

# 毛细滴管数滴微型滴定法测定混合卤化物中的碘离子 Determination of Iodine Ions of Halide Solution Using Capillary Burette Micro Titration in Counting Drops

沈文闻

SHEN Wen-wen

(百色学院化学与生命科学系, 广西百色 533000)

(Department of Chemistry and Life Sciences, Baise University, Baise, Guangxi, 533000, China)

**摘要:**采用毛细滴管数滴微型滴定法测定混合卤化物中的碘离子。毛细滴管数滴微型滴定法以自制的液滴体积为 0.01~0.02 ml 的聚乙烯毛细滴管就地进行滴定,其主要仪器外形小巧、便于携带,滴定快速、准确,滴定剂用量仅为 65~100 滴。毛细滴管数滴微型滴定法的不确定度  $U_{rel}(C)$  约为 1.27%,与常量法相当。其分析样品的结果与常量法一致,相对标准偏差比常量法的略小。

**关键词:**滴定法 毛细滴管 碘离子

**中图分类号:**O655.21 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2007)01-0063-03

**Abstract:** The capillary burette micro titration in counting drops is employed to determine iodine ions in the mixed halide solution. The polyethylene capillary burette of 0.01 to 0.02 ml drop size is used to carry through the titration. The titration dosage is 65 to 100 drops. The  $U_{rel}(C)$  uncertainty is about 1.27%, similar to titrimetric analysis and accord with nation standard. The  $RSD$  is slightly smaller than the macromethod.

**Key words:** titration, capillary burette, iodine ions

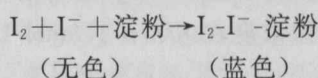
碘化物含量的测定一般采用法扬司法和费尔哈德法。法扬司法由于存在银盐沉淀,使得滴定终点不清晰,导致终点判断的误差较大,测定结果的准确度降低;费尔哈德法由于使用硫氰酸铵( $NH_4SCN$ )标准溶液反滴定  $Ag^+$  时,终点不易正确掌握,当观察到红色时已过量,造成结果偏低<sup>[1,2]</sup>。本文对传统的测定方法进行改进,于滴定前加入碘-淀粉指示剂,采用毛细滴管数滴微型滴定法快速测定混合卤化物中碘离子。该法所用仪器结构非常简单、携带方便、试剂用量少、成本低廉,方法的终点明显、易观察,不确定度理论评定和实际测定结果均显示与常量法相符,收到的效果令人满意。

## 1 实验部分

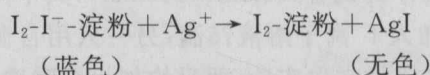
### 1.1 方法原理

利用碘和淀粉在有碘离子存在时显蓝色的显色

原理指示硝酸银滴定碘离子的终点,滴定前加入碘-淀粉指示剂,溶液显蓝色。



当溶液中的  $I^-$  被滴定完全后,过量的  $Ag^+$  和包合物中的  $I^-$  反应生产  $AgI$ ,蓝色消失。



反应的终点颜色变化十分敏锐,比费尔哈德法和法扬司法易于掌握,在大量氯离子和适量溴离子共存时,可以直接用硝酸银溶液滴定碘离子,方法简便。

一般溶液自滴管滴下时,其液滴体积受液滴表面张力、温度、粘度、密度等因素的影响,随着液滴体积的增加,液滴的重量  $G$  也增加,而液滴的表面张力  $\gamma$  逐渐减小,当  $G = \gamma$  时,液滴到达一个临界体积,此时,它不能被表面张力  $\gamma$  和液滴重量  $G$  所平衡,液滴脱离滴管自由下落。液滴体积  $V$  与表面张力  $\gamma$  有如下关系<sup>[3,4]</sup>:  $V = \gamma R / (F\rho g)$ ,其中  $\rho$  为液体密度 ( $g/mL$ ),  $g$  为重力加速度 ( $980.7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$ ),  $R$  为滴头半径 ( $cm$ ),  $F$  为校正系数,它是为了校正液滴脱落过程

收稿日期:2006-10-25

修回日期:2006-12-22

作者简介:沈文闻(1970-),男,讲师,主要从事精细化工的研究与分析工作。

中的变形、温度、粘度和部分残留的影响而引入的。常温下从一支毛细滴管滴出的液滴体积近似为一常数,通过记录液滴数即可获得液体体积。我们将这一原理应用于微量滴定分析中,并称之为数滴微型滴定法。

