

基于手机APP判断酸碱反应滴定终点的可视化分析

厉文辉*, 朱昶硕, 崔欣宇, 赵晨飞, 邱丽娜, 李燕, 吴传东, 杨敏, 庄媛

北京科技大学化学与生物工程学院化学与化学工程系, 北京 100083

摘要: 本实验创新性地将RGB (Red红, Green绿, Blue蓝)检测方法应用于分析化学教学实验中, 通过自主开发的Color Picker软件, 记录滴定反应进程中溶液颜色RGB值的变化, 建立了以溶液中 $G/(R+G+B)$ 二阶微分值变化判断滴定终点的分析方法。将该方法应用于“无水碳酸钠标定盐酸溶液”实验中, 终点误差均在0.1%以内, 三次平行实验相对标准偏差为0.084%。该方法与目视滴定法相比, 具有较高的准确度和重现性, 也为色弱、色盲等色觉异常患者提供了参与化学实验的机会。本实验不仅有助于培养学生严谨的科学态度, 更能有效激发学生的创新思维、提高学生的创新能力, 使学生在实践中深刻体验化学实验的魅力。

关键词: 酸碱滴定; 可视化; RGB值检测; 二阶微分值; 终点误差

中图分类号: G64; O6

Visual Determination of Acid-Base Titration Endpoints Using Smartphone APP-Based Analysis

Wenhui Li*, Changshuo Zhu, Xinyu Cui, Chenfei Zhao, Lina Qiu, Yan Li, Chuandong Wu, Min Yang, Yuan Zhuang

Department of Chemistry and Chemical Engineering, School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China.

Abstract: This study innovatively applies the RGB (Red, Green, Blue) detection method to analytical chemistry teaching experiments. Utilizing our self-developed Color Picker software to monitor RGB value variations during the titration process, we established an analytical approach for endpoint determination based on second-order differential changes in the $G/(R+G+B)$ ratio. When implemented in the "Standardization of Hydrochloric Acid Solution with Anhydrous Sodium Carbonate" experiment, the method demonstrated endpoint errors below 0.1%, with a relative standard deviation of 0.084% across triplicate measurements. Compared with conventional visual titration, this technique exhibits superior accuracy and reproducibility while providing accessibility for color vision-deficient students. The experiment not only fosters students' rigorous scientific approach but also stimulates innovative thinking, enhancing their practical understanding of chemical experimentation.

Key Words: Acid-base titration; Visualization; RGB detection; Second-order differential values; Endpoint error

收稿: 2024-09-12; 录用: 2024-12-09; 网络发表: 2025-04-21

*通讯作者, Email: liwh@ustb.edu.cn

基金资助: 北京科技大学“课程思政特色示范课程”建设项目(KC2023SZ29); 北京科技大学2023年度研究生教材建设重点项目(2024JCA023); 北京科技大学全英文教学示范课程建设项目(KC2022QYW09); 北京科技大学2024年度国际学生教材专项建设项目(JC2024YBGJXS007); 北京科技大学重大教改项目《思想强基, 创新铸魂--基础学科拔尖人才培养探索》(JG2023ZD05)

滴定分析法作为化学分析法中的核心组成部分, 在无机化学、分析化学实验教学和实际应用中占据着举足轻重的地位。在酸碱滴定分析中, 传统的分析方法利用酸碱指示剂颜色的突变来指示滴定终点, 但是实际滴定过程中人眼对不同颜色的感知与辨别能力存在差异^[1], 不同人对颜色变化的辨别敏感度也不相同^[2]。因此在观察颜色突变时, 存在 $\Delta\text{pH} = 0.3$ 目视分辨滴定终点极限^[3], 使定量分析结果的准确度提升存在上限。另外, 对于患有色盲、色弱等常见的色觉异常群体, 由于辨色能力不同程度地缺失, 他们甚至无法准确判别颜色^[4], 从而无法参与滴定实验或导致显著误差。为了减小实验误差, 研究人员已经探索了多种新的滴定分析技术。其中, 电位滴定法是一种常见且准确度较高的滴定分析法。它通过测量滴定过程中溶液的电位变化, 寻找电位突变来确定滴定终点: 在突变范围内每次滴加0.1 mL标准溶液获取突变范围内的电位信息, 突变点的电位信息对应滴定体积的二阶微分为零, 通过内插法处理数据可以准确求出突变点(即化学计量点)的滴定体积, 极大地提高了实验的准确度。

