

用铜离子选择电极络合滴定微量铝*

林文如 莫金垣 沈玲玲

(化学系)

铜离子选择电极在EDTA络合滴定中的应用已有报导^[1-5], 一般采用Cu(II)-EDTA作指示剂, 用EDTA标准液滴定或用铜溶液回滴过量的EDTA, 测定某些金属离子, 但尚未见其用于微量铝的络合滴定。

用两价金属离子溶液滴定EDTA(回滴过量的EDTA类似), 以离子选择电极指示电势, 假设滴定前后体积不变, 则根据金属离子浓度的变化, 从Nernst方程可求出相应的电势。

$$\text{等当点前: } [M] = \frac{[MY]}{K_{MY}[Y]},$$

在一定pH下 $[Y] = \frac{C_y}{\alpha_y}$, ($[Y]$ 为游离的 Y^{4-} 浓度, C_y 为EDTA的总浓度.)

$$\text{滴定误差 } e = \frac{C_y}{[MY]} = \frac{C_M}{[MY]},$$

根据Nernst方程(25°C),

$$E_{\text{前}} = \text{常数} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{\alpha_y}{e \cdot K_{MY}} \quad (1)$$

等当点后有过量的 M^{2+} , 受络合效应影响时

$$[M] = \frac{C_M}{\beta_M} = \frac{e \cdot [MY]}{\beta_M}$$

$$E_{\text{后}} = \text{常数} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{e \cdot [MY]}{\beta_M} \quad (2)$$

电势突跃范围:

$$E_{\text{突}} = E_{\text{后}} - E_{\text{前}} = \frac{0.059}{2} \lg \frac{e^2 \cdot [MY] \cdot K_{MY}}{\beta_M \cdot \alpha_y} \quad (3)$$

等当点电势:

$$E_{\text{等}} = \text{常数} + \frac{0.059}{2} \lg \left(\frac{[MY] \cdot \alpha_y}{K_{MY} \cdot \beta_M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

对某金属离子来说 K_{MY} 是固定的, 当 $[MY]$ 确定(即测定的最低浓度)之后, 电势突

*本文1982年8月收到, 沈玲玲系1981届毕业生。

跃的大小和等当点电势就决定于 β_M 、 α_Y 、 e ，尤其是 β_M 、 α_Y 对电势突跃的影响较大，有必要进行实验和研究，找出适宜的实验条件，以利于低含量金属离子的测定。

本文对用 Cu^{2+} 离子回滴的方法测定铝时，用铜离子选择电极指示滴定终点的电势突跃及 β_M 、 α_Y 等对电势突跃的影响进行了研究，在此基础上建立了微量铝的测定方法。用该法测定天然水中微量铝不需富集与分离，灵敏度可达27ppb。

一、主要仪器及试剂

pH—S—2型酸度计，饱和KCl甘汞电极，电磁搅拌器，GSP-76-01型铜离子选择电极及自制的铜选择电极^[6]。

二、溶液的pH对电势突跃的影响

图1表明，实验结果基本上与(3)式一致，即酸效应系数 α_Y 越大，即pH越小，电势突跃范围就越小。在等当点之前，对应于不同的pH值，电势相差较大，而在等当点之后则相差较小。这是由于在(1)式中等当点前电势变化受 α_Y 的影响，而在(2)式中等当点后电势变化则不受 α_Y 的影响。

图1 滴定曲线在电势突跃之前的电势变化率比图2的小，由此可见，用 Cu^{2+} 滴定EDTA比用EDTA滴定 Cu^{2+} (用Cu(11)—EDTA作指示剂类似)更容易观察滴定终点。图1 滴定曲线的电势突跃比图2稍大，这是由于电极的“记忆”效应等因素的影响。从图3可见，对于相同的滴定误差即pH7时 $e = \pm 2\%$ 时，曲线II的电势突跃(84毫伏)比曲线I(56毫伏)大。这说明用 Cu^{2+} 滴定EDTA更有利于低含量的测定。

