

实验项目：全自动电位滴定测定混合酸

应用化学 金正千 1951815

实验日期：2021/10/11 星期一

室内温度：24℃

组号：F

摘要：实验小组分工合作利用自动电位滴定仪，先标定出氢氧化钠标准溶液的浓度，后继续使用标定好的氢氧化钠溶液滴定混合酸（由盐酸和磷酸组成），分别测出两种酸的浓度。在实验中充分体会小组合作带来的优越性与积极性，并针对实验现象做出思考并交流。

关键词：自动电位滴定仪；混合酸的分步滴定；氢离子选择性复合电极。

Determination of mixed acid by automatic potentiometric titration.

JIN Zheng-Qian

(College of Chemistry and Engineering ,Tongji University ,Shanghai ,China)

Abstract: The experimental group used automatic potentiometric titrator to calibrate the concentration of sodium hydroxide standard solution, and then continued to titrate mixed acid (composed of hydrochloric acid and phosphoric acid) with calibrated sodium hydroxide solution, and measured the concentrations of the two acids respectively. In the experiment, we fully realized the superiority and enthusiasm brought by group cooperation, and thought about the experimental phenomena and exchanged ideas.

Key words: Automatic potentiometric titrator; Step titration of mixed acid; Hydrogen ion selective recombination electrode.

1. 实验目的

- (1) 掌握自动电位滴定仪的原理、构造及操作；
- (2) 学习混合酸分步滴定的有关规律；
- (3) 学会结合课程《化学信息学》来锻炼高效处理数据的技巧和能力。

2. 实验原理

2.1 关于电极及测定方法：在本实验中由于滴定过程中混合酸溶液的 pH 值存在变化，所以可以采用氢离子选择性电极作为指示电极，饱和甘汞电极作为参比电极，与待测溶液共同组成工作电池，其电动势与溶液的 pH 值关系如下：

$$E = K + \frac{2.303RT}{F} pH$$

根据氢离子选择性复合电极测定混合酸溶液的 pH 值变化后利用二阶微商法的内插法确定滴定终点。

2.2 关于本实验的混合酸溶液分析：

由于 HCl 是强酸，H₃PO₄ 的 pK_{a1}、pK_{a2} 及 pK_{a3} 分别为 2.12、7.20 及 12.36，用 NaOH 溶液滴定由 HCl 和 H₃PO₄ 组成的混合溶液，滴定曲线有两个突跃。第一个突跃对应的 NaOH 溶液的体积记作 V₁，相应的滴定产物是 H₂O 和 H₂PO₄⁻，滴定反应是



第二个突跃对应的 NaOH 溶液的体积记作 V₂，相应的滴定产物是 HPO₄²⁻，滴定反应是



可以按以下公式，分别求出混合溶液中 HCl 和 H₃PO₄ 的浓度：

$$C_{\text{HCl}} = \frac{(2V_1 - V_2) \times C_{\text{NaOH}}}{5.00}$$

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{\text{NaOH}}}{5.00}$$

3. 实验仪器与试剂

仪器：798MPT 自动电位滴定仪、氢离子选择性复合电极（滴定仪和电极均由瑞士万通公司生产）。100mL 烧杯，100mL 量筒，移液枪。

试剂：0.1000mol/L NaOH 标准溶液（待标定）；由 HCl 和 H₃PO₄ 组成的待测混合溶液。

4. 实验步骤

4.1 氢氧化钠溶液的标定

（1）用移液枪移取 5mL 邻苯二甲酸氢钾溶液在 100mL 烧杯中，加 50mL 蒸馏水，加入搅拌子，调整电极和滴定管的位置。打开自动电位滴定仪，设置仪器：选择 Met 滴定模式，滴定步长 0.10mL，平衡时间 30s，滴定至加入的标准溶液体积为 10.00mL。

（2）按手持面板上的 user meth 键，直到屏幕上显示 recall method，按 enter 键，再按 user(←)或者 curve(→)键，直至屏幕显示 ZY-MET 后，按 enter 键，再按 start 键开始滴定。滴定结果从滴定仪面板和计算机上读出。