本实验创新性地^{将RGB检测法引入到酸碱滴定分析化学教学实验中}。RGB模型通过红(R)、绿(G)、蓝(B)三种颜色的线性组合来描述颜色。我们利用自主开发的Color Picker软件实时记录滴定过程中指示剂颜色的RGB信息。该方法通过捕捉和分析滴定过程中指示剂颜色变化的RGB信息确定酸碱滴定进程, 并准确判断滴定终点。与目视滴定法相比, RGB检测法具有更高的客观性和准确性, 使色盲、色弱人群也能参与实验并获得准确的实验结果。在数据处理方面, 本实验借鉴了电位滴定法的原理, 利用溶液颜色突变点的 $G/(R+G+B)$ 值对应滴定体积的二阶微分为零的特性, 通过内插法精确计算滴定终点。同时, 本实验利用自主开发的软件Color Picker自动完成了繁琐复杂的数据处理任务, 大幅提高了实验效率和准确性。

通过本实验, 学生不仅能够学习到基础的滴定分析知识, 还能将所学知识与自主开发的手机软件相结合, 培养严谨的科学态度、提高创新能力。此外, RGB检测法的引入也为色觉异常学生提供了参与实验的机会, 促进了教育的公平性和包容性。

1 实验部分

1.1 实验原理

1.1.1 反应原理

无水碳酸钠标定盐酸反应如下: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$; $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ 。 CO_3^{2-} 的 $K_{b1} = 1.8 \times 10^{-4}$, $K_{b2} = 2.4 \times 10^{-8}$, $c \cdot K_b \approx 10^{-8}$ ($c = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 基本认为可被HCl标准溶液准确滴定到第二化学计量点。化学计量点时, 溶液为饱和 H_2CO_3 溶液(浓度约为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 呈弱酸性: $\text{pH} \approx 3.9$ 。

1.1.2 智能手机软件三原色(RGB值)图像扫描

在经典的RGB(红0-255, 绿0-255, 蓝0-255)颜色模型中, 通过混合R、G和B值, 可以在屏幕上形成肉眼可感知的所有颜色, 因此, 可以利用智能手机三原色图像扫描代替肉眼监控酸碱滴定中指示剂的颜色, 进行RGB检测, 准确量化滴定终点。而本实验为了减小实验室光线变化对检测结果造成的影响, 使用归一化的 $G/(R+G+B)$ 值来体现滴定反应的颜色信息, 有效地消除了红绿蓝误差^[5,6]。

1.1.3 指示剂变色区间的颜色信息

本实验采用RGB信息反映酸碱滴定过程中pH的变化, 因此需要保证RGB信息和pH是一一对应的。如图1所示, 在甲基橙和甲酚红指示剂(根据酸碱滴定体系选择合适的指示剂, 本实验中采用甲基橙指示剂)变色范围内, $G/(R+G+B)$ 值均随pH值的升高呈单调性变化。故在相同实验条件下, 可以根据被滴溶液的 $G/(R+G+B)$ 值的大小, 对滴定反应进程做出判断, 即可通过滴定过程中 $G/(R+G+B)$ 值的突变反映pH的突变进而确定滴定终点。

1.1.4 数据处理

为了绘制 $G/(R+G+B)$ 值随滴定体积变化的二阶微分曲线, 当反应进程达到98%(通过特定指示剂在理论pH下的 $G/(R+G+B)$ 值突变范围来判断)时, 开始使用智能手机软件Color Picker读取溶液的

