

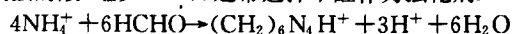
## 一种无污染的混合酸分析实验

——盐酸-硼酸混合液中各组分的测定

门瑞芝<sup>1</sup>, 程新民<sup>1</sup>, 魏士刚<sup>1</sup>, 袁春伟<sup>2</sup>

(1. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130012; 2. 乌鲁木齐有色地质勘查局 测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830026)

在一些高校的“分析化学实验”课中,常以  $\text{HCl-NH}_4\text{Cl}$  体系中各组分的测定作为强酸-弱酸混合酸分析的例子,或必做,或选做,或为设计实验。由于  $\text{NH}_4^+$  的酸性很弱( $C_{\text{NH}_4^+} < 10^{-8}$ ),不能直接滴定。若欲直接滴定,则必须将其强化,转化为较强的酸( $C_{\text{NH}_4^+} \geq 10^{-8}$ )。通常选择甲醛作为强化剂。

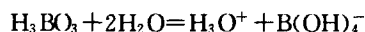


计量点的 pH 值取决于  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , 因为  $\text{pH}=8.7$ , 选择酚酞为指示剂。这个例子说明弱酸通过强化可以直接用强碱滴定,实验操作简便、终点变色明显。但是甲醛毒性较高,在我国有毒化学品优先控制的名单上,甲醛高居第2位,被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质。甲醛的使用会严重污染环境,对人体健康十分有害。

本文推荐以  $\text{HCl-H}_3\text{BO}_3$  混合酸来代替  $\text{HCl-NH}_4\text{Cl}$  混合酸体系,避免有毒物质甲醛的使用。

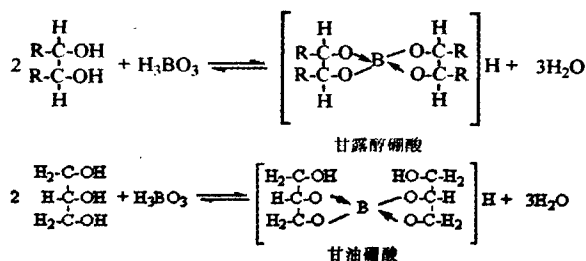
有关  $\text{HCl-H}_3\text{BO}_3$  混合酸体系的分析原理和单一组分  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的分析,在一些“分析化学实验”和“分析化学”的教科书中已有所论述和介绍。

盐酸是一种强酸,可用氢氧化钠标准溶液进行滴定。硼酸是一种极弱的酸,在水溶液中按下式离解,  $K_{\text{a}1}=5.9 \times 10^{-10}$ 。



由于硼酸的强度太弱,不能用  $\text{NaOH}$  溶液准确滴定。但是如果在溶液中加入足量的甘露醇、甘油等多元醇(多羟基化合物)与硼酸反应,则形成稳定的配位酸,其电离常数是  $8.4 \times 10^{-6}$ ,比硼酸的电离常数增大 1 000 倍以上,可以用  $\text{NaOH}$  直接进行滴定。

甘露醇、甘油与硼酸的反应形成的配位酸为甘露醇硼酸和甘油硼酸



本文利用甘露醇、甘油作为  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的强化剂,进行  $\text{HCl-H}_3\text{BO}_3$  混合酸各组分的测定,对一些实验条件进行了考查,在此基础上确定了试剂用量及实验步骤等。实验时首先用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定  $\text{HCl}$  至第1计量点,加入强化剂,继续用  $\text{NaOH}$  溶液滴定至第2计量点。在实验的条件下,计算计量点的 pH 值得到:甘露醇为强化剂时,第1计量点的  $\text{pH}=5.38$ ,第2计量点  $\text{pH}=8.20$ ;以甘油为强化剂时,第1计量点  $\text{pH}=5.45$ ,第2计量点  $\text{pH}=8.66$ 。第1计量点选择甲基红( $\text{pH}=4.4 \sim 6.2$ )为指示剂,滴定终点为黄色。第2计量点选择酚酞或百里酚蓝,滴定终点颜色前者为淡粉色,后者为