4.2 混合酸的滴定

（1）用移液枪移取 5mL HCl 和 H₃PO₄ 混合溶液在 100mL 烧杯中，加 50mL 蒸馏水，加入搅拌子。冲洗电极和滴定管，调整电极和滴定管的位置。

（2）按 start 键开始滴定，仪器自动记录滴定曲线和滴定数据。

（3）拍照记录有关数据图信息，关闭仪器电源，打扫实验台。

5. 注意事项：

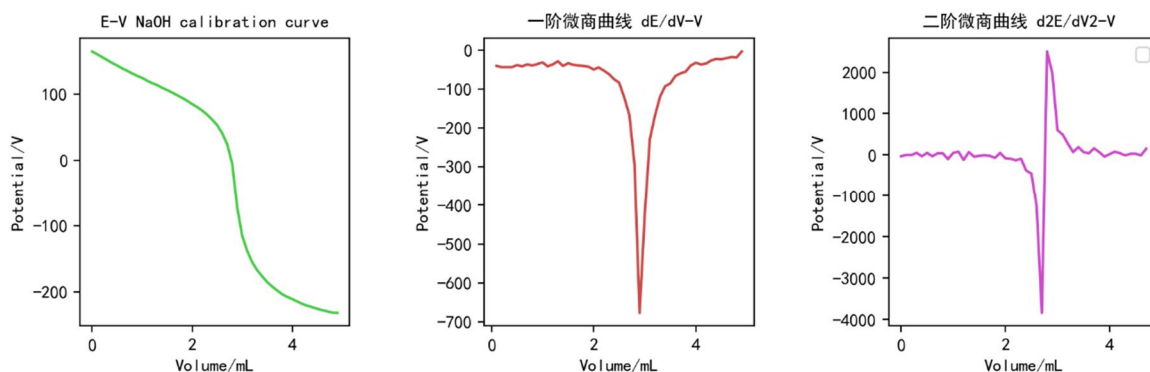
（1）应避免电极的敏感玻璃泡与硬物接触，因为任何破损或擦毛都将使电极失效。

（4）实验过程中应该小心谨慎，切勿使搅拌子旋转过程中敲打到电极导致其受损。

6. 数据记录与处理

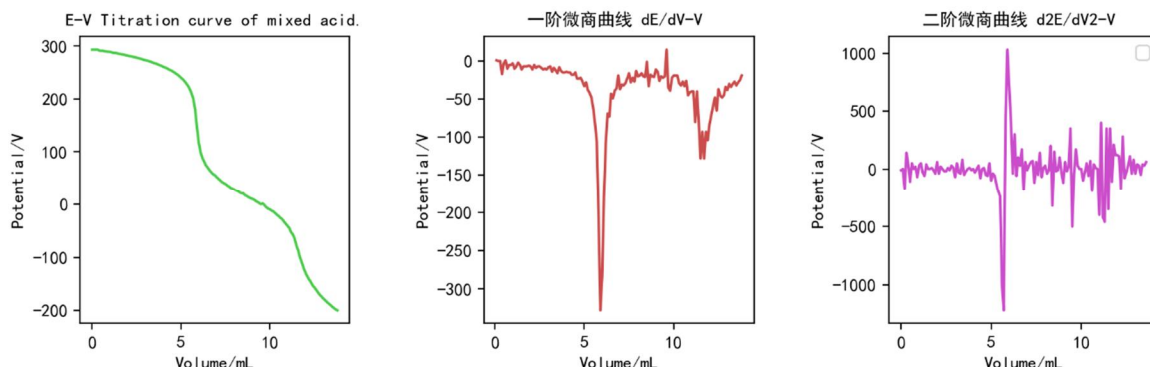
（1）

图 1-氢氧化钠溶液的标定曲线及其微商曲线



(2)

图 2-混合酸的滴定曲线及其微商曲线



7. 数据处理和分析

(1) 表-1 测定结果

项目	m 邻苯二甲酸氢钾 (g)	V 邻苯二甲酸氢钾 (mL)	M 邻苯二甲酸氢钾 (g/mol)	C 邻苯二甲酸氢钾 (mol/L)	V _{NaOH} (mL)
数值	10.1328	1000	204.2	0.04962	2.761
项目	C _{NaOH} (mol/L)	V ₁ (mL)	V ₂ (mL)	C _{HCl} (mol/L)	C _{H3PO4} (mol/L)
数值	0.0899	5.808	11.357	0.00466	0.0998

利用二阶微商法的内插法求得 C_{氢氧化钠溶液} 过程:

消耗氢氧化钠溶液为 V_{NaOH} $\frac{2.800-2.700}{2500.0-(-3840.0)} = \frac{V_{NaOH}-2.700}{0-(-3840.0)}$, 解得 V_{NaOH}=2.761 mL

由公式 $C_{NaOH} = \frac{V_{邻苯二甲酸氢钾} \times C_{邻苯二甲酸氢钾}}{V_{NaOH}}$ 得 C_{NaOH}=0.0899 mol/L

同理根据内插法求得

$\frac{5.900-5.700}{1030.0-(-1220.0)} = \frac{V_1-5.700}{0-(-1220.0)}$, 解得 V₁=5.808 mL

$\frac{11.400-11.300}{350.0-(-460.0)} = \frac{V_2-11.300}{0-(-460.0)}$, 解得 V₂=11.357 mL

由公式 $C_{HCl} = \frac{(2V_1-V_2) \times C_{NaOH}}{5.00}$, $C_{H3PO4} = \frac{(V_2-V_1) \times C_{NaOH}}{5.00}$ 得 C_{HCl}=0.00466mol/L, C_{H3PO4}=0.0998 mol/L

(2) 误差分析:

①滴定过程中没有保持电极的位置固定, 电极发生的晃动使得测得电位有波动。

②空气中存在二氧化碳的干扰, 消耗了氢氧化钠的量。

③移液过程中有飞溅, 部分余液残留在移液枪。

④加入搅拌子时溶液有飞溅造成损失。

⑤仪器本身有电信息获取和识别的误差。

(3) 讨论:

①实验台上提供的两个搅拌子一大一小, 为更好地保护电极免受到搅拌子的击打, 实验过程中一直使用的较小的那一个。

②本次实验中仪器的滴定分析过程相较其他实验而言十分简便、快捷, 但同时样品(待测溶液)的配置量取要求十分严格。相较于上学年做过的手动法电位滴定实验, 全自动电位滴定仪真是让人感慨科技的发展带动着分析方法、分析仪器的发展, 使得分析技术不断完善与进步, 向着更便捷、更快速、更准确的方向前进。

8. 思考与讨论

(1) 多元酸(二元酸或三元酸)分步滴定的条件:

$K_{a1}/K_{a2} > 10^4$ 、 $C \times K_{a1} > 10^{-9}$ 、 $C \times K_{a2} > 10^{-9}$

混合酸（如由 HCl 和 H₃PO₄ 组成的混合酸）分步滴定的条件：

$C_1 \times K_{a1} / (C_2 \times K_{a2}) \geq 10^{-4}$ ； $C \times K_{a1} \geq 10^{-9}$ ， $C \times K_{a2} \geq 10^{-9}$ ；两个滴定突跃。

$C_1 \times K_{a1} / (C_2 \times K_{a2}) \geq 10^{-4}$ ； $C \times K_{a1} \geq 10^{-9}$ ， $C \times K_{a2} < 10^{-9}$ ；一个滴定突跃。

$C_1 \times K_{a1} / (C_2 \times K_{a2}) < 10^{-4}$ ； $C \times K_{a1} \geq 10^{-9}$ ， $C \times K_{a2} \geq 10^{-9}$ ；一个滴定突跃。

（2）电位滴定法确定滴定终点的方法及依据：

- ①绘 E-V 曲线，曲线上的折点为化学计量点；
- ②用一阶微商法绘制曲线，曲线尖峰为滴定终点；
- ③用二阶微商法，二阶微商为零即为终点。

（3）自动电位滴定仪确定滴定终点的依据：测定滴定过程中待测溶液电极电位的变化来确定滴定终点，以实现自动滴定分析。

（4）本实验所用的氢离子选择性复合电极的构造：

由离子选择性膜、内参比电极（Ag/AgCl(s)）、内参比溶液等构成。

表达式：Ag/AgCl(s) | HCl 溶液 | 玻璃膜 | 试液

原理：甘汞电极作参比电极，而玻璃电极具有可逆电极的性质，利用电位滴定法测定溶液的浓度时，玻璃电极与甘汞电极组成电池，测定电动势 E 值得出溶液的 pH。

参比电极的电极电势只随电极内装的 KCl 溶液浓度（实质上是 Cl⁻浓度）而改变，不随待测溶液的 PH 值不同而变化，存在着 AgCl(s) 的沉淀溶解平衡。当玻璃指示电极浸入待测 PH 值的溶液中时，玻璃薄膜内外两侧都因吸水膨胀而分别形成两个极薄的水化凝胶层，中间则仍为干玻璃层。在进行 PH 测定时，玻璃膜外侧与待测 PH 溶液的相界面上要发生离子交换，有氢离子进出；同样，玻璃膜内侧与膜内装 0.1mol/L HCl 溶液的相界面上也要发生离子交换，也有氢离子进出。由于玻璃膜两侧溶液中氢离子浓度的差异，以及玻璃膜水化凝胶层内离子扩散的影响，就逐渐在膜外侧和膜内侧两个相界面之间建立起一个相对稳定的电势差，称为膜电势。由于膜内侧 HCl 溶液中为定值，当玻璃膜内离子扩散情况稳定后，它对膜电势的影响也为定值，因此膜电势就只取决于膜外侧待测 PH 溶液中的氢离子浓度。

由能斯特方程： $E_{膜} = RT \ln(a_1 / a_2) / ZF$

即 pH 与电位呈线性关系，E 值的变化可反映出溶液 pH 值的变化， a_1 、 a_2 分别为两溶液中同种离子在膜两侧的不同浓度。

（5）在本实验的滴定过程中，若存在 CO₂ 的干扰，对测定结果的影响：

空气中存在二氧化碳的干扰，消耗了氢氧化钠的量， V_2 变大，由公式 $C_{HCl} = \frac{(2V_1 - V_2) \times C_{NaOH}}{5.00}$ ， $C_{H_3PO_4} = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{NaOH}}{5.00}$ 得出：盐酸浓度 C_{HCl} 偏小，磷酸浓度 $C_{H_3PO_4}$ 偏大。

参考文献

- [1]陈旗. 混酸(硝酸、磷酸、冰醋酸)的电位滴定分析[J]. 浙江化工, 2008(1):28-30, 25.
- [2]罗小会, 陈玉红, 肖珊美. 自动电位法滴定盐酸-磷酸混合酸的实验分析[J]. 中小企业管理与科技, 2011(15):322-322.
- [3]任琳, & 曹田. (2007). 自动电位滴定仪在大学实验教学中的应用. 安徽建筑工业学院学报(自然科学版), 6.