$G/(R+G+B)$ 值并输入滴定体积,之后每滴加2-3滴滴定剂(约0.1 mL),进行一次上述操作,重复操作直至软件所显示的二阶微分值的正负发生突变,将所得数据从软件中导出并记录于实验报告中。根据 $G/(R+G+B)$ 值(简称 W)、滴定体积、二阶微分值确定反应终点的原理如图2所示:

(1) $W-V$ 曲线图2(a): 曲线上的转折点即为溶液颜色突变点。

(2) $\Delta W/\Delta V-V$ 曲线图2(b): 一阶微分值由 W 改变量与滴定剂体积增量之比计算得到,曲线上存在着极值点,该点对应着 $W-V$ 曲线中的拐点。

(3) $\frac{\Delta^2 W}{\Delta V^2}-V$ 曲线图2(c): 通过式 $\frac{\Delta^2 W}{\Delta V^2} = \frac{(\Delta W/\Delta V)_2 - (\Delta W/\Delta V)_1}{\Delta V}$ 计算得到,曲线上存在着 $\frac{\Delta^2 W}{\Delta V^2} = 0$ 的点,该点所对应的 V 值即为滴定终点,可由内插法计算得出。

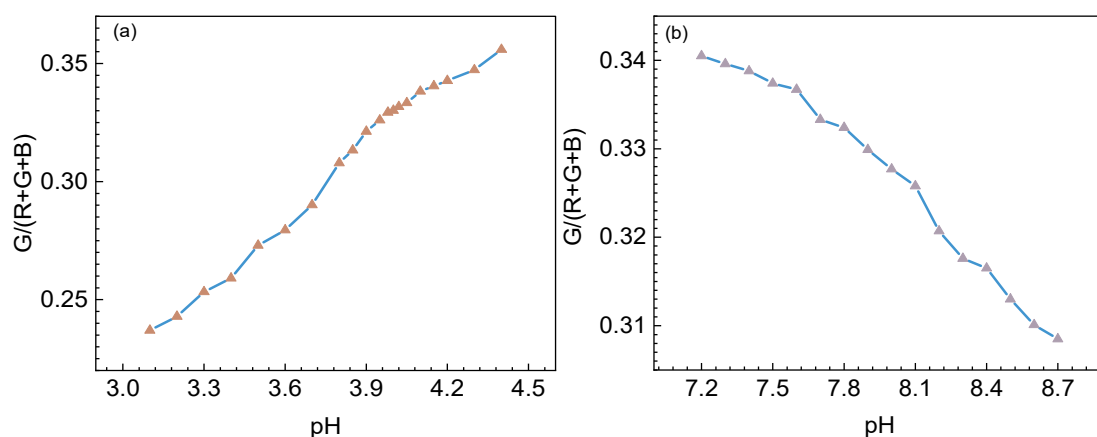


图1 指示剂RGB值随pH变化信息

a: 甲基橙 (变色范围: pH = 3.1-4.4); b: 酚酞 (变色范围: pH = 7.2-8.8)