## 1.2 仪器和试剂

AE240型电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司),自制聚乙烯毛细滴管,A级定量分析玻璃仪器等。

AgNO<sub>3</sub>、KI、KBr、NaCl 标准溶液:将 AgNO<sub>3</sub>(AR)、KI(AR)、KBr(AR)和 NaCl(AR)晶体置于烘箱内,在110℃烘干2h,然后分别称取一定量烘干的上述4种试剂,配成浓度均为0.1000mol·L<sup>-1</sup>的标准溶液于棕色瓶中,备用。

饱和碘水:取250ml水于棕色瓶中,加入适量升华碘晶体,振荡使其达到溶解平衡后备用。

淀粉溶液:浓度为0.5%,临用时取可溶性淀粉按常法配制。

## 1.3 测定方法

### 1.3.1 滴管液滴体积测定

将自制毛细滴管吸满蒸馏水,擦干表面水份后倒放在干燥的小烧杯里,一起放到电子天平中称量。用戴手套的手把滴管取出,逐滴滴出100滴(单位:滴,用d表示,下同)水后再次称量,差值即为100d水的质量。根据水温及水的密度计算滴管的液滴体积(ml/d)。

### 1.3.2 样品处理

准确称取适量样品,准确至0.001g,溶解后转移到500ml容量瓶中,确保浓度在0.05~1.5mol/L之间,备用。

### 1.3.3 碘离子测定

取两支洁净的试管(15mm×100mm),其中一只用自制滴管加入I<sup>-</sup>离子溶液75滴,另一只用自制滴管加入纯水75滴做空白实验,两只均加入饱和碘水9滴,5%淀粉溶液15滴,摇匀后溶液为蓝色,用硝酸银标准溶液分别滴定至蓝色刚好退去为终点。根据滴定的液滴数,按下式计算溶液中碘离子浓度。

$$C_{\text{碘离子}} = \frac{(n_2 - n_1) \times C_{\text{硝酸银}}}{n_0}$$

式中,C<sub>碘离子</sub>为碘离子浓度,单位mol/L;C<sub>硝酸银</sub>为硝酸银浓度,单位mol/L;n<sub>1</sub>为空白实验消耗AgNO<sub>3</sub>滴数,单位d;n<sub>2</sub>为样品消耗AgNO<sub>3</sub>滴数,单位d;n<sub>0</sub>为消耗的含碘离子溶液滴数,单位d。

## 1.4 样品分析

取4份样品,分别用数滴微型滴定法与常量法<sup>[2]</sup>进行测定,比较数滴微型滴定法和常量法的结果是否

一致。

## 2 结果与分析

### 2.1 滴定液滴数

理论上,滴定液滴数n越大,相对误差就越小。但是表1结果显示,当n≥100d后,对误差的影响十分有限。综合各因素的影响,以n=50~100d,使理论误差控制在2.0%以内为宜。这个滴定液滴数既能保证较高的准确度,又符合快速测定的要求。

表1 液滴数对标样测定结果的影响(25℃,n=4)

Table 1 The infection of dripping number in standard sample determine result

AgNO <sub>3</sub> 滴数 AgNO <sub>3</sub> Dripping number n (d)	标样滴数 Sample dripping number n (d)	C <sub>碘离子</sub> Av. value of I <sup>-</sup> (mol/L)	相对误差 Relative error(%)
5	5	0.1000	12.16
14	15	0.0933	4.68
32	35	0.0914	2.55
50	55	0.0909	1.97
58	65	0.0892	0.08
67	75	0.0893	0.20
85	95	0.0895	0.36
94	105	0.0895	0.41
103	115	0.0896	0.46
107	120	0.0892	0.01

### 2.2 滴管材料

选择透明,不易折断的塑料滴管。这种毛细滴管制作十分方便——只要将它放在普通酒精灯焰上稍加热即可控制,其中的毛细管部分往往十分细长,即使将它插入水样瓶4~5cm深处,也几乎不会导致水样从瓶中溢出,加上其管身带有体积刻度,因此还可将它用于“1.3.2项样品处理”的定容操作中,效果优于移液管、滴管等其他器皿。

### 2.3 液滴体积的均一性

表2结果显示,对同一材料的滴管,液滴体积越大,RSD就越大。但是液滴体积太小(如0.005ml/d),必然增大滴定操作的难度。经过反复试验和比较,取液滴体积为0.01~0.02ml/d较为适宜。

