

· 化学实验 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201603024

www.dxhx.pku.edu.cn

量气法的改进及应用

董志强 任艳平*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过在反应管(瓶)上端加一恒压分液漏斗以改进一般量气法中隔离反应物的方式称为改进量气法。应用改进量气法对 Mg 摩尔质量、Al 合金中 Al 含量、无水 Na_2CO_3 基准物和工业纯碱总碱度以及钙片中 CaCO_3 含量进行了测定, 并将其测定结果与其他测定方法的实验结果进行了比较。结果表明, 改进量气法能更方便、简单、快速、环保地应用于有定量气体产生的有关常数测定以及一些定量分析的实验中。

关键词: 量气法; 恒压分液漏斗; 改进
中图分类号: G64; O652

Improvement on the Equipment and Application of Eudiometry

DONG Zhi-Qiang REN Yan-Ping*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Through improving the way of isolating reactant in the eudiometry, the improved eudiometry is applied to quantitative determination, and the results are compared with that by other methods. The results show that the improved eudiometry is convenient, simple, fast and environmentally friendly, and can be applied to determine constants and quantitative analyses which involve quantitative generation of the gaseous product.

Key Words: Eudiometry; Constant pressure funnel; Improvement

量气法利用的是封闭体系中化学反应产生的气体, 通过测量反应前后的气体体积变化, 得到反应所产生的气体体积, 再利用分压定律、连通器原理和理想气体状态方程以及相应定量关系计算得到待测值。量气法具有实验原理简单、操作简便快速、实用性强等特点, 是常数测定和定量化学分析实验中常用的经典实验方法^[1]。很多大学化学实验教材中都有与量气法相关的实验内容, 如置换法测定 Mg 的摩尔质量^[2]、摩尔气体常数 R 的测定^[3-7]、气体摩尔体积的测定、 CaO_2 含量的分析^[6]、电解法测定阿伏伽德罗常数^[8]以及第 43 届国际奥林匹克化学竞赛实验预备题——钙盐组成的测定^[9]等。

然而, 在一般量气法应用过程中遇到了密闭体系反应前反应物(尤其是含有液体反应物)的安全、有效隔离问题。如置换法测定 Mg 的摩尔质量(装置如图 1 所示), 反应前要将反应物隔离, 本实验中, 用滴管将稀 H_2SO_4 送入反应管底部, 而将 Mg 条用水粘在反应管上端内壁。若不小心, Mg 条就很容易掉入酸中, 造成实验失败。对于细碎状、粉末状以及丝状等无法粘附固定在反应管壁的反应物, 则必须借助小试管或胖肚管^[10]。对于不同性状的反应物需要不同的附加装置, 并且实验时既不方便也

*通讯作者, Email: ypren@xmu.edu.cn

基金资助: 2016 年度教育部“基础学科拔尖学生培养试验计划”研究课题; 福建省高等学校教学改革研究项目(JAS14634); 国家基础科学人才培养基金(J1210014)

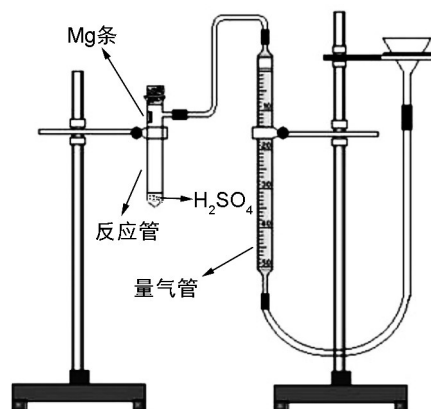


图1 一般量气法装置示意图

不能安全有效地隔离反应物, 这使一般量气法的应用受到了很大限制。

为了克服这一缺点, 通过在反应管(瓶)上端加一恒压分液漏斗以改进一般量气法中隔离反应物的方式称为改进量气法。将液体反应物装入恒压分液漏斗中, 固体反应物定量放入反应管或反应瓶中, 如图2所示, 这样就巧妙地实现了密闭体系反应前两种反应物的安全、有效隔离。改进后的量气法不但具有一般量气法简单、快捷等优点, 而且可以应用于细碎、粉末状甚至都是液体的反应物的实验, 如石灰石中Ca含量的测定、蛋壳中 CaCO_3 含量的测定、 H_2O_2 含量测定、 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 活性氧的分析等都可采用改进量气法进行实施, 拓宽了量气法的应用范围。