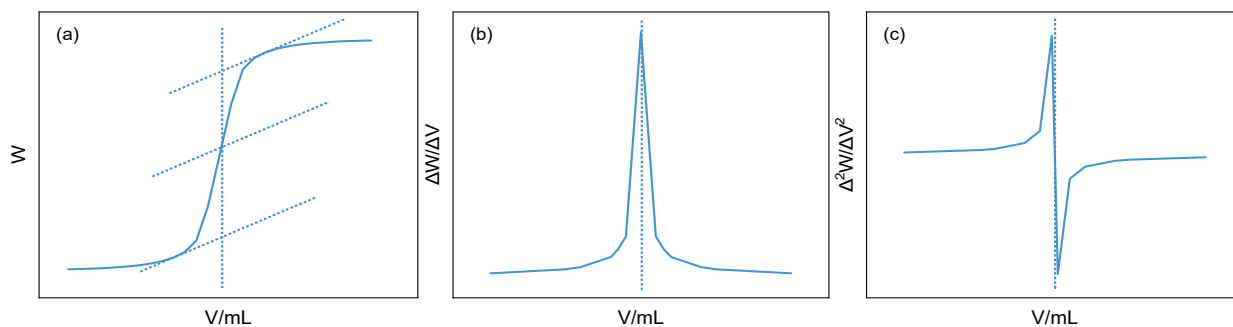


图2 W (即 $G/(R+G+B)$)值与滴定体积 V 的关系

(a): $W-V$ 曲线图; (b): $\Delta W/\Delta V-V$ 曲线图; (c): $\frac{\Delta^2 W}{\Delta V^2}-V$ 曲线图

1.2 试剂或材料

已标定的标准盐酸溶液($0.1026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (A.R, 中国国检测试控股集团股份有限公司); 甲基橙 0.1%水溶液; 酚酞 0.1%乙醇溶液; 无水 Na_2CO_3 基准物质。

1.3 仪器

仪器: 分析天平; pH计; 聚乙烯试剂瓶(500 mL); 玻璃试剂瓶(500 mL); 玻璃棒; 烧杯; 量筒(10 mL, 50 mL, 100 mL); 酸式滴定管(50.00 mL); 塑料锥形瓶(250 mL); 吸量管(25.00 mL); Color Picker手机应用。

1.4 实验步骤/方法

无水 Na_2CO_3 基准物质标定: 用差减法准确称取0.11-0.13 g无水 Na_2CO_3 , 倒入250 mL塑料锥形瓶

中, 然后加入25 mL水使之溶解, 加入0.1%甲基橙指示剂2滴。开启智能手机软件Color Picker, 打开拍照模式, 将其放置于操作者和锥形瓶之间, 调整至合适角度, 使软件可检测锥形瓶中溶液颜色RGB值变化, 且操作者可清楚看到手机屏幕显示的RGB值与二阶微分值(如图3所示)。然后用已标定的标准盐酸溶液滴定, 首先进行预滴定, 每次滴加0.5 mL并拍照读取G/(R+G+B)值, 确定RGB值突跃区间(即本实验中当软件所显示的G/(R+G+B)值变化超过0.3的区间)。然后进行精确滴定, 即在预实验的突跃范围内使用智能手机软件Color Picker读取溶液的G/(R+G+B)值并输入滴定体积, 之后每滴加2-3滴滴定剂(约0.1 mL), 重复上述操作直至软件所显示的二阶微分值的正负发生变化, 然后将所得数据从软件中导出并记录于实验报告中。平行标定3份。计算盐酸溶液的浓度与相对标准偏差。