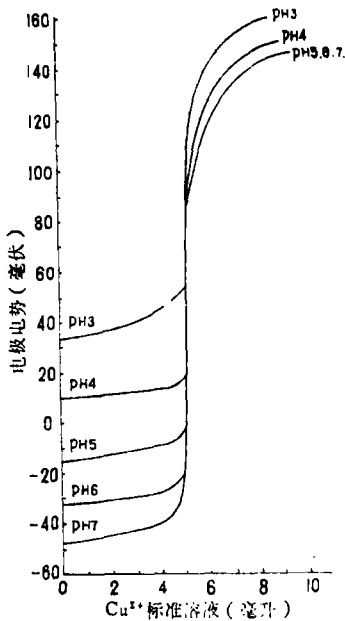


图1 Cu^{2+} 滴定EDTA溶液时pH值的影响

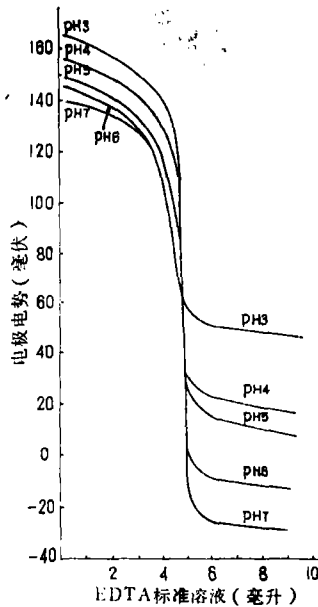


图2 EDTA滴定 Cu^{2+} 时pH值的影响

三、溶液pH对等当点电势的影响

由表1可知等当点的电极电势随pH的增加而降低，这与(4)式的 $\frac{\alpha_Y}{\beta_M}$ 降低等当点电势也降低的结果相符。所以进行自动滴定时，最好通过实验确定终点电势。

表1 溶液pH对等当点电势的影响

| pH | 3.0 | 3.4 | 4.0 | 5.0 | 5.4 | 6.0 |
|-------------|------|------|------|------|-------|-------|
| 等当点电极电势(毫伏) | 61.5 | 46.0 | 22.5 | -5.5 | -14.5 | -28.5 |

●用 $1.00 \times 10^{-3} M$ Cu^{2+} 滴定5毫升 $1.00 \times 10^{-3} M$ EDTA, 0.01M NaAC-HAC, 30°C.

四、隐蔽剂对 Cu^{2+} 滴定EDTA电势突跃的影响

由图4可知,不同隐蔽剂对电势突跃的影响差别甚大,并使电势突跃减少,这是由于式(3)中 β_M 的影响。本文选用了影响较小的 NH_4F 和苦杏仁酸作隐蔽剂。

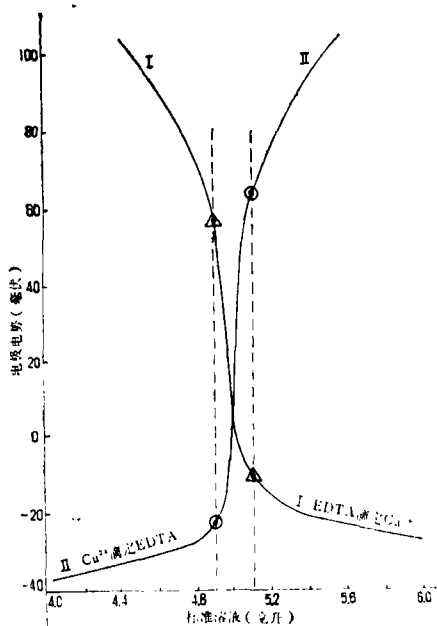


图3 滴定曲线(电势突跃部份)
滴定误差 $e = \pm 2\%$ (两虚线间)

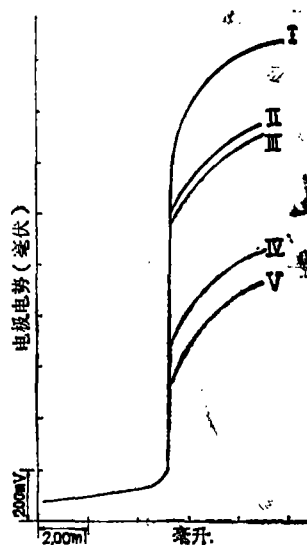


图4 隐蔽剂对铜滴定EDTA电势突跃的影响
I 无隐蔽剂
II 加入0.1MKF和0.1M NH_4F (各1毫升)
III 加入0.1M苦杏仁酸1毫升
IV 加入0.1M丙二酸1毫升
V 加入0.1M乳酸1毫升

五、回收率试验

1. NH_4F 的用量和酸度对 Al^{3+} 回收率的影响

实验结果表明, Al^{3+} 浓度为 $10^{-3} M$ 时, 当 NH_4F/Al (重量比)大于50, NH_4F 就能隐蔽 Al^{3+} , 达1000时, NH_4F 还不会隐蔽 Fe^{3+} , 所以采用 NH_4F 隐蔽 Al^{3+} 作 Al^{3+} 的间接测定时, Fe^{3+} 不干扰测定。

pH4.0—6.4, Al^{3+} 的回收率可达100%, pH大于6.4回收率显著下降, 而且测定重现性差。这可能是由于pH大于6.4时, Al^{3+} 的表观稳定常数下降, 而 Cu^{2+} 的表观稳定常数上升, 使得 $K_{CuY} \gg K_{AlY}$, Cu^{2+} 置换了部分 $Al(III)-EDTA$ 中的 Al^{3+} 。为了测定微量 Al^{3+} , 要求电势突跃尽可能大, 所以本文采用pH ≈ 5.8 。

