

自动电位滴定仪高效高精度测定海水碱度值

陶小晚^{1,2}, 钟少军¹, 阎军¹, 瞿成利^{1,2}

(1. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 山东青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:为研究海洋碳循环和海洋碳酸盐系统, 需要测定样品的碳酸盐碱度。利用电位滴定仪(万通®798MPT Titrimo)配合软件 tiamol.1 检测了海水总碱度。根据碳酸盐解离常数计算出了海水碳酸盐碱度, 相对标准偏差低于 0.1% ($\pm 2 \mu\text{mol/kg}$), 单个样品用量约 25 mL, 检测时间约 9 min。实验结果表明, 用自动电位滴定仪测定海水总碱度速度快, 精度高, 方法可行。

关键词:总碱度; 自动电位滴定; 最大等当点

中图分类号: P734.4+2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)10-0077-04

在研究海洋碳循环、海洋碳酸盐系统以及岩溶地区碳酸盐系统时, 现行国标(GB/T 12763.4-1991)^[1]的准确度和精度较低, 不能满足高精度、高准确度数据的要求。国外学者^[2~5]在碱度检测方面, 虽然达到了较高的精度, 但存在样品消耗量大(135~200 mL), 实验设备要求苛刻, 单个样品检测时间长, 结果处理繁复等问题, 不易被操作者理解、掌握。有些实验尤其是模拟试验单个样品量有限, 样品数量多, 同时对实验精度的要求高, 因此如何利用较少的样品量, 高精度、快捷、简便地检测海水碱度成为需要解决的一个难题。作者利用电位滴定仪(万通®798MPT Titrimo)配合操作软件 tiamol.1, 通过减少样品的损失及污染, 控制反应过程温度, 调节软件参数设置等一系列方法成功解决了上述难题。

1 实验

1.1 原理

海水总碱度(A_T)是指每千克海水中, 氢离子接受体(当温度为 25°C 时, 离子强度为 0, 解离常数 $K \leq 10^{-4.5}$ 的弱酸解离形成的碱)超过氢离子给予体($K \geq 10^{-4.5}$ 的酸)的氢离子摩尔当量中和酸的能力^[6], 用 mol/kg 表示。作者利用自动电位滴定仪滴定的碱度值即为海水总碱度(A_T), 可表示为:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] -$$

$$[\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots$$

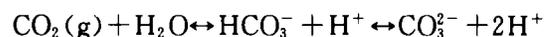
其中, 方括号代表离子浓度, $[\text{H}^+]_F$ 代表自由氢离子浓度, 省略号代表其他种类的酸或碱, 因量很少, 可以忽略。在开阔海洋中 NH_3 和 HS^- 的量很少, 可以被忽略, 但在还原环境下, 则不能被忽略。

碱度可以分为碳酸盐碱度(A_c)和总碱度(A_T), A_c 可用下式表示:

$$A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

研究碳酸盐体系需要涉及到 4 个参数: pH, A_T , 二氧化碳分压($p\text{CO}_2$), 总二氧化碳(TCO_2)。可以只测定其中两个参数, 其他的两个参数以及 CO_2 体系中的不同成分(CO_3^{2-} , HCO_3^- 等)和 A_c 均可依据碳酸盐系统解离常数计算得出。例如, 知道 A_T 和 pH 值, 可以计算出 A_c ^[7]。

在碱度的测定过程中, 溶液 $p\text{CO}_2$ 的变化会改变 A_c , 但 A_T 不会发生变化。这可由下式证明:



如果 $p\text{CO}_2$ 升高(或降低), 促使反应向右(或向左)进行, 每增加(或减少)一个 HCO_3^- , 同时会有一个 H^+ 生成(或消失), 每增加(或减少)一个 CO_3^{2-} , 同时会有两个 H^+ 生成(或消失)。

收稿日期: 2007-03-11; 修回日期: 2008-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40376038)

作者简介: 陶小晚(1981-), 男, 河北石家庄人, 在读硕士生, 主要从事海洋地球化学方面的研究, E-mail: taoxiaowan000112@163.com

总碱度电位滴定是指在滴定溶液(海水样品)中插入复合电极(万通 pH 复合电极),由滴定过程中电极电位的突跃找到最大等当点,指示滴定终点的到达。滴定过程中,海水中的氢离子受体(碱)与盐酸发生酸碱中和反应,从而引起离子活度的改变,离子活度的改变又引起电位的改变。在滴定到达最大等当点前后,溶液中氢离子的浓度往往连续变化几个数量级,电位发生突跃, A_T 通过消耗的盐酸的量来计算。

1.2 材料

主要仪器设备为万通 798MPT Titrino 自动电位滴定仪;万通 pH 复合电极(6.0232.100);热电恒温槽;梅特勒·托利多电子天平(精度:0.000 1 g);磁力搅拌器,磁力转子。