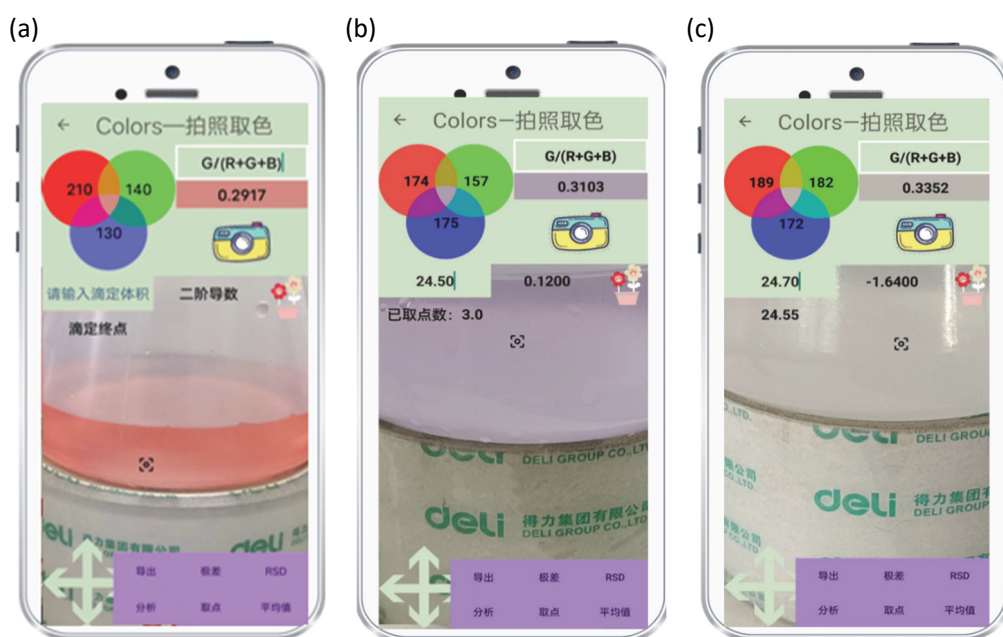


图3 软件读取溶液RGB值和二阶微分值示意图

a: 初始界面; b: 滴定过程界面; c: 滴定终点界面

2 结果与讨论

2.1 “无水Na₂CO₃标定盐酸溶液”实验结果

平行滴定三次, 并记录无水Na₂CO₃标定盐酸溶液实验过程中滴定突跃范围内溶液G/(R+G+B)值随滴定体积变化的相应数据。此处所展示滴定终点之后的数据仅用于辅助理解软件Color Picker数据处理原理, 其中一组实验的具体结果如表1 (碳酸钠质量: 0.1238 g):

溶液颜色变化情况与盐酸溶液加入量的关系如图4所示。以甲基橙为指示剂, 使用RGB检测法进行Na₂CO₃标定盐酸溶液的过程中, 被滴定溶液G/(R+G+B)值与其pH值随盐酸溶液加入量变化的趋势基本一致, 且曲线出现拐点的位置极其接近, 即化学计量点与溶液变色点非常接近, 说明在此反应进行过程中以G/(R+G+B)值的变化指示pH的变化是合理的。

如图5, 将G/(R+G+B)值检测曲线进行二阶微分处理后, 所得二阶微分值等于零的点即

G/(R+G+B)值突变的点, 根据内插法确定该点对应的滴定体积 $V = \frac{0.9307 \times 22.67 + 1.9315 \times 22.82}{0.9307 + 1.9315} =$

22.78 mL。而本次实验称取无水碳酸钠0.1238 g, 因此可计算出盐酸浓度 $c = 0.1025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表1 RGB检测法测定盐酸溶液浓度的实验结果示例

序号	滴定管 读数/mL	滴定剂 用量/mL	G/ (R+G+B)	二阶微分值	pH	序号	滴定管 读数/mL	滴定剂 用量/mL	G/ (R+G+B)	二阶微 分值	pH
0	0.00	0.00				8	22.92	22.92	0.3111	0.7108	3.45
.....						9	23.03	23.03	0.3038	0.1081	3.24
1	21.50	21.50	0.3680			10	23.12	23.12	0.2988	0.1415	3.12
2	21.94	21.94	0.3677	-0.0046	5.27	11	23.26	23.26	0.2933	0.0306	2.98
3	22.38	22.38	0.3665	-0.0033	4.93	12	23.37	23.37	0.2894	0.0996	2.89
4	22.49	22.49	0.3663	-0.0040	4.79	13	23.47	23.47	0.2869	0.0900	2.83
5	22.58	22.58	0.3661	-0.2593	4.62	14	23.57	23.57	0.2853	0.0224	2.77
6	22.67	22.67	0.3638	-1.9315	4.39	15	24.49	24.49	0.2811		
7	22.82	22.82	0.3252	0.9307	3.76						