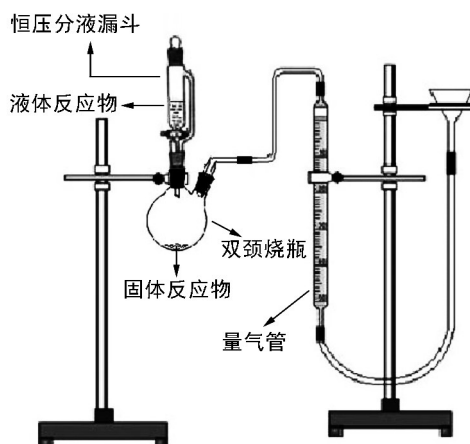


图2 改进量气法装置示意图

为了进一步验证改进量气法的可靠性及通用性, 本文用改进量气法分别对Mg摩尔质量、Al合金中Al含量、无水 Na_2CO_3 基准物和工业纯碱总碱度以及钙片中 CaCO_3 含量进行了测定, 并将测定结果与其他测定方法的实验结果进行了比较和讨论。

1 Mg摩尔质量的测定

分别采用改进量气法和一般量气法^[2]对Mg的摩尔质量进行了测定, 都分别平行测定3次。相关实验数据及结果如表1所示。

实验结果表明, 采用改进量气法与一般量气法测得Mg的摩尔质量值基本一致, 这说明改进量气法是切实可行的。

表1 Mg摩尔质量测定的实验数据及结果

	$m(\text{Mg})/\text{g}$	$V(\text{H}_2)/\text{mL}$	$p(\text{H}_2)/\text{Pa}$	T/K	$M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\bar{M}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\bar{d}/\%$	$e/\%$
改进量气法 ^a	0.0303	31.60	95967.6	300.6	24.97	24.69	0.76	1.60
	0.0315	33.40	95882.4	300.9	24.61			
	0.0310	33.05	95850.5	301.0	24.49			
一般量气法 ^a	0.0342	35.20	97649.1	299.2	24.75	24.37	1.23	0.29
	0.0303	32.30	97608.7	299.4	23.92			
	0.0317	33.10	97666.9	299.8	24.44			

^a反应所用H₂SO₄的量为5 mL (1 mol·L⁻¹), Mg摩尔质量理论值为24.30 g·mol⁻¹;

^b平均相对偏差 $\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}}}{n} \times 100\%$;

^c相对误差 $e = \frac{\bar{x} - x_1}{x_1} \times 100\%$, x_1 为理论值。

2 Al合金中Al含量的测定

分别采用改进量气法和置换滴定法^[2]对Al合金中Al含量进行了测定, 相关实验数据如表2和表3所示。从表2和表3可以看出两种方法所测得的合金中Al含量在方法误差范围内基本一致, 这说明改进量气法应用于Al合金中Al含量测定实验是可行的。但在测定的便捷程度上, 改进量气法相对于置换滴定法则具备了明显的优势。采用置换滴定法测定时, 首先需要对定量Al合金试样进行溶解、定量稀释, 然后定量移取Al合金试样, 并加入定量EDTA溶液, 之后需要用NH₃·H₂O和盐酸精心调节体系的pH为3-4, 还需要水浴或电热板加热一定时间后加入六次甲基四胺缓冲溶液, 再依次用Zn²⁺标准溶液返滴定, 加入NH₄F溶液加热后置换滴定。同时需要使用基准物配制标准溶液及其他多种试剂, 并且要用到如NH₃·H₂O、NH₄F等具有挥发性、腐蚀性的试剂以及水浴锅或电热板等加热工具^[2], 滴定终点废液多(每个学生至少有300 mL)。置换滴定法整个分析过程操作步骤繁多, 并且需使用的试剂多、实验产生的废液多, 同时也非常耗时(完成整个分析过程需要5-6小时)。而用改进量气法测定Al合金中Al含量时, 其操作步骤简单、耗时少、使用试剂只有一种(6 mol·L⁻¹ HCl)、实验过程产生的废液很少, 具有简单、安全、环保等特点。

