

氟 铝络合滴定计算分析法测定乙醇-水溶液介质中的铝

张 云* 李大鹏 杨 立 许 圆

(同济大学化学系,上海 200092)

摘 要 导出了氟离子标准溶液滴定铝离子的络合滴定计算分析的数学模型。以氟离子选择性电极作指示电极,利用氟离子与铝离子在乙醇-水溶液中产生沉淀,仅形成 3 种络合物的现象,先计算出 3 个条件累积稳定常数,再计算出铝离子的分析浓度。通过氢氧化铝的条件溶度积常数,求出溶液控制的 pH 值约为 4.7。讨论了滴定数据的位置对测定结果的影响。

关键词 铝,滴定计算分析,络合滴定,电位滴定,氟离子选择性电极

1 引 言

滴定计算分析法的应用研究时有报道^[1~10]。铝与 EDTA 的反应速率比较缓慢,而且铝对指示剂有封蔽作用。在传统的滴定分析法中,铝的测定一般用 EDTA 返滴定法或置换滴定法^[11]。但返滴定法或置换滴定法涉及的试剂较多,操作比较费时,容易引入误差。在水溶液中,氟与铝存在络合反应,但该反应多达 6 级,而且各级稳定常数比较接近,用氟离子滴定铝离子不存在滴定突跃,因此无法用氟离子作滴定剂以传统的滴定分析法测定铝。从理论上说,可用氟铝络合滴定计算分析法测定铝,但在实际操作中,对水溶液中氟铝络合滴定计算分析法的计算模型涉及的 6 个条件累积稳定常数的测定通常会有较大的误差,因此铝的测定结果也会出现较大的误差。

在乙醇-水溶液介质中,氟与铝的反应分解成络合反应和沉淀反应两个部分。反应开始时,溶液中 F^- 浓度较低,每个 Al^{3+} 只与 1 至 3 个 F^- 发生络合反应,形成 AlF^{2+} 、 AlF_2^+ 及 AlF_3 。当加入一定量的滴定剂后,溶液中有沉淀反应发生,而且 F^- 的浓度不再发生变化,滴定曲线出现水平段^[12]。发生沉淀反应的原因可能是^[12]:在 Na^+ 或 K^+ 存在的条件下, AlF_3 化合物生成了 Na_3AlF_6 或 K_3AlF_6 。虽然在水溶液中其溶解度比较大,但当溶液中存在乙醇时,其溶解度明显降低,产生了沉淀。本实验利用乙醇-水溶液中氟与铝反应的这种性质,将氟铝络合滴定计算模型中的条件累积稳定常数由 6 个简化为 3 个,以氟离子作滴定剂,用络合滴定计算分析法对铝进行了测定。先计算出 3 个条件累积稳定常数,再计算出待测溶液中铝的浓度。由于计算模型中的条件累积稳定常数由 6 个减少为 3 个,提高了这 3 个条件累积稳定常数测定的准确性,从而也提高了铝的测定结果的准确性。

2 原理部分

2.1 乙醇-水溶液中氟铝络合滴定计算模型的导出

在乙醇-水溶液中,用 F^- 标准溶液滴定 Al^{3+} 溶液,滴定过程中存在铝和氟的物料平衡关系:

$$V_0 C_{Al} / (V_0 + V) = [Al^{3+}] + [AlF^{2+}] + [AlF_2^+] + [AlF_3] \quad (1)$$

和
$$VC_F / (V_0 + V) = [F^-] + [AlF^{2+}] + 2[AlF_2^+] + 3[AlF_3] \quad (2)$$

其中 V_0 是 Al^{3+} 溶液的初始体积, V 是滴定加入的 F^- 标准溶液的体积, C_F 是 F^- 溶液的分析浓度, C_{Al} 是 Al^{3+} 溶液的分析浓度。根据络合反应的平衡原理,可用 F^- 和 Al^{3+} 的平衡浓度及氟铝络合反应的各级累积稳定常数 $\beta_i (i=1\cdots 3)$ 代替以上两式中各级氟铝络合物的平衡浓度,由此可得:

$$V_0 C_{Al} / (V_0 + V) = [Al^{3+}] \left(1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [F^-]^i \right) \quad (3)$$

和
$$VC_F / (V_0 + V) = [F^-] + [Al^{3+}] \sum_{i=1}^3 i \beta_i [F^-]^i \quad (4)$$

2004-04-27 收稿; 2004-12-13 接受
本文系同济大学理科发展基金资助项目 (No. 02376)

结合以上两式,整理后可得:

$$C_{A1} = \left(\frac{V}{V_0}\right) C_F - \frac{V_0 + V}{V_0} [F^-] \times \frac{1 + \sum_{i=1}^3 i [F^-]^i}{\sum_{i=1}^3 i [F^-]^i} \quad (5)$$

式(5)便是乙醇-水溶液中 F^- 滴定 Al^{3+} 的络合滴定计算的数学模型。若已知 i ($i=1\dots3$), 实验测定 m 组滴定数据 V_j 和 $[F^-]_j$ ($j=1\dots m$), 分别代入式(5), 可按下式求出 C_{A1} :

$$C_{A1} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \left\{ \left(\frac{V_j}{V_0}\right) C_F - \frac{V_0 + V_j}{V_0} [F^-]_j \right\} \times \frac{1 + \sum_{i=1}^3 i [F^-]_j^i}{\sum_{i=1}^3 i [F^-]_j^i} \quad (6)$$

