

利用光谱滴定技术研究铬黑 T 指示剂变色数字化表征及滴定终点判定

汪海波¹, 吕萍萍¹, 关朝亮¹, 王宗莹¹, 张玥¹, 李佳琪², 张悦², 王飞^{2*}

(1. 绥芬河海关综合技术中心, 黑龙江绥芬河 157399;

2. 秦皇岛海关技术中心, 河北秦皇岛 066000)

摘要: 采用光谱滴定技术对铬黑 T 指示剂的变色情况进行了研究。对滴定过程中铬黑 T 的变色进行了数字化的表征, 并建立了色度值的滴定曲线。利用色变曲线进行了图形化的分析, 确定了滴定终点的判定方法。通过与目视滴定法比较滴定终点体积, 验证了光谱滴定法终点判定的可靠性。

关键词: 光谱滴定; 铬黑 T; 色空间表征; 色变曲线; 滴定终点

The digital characterization of chromic black T indicator and determination of titration end point were studied by spectrometric titration technique

Wang Haibo¹, Lv Pingping¹, Guan Chaoliang¹, Wang Zongying¹, Zhang Yue¹, Li Jiaqi², Zhang Yue², Wang Fei^{2*}

(Comprehensive Technology Center of Suifenhe Customs, Suifenhe 157399, China; 2. Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China)

Abstract: The discoloration of chromium black T indicator was studied by spectrometric titration. The chromaticity change of chrome black T during titration was digitally characterized and the titration curve of chromaticity value was established. The determination method of titration end point is determined by graphic analysis of color curve. By comparing the end point volume of titration with visual titration, the reliability of end point determination of spectral titration is verified.

Keywords: spectral titration; Chromium black T; Color space representation; Color curve; Titration endpoint.

铬黑 T 是一种络合指示剂, 常被用于络合滴定法测定金属离子。例如各类标准方法 GB 5009.92-2016 食品安全国家标准 食品中钙的测定 GB/T 7477-1987 水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法、GB/T 7476-1987 水质 钙的测定 EDTA 滴定法、GB 8538、GB/T 5750、HJ、GB/T 15452-2009 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法等^[1-6]。

铬黑 T 在 pH8~11 范围的溶液中本身显示蓝色, 与金属离子络合物显示酒红色, 当滴入 EDTA 后, 金属离子逐步被络合, 当接近化学计量点时, 已与铬黑 T 络合的金属离子被 EDTA 夺出释放出指示剂, 这样就引起溶液颜色的变化。在实际测定工作中对滴定终点的颜色变化判定是采用人工目视法, 其过程受测定环境、光源及人的颜色分辨能力等许多方面的影响, 在现有的利用铬黑 T 指示剂测定金属离子的标准方法中未见规定色评价条件及人员相关能力要求。

可见光光谱滴定技术^[7] (Visible Spectral Titration Technology, 以下简称 VSTT) 是近年研究并应用于实际测量中的一种新型技术, 其原理是利用同步滴定反应过程中每一测量周期的光谱数据^[7], 计算出数字化、图形化的色变曲线, 与加入试剂参数对应后, 可全程描述颜色的改变, 使变色域的测量从主观方法变为客观的仪器方法, 全程可量值溯源, 去除了人为干扰^[8]。VSTT 法不改变指示剂变色原理、无接触性传感器、不干扰反应过程、滴定终点信号清晰, 全程数值化、图形化, 应用前景非常广阔。目前, 国内外尚未有 VSTT 法在铬黑 T 指示剂应用领域的报道, 本文对此进行了研究探索。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

光谱滴定仪: SX-03 型, 秦皇岛水熊科技有限公司^[8-10]。梅特勒托利多电子天平 XP205; 德国宾德恒温干燥箱 M53 等。

EDTA-2Na (优级纯): 0.02mol/L 按 (GB601-2016) 配制。氨缓冲溶液 (pH=10): 将 67.5g 氯化铵(NH₄Cl)溶于 300 mL 蒸馏水中,加 570 mL 氢氧化铵 (ρ₂₀=0.90g/mL),用水稀释至 1000mL。铬黑 T (分析纯):10g/L。