2. 共存离子的影响

表2 共存离子对Al³⁺的回收率影响

| Al ³⁺ 加入量 (ppm) | 共存离子含量 (ppm) | Al ³⁺ 回收率 (%) |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 5.39 | Ba ²⁺ 20 | 101 |
| | Mg ²⁺ 50 | 100 |
| | Zn ²⁺ 5.0 | 101 |
| | Mn ²⁺ 2.5 | 101 |
| | Ca ²⁺ 50 | 100 |
| | Ni ²⁺ 5.0 | 100 |
| | Cd ²⁺ 2.0 | 100 |
| | Co ²⁺ 5.0 | 101 |
| | Pb ²⁺ 6.0 | 100 |
| | Sn ²⁺ 5.0 | 105 |
| | Sn ⁴⁺ 5.0 | 100 |
| | Fe ³⁺ 11 | 101 |
| Ti ⁴⁺ 2.0 | 117 | |

常见离子共存时Al³⁺的回收率实验见表2。实验表明, Ba²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺、Sn⁴⁺等基本上不干扰测定。若有大量的Mn²⁺存在时使滴定终点不明显; Ti⁴⁺使回收率偏高, 可用苦杏仁酸⁽⁷⁾消除Ti⁴⁺的干扰, 在水中一般Ti⁴⁺含量较低可以不考虑(见表3), Sn⁴⁺同样被NH₄F隐蔽, 但在本方法的具体条件下其表观稳定常数降低到不起干扰作用。

表3 十五种常见离子共存时Al³⁺的回收率实验

| Al ³⁺ 加入量 (ppm) | 共存离子含量* (ppm) | Al ³⁺ 测定量 (ppm) | 回收率 (%) | 平均回收率 (%) | 回收率标准 偏差(%) |
|-------------------------------|--|-------------------------------|------------|--------------|----------------|
| 5.39 | Fe ³⁺ 0.50, Ba ²⁺ 4.0, Cr ³⁺ 0.50, Hg ²⁺ 0.0050, Pb ²⁺ 0.10, Co ²⁺ 1.0 Cu ²⁺ 0.10, Ni ²⁺ 0.10 Cd ²⁺ 0.010, Zn ²⁺ 1.0 Ca ²⁺ 10, Mg ²⁺ 1.0 Ag ⁺ 0.0010, Mn ²⁺ 0.10 Sn ⁴⁺ 0.10. | 5.39 | 100 | 101 | ±1.0 |
| | | 5.39 | 100 | | |
| | | 5.39 | 100 | | |
| | | 5.50 | 102 | | |
| | | 5.39 | 100 | | |
| | | 5.39 | 100 | | |
| | | 5.50 | 102 | | |
| | | 5.50 | 102 | | |

*参照污水中最大允许浓度及生活饮用水水质标准来确定⁽⁸⁾

3、回收率试验

实验结果见表4。

表4 Al^{3+} 的回收率*

| Al^{3+} 加入量 (ppm) | Al^{3+} 测定量 (ppm) | 回收率 (%) | 平均回收率 (%) | 回收率标准 偏差(%) |
|------------------------|------------------------|------------|--------------|----------------|
| 5.39 | 5.39 | 100 | 99.7 | ± 2.0 |
| | 5.39 | 100 | | |
| | 5.26 | 97.6 | | |
| | 5.26 | 97.6 | | |
| | 5.39 | 100 | | |
| | 5.53 | 103 | | |
| 0.539 | 0.539 | 100 | 100 | ± 2.9 |
| | 0.539 | 100 | | |
| | 0.553 | 103 | | |
| | 0.539 | 100 | | |
| | 0.553 | 103 | | |
| | 0.513 | 95.2 | | |
| 0.027 | 0.0270 | 100 | 101 | ± 6.9 |
| | 0.0270 | 100 | | |
| | 0.0243 | 90.0 | | |
| | 0.0297 | 110 | | |
| | 0.0270 | 100 | | |
| | 0.0297 | 110 | | |
| | 0.0270 | 100 | | |