2.2 乙醇-水溶液中条件累积稳定常数的测定

当溶液中金属离子的总浓度为 C_M 、配位体的总浓度为 C_L 、配位体的平衡浓度为 $[L]$ 时, 可定义金属离子的平均配位数 \bar{n} ^[13]:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (7)$$

对本滴定体系而言, 当用浓度为 C_F 的 F^- 标准溶液滴定体积为 V_0 、浓度为 C_{A1} 的 Al^{3+} 标准溶液时, 若滴定加入的 F^- 溶液的体积为 V , 则铝的平均配位数 \bar{n} 为:

$$\bar{n} = \frac{\frac{V}{V_0 + V} \cdot C_F - [F^-]}{\frac{V_0}{V_0 + V} \cdot C_{A1}} = \frac{\frac{V}{V_0} \cdot C_F - \frac{V_0 + V}{V_0} \cdot [F^-]}{C_{A1}} \quad (8)$$

将式(8)与式(5)比较, 整理后可得:

$$\bar{n} + \sum_{i=1}^3 i [F^-]^i (\bar{n} - i) = 0 \quad (9)$$

测定 n ($n > 3$) 组滴定数据 V_j 和 $[F^-]_j$ ($j=1\dots n$), 分别代入式(8), 可求出 n 个 \bar{n}_j ; 将 n 个 \bar{n}_j 和 $[F^-]_j$ 分别代入式(9), 可得 n 个含 3 个待求参数 i ($i=1\dots3$) 的超定线性方程组, 用线性最小二乘法可求出 i ($i=1\dots3$)。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

798MPT自动电位滴定仪; F^- 选择性电极、Ag/AgCl电极(瑞士万通公司)。

0.1000 mol/L Al^{3+} 溶液(用含量 > 99.99% 金属铝配制)及由此溶液稀释的不同浓度的 Al^{3+} 溶液; 0.09770 mol/L NaF 溶液(用 NaF 分析纯试剂配制, NaOH 标准溶液离子交换树脂法标定)及由此溶液稀释的不同浓度的 F^- 溶液; pH 为 4.7 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液; 1 mol/L $NaNO_3$ 离子强度调节剂; 无水乙醇(分析纯)。

3.2 实验步骤

(1) 电极系统的定位 吸取一定量的 F^- 标准溶液、5 mL 离子强度调节剂、10 mL 缓冲溶液及 20 mL 乙醇于 50 mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容。按上述方法分别配成浓度为 $9.770 \times 10^{-2} \sim 9.770 \times 10^{-5}$ mol/L 的 4 组 F^- 标准溶液。测定这 4 组溶液的电动势 E , 按 $E = K - S \lg [F^-]$, 用线性最小二乘法求出 K 和 S ; 再将实验测得的 E , 按 $[F^-] = 10^{(K - E)/S}$, 求出 $[F^-]$ 。(2) 条件累积稳定常数的测定 吸取一定量的 Al^{3+} 标准溶液、5 mL 离子强度调节剂、10 mL 缓冲溶液及 20 mL 乙醇于 50 mL 容量瓶中, 用蒸馏水定容。用 F^- 标准溶液等步长(步长为 0.1 mL)滴定上述溶液, 测定 n 组 F^- 与 Al^{3+} 发生络合反应的滴定数据(即滴定曲线水平段以前的数据) V_j 和 $[F^-]_j$ ($j=1\dots n$), 按 2.2 介绍的原理求出 i ($i=1\dots3$)。(3) Al^{3+} 试液的测定 按与测定条件累积稳定常数相同的方法配制不同浓度的 Al^{3+} 试液, 用相应浓度的 F^-

标准溶液按上述方法滴定,测定 m 组滴定数据 V_j 和 $[F^-]_j (j=1..m)$,按 2-1 节原理求出 C_{Al} 。

4 结果与讨论

4.1 溶液 pH 值的选择

溶液 pH 值的选择,应从 F^- 选择性电极的特性和 Al^{3+} 的水解这两个方面考虑。从电极的角度考虑,一般认为,应将溶液的 pH 值控制在约 5~6 的范围^[11]。pH 值过低, F^- 部分形成 HF 或 H_2F^+ ,将使 F^- 的活度降低;pH 值过高,溶液中的 OH^- 将在电极膜 LaF_3 晶体的表面形成 $La(OH)_3$,从而释放出 F^- ,对测定产生干扰。从 Al^{3+} 的水解考虑,可通过计算 $Al(OH)_3$ 的条件溶度积常数,对溶液的 pH 值作大概的估计。按金属离子副反应系数的概念,可以定义 Al^{3+} 的副反应系数 $\alpha_{Al(F)}$:

$$\alpha_{Al(F)} = \frac{[Al]}{[Al^{3+}]} \tag{10}$$

其中, $[Al^{3+}]$ 是游离 Al^{3+} 的平衡浓度, $[Al]$ 是没有形成氢氧化物的铝的各种存在形式的平衡浓度的总和。考虑乙醇 水溶液中 Al^{3+} 只与 1 至 3 个 F^- 发生络合反应,则有:

$$[Al] = [Al^{3+}] + [AlF^{2+}] + [AlF_2^+] + [AlF_3] \tag{11}$$

将 F^- 和 Al^{3+} 的平衡浓度及氟铝络合反应的各级累积稳定常数 $\beta_i (i=1..3)$ 代替式 (11) 中的各级氟铝络合物的平衡浓度,并将式 (11) 代入式 (10),可得:

$$\alpha_{Al(F)} = 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i [F^-]^i \tag{12}$$