表2 液滴体积的测定结果(20℃,n=10)

Table 2 Determine of dripping volume in burette

滴管编号 Burette No.	液滴体积 Dripping volume(ml/d)	RSD (%)
1	0.00976	0.38
2	0.02065	0.86
3	0.03084	1.67
4	0.04300	2.66

### 2.4 温度对液滴体积的影响

当温度为10℃、20℃和30℃时,2号滴管的液滴

体积6次重复测定的平均值依次为0.02061ml/d、0.02065ml/d、0.02087 ml/d,相对极差为:(0.02087-0.02061)÷0.02065×100%=1.26%。显然由于相对极差较小,通常条件下可以不考虑温度的影响,但冬夏两季最好分别测定滴管的液滴体积。

### 2.5 选择滴定的可行性

由于AgI的溶度积与AgCl和AgBr的溶度积相差较大,因此可以在Cl<sup>-</sup>和Br<sup>-</sup>共存时选择性地用AgNO<sub>3</sub>标准溶液滴定I<sup>-</sup>,当溶液中的I<sup>-</sup>完全生成AgI时即发生颜色变化。为此,取不同浓度的Cl<sup>-</sup>和Br<sup>-</sup>溶液进行试验的结果表明,当Cl<sup>-</sup>浓度不大于0.8mol·L<sup>-1</sup>,Br<sup>-</sup>浓度不大于0.04 mol·L<sup>-1</sup>,对测定结果不影响。

### 2.6 不确定度的评定和比较

用数滴微型滴定法对1号样品的3次测定值为:0.0892mol/L、0.0893mol/L、0.0894mol/L,平均值为0.0893mol/L,Urel(C)=1.27%。在同样条件下,常量法的3次测定值为:0.0887mol/L、0.0881mol/L、0.0892mol/L,平均值为0.0887mol/L,Urel(C)=1.38%。数滴微型滴定法和常量法的相对扩展不确定度数值十分接近,数滴微型滴定法可以代替常量法应用于日常测定。

### 2.7 样品分析

表3结果显示,数滴微型滴定法和常量法测定结果一致,数滴微型滴定法的相对标准偏差略小。

## 3 结论

在对混合卤化物溶液的快速测定中,毛细滴管数滴微型滴定法舍去滴定管、铁架台和蝴蝶夹等常量分析仪器,代以液滴体积为0.01~0.02ml的聚乙烯毛细滴管进行滴定操作,滴定剂用量仅为65~100滴(1~2ml)。该法具有仪器成本低、外形小巧、便于携带,滴定快速、准确,试剂消耗量少等特点。用该法测定混

合卤化物溶液中碘离子的Urel(C)约为1.27%,与常量法相当。用该法进行样品分析的结果与常量法一致,相对偏差略小于常量法。

表3 数滴法与常量法测定结果对比(24℃,n=4)

Table 3 The comparison of results in counting drop and titrimetric analysis

样品编号 Sample No.	测定方法 Determine methods	C <sub>碘离子</sub> of I <sup>-</sup> (mol/L)	Av. value	RSD (%)
1	数滴法 Counting drop	0.893	0.893	0.040
	常量法 <sup>[2]</sup> Titrimetric analysis	0.887	0.887	0.055
2	数滴法 Counting drop	0.0546	0.0546	0.025
	常量法 <sup>[2]</sup> Titrimetric analysis	0.0551	0.0551	0.15
3	数滴法 Counting drop	0.0206	0.0206	0.12
	常量法 <sup>[2]</sup> Titrimetric analysis	0.0210	0.0210	0.16
4	数滴法 Counting drop	1.446	1.446	0.16
	常量法 <sup>[2]</sup> Titrimetric analysis	1.442	1.442	0.19

### 参考文献:

- [1] 李敬. 碘化物含量测定方法的改进[J]. 河南化工, 2004, 21(4):40-41.
- [2] 谢复青, 何星存. 银量法测定混合卤化物中碘离子[J]. 理化检验:化学分册, 1995, 31(3):153-156.
- [3] 张大洋, 范文玉, 赵鸣玉. 滴体积法测定表面张力的快速计算[J]. 日用化学工业, 2001, 31(1):49-50.
- [4] 朱步瑶, 赵国玺. 液体表面(界)面张力的测定[J]. 化学通报, 1981(6):21-26.

(责任编辑:邓大玉)