淡蓝色。

实验结果表明,利用甘露醇、甘油多元醇强化  $\text{H}_3\text{BO}_3$  均得到满意的效果,指示剂指示终点颜色变化明显,不同实验人员所得实验结果相符。实验中所用强化剂无毒,甘露醇易得到纯品,用量较少,实验操作简便易行。

## 1 实验目的

1)学习弱酸强化的方法及强化剂的选择;2)在已学知识的基础上设计强酸弱酸混合酸中各组分的测定方法。

## 2 主要试剂

$\text{NaOH}$  为  $0.1 \text{ mol/L}$  水溶液; $w=0.1\%$  的甲基红指示剂( $60\%$ 乙醇溶液); $w=0.1\%$  的酚酞指示剂( $20\%$ 乙醇溶液); $w=0.9\%$  的百里酚酞指示剂( $20\%$ 乙醇溶液);甘油为  $1:1$  水溶液; $w=20\%$  的甘露醇水溶液。称取  $20 \text{ g}$  甘露醇于  $250 \text{ mL}$  烧杯中,加入  $100 \text{ mL}$  蒸馏水,加热至  $40 \sim 50^\circ\text{C}$ ,边加热边搅拌,使甘露醇完全溶解,冷却后转移至细口瓶中; $\text{HCl-H}_3\text{BO}_3$  混合液:各配制  $0.1 \text{ mol/L}$  水溶液,然后等体积混合;固体苯二甲酸氢钾。

## 3 操作步骤

3.1  $\text{NaOH}$  溶液的标定

准确称取  $0.5 \sim 0.6 \text{ g}$  苯二甲酸氢钾基准物质 3 份,分别于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中,加  $20 \sim 30 \text{ mL}$  水溶解,加 2 滴酚酞指示剂,用  $\text{NaOH}$  溶液滴定至微红色,  $0.5 \text{ min}$  不褪。

## 3.2 甘露醇、甘油的预处理

由于甘露醇或甘油中会含有少量的游离酸,所以使用前以酚酞为指示剂,用  $\text{NaOH}$  溶液滴定至溶液呈微红色,平行滴定 3 次。

## 3.3 混合酸的滴定

3.3.1 用甘露醇强化  $\text{H}_3\text{BO}_3$  移取  $25 \text{ mL}$  混合酸于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中,加 2 滴甲基红指示剂,用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至溶液由红色变成淡黄色为终点,记下消耗  $\text{NaOH}$  溶液的体积  $V_1$ 。向该溶液中加入  $w=20\%$  的甘露醇溶液  $5 \text{ mL}$  (预处理过)摇匀,加 4 滴酚酞指示剂,继续用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定至溶液呈微红色为终点,记  $\text{NaOH}$  体积为  $V_2$ 。重复以上操作步骤 3 次,取平均值。

3.3.2 用甘油强化  $\text{H}_3\text{BO}_3$  移取  $25 \text{ mL}$  混合酸溶液于  $250 \text{ mL}$  锥形瓶中,加入 2 滴甲基红指示剂,用  $\text{NaOH}$  溶液滴定至由红色变成淡黄色,记下消耗  $\text{NaOH}$  溶液体积为  $V_1$ 。向此溶液中加入预处理过的  $1:1$  甘油水溶液  $20 \text{ mL}$  摇匀,放置  $10 \text{ min}$ ,加入 4 滴酚酞指示剂,继续用  $\text{NaOH}$  溶液滴定至微红色,记下  $\text{NaOH}$  溶液的体积  $V_2$ ,平行滴定 3 次。

## 3.4 结果计算

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1}{25} c_{\text{NaOH}} V_1$$

$$c_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{1}{25} c_{\text{NaOH}} (V_2 - V_1)$$

#### 4 讨论

1) 甘露醇和甘油可能会含有少量的游离酸, 用前须先中和。

2) 所用的强化剂与硼酸形成配位酸的反应是可逆反应, 因此加入甘露醇或甘油均需大大过量, 以使硼酸定量的转化为配位酸。

3) 为了防止硼酸与强化剂生成的配位酸水解, 溶液体积不可过大。

4)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  用甘露醇强化后摇匀, 即可滴定。如用甘油强化, 则需放置 10 min, 使配位酸的形成反应完成后, 再滴定。