将式 (10) 代入溶度积的定义式,整理后,可得条件溶度积常数 K_{sp} 的表达式:

$$K_{sp} = K_{sp} \cdot \alpha_{Al(F)} = [Al][OH^-]^3 \tag{13}$$

将文献值^[13]的 $\beta_1 = 10^{6.13}$ 、 $\beta_2 = 10^{11.15}$ 及 $\beta_3 = 10^{15.00}$ 代入式 (12),并假设溶液中 F^- 的平衡浓度 $[F^-] = 1.0 \times 10^{-4}$,可得 $\alpha_{Al(F)} = 2.5 \times 10^3$;再将文献值^[13]的 $K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}$ 及上述 $\alpha_{Al(F)}$ 值代入式 (13),并假设 $[Al] = 1.0 \times 10^{-3}$,可得 F^- 存在条件下,铝产生氢氧化物沉淀的 pH 值约为 5.2。为了保证铝不产生氢氧化物沉淀,并抑制铝的羟基络合物的生成,实际控制的 pH 值应略低于 5.2。综合上述两种因素,本实验将溶液的 pH 值控制在约 4.7。

4.2 条件累积稳定常数及最大平均配位数的计算结果

按 2.2 方法测得的条件累积稳定常数见表 1。从表 1 可见,本实验测定值略小于相应的文献值,这可能是因为在文献值在水溶液中测得,而本实验在乙醇 水溶液中测得。在乙醇 水溶液中,由于溶液极性的减小,离子的活度降低,氟铝络合物的稳定性下降。按式 (8),用络

表 1 条件累积稳定常数的测定结果

Table 1 Determination results of conditional accumulative stability constants

文献值 ^[13] Index from reference			测定值 Detected value		
1	2	3	1	2	3
1.3×10^6	1.4×10^{11}	1.0×10^{15}	2.47×10^5	2.23×10^{10}	5.52×10^{14}

合反应与沉淀反应临界点的滴定数据测得氟铝最大平均配位数 \bar{n} 为 2.12。这也从某种程度印证了在乙醇 水溶液中,每个 Al^{3+} 只与 1 至 3 个 F^- 发生络合反应的事实。

4.3 Al^{3+} 浓度的测定

表 2 列出了采用络合反应的全部滴定数据计算所得的铝的测定结果和采用络合反应与沉淀反应临界点前部分滴定数据所得的铝的测定结果。从表 2 可见,采用全部滴定数据所得的结果误差大于采用临界点前部分滴定数据所得的结果误差,而且采用全部滴定数据所得的结果误差均为负误差。产生这种现象的原因可能是:虽然在选择溶液的 pH 值时已经考虑了 Al^{3+} 的水解,采用了 pH 值比较低的缓冲溶液,但滴定开始时溶液中 F^- 的平衡浓度是比较低的(低于 4.1 计算所假设的 1.0×10^{-4}),部分 Al^{3+} 仍有可能发生水解,导致与 F^- 络合的 Al^{3+} 浓度下降,采用这部分滴定数据所得的结果误差便会变大,而且应该是负误差。随着滴定的进行, F^- 的平衡浓度逐渐增大,原先与 Al^{3+} 反应的氢氧根离子被 F^- 所取代, Al^{3+} 的水解被抑制。因此,采用接近络合反应与沉淀反应的临界点前部分滴定数据所得的结果误差比较小。

表 2 铝的测定结果

Table 2 Determination results of aluminium

标准值 Added (mmol/L)	用配位反应的全部滴定数据计算 Values calculated using all data from complex formation reaction		用配位反应与沉淀反应临界点前部分滴定数据计算 Values calculated using partly data from complex formation reaction before precipitation	
	测定值 Found (mmol/L)	误差 Error (%)	测定值 Found (mmol/L)	误差 Error (%)
1.400	1.346	-3.9	1.416	1.1
1.200	1.174	-2.2	1.213	1.1
1.000	0.974	-2.6	1.013	1.3
0.800	0.777	-2.9	0.814	1.8

References

- Ni Yongnian (倪永年), Jin Ling (金玲). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1996**, 24(10): 1219 ~ 1226
- Zhang Yun (张云), Xu Gang (徐刚), Jiang Yong (江勇), Zhu Zhongliang (朱仲良). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(5): 605 ~ 607
- Zhang Yun (张云), Xu Yuan (许圆), Jiang Yong (江勇), Deng Zifeng (邓子