

碱土金属速差动力学分析法及其应用

任彦蓉 陈建军

(青海大学化工学院, 西宁, 810016)

提要 本文介绍了速差动力学分析法测定碱土金属含量的原理, 分析步骤以及在测定过程中所需要注意的问题, 并给出了 NaCl、KCl 分析试剂中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量以及三元混合物中的动力学测定结果。

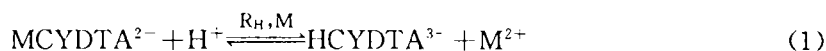
关键词: 速差动力学分析法 碱土金属 应用 停流分光光度滴定法

快速准确的分析钙、镁、钡、锶等碱土金属离子具有重要意义。用 EDTA 滴定钙镁含量得以广泛应用, 比较繁琐, 而且无法测出钡的含量。速差动力学分析法可对碱土金属三元混合物进行分析。

1 方法原理

速差动力学分析法是以混合物中的几种组分与同一试剂反应时其速度的差异为基础, 同时进行几种组分分析的方法。

碱土金属 M 与 1,2-二氨基环己烷-N,N',N'-四乙酸(以下缩写为 CYDTA)形成的络合物 M-CYDTA 可与铅(Ⅱ)在酸性条件下发生反应。其反应速度与碱土金属的种类有很大的关系^[1], 反应过程可表示为:



其中, 反应(1)为速控步骤, 上述反应动力学方程可表示为:

$$\frac{d[\text{PbCYDTA}^{2-}]}{dt} = R_{H,M}[\text{H}^+][\text{MCYDTA}^{2-}] \quad (3)$$

当酸度固定时, H^+ 浓度不随时间变化, 令:

$$[\text{H}^+]R_{H,M} = R^{d,M} \quad (4)$$

此时可将(3)式写成

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PbCYDTA}^{2-}]}{dt} = & R_{d,Mg}[\text{MgCYDTA}^{2-}] + R_{d,Ca}[\text{CaCYDTA}^{2-}] \\ & + R_{d,Ba}[\text{BaCYDTA}^{2-}] + R_{d,Sr}[\text{SrCYDTA}^{2-}] \end{aligned} \quad (5)$$

上式中, $R_{d,Mg}$, $R_{d,Ca}$, $R_{d,Ba}$ 及 $R_{d,Sr}$ 分别为 MgCYDTA^{2-} 、 Ca^{2+} 、 CYDTA^{2-} 、 BaCYDTA^{2-} 和 SrCYDTA^{2-} 参与反应(1)的正反应速度常数, 反应速度方程为准一级的。对

MCYDTA 是一级的,而对 Pb(II) 是零级的。即 Pb^{2+} 的浓度与反应速度无关。用紫外 260nm 测定对 PbCYDTA 的吸收以确定反应速度。以上四种元素的反应速度常数比为^[2]: $\text{Mg}:\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Ba}=1:6.5:96:1600$ 。可采用停流法测定。根据吸光度—时间关系,按 Guilbault 的总结^[3]系用对数外推法或计算机处理,可得出结果。

2 分析过程

2.1 仪器

Cary14 分光光度仪;Stuxtevant 停流系统和 Durrum 停流系统^[4]

2.2 分析试剂

CYDTA 以酸的形式存在。将其先在稀碱溶液中溶解,再加稀酸进行重结晶。以骨螺紫指示剂,将 CYDTA 溶液用标准铜溶液进行标定,其浓度为 $3.704 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。

化学纯 NaAc 配制成 0.5M NaAc 溶液,用以调节离子强度,也可作为缓冲溶液。

100g $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水中,加入 C_B 为 6mol/L 的 CH_3COOH 13ml,再用水稀释至 500ml,得 $\text{pH}=5.7$ 缓冲溶液。

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (化学纯)0.507 克,溶于水,转段至 500ml 容量瓶,用水释至刻度,浓度为 $3.06 \times 10^{-3} \text{M}$,不标定。