表2 改进量气法测定Al合金中Al含量^a的实验数据及结果

平行测定次数	$m(\text{Al合金})/\text{g}$	$V(\text{H}_2)/\text{mL}$	$p(\text{H}_2)/\text{Pa}$	T/K	$w(\text{Al})/\%$	$\bar{w}(\text{Al})/\%$	$\bar{d}/\%$
1	0.0244	33.40	96066.4	301.2	94.45	94.58	0.72
2	0.0222	30.70	96124.2	300.8	95.61		
3	0.0231	31.25	96170.5	300.4	93.70		

^a反应所用HCl量为5 mL (6 mol·L⁻¹), Al的摩尔质量为26.98 g·mol⁻¹。

表3 置换滴定法测定Al合金中Al含量^a的实验数据及结果

平行测定次数	$c(\text{Zn})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$V(\text{Zn}^{2+})/\text{mL}$	$w(\text{Al})/\%$	$\bar{w}(\text{Al})/\%$	$\bar{d}/\%$
1	0.0107	30.12	95.29	95.42	0.21
2	0.0107	30.10	95.23		
3	0.0107	30.26	95.73		

^a定量Al合金试样的处理、稀释以及具体测定步骤见文献^[2], Al的摩尔质量为26.98 g·mol⁻¹。

3 碳酸盐含量的测定

为了考查改进量气法对碳酸盐类化合物含量测定的准确程度, 我们首先采用改进量气法对基准物无水Na₂CO₃的含量进行了测定, 相关实验数据及结果如表4所示。

表4 改进量气法测定基准物无水 Na_2CO_3 含量^a的实验数据及结果

平行测定次数	$m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\text{g}$	$V(\text{CO}_2)/\text{mL}$	T/K	$p(\text{CO}_2)/\text{Pa}$	$w(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\%$	$\bar{w}(\text{Na}_2\text{CO}_3)/\%$	$\bar{d}/\%$
1	0.1337	31.50	299.8	95916.9	96.09	96.55	0.58
2	0.1357	32.40	299.8	95916.9	97.38		
3	0.1357	32.00	299.8	95906.9	96.17		

^a基准物无水 Na_2CO_3 为国药集团化学试剂有限公司生产, 摩尔质量为 $105.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 批号: 20131129, Na_2CO_3 含量 $\geq 99.8\%$ 。

^b反应所用 H_2SO_4 的量为 5 mL ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。

从实验结果可以看出, 采用改进量气法测得的结果偏低, 其主要原因是 CO_2 在水中的溶解所造成的。采用改进量气法测得的 Na_2CO_3 含量比国药集团化学试剂有限公司所标识的含量小 3%, 如果这 3% 的误差主要考虑为 CO_2 在水中的溶解, 那么可推算实验中溶解的 CO_2 体积约为 1 mL ; 而在 100 kPa 和 300 K 条件下, CO_2 在水中的溶解度约为 $0.7 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ [1], 实验时加入 5 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 理论上在反应液中应有约 3.5 mL 的 CO_2 溶解(由于量气管中的水与 CO_2 接触面积小, 因此 CO_2 在量气管水中的溶解可忽略), 但考虑到酸过量, 反应液为酸性, CO_2 的溶解会受到一定程度的抑制, 因此最终约有 1 mL CO_2 溶于反应液中, 造成了上述测定的误差。同样, 也用上述方法对工业纯碱的总碱度(以 $w(\text{Na}_2\text{O})$ 表示)进行了测定, 有关实验数据及结果见表 5。