主要试剂为分析纯盐酸;去离子水;Dickson 实验室提供的碱度标准 Batch 65。

实验用的软件为 ti amo 1.1。

1.3 方法

1.3.1 试剂的配制

用浓盐酸加去离子水配制约 1 mol/L 的盐酸备用。在每次碱度测定前,用人工海水^[8]把 1 mol/L 的盐酸稀释为 0.025 mol/L。人工海水也可以用 NaCl 溶液代替,但需保证配制好的盐酸滴定液离子力强度和自然海水(≈ 0.7 mol/L)相当,以保证滴定过程中反应液的离子力强度基本保持不变^[3]。

1.3.2 滴定仪的准备

把配置好的 0.025 mol/L 的盐酸加入电位滴定仪的加液瓶。如果上次的盐酸有剩余,加入新配制的盐酸后要摇晃均匀。

然后排出上次实验残留在管道中的盐酸。万通 798 的加液单元(图 1)上部有大约 2 mL 的死体积,即每次完成最大加液量(10 mL)后,上部还会剩余 2 mL。如果不是同一次配置的盐酸,需要把死体积内的盐酸排除。死体积约占加液单元的 1/6,设置最大排液量,加液单元排液 5 次,以确保原先残留的盐酸的量占总加液单元容积的比例少于 0.05%,满足整个系统 0.1% 精度要求。

在排除死体积的过程中,用手指轻弹排液管和滴定管,排除排液管和滴定管内壁可能存在的小气泡。这是因为滴定仪管道中的盐酸在静置一段时间(>1 d)后,会在管道内壁形成微小的气泡,而气泡的存在则会对加入到反应杯中盐酸的体积产生干扰。

然后设置软件的参数。ti amo 1.1 各参数中对滴定精度影响最大的是步长(step V, 即每次加液体积),步长越小越好。最大等当点 EP1(图 2)处加液体积为滴定终点加液体积取值。

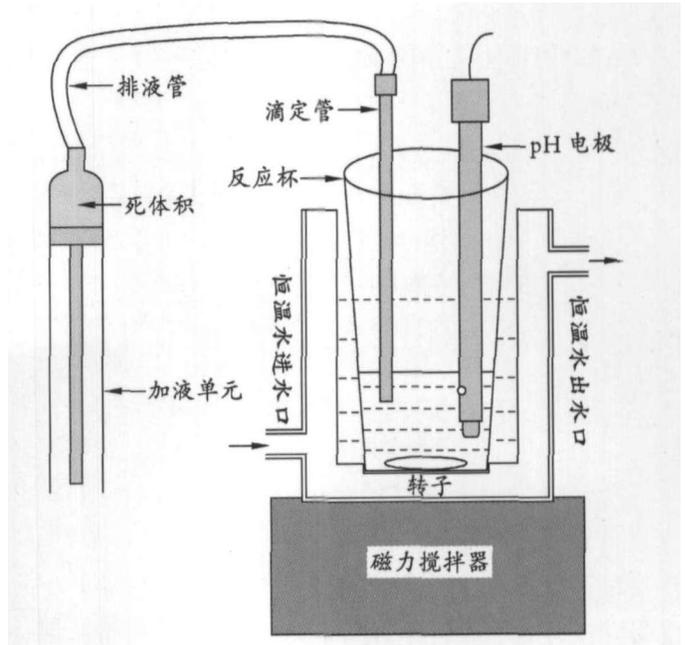


图 1 自动电位滴定系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the automatic potentiometric titration system

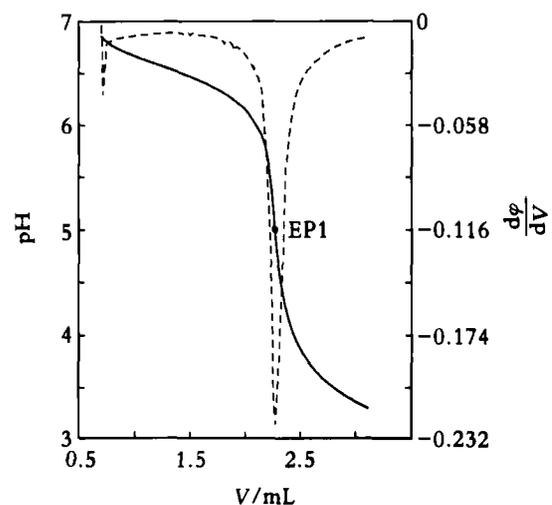


图 2 电位滴定曲线

Fig. 2 Potentiometric titration curve

实线为滴定曲线,虚线为滴定曲线的求导曲线, φ 表示 pH 值
Solid line in the figure for the titration curve, dotted line for the derivation of titration curve and φ on behalf of pH valve