1.2 实验方法

1.2.1 光谱滴定仪测量参数

设定光谱滴定仪的测量参数, 光谱范围 380 nm~780 nm, $\Delta\lambda=5$ nm, 光程 10 mm, 采样频率 200 ms, 积分周期 20ms, 滴定速度 0.1 mL/min~5 mL/min, 搅拌速度 300 rpm, 常温。

1.2.2 测量方法

将光谱滴定仪用去离子水调空白为明度 $L^*=100$ ，红-绿色品指数 $a^*=0$ ，黄-蓝色品指数 $b^*=0$ 。

按 GB 601-2016 中 4.15.1.2.2 条标定乙二醇四乙酸二钠的方法,配制锌标准溶液移入光谱仪反应器中,并调节 pH 值、加入氨-氯化铵缓冲液和铬黑 T 指示剂,用光谱滴定仪自动滴定至过量,同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 滴定过程中铬黑 T 颜色变化与吸光度关系

将光谱滴定仪测得的吸光度与波长数据导出作图分析,见下面图 1 和图 2。

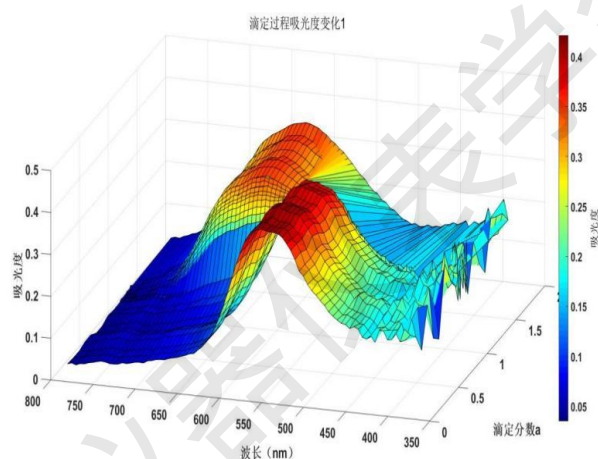


图 1 滴定过程吸光度变化三维曲面图

FIG. 1 Three-dimensional surface diagram of absorbance change during titration

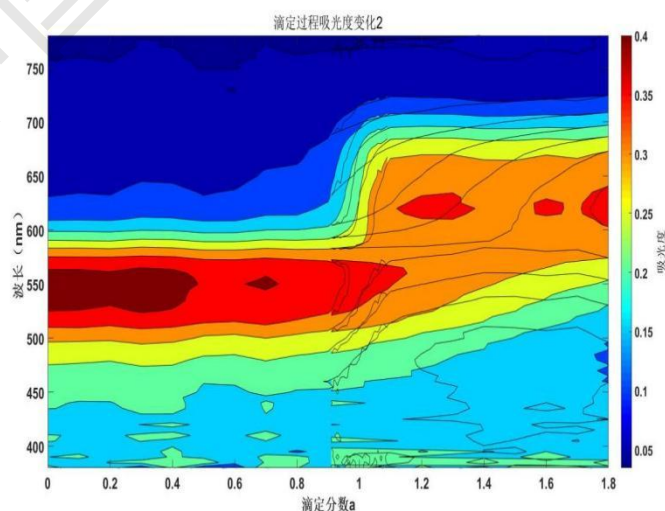


图 2 滴定过程吸光度变化等高图

FIG. 2 Contour diagram of absorbance change during titration

通过图 1 和图 2 可以看出，在滴定终点（滴定分数 $a=1$ 为滴定终点）前后，最大吸光波长有明显改变。在滴定终点之前，溶液主要吸收 550nm 附近的绿光显紫红色；在滴定终点之后，溶液主要吸收 620nm 附近的橙光显蓝色。光谱滴定仪测定的结果与实际情况相符。整个滴定过程的最大吸收波长具体可见图 3。

