔽。

测定镁含量时,必须加足够体积的氨—氯化铵

缓冲溶液以保证测定前溶液的 pH 值在 10 左右,当 pH 值低于 10 时,溶液中的镁离子与指示剂形成的络合物的稳定性减小,指示剂提前游离出来,溶液在等当点前变色使测定结果偏低;当 pH 值高于 10 时,溶液中的镁离子要形成 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不能与 EDTA 反应。因此用 EDTA 滴定镁含量必须严格控制溶液的 pH 值 =10。

2.6 本实验方法的精密度

利用本实验方法,将新的指示剂体系和传统的固体铬黑 T 指示剂进行了对比实验,实验分别对三个催化剂样品 A、B、C 进行测定,每种样品平行测定 6 次,测定结果见表 2。

表 2 实际样品测定结果表

指示剂名称	样品名称	样品测定值 $\text{MgO} / \%$			平均值 $/ \%$	标准值 $\%$	相对误差 $/ \%$	标准偏差 S
液体铬黑 T	A	7.08	7.09	7.11	7.08	7.08	0.00	0.031
		7.10	7.05	7.03				
	B	3.13	3.11	3.10	3.08	3.10	-0.65	0.041
		3.07	3.05	3.02				
	C	21.03	21.04	21.07	21.01	21.01	0.00	0.044
		21.00	21.04	21.07				
固体铬黑 T	A	7.19	7.23	7.27	7.18	7.08	1.41	0.062
		7.11	7.13	7.15				
	B	3.16	3.19	3.25	3.15	3.10	1.61	0.064
		3.10	3.09	3.10				
	C	21.19	21.23	21.25	21.17	21.01	0.76	0.049
		21.15	21.10	21.09				

由表 2 可知,利用传统的固体铬黑 T 作指示剂的方法精密度低于本实验方法的精密度。

2.7 本实验方法的准确度

利用本实验方法,用新的指示剂体系进行了加入镁标准溶液的回收实验,测定结果见表 3。

表 3 加入镁标准溶液回收实验结果

样品名称	加入量 $\text{Mg}^{2+} / \text{mg}$	测定值 $/ \text{mg}$	回收率 $/ \%$	平均回收率 $/ \%$	标准偏差 S
A	1.203	1.191	99.0	100.4	1.3
	2.004	2.432	101.1		
	3.609	3.676	101.9		
	4.812	4.792	99.6		
B	1.203	1.201	99.8	100.5	0.6
	2.406	2.412	100.2		
	3.609	3.633	100.7		
	4.812	4.865	101.1		

(续 表)

样品名称	加入量 Mg^{2+}/mg	测定值 $/mg$	回收率 $\%$	平均回收率 $\%$	标准偏差 S
C	1. 203	1. 223	101. 7	100. 1	1. 5
	2. 406	2. 367	98. 4		
	3. 609	3. 584	99. 3		
	4. 812	4. 851	100. 8		

由表 3 可知,新的指示剂体系测镁的加标回收率在 98. 4% ~101. 7%之间,偏差较小,方法的重现性好,结果较准确。

3 结论

通过以上实验考察,将铬黑 T盐酸羟胺溶于三乙醇胺乙醇配制溶液,该指示剂溶液体系稳定性较强,放置一年,溶液的吸光度虽有所下降,但最大吸光度仍在 580nm 处;并且用于滴定,其分析结果与新配制无显著差异。新指示剂体系使用方便,测定精密度和准确度都比较好,终点颜色变化明显,便于观察和正确的判断终点。

参考文献

[1] 武汉大学. 分析化学实验 [M]. 3版. 北京:高等教育出版社, 1994.

[2] 周俊英, 金谷, 张贤萱, 等. 定量化学分析实验 [M]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1985.
[3] 谢能咏, 陆为林, 陈玄杰. 分析实验 [M]. 北京:高等教育出版社, 1995.
[4] 朱云勤, 周在福. 钾钙肥中钙镁的测定 [J]. 理化检验 (化学分册), 2000, 36(1): 33—36.
[5] 戎关镛. 络合滴定镁的问题探讨 [J]. 冶金分析, 1993, 13(1): 37—39.
[6] 朱盈权, 李俊义. 实用分析化学 [M]. 成都:四川人民出版社, 1981.

(本文文献格式:田力, 谭永放· 铬黑 T作为络合滴定指示剂稳定性的研究 [J]. 山东化工, 2009, 38(7): 14—17.)

(上接第 13 页)

2.5.3 调驱剂的热稳定性

热稳定性是衡量调驱剂使用环境和有效期的重要参数。调驱剂热稳定性越高,有效期就越长,经济效益也就越显著。在本研究中热稳定性实验采用平行试验法,将同一样品分装在一系列的容器中,密封后置于恒温箱中在 120℃ 下加热,定时取样测其强度的变化和脱水情况,根据不同时间下的强度损失率和脱水率来确定堵剂的长期稳定性。实验结果如图 11、12 所示。

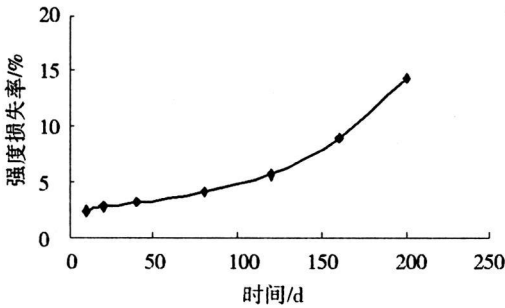


图 11 调驱剂的强度损失率变化

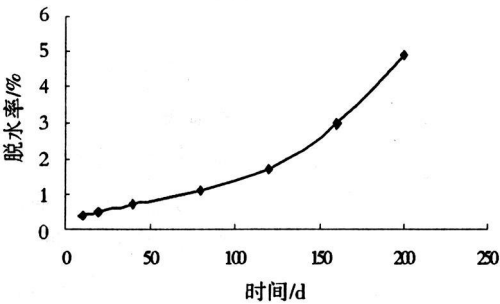


图 12 调驱剂的脱水率变化

从图 11、图 12 可以看出,调驱剂体系在 200 天的强度损失率在 15% 以下,脱水率在 5% 以下说明调驱剂具有良好的热稳定性,有效期至少可以达半年以上。

3 结束语

实验研究得到的复合离子聚合物一六次甲基四胺一间苯二酚凝胶体系,制备工艺简单,过程便于控制,具有很好的抗盐性、抗剪切性和热稳定性,可用于深度调剖堵水。

(本文文献格式:王国珍, 周顺超, 杨祥, 等. 复合离子聚合物深度调剖堵水剂的研究 [J]. 山东化工, 2009, 38(7): 11—13.)