最大等当点是最大的电位突越点,在此处,滴定曲线求导绝对值最大。但要保证在等当点处,求导曲线为一向下的尖峰,即只有一个最大等当点。如果步长过小,因系统噪音的存在,会造成求导曲线在等当点附近出现毛刺(图 3),等当点的体积取值会有

较大偏差,反而降低实验数据的精度。

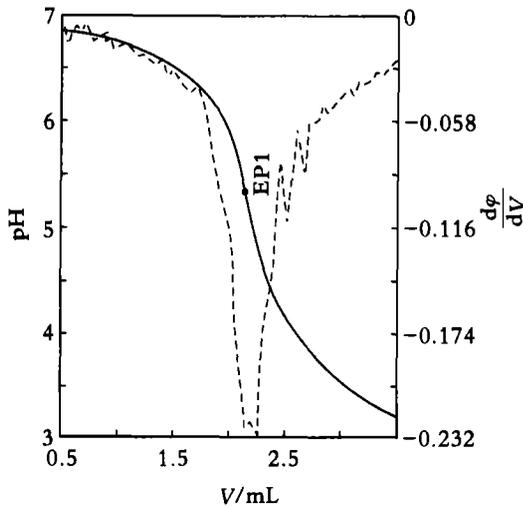


图3 存在系统噪音的电位滴定曲线

Fig. 3 Curve of potentiometric titration affected by system noises

实线为滴定曲线,虚线为滴定曲线的求导曲线, φ 表示 pH 值
Solid line in the figure for the titration curve, dotted line for the derivation of titration curve and φ on behalf of pH value

1.3.3 样品的称量及恒温

用电子天平(精确到 0.000 1 g)称取约 25 g 样品,加入反应杯中,然后放入恒温槽中恒温约 5 min。热电恒温槽的温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。用去离子水冲洗干净磁力转子,轻轻放入反应杯中。把反应杯平稳地放到固定在磁力搅拌器上部的恒温杯中。恒温杯中的水通过恒温槽泵入,整个系统温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。然后用去离子水把电极和滴定管冲洗干净,插入样品杯中。

需要注意的事项是:在称量样品以及把磁力转子放入样品杯的过程中,要防止样品溅到反应杯壁上或反应杯外。

1.3.4 盐酸的标定及结果运算

用总碱度标准(Dickson, Batch 65)标定配制的盐酸。称取约 25 g(m_0)作为总碱度标准,用待标定的 0.025 mol/L 的盐酸进行滴定。总碱度标准的碱度值为 $M_{\text{碱标}}(\mu\text{mol}/\text{kg})$ 。利用操作软件 tiamo 1.1 控制滴定过程。在最大等当点处,所消耗的盐酸的体积为 $V_0(\text{mL})$,加入盐酸的体积精确到 0.000 1 mL。

盐酸滴定液的浓度 $M_{\text{盐酸}}(\mu\text{mol}/\text{L})$ 可由下式计算得出:

$$M_{\text{盐酸}} = m_0 \times M_{\text{碱标}} / V_0$$

盐酸的标定次数要大于 3 次,且相对标准偏差小于 0.1%。

然后用标定好的盐酸对海水样品进行滴定。每隔 6 个样品插入 2 个碱度标准。然后根据下式计算海水的总碱度:

$$A_T = M_{\text{盐酸}} \times V / m$$

V 为最大等当点处消耗的盐酸的体积, m 为样品的质量。

2 结果与讨论

2.1 实验精度评价

本实验恒温槽控温精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,恒温槽和恒温杯之间由导水管连接,受周围环境的影响,整个滴定系统控温精度为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。样品质量精度为 0.000 1 g,加入盐酸的最小体积为 0.001 mL,应用软件 tiamo 1.1,最大等当点处消耗的盐酸的体积可以精确到 0.000 1 mL。磁力转子的转速越快越好,前提是未见搅拌生成的气泡。整个滴定过程中,磁力转子的转速保持恒定。

滴定结果的精度高于 0.1%(表 1)。

表 1 同一样品 7 次重复检测结果评价

Tab. 1 Results evaluation of septuple experiments of one sample

样品号	样品质量(g)	等当点体积(mL)	$A_T(\text{mmol}/\text{kg})$
1	24.976 0	1.941 9	1.980
2	24.944 5	1.941 1	1.982
3	24.591 0	1.914 6	1.983
4	24.889 5	1.934 0	1.979
5	24.791 0	1.929 5	1.982
6	24.967 5	1.939 4	1.978
7	25.045 5	1.948 8	1.981
平均值			1.981
标准偏差			0.002
相对标准偏差(%)			0.088