表5 改进量气法测定工业纯碱总碱度^a的实验数据及结果

平行测定次数	$m(\text{工业纯碱})/\text{g}$	$V(\text{CO}_2)/\text{mL}$	T/K	$p(\text{CO}_2)/\text{Pa}$	$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	$\bar{w}(\text{Na}_2\text{O})/\%$	$\bar{d}/\%$
1	0.1337	30.40	299.2	95669.1	54.20	54.62	1.15
2	0.1371	31.05	298.6	95688.1	54.10		
3	0.1346	31.30	298.6	95718.1	55.57		

^a反应所用 HCl 量为 5 mL ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), Na_2O 的摩尔质量为 $61.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

众所周知, 测定工业碱总碱度最简单的方法就是酸碱滴定法^[2]。然而, 与改进量气法相比, 酸碱滴定法测定工业碱总碱度需要基准物标定盐酸的浓度等, 相对操作步骤多, 尤其是用甲基橙指示滴定终点溶液颜色由黄至橙变化很不敏锐, 橙色色系范围广, 大部分学生难以较准确地判断滴定终点, 造成实验结果精密度和准确度差。当然用甲基红-溴甲酚绿混合指示剂代替甲基橙可使滴定终点颜色变化更敏锐、学生更容易把握, 但滴定过程不同阶段颜色变化多, 还需要加热。所以, 在没有特别要求时, 应用改进量气法测定工业纯碱总碱度, 确实简单、快速, 结果也准确。

同时, 也分别采用改进量气法和配位滴定法^[2]对钙片中 CaCO_3 的含量进行了测定, 相关实验数据如表 6 和表 7 所示。

实验结果表明, 采用改进量气法和配位滴定法分别测得每片钙片中的 CaCO_3 含量与生产厂家标识的药品说明书中每片钙片中 CaCO_3 ($250 \text{ mg}\cdot\text{片}^{-1}$) 含量基本相当, 也进一步说明了改进量气法的可靠性。而配位滴定法同样是实验步骤多, 需要对基准物进行处理以及实验过程需要加热等, 并且所用

表6 改进量气法测定钙片^a中 CaCO_3 含量^b的实验数据及结果

平行测定次数	$m(\text{样品})/\text{g}$	$V(\text{CO}_2)/\text{mL}$	T/K	$p(\text{CO}_2)/\text{Pa}$	含量/ $(\text{mg}\cdot\text{片}^{-1})$	$\bar{d}/\%$
1	0.3115	31.35	298.6	95998.1	235.5	0.35
2	0.3142	31.35	298.6	95958.1	233.4	
3	0.3128	31.30	298.6	95928.1	234.0	

^a钙片为浙江海正药业股份有限公司生产的碳酸钙咀嚼片(产品批号: 611340, 生产日期: 2013-07-22, 有效期: 24 个月; CaCO_3 含量 $250 \text{ mg}\cdot\text{片}^{-1}$), 实验日期为 2014 年 8 月, CaCO_3 的摩尔质量为 $100.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

^b实验时, 随机取 10 片钙片, 称重并研磨至粉末状备用。反应所用 HCl 量为 5 mL ($3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。反应时需要磁力搅拌器搅拌, 避免糊精等添加剂包裹 CaCO_3 使反应不充分。

表7 配位滴定法测定钙片^a中CaCO₃含量^b的实验数据及结果

平行测定次数	<i>m</i> (样品)/g	<i>V</i> (EDTA)/mL	含量/(mg·片 ⁻¹)	$\bar{d}/\%$
1	0.0740	29.80	253.7	0.49
2	0.0757	30.15	250.9	
3	0.0792	31.89	253.6	