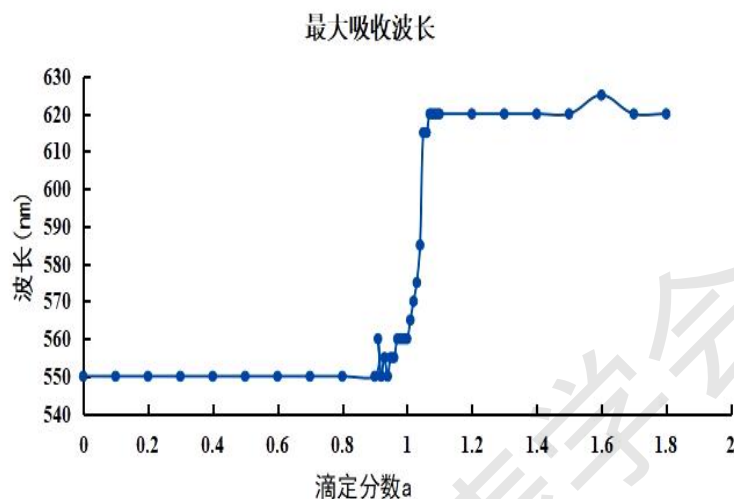


图 3 滴定过程最大吸收波长

FIG. 3 Maximum absorption wavelength during titration

2.2 滴定过程中铬黑 T 颜色变化的数字表征

根据可见光光谱滴定技术对滴定过程中溶液颜色进行测量将测得的颜色按照 CIE1976 ($L^*a^*b^*$) 均匀色空间进行表示，获得色度值参数明度 L^* 、红-绿色品指数 a^* 、黄-蓝色品指数 b^* 与滴定分数 a 的关系，见图 4。