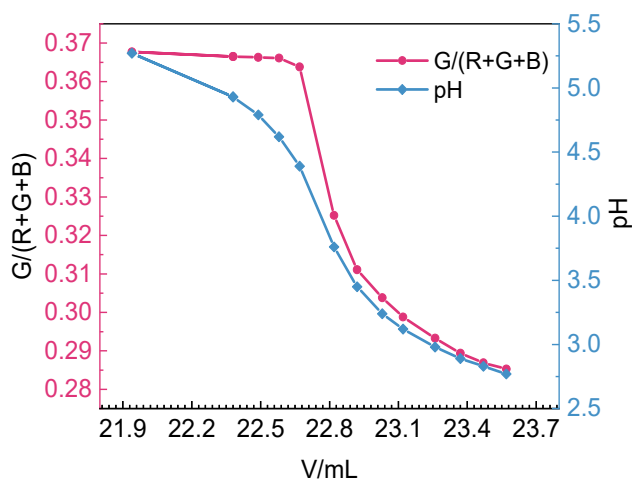


图4 无水 Na_2CO_3 标定盐酸溶液实验G/(R+G+B)值检测曲线、pH值滴定曲线双轴线

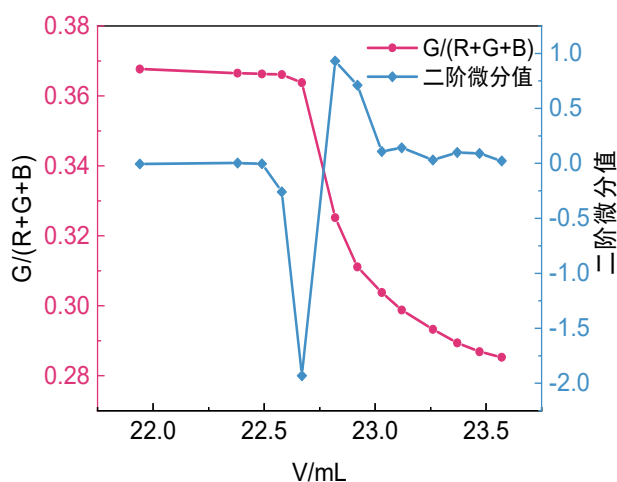


图5 无水 Na_2CO_3 标定盐酸溶液实验G/(R+G+B)值检测曲线、二阶微分值滴定曲线双轴线

在本实验中，使用RGB检测法测定盐酸溶液的浓度，平行标定5次。如表2所示，五次实验结果的RSD为0.084%，具有良好的精密度。

表2 RGB检测法测定盐酸溶液浓度值

Na ₂ CO ₃ 质量/g	滴定终点盐酸溶液用量/mL	计算浓度/(mol·L ⁻¹)	盐酸溶液浓度/(mol·L ⁻¹)	相对标准偏差(RSD)
0.1240	22.81	0.1026		
0.1238	22.78	0.1025		
0.1240	22.85	0.1024	0.1025	0.084%
0.1242	22.86	0.1025		
0.1236	22.77	0.1024		

2.2 “无水Na₂CO₃标定盐酸溶液”误差分析

(1) 无水Na₂CO₃标定盐酸溶液的终点误差计算

终点误差公式^[7]:

$$E_t = \frac{[H^+]_{ep} - [OH^-]_{ep}}{2c_{Na_2CO_3,sp}} - \frac{x_{HCO_3^-,ep}}{2} - x_{CO_3^{2-},ep} \quad (1)$$

[H⁺]_{ep}: 滴定终点时, 溶液中H⁺的平衡浓度(mol·L⁻¹);