^a钙片为浙江海正药业股份有限公司生产的碳酸钙咀嚼片(产品批号611340, 生产日期2013-07-22, 有效期24个月; CaCO₃含量250 mg·片⁻¹), 实验日期为2014年8月, CaCO₃的摩尔质量为100.09 g·mol⁻¹。

^b实验时, 随机取10片钙片, 称重并研磨至粉末状备用; 实验所用试剂及具体标定和测定过程见文献[2]; $c(\text{EDTA})$ 为0.01041 mol·L⁻¹。

试剂种类多, 用到氨性缓冲溶液(给实验环境造成一定污染)以及铬黑T指示剂, 滴定终点废液需要收集专门处理。除了配位滴定法, Ca含量测定的常用方法还有KMnO₄法(如石灰石中Ca含量的测定^[3,12]), 但是测定过程需要加热、沉淀、陈化、过滤、洗涤、滤液检验等, 实验条件苛刻, 同时还须用到KMnO₄、NH₃·H₂O和盐酸等挥发性、腐蚀性试剂, 并且整个实验过程耗时7个小时。上述3种测定方法相比, 体现了改进量气法简单、快速、环保的优点。

综合以上实验结果可以看出, 改进量气法是一种方便、简单、快速、环保、可靠的实验方法, 可广泛应用于有定量气体产生的有关常数测定以及一些定量分析实验。当然, 从目前的实验结果来看, 改进量气法得到的实验结果的精密度还较低, 这可能与实验时温度、压力的波动以及在读取量气管液面读数时的人为因素有关。进一步分析上述实验结果, 发现应用改进量气法测量气体为H₂时, 所得到的实验结果与滴定分析的结果吻合较好; 而当测量气体为CO₂时, 所得到的结果比滴定分析的结果稍偏小, 这主要是由于CO₂在水中的溶解导致测量气体的体积变小而使最终结果稍变小。我们也试图在量气管中注入0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液代替H₂O以减少CO₂的溶解, 但实验结果表明CO₂在量气管水中的溶解很少, 而主要在反应液中溶解, 所以可以采取减少反应液体积以及较剧烈搅拌以减少CO₂溶解的方法。

另外, 在应用量气法的实验中, 还应该考虑盐酸等溶液挥发所带来的蒸气压影响。在考虑反应速率适当的前提下, 上述有关实验中尽可能使用低浓度的盐酸, 即可忽略盐酸蒸气压对实验结果的影响。

实际实验时, 选择改进量气法还是滴定法, 需要根据实验目的和实验要求(知识点和方法等)以及具体的实验条件, 具体问题具体分析。

参 考 文 献

- [1] 任艳平, 董志强, 阮婵姿. 大学化学, **2015**, 30 (2), 22.
- [2] 蔡维平. 基础化学实验(一). 北京: 科学出版社, 2004.
- [3] 兰州大学化学化工学院大学化学实验中心. 大学化学实验(基础化学实验I, 下册). 第2版. 兰州: 兰州大学出版社, 2011.
- [4] 郑春生, 杨楠, 李梅, 崔春仙. 基础化学实验(无机及化学分析实验部分). 天津: 南开大学出版社, 2001.
- [5] 吴泳. 大学化学新体系实验. 北京: 科学出版社, 1999.
- [6] 沈建中, 马林, 赵滨, 卫景德. 普通化学实验. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- [7] 吴江. 大学基础化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [8] 张鑫雨, 丁家琦, 谢伟伟, 苏泽彬, 顾春晖, 杨艺. 大学化学, **2013**, 28 (5), 82.
- [9] Preparatory Problems 43rd International Chemistry Olympiad 2011 Ankara, Turkey (第43届国际奥林匹克化学竞赛实验预备题, 土耳其, 2011年), Practical Problem 32 Analysis of calcium salts.
- [10] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- [11] 迪安, J. A. 兰氏化学手册. 第13版. 北京: 科学出版社, 1991.
- [12] 徐家宁, 门瑞芝, 张寒琦. 基础化学实验(上册)——无机化学和分析化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2006.