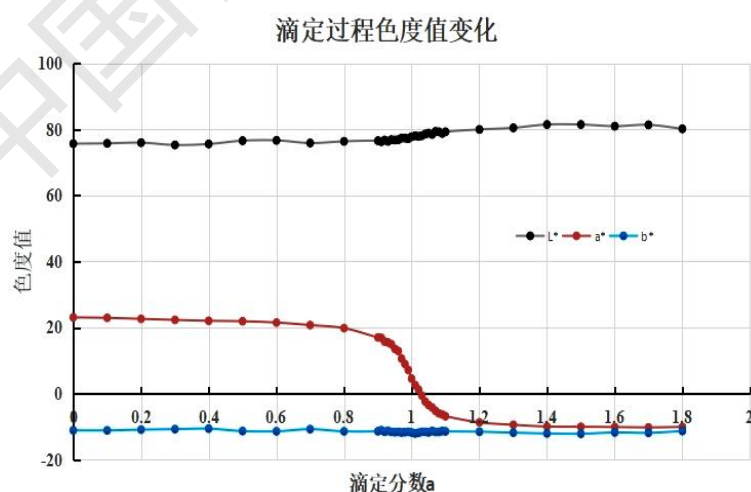


图 4 色度值滴定曲线

FIG.4 chromaticity titration curve

根据图 4，在滴定过程中红-绿色品指数 a^* 有明显的变化，而明度 L^* 和黄-蓝色品指数 b^* ，变化并不明显。

将滴定过程中所有点的色度值在 CIE1976 ($L^*a^*b^*$) 均匀色空间中画出，得到图 5。

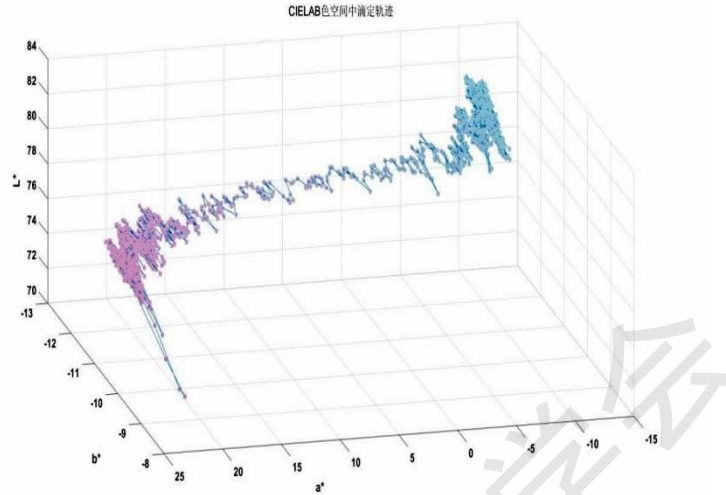


图 5 CIELAB 色空间轨迹

FIG.5 color space locus

在图 5 中，滴定过程中溶液颜色从图中左侧的紫红色到右侧的蓝色，在滴定轨迹的两侧滴定点较多，而中间滴定终点处滴定点较少，可以看出滴定的突变明显。

2.3 滴定曲线选取与滴定终点的判定

根据上面图 4，选取在滴定过程中有明显变化的红-绿色品指数 a^* 做滴定曲线，见图 6。

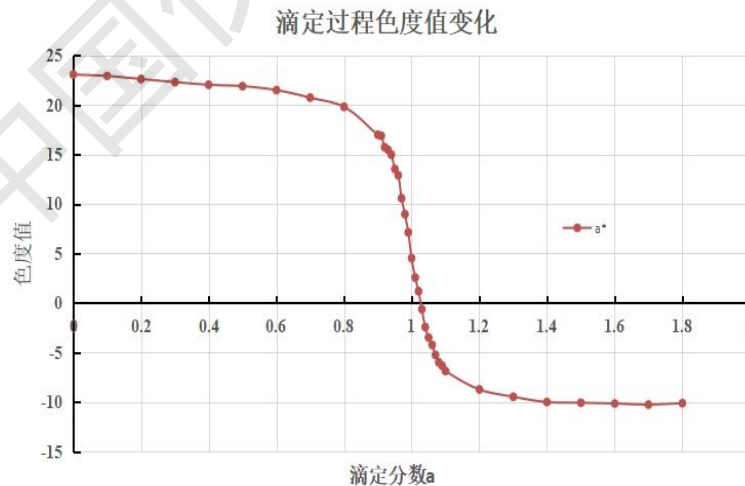


图 6 红-绿色品指数 a^* 的滴定曲线

FIG.6 Titration curve of red-green index a^*

在图 6 中可以看出，曲线呈 S 形状，在滴定终点处有明显的转折，通过计算最小滴定

体积所造成的红-绿色品指数 a^* 的变化可得 $\Delta a^*/\Delta V$, 用 $\Delta a^*/\Delta V$ 做滴定曲线可得图 7。

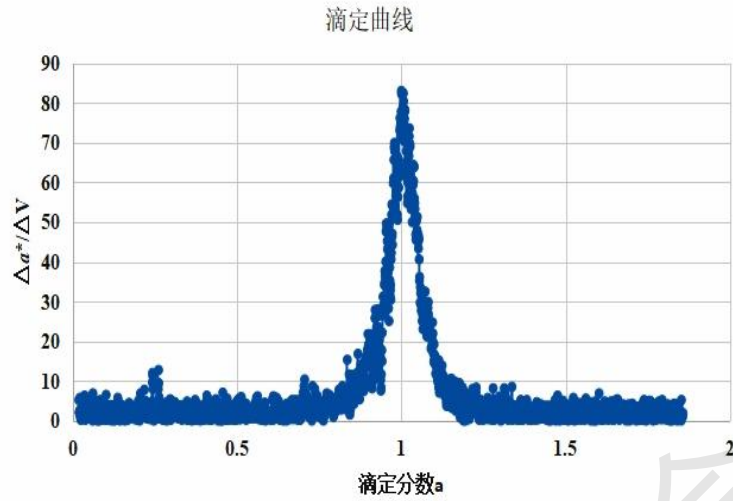


图 7 滴定曲线

FIG.7 Titration curve

在图 7 中得到一呈尖峰的曲线，其峰最大值对应滴定终点。

2.4 光谱滴定法与目视滴定法测得的滴定终点比较

以铬黑 T 指示剂, 用光谱滴定法和目视滴定法按 GB 601-2016 用 0.02mol/L 和 0.05mol/L 的 EDTA 标准溶液标定 25mL 0.02014mol/L 的锌标准溶液, 测得的终点体积见表 1。