5) 甘露醇易得到纯品, 用量也较少, 其终点颜色比在粘性较大的甘油中更易观察, 终点颜色变化敏锐。

6) 由于葡萄糖价格较为低廉, 本文也用葡萄糖强化硼酸进行了实验。结果表明, 葡萄糖用量比较大, 约为甘露醇的 10 倍以上, 溶液黏度增加, 终点颜色不易观察。

7) 由于酚酞和百里酚蓝的变色 pH 值范围相同, 选择 2 种指示剂均可。从实验现象看, 酚酞更好些。

8) 硼酸在热水中易溶解, 所以配制硼酸时, 需加热水溶解。

(责任编辑、校对 韩小珍)

(上接第 158 页)

可鼓励学生当场配制不同浓度钾离子的溶液来验证自己的想法; 还有的学生认为是钾离子的加入致使火焰中间区发生移动, 此时可允许学生调节燃烧器的上下位置来验证。不要要求学生一定要做到源头创新, 只要能充分调动学生的主动性和想象力, 使学生能从中体味到发现问题、解决问题的乐趣和成就感。

#### 2.3 增加实验的灵活性, 提高现有教学资源的利用率

传统的实验模式一般规定了所用仪器、实验方法、需要测量的体系等。与之前学生做过的“无机和分析化学实验”和“合成化学实验”等实验不同的是, 在仪器分析实验中, 可以灵活改变方法、测量体系(样品)等, 要让学生懂得课本上选用的测量体系, 为何选用该仪器、方法, 其他方法是否可以, 如果可以, 各自的优缺点在哪里, 同样的体系, 最新的科研论文中一般采用的方法是什么。

在一些经典实验中, 让学生充分发挥主观能动性, 鼓励

自带测量体系, 前提是要求学生资料准备充分, 提供可行性分析并获得实验指导教师认同。这样就可以基本实现在同一实验中做到从接受知识到综合能力的培养, 达到多层次实验教学的目的, 即基础性实验、拓展性实验、设计性实验, 提高现有教学资源(人力、物力)的利用率。

实验内容的设计最重要的在于可行性, 比如同样在“原子吸收分光光度法测定奶粉中的钙”这一实验中, 有学生将自己早餐所剩牛奶作为测量体系, 提前查阅了牛奶和奶粉的异同, 向指导教师提供了经过改动的详细实验步骤, 取得了很好的效果。

学生进行实验的快慢是客观存在的, 对于实验进度快的学生鼓励学生做实验的拓展内容, 如对于“离子选择性电极测定饮用水中的氟”实验, 会要求加做含氟牙膏中的氟含量测定, 实验指导教师与学生一起讨论实验步骤, 单独或合作完成实验, 这种方式深受学生欢迎。

(责任编辑、校对 李 琼)

(上接第 159 页)

热近沸, 加入 6 滴甲基橙, 趁热摇动逐滴加入  $\rho = 100 \text{ g/L}$  的  $\text{SnCl}_2$  还原  $\text{Fe}^{3+}$ 。溶液由橙变红, 再慢慢滴加  $\rho = 50 \text{ g/L}$  的  $\text{SnCl}_2$  至溶液变为淡粉色, 再摇动几下直至粉色褪去。然后立即用流水冷却, 加 50 mL 蒸馏水。④溶解后的矿样, 趁热滴加  $\omega = 5\%$  的  $\text{SnCl}_2$  溶液, 至溶液至黄色消失, 再过量 1~2 滴。流水冷却后, 加水 50 mL、 $\omega = 0.5\%$  淀粉溶液 1 mL, 滴加  $\text{KIO}_3$  溶液至浅蓝色, 再滴加  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  溶液至蓝色消失并出现明显黄色。

3) 滴定。将试液加水稀释至 150 mL, 加入硫酸-磷酸混合

液 15 mL 滴加 5~6 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 立即用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定至溶液呈现稳定的紫色, 即为终点, 计算铁的质量分数。

#### 3 数据处理

1) 可疑值取舍。将同一方法测定数据用格鲁布斯法检验是否有可疑值, 弃去可疑值后, 再进行方法间显著性检验。

2) 显著性检验。用数据处理的显著性检验的 t 检验和 F 检验法或配对实验比较法, 比较 2 种方法间是否有显著性差异。

(责任编辑、校对 高继红)