[OH⁻]_{ep}: 滴定终点时, 溶液中OH⁻的平衡浓度(mol·L⁻¹);

c_{Na₂CO₃,sp}: 化学计量点时, 溶液中碳酸钠的分析浓度(mol·L⁻¹);

x_{HCO₃⁻,ep}: 滴定终点时, 溶液中HCO₃⁻的摩尔分数;

x_{CO₃²⁻,ep}: 滴定终点时, 溶液中CO₃²⁻的摩尔分数。

计算得到滴定终点pH = 3.93, 根据式(1)计算表(1)中的终点误差为0.062%, 终点误差较小。

(2) 指示剂的变色范围

甲基橙指示剂的pK_a为3.4, 人眼可观察到的变色范围为pH = 3.1–4.4, 假设盐酸溶液浓度为0.1000 mol·L⁻¹, 基准物质质量无水Na₂CO₃为0.1325 g。因此根据公式(1)计算得: pH = 3.1时, 负误差的最大值为E_{t(pH=4.4)} = -0.44%; pH = 4.4时, 正误差的最大值为E_{t(pH=3.1)} = 1.56%。因此目视滴定法的理论误差范围为-0.44%–1.56%。

(3) RGB检测法测定盐酸溶液浓度误差

用RGB检测法测定盐酸标准溶液浓度, 平行滴定5次, 滴定结果如表3。各标定实验的终点误差分别为0.032%, 0.062%, 0.20%, 0.0091%, 0.18%, 处于目视分辨滴定终点极限对应的终点误差-0.44%–1.56%之内。从实验结果来看, RGB检测法对于强酸滴定弱碱实验具有较高的准确度。

(4) RGB检测法测定不同浓度盐酸溶液的误差分析

将RGB检测法应用于不同浓度盐酸溶液的测定中, 采用浓度分别为0.10 mol·L⁻¹、0.15 mol·L⁻¹、0.20 mol·L⁻¹的盐酸溶液进行测定, 终点误差如表4所示。由上表可以看出, RGB检测法同样适用于不同浓度的滴定分析, 并且从实验结果来看终点误差均处于目视分辨滴定终点的理论误差范围。

(5) 显著性差异检验

t检验公式:

$$t_{\text{计算}} = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{n}} \quad (2)$$

为了检测RGB方法的准确性和可靠性, 我们对表2中的数据进行t检验。总体均值为标准盐酸的浓度 $\mu = \mu_0 = 0.1026 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。利用RGB检测法测定的样品均值为 $\bar{x} = 0.1025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 该组数据的标准差为 $s = 0.000087 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $n = 5$, 带入式(2)计算得 $t_{\text{计算}} = -2.57$, $|t_{\text{计算}}| = 2.57 < 4.30 = t_{\text{表}} (\alpha = 0.05)$ 。结果表明, 在给定的显著性水平下, 样本均值与总体均值之间没有显著差异, 这说明我们以RGB为检测信号的新方法是可行的, 因此它可以作为一种新的、有效的标定盐酸的方法。

表3 RGB检测法测定盐酸溶液浓度总表

序号	盐酸浓度/(mol·L ⁻¹)	Na ₂ CO ₃ 质量/g	滴定进程	G/(R+G+B)	二阶微分值	终点pH值	终点误差
1	0.1026	0.1240	终点前	0.3465	-0.1684		
			终点			3.96	0.032%
			终点后	0.3269	0.6892		
2	0.1026	0.1238	终点前	0.3638	-1.9315		
			终点			3.93	0.062%
			终点后	0.3252	0.9307		
3	0.1026	0.1240	终点前	0.3501	-2.3800		
			终点			3.79	0.20%
			终点后	0.3292	1.6700		
4	0.1026	0.1242	终点前	0.3601	-2.3800		
			终点			3.90	0.091%
			终点后	0.3292	1.6700		
5	0.1026	0.1236	终点前	0.3627	-0.2098		
			终点			3.81	0.18%
			终点后	0.3269	0.4319		

表4 RGB检测法测定不同浓度盐酸溶液的误差

序号	无水碳酸钠质量/g	C(HCl)/(mol·L ⁻¹)	终点pH值	终点误差
1	0.1362	0.1011	3.85	0.13%
2	0.1355	0.1007	3.95	0.03%
3	0.2011	0.1503	3.84	0.05%
4	0.2015	0.1512	3.82	0.06%
5	0.2658	0.2015	3.81	0.02%
6	0.2653	0.2008	3.93	-0.06%