表 1 两种方法滴定终点体积结果

TAB.1 Titration end volume results of the two methods

	0.02mol/L 的 EDTA 标准溶液		0.05mol/L 的 EDTA 标准溶液	
	目视滴定法	光谱滴定法	目视滴定法	光谱滴定法
终点体积 (mL)	25.14	25.21	10.44	10.44
	25.13	25.22	10.42	10.41
	25.25	25.25	10.34	10.39
	25.11	25.18	10.32	10.38
	25.27	25.17	10.35	10.42
	25.28	25.14	10.38	10.44
	25.25	25.25	10.37	10.45
	25.23	25.28	10.41	10.40
	25.13	25.27	10.35	10.41

平均值	25.20	25.22	10.38	10.42
相对标准偏差	0.28	0.19	0.39	0.23
F 检验值	2.09		2.82	
t 检验值	0.71		1.75	

通过查表可得 $F_{0.05}(8,8)=3.44$,根据表 1 中, 计算所得 F 值小于查表值, 即两组数据方差齐性无显著性差异。通过查表可得 $t_{0.05}(2,16)=2.12$,根据表 1 中, 计算所得 t 值小于查表值, 即两组数据无显著性差异。在铬黑 T 指示剂的滴定终点测定中, 光谱滴定法测得终点体积与目视滴定法相同, 用光谱滴定法可以代替目视滴定法。

3 结论与讨论

1. 利用 VSTT 技术可以对使用铬黑 T 指示剂的滴定溶液的颜色变化进行测量, 并在 CIE1976 ($L^*a^*b^*$) 均匀色空间中进行表征。

2. 通过分析色度值参数, 可以获得滴定过程中铬黑 T 指示剂颜色变化与滴定分数相关的滴定曲线。利用该滴定曲线可以找出滴定的突变点。

3. VSTT 技术可以用于铬黑 T 滴定终点的判定, 通过与目视滴定法在 EDTA 标准溶液标定实验中对比, 两种方法获得的滴定终点体积无差别。

4. 本次实验只选择了有明显的突变的红-绿色品指数 a^* , 在 VSTT 技术中还有其他的色度值参数, 如明度 L^* 、黄-蓝色品指数 b^* 和色差等参数, 这些参数是否能判定滴定终点, 或是在其他指示剂中可以用于判定滴定终点, 还需要更多的研究。

VSTT 技术首次用于研究铬黑 T 指示剂在滴定过程变色情况, 获得了数字化表征及滴定终点的自动判定。VSTT 法的滴定过程数字化、图形化、终点峰明显, 为滴定终点的统一提供了客观的评价手段, 该技术也可应用于其它领域。

参考文献:

- [1] GB 5009.92-2016 食品安全国家标准 食品中钙的测定.[S]北京: 中国标准出版社, 2016.
- [2] GB/T 7477-1987 水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法.[S]北京: 中国标准出版社, 2010.
- [3] GB/T 7476-1987 水质 钙的测定 EDTA 滴定法.[S]北京: 中国标准出版社, 2010.
- [4] GB 8538-2016 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法.[S]北京: 中国标准出版社, 2016.
- [5] GB/T 5750.4-2006 生活饮用水标准检验方法 感官性状和物理指标.[S]北京: 中国标准出版社, 2006.

出版社，2006.

[6] GB/T 15452-2009 工业循环冷却水中钙、镁离子的测定 EDTA 滴定法.[S]北京：中国标准出版社，2009.

[7] 王飞.化学光谱滴定技术.[M].北京：中国标准出版社，2019.

[8] 王飞.化学分析用颜色测定仪. ZL201720160799.X. [P].2017-09-19.

[9] 王飞.化学分析液体颜色 CIE1976 (L*a*b*) 色空间测定方法.
ZL201610090735.7[P].2019-11-19.

[10] 王飞. 一种反应容器.ZL201720160523.1. [P]. 2018-05-18.

[11] GB 601-2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备.[S]北京：中国标准出版社，2016.

中国仪器仪表学会