移取 2.8541g NaCl(或 KCl),分析纯,水溶解,稀释至 250ml,制得待测液。

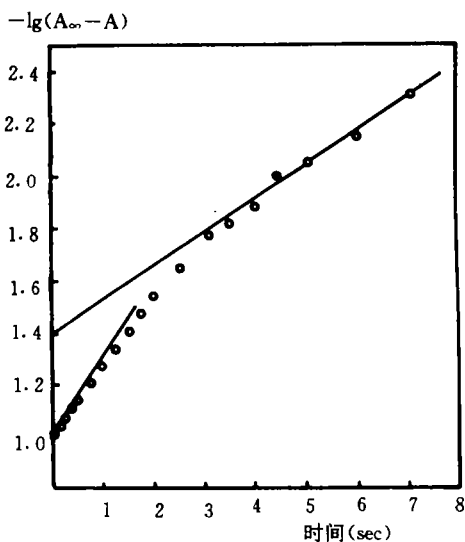
2.3 分析步骤

将 5ml $3.704 \times 10^{-4} \text{M}$ CYDTA 溶液,2ml 缓冲溶液,2ml 0.5M NaCl 溶液与 5ml 待测试液混合,移至 25ml 容量瓶稀释至刻度。取 15ml 该混合液至小烧杯。另将 5ml $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 5ml 0.5M NaAc 溶液混合,移至 25ml 容量瓶稀释至刻度,取 15ml 该溶液于另一小烧杯中,混合两烧杯之溶液,反应开始,用 260nm 波长,Cary 14 记录吸光度—时间关系。使用停流装置,则将两种混合液分别取 2ml 至两个停流注射器中,每次注射 0.2ml。当流动突然停止时,示波器受激工作。

2.4 分析实例

陈四箴,吴淑琪给出了某试样中的钙镁含量分析结果^[2],如图所示。

由直线(a)与纵坐标的交点得出 Mg^{2+} 的浓度为 $1.14 \times 10^{-4} \text{mol/L}$,再从直线(b)与纵坐标的交点得出 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 的总浓度,减去 Mg^{2+} 的浓度后,即为 Ca^{2+} 的浓度为 $1.83 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。



$$[\text{Mg}^{2+}] = 1.11 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.00 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = 3.0 \times 10^{-3} \text{M}, \text{pH} = 5.50$$

3 应用

3.1 KCl 和 NaCl 试剂分析

为试验方便,对不同厂生产的 KCl 和 NaCl 分析试剂的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量进行速差分析,并与出厂报告和用 EDTA 滴定结果比较如下:

表 1 分析结果比较

待测试剂		Ca ²⁺ %			Mg ²⁺ %		
		EDTA	速差法	出厂结果	EDTA	速差法	出厂结果
KCl	1	1.12×10^{-2}	1.09×10^{-2}	0.01	1.93×10^{-3}	2.08×10^{-3}	0.002
	2	9.85×10^{-3}	1.00×10^{-2}	0.01	5.34×10^{-3}	5.11×10^{-3}	0.005
	3	6.39×10^{-3}	6.21×10^{-3}	0.007	2.31×10^{-3}	2.36×10^{-3}	0.002
NaCl	1	7.05×10^{-3}	7.05×10^{-3}	0.007	2.06×10^{-3}	1.96×10^{-3}	0.002
	2	7.07×10^{-3}	6.94×10^{-3}	0.007	1.96×10^{-3}	2.07×10^{-3}	0.002
	3	5.84×10^{-3}	5.91×10^{-3}	0.006	3.09×10^{-3}	3.12×10^{-3}	0.003

分析结果中,除第三组 KCl 分析结果与出厂报告相差较大外,其余的结果比较一致。第三组 KCl 试剂出厂分析结果可能有误或者由于开口久,有吸潮、落尘等原因造成的。另外,试剂中 Sr²⁺、Ba²⁺ 含量很小,加之它们的速度常数大,反应很快,测定时有时间滞后,故分析失败,未测出准确结果。