2.3 实验教学成果

分析化学酸碱滴定教学实验一般采用目视滴定法确定滴定终点,进而确定酸碱的浓度。教学过程中发现,学生在“测定未知氢氧化钠溶液浓度”实验中,所测得的酸碱浓度与实际值相比,相对标准偏差较大。以2020级某专业53人为例,58%的学生所测得盐酸溶液的浓度的相对标准偏差在0.5%以上;60%的学生所测得氢氧化钠溶液的浓度的相对标准偏差在0.1%以上。

采用本改进实验的方法后,2021级某专业60人中,所有学生所测得标准盐酸溶液浓度的相对标准偏差均在0.5%以下;所测得氢氧化钠溶液的浓度的相对标准偏差均在0.1%以内,相对误差均在8%以内;5名色盲、色弱学生顺利完成了滴定分析实验内容,所测得标准盐酸浓度的相对标准偏差均在0.5%以下;所测得氢氧化钠溶液的浓度的相对误差均在8%以内,相对标准偏差均在0.2%以内。

2.4 实验注意事项

(1) 无水Na₂CO₃基准物质使用条件:使用前必须在270 °C–300 °C加热约1 h,然后放于保干器中冷却备用。

(2) 安卓版手机软件Color Picker的下载链接为<https://www.pgyer.com/eti0>。

(3) 由于玻璃锥形瓶反光,取色效果较差,因此本实验需要使用取色效果更好的透明塑料瓶。

(4) 实验过程中要保证手机稳定放置以保证取色位置一致,避免因取色位置的差异造成实验误差。

(5) 利用Color Picker软件进行滴定时, 滴定至G/(R+G+B)二阶微分值的突变点即可结束实验操作。

3 结语

本实验通过自主开发的Color Picker软件, 精确测定溶液在滴定过程中的RGB值, 并结合二阶微分值确定滴定反应的终点。该方法有效地消除了人为观察的主观误差, 显著减小了滴定终点误差, 提高了滴定结果的准确性和实验的可靠性。此外, 本实验不仅增强了实验的趣味性, 还激发了学生的创新意识和实践能力。同时, 本实验是以甲基橙与甲酚红作为指示剂, 成功进行了RGB值可视化检测实验, 为其他指示剂进行RGB值可视化检测实验提供了成功的案例。未来, 可以通过调整指示剂以及滴定反应类型, 进一步探索更多种滴定反应的可视化检测方法, 为本科生的教学实验提供更加丰富的实践内容。此外, 通过利用智能手机这一普及广泛的电子设备, 本实验为滴定实验的检测观察和分析研究提供了便捷且高效的解决方案。对于色弱、色盲等人群而言, 这一方法为他们独立完成化学滴定实验提供了简易可行的手段, 并且能够准确判别滴定终点, 为他们参与定量分析化学实验和化学分析工作创造了新的可能性。

参 考 文 献

- [1] 赵小明, 滕鹏超, 宗靖国. 电子科学技术, **2014**, *1* (3), 303.
- [2] 周言凤, 廖丽萍. 广东化工, **2016**, *43* (19), 74.
- [3] 李克安, 赵凤林, 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜. 分析化学定量化学分析简明教程. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2009: 72-74.
- [4] 颜玉缘, 孟志勇, 胡建民. 中华眼视光学与视觉科学杂志, **2021**, *23* (5), 391.
- [5] Tsugunori, N.; Jigyosho, N.; Okayama, H.; Masubuchi, H. O.; Yonekawa, T.; Watanabe, K.; Amino, N.; Hase, T. *Nucleic Acids Res.* **2000**, *28* (12), E63.
- [6] Wang, H.; Wang, H. H.; Jia, Y. T.; Sun, R. Y.; Hong, W. X.; Zhang, M.; Li, Z. P. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (19), 12428.
- [7] 彭崇慧, 冯建章, 张锡瑜. 分析化学定量化学分析简明教程. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2020: 88.