*用酸化的二次蒸馏水加入已知量的 Al^{3+} ，测得 Al^{3+} 的回收率。

六、天然水中微量 Al^{3+} 的测定

吸取10.00毫升水样，加入5.00毫升 $10^{-4}M$ EDTA (过量)，加热搅拌数分钟，加入1M醋酸钠1毫升，调节 $pH \approx 5.8$ (用精密试纸)，用 $1.00 \times 10^{-4}M$ 标准 Cu^{2+} 溶液缓慢滴定，用铜离子选择电极作指示电极和甘汞电极作参比电极的电势差突跃确定滴定终点，消耗 Cu^{2+} 溶液体积 V_1 。

另吸取10.00毫升上述水样，加入5M NH_4F 0.5毫升，搅拌后加入1M醋酸钠1毫升，搅拌均匀后加入5.00毫升 $10^{-4}M$ EDTA，调节 $pH \approx 5.8$ ，用 $1.00 \times 10^{-4}M$ 标准 Cu^{2+} 溶液缓慢滴定，消耗 Cu^{2+} 溶液体积 V_2 。

按下式求得水中 Al^{3+} 的含量。

$$\begin{aligned} \text{水中 } Al^{3+} \text{ 的含量 (ppm)} &= \frac{(V_2 - V_1) \times [Cu^{2+}] \times M_{Al^{3+}}}{V_{\text{样}} \times 1000} \\ &= \frac{(V_2 - V_1) \times 1.00 \times 10^{-4} \times 26.98}{10.00 \times 1000} \end{aligned}$$

该法可测定常量至微量的 Al^{3+} ，所以EDTA加入量， Cu^{2+} 标准溶液的浓度及 NH_4F 的用量应根据样品情况适当改变。滴定终点一般直接观察即可。对于低浓度的标准溶液（如 $10^{-4}M$ ），为了更准确判断终点，可以在观察到电势有明显变化之后，每加1滴（或2滴）记下电势和体积，连续数次（至电势变化率稍变小为止），然后根据 $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ 来确定终点。为了使电极响应好，电势突跃大，最好在每次低浓度测定之后，用湿滤纸擦电极表面。

对不同天然水样和标准石英砂进行测定结果见表5和表6。

表5 天然水中 Al^{3+} 的测定

| 试 样 | Al^{3+} 含量 (ppm) | 平均值 (ppm) | 标准偏差 (ppm) |
|------------------------|-----------------------|--------------|---------------|
| 自 来 水 | 0.175 | 0.172 | ± 0.006 |
| | 0.162 | | |
| | 0.175 | | |
| | 0.175 | | |
| | 0.175 | | |
| 珠 江 水 一 号 | 0.391 | 0.394 | ± 0.006 |
| | 0.391 | | |
| | 0.397 | | |
| | 0.391 | | |
| | 0.405 | | |
| | 0.391 | | |
| *珠 江 水 二 号 | 0.499 | 0.488 | ± 0.019 |
| | 0.497 | | |
| | 0.499 | | |

*用光度滴定测定的结果是0.494ppm。

表6 海南石英砂的 Al_2O_3 含量测定*

| 含量 (%) | | | | | 平均含量 (%) | 标准偏差 (%) |
|--------|------|------|------|------|----------|------------|
| 2.36 | 2.33 | 2.36 | 2.38 | 2.34 | 2.35 | ± 0.02 |

●海南石英砂是广州市商检局提供。该样经全国13个单位用EDTA氟化物取代容量法测定的平均值为2.30%，其中某省测得的值为 $2.36 \pm 0.04\%$ 。本实验是取相当于5毫克试样的分析试液进行测定（每份试液加1M 0.4毫升苦杏仁酸隐蔽剂）。

参 考 文 献

- [1] E.H. Hansen, C.G. Lamm, J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, 59 (1972), 403
- [2] E.W. Baumaun, R.M. Wallace, *Anal. Chem.*, 41 (1969), 2072.
- [3] J.M. Van Der Meer, G. Den Boef, W. E. Van Der Linden, *Anal. Chim. Acta.*, 76 (1975), 261.
- [4] J.M. Van Der Meer, G. Den Boef, W.E. Van Der Linden, *Anal. Chim. Acta.*, 79 (1975), 27.
- [5] J.M. Van Der Meer, G. Den Boef, W.E. Van. Der Linden, *Anal. Chim. Acta.*, 85 (1976), 309.
- [6] 莫金垣、林文如、区兆文等, 中山大学学报(自然科学版), (1980), 1, 76.
- [7] 陈永兆、张大经、陈焕光等, 中山大学学报(自然科学版), (1979), 4, 29.
- [8] 水化、徐幼云等编译, 水与废水化学分析方法手册, 科学技术文献出版社, (1978), 115.