3.2 三元混合物的动力学分析

J. B. Pausch 给出了三元混合物的分析结果^[1]如表 2 所示。

表 2 三元混合物的动力学测定

金属	加入浓度 M	条 件					结果	
		pH	[Pb(II)]M	测定次数	仪器	方法	λ%	回收%
Mg	2.22×10^{-4}	6.30	3.3×10^{-2}	8	S	C	13.1	82
Ca	2.00×10^{-4}						16.3	100
Sr	2.00×10^{-4}						10.7	112
Mg	0.64×10^{-5}	6.60	4.2×10^{-4}	8	D	C	16.7	113
Ca	1.53×10^{-5}						3.8	112
Sr	0.25×10^{-5}						42.5	84
Mg	1.93×10^{-5}	6.60	4.2×10^{-4}	4	D	C	4.1	102
Ca	1.53×10^{-5}						1.2	110
Sr	0.49×10^{-5}						9.6	106
Mg	0.64×10^{-5}	6.60	4.2×10^{-4}	4	D	C	4.9	126
Ca	3.07×10^{-5}						1.6	102
Sr	0.25×10^{-5}						4.2	96
Ca	3.09×10^{-5}	7.5	4.2×10^{-4}	4	D	C	4.7	86
Sr	2.96×10^{-5}						2.8	110
Ba	2.96×10^{-5}						12.7	93

S—Sturtevant Stopped—Flow, D—Durum Stopped—Flow, C—计算机

4 讨论

分析过程中应注意, CYDTA 溶液过量约 10%, 而 Pb(II) 的量 10 倍于 CYDTA 的浓度。

由以上分析可以看出:

4.1 由于其它元素与 CYDTA 的络合物与 $Pb(II)$ 的反应较碱土金属慢得多,因此干扰很少。

4.2 速差法可同时测定 Ca 、 Mg 、 Ba 、 Sr 的含量。但三元混合物或一些卤水混合物需要二个以上的示波器扫描。速差法也是目前测定 Ba 含量的首选方法。

4.3 反应需在酸性或弱碱性条件下进行,而且由于 pH 值对反应速度影响较大,所以用缓冲液保持 pH 值相对稳定。

4.4 在不同的分析过程中,用 $0.5M NaAc$ 调节离子浓度,减小盐效应对反应的影响。过程温差应控制在 $\pm 0.1^\circ C$ 以下。

4.5 方法误差 $5\sim 10\%$,灵敏度可达 $10^{-6}M$ 金属离子。

4.6 该方法快速、实用,对碱土金属可进行痕量分析。

参 考 文 献

- [1] J. B. Pausch, D. W. Margerum, *Anal Chem.* 1969, 41, 226
- [2] 陈四箴,实用动力学分析,地质出版社,1989,233—234.
- [3] G. G. Guilbault, *Treatise On Analytical Chemistry*, ed. by I. M. Kolthoff P. J. Elving, John Wiley, 1979, 708
- [4] J. M. Sturtevant in *Rapid Mixing and Sampling Techniques in Biochemistry*. B. Chance et al. Eds., New York, Academic Press, 1964, 89.

Differential Kinetic Analysis of Alkaline—Earth Ions and its Applications

Ren Yanrong Chen Jianjuan

(College of Chemical Engineering of Qinghai University Xining, 810016)

Abstract

The differential kinetic analytical method may be used to analyse the contents of alkaline—earth ions. The experimental principle, steps and some key points, to which the attention should be paid, are introduced in this paper. The contents of Ca^{2+} and Mg^{2+} in analytical agents, NaCl and KCl, are given here. The results of kinetic analysis of ternary mixtures are also given.

Key words: Differential kinetic analysis, Alkaline earth metal, Application, Stopped—flow spectro—photometry.