2.2 高精度实验中的应用

作者运用自动电位滴定仪最大等当点分析法在分析人工海水中碳酸钙沉淀及溶解速率时取得了令人满意的效果(图 4)。在接近碳酸钙溶解平衡处能检测出碱度值的微小变化。

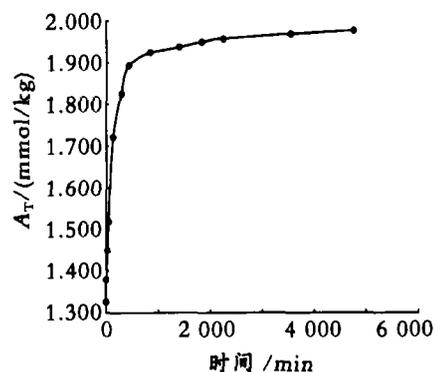


图 4 人工海水总碱度随碳酸钙溶解时间的变化

Fig. 4 Variation of total alkalinity of seawater as a function of calcium carbonate dissolution

2.3 与 Gran 分析法的对比及实验意义

在确定电位滴定的终点时常采用 Gran 法。Gran 法具有以下优点：(1) 不需要做出整个滴定曲线，只要做出部分点就可以用外推法得到滴定终点；(2) 当沉淀溶解度大或络合物稳定性差，被测离子浓度接近检测下限时，滴定终点附近电位突跃不明显，直接测量误差较大，Gran 外推作图法可得到满意的结果^[9]。

应用 Gran 法存在以下问题：

(1) 需要确定电极斜率，确定滴定过程中电势值^[4]，而电势和电极斜率对温度变化非常敏感，因此整个滴定过程中，对温度的要求更加严格，同时对电极的稳定性能要求也很高^[4]。

(2) Gran 法计算过程要引入碳酸盐、硼酸、硫酸盐的解离常数，不但繁复，而且不同的解离常数的选择会引入误差。

(3) Gran 法假设表层海水中的磷酸盐、硅酸盐、氨很少，可以忽略。但深层海水就需要考虑到磷酸盐、硅酸盐以及氨的解离^[4]。

(4) Gran 法为取得高精度结果，一般采用的样品量大(>135 mL)^[4,5]，造成单个样品耗时长，效率低。而用最大等当点法，可以用小样品量取得较高的精度，且效率高。如果样品量增大，试验的精度还会提高。但所用的时间则不会有大的增加。

综上所述，Gran 法对实验条件、设备要求苛刻，需要考虑的因素多，繁复不易操作，且效率低。而最大等当点法不需要关注电势的具体数值，不引入解离常数，不用担心磷酸盐、硅酸盐、氨的存在，只需要找准最大等当点，简单、直观、易懂，效率高。

参考文献：

- [1] GB/T 12763.4-1991, 海洋调查规范:海水化学要素观测 [S].
- [2] Dickson A G, Goyet C. Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, Version 2. 1. ORNL/CDIAC-74 [Z]. Oak Ridge, Tennessee; CDIAC,1994. SOP3,1-30.
- [3] Millero F J, Zhang J Z, Lee K, *et al.* Titration alkalinity of seawater [J]. **Marine Chemistry**, 1993, 44, 153-165.
- [4] Millero F J, Graham T, Zhu X R, *et al.* Global ocean repeat hydrographic study: Total alkalinity measurements in the North Atlantic (A22 Cruise October November 2003) [R]. Miami, University of Miami Technical Report, No. RSMAS-2004-06, 2004. 9-15.
- [5] Dickson A G, Afghan J D, Anderson G C. Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity [J]. **Marine Chemistry**, 2003, 80: 185-197.
- [6] Dickson A G. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data [J]. **Deep-Sea Research**, 1981, 28(A): 609-623.
- [7] Morse J W, Mackenzie F T. Geochemistry of sedimentary carbonates [M]. Amsterdam; Elsevier, 1990. 2-7.
- [8] Kester D R, Duedall I W, Connors D N, *et al.* Preparation of artificial seawater [J]. **Limnology Oceanography**, 1967, 12: 176-178.
- [9] 北京大学化学系. 仪器分析教学组仪器分析教程 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1997. 232-234.

High efficient and precise determination of total alkalinity of seawater using an automatic potentiometric titrator

TAO Xiao-wan^{1, 2}, ZHONG Shao-jun¹, YAN Jun¹, QU Cheng-li^{1, 2}

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Mar. , 11, 2007

Key words: total alkalinity; automatic potentiometric titration; equivalent point maximum

Abstract: In the study of global ocean carbon cycle and marine carbonate system, it's essential to determine the total alkalinity of seawater samples. Using an automatic potentiometric titrator (Metrohm[®] 798MPT Titrino), we analyzed the total alkalinity of seawater samples. The analytical precision was better than 0.1% ($\pm 2 \mu\text{mol/kg}$). About 25 g of seawater was required for one sample and the determination time was about 9 mins.

(本文编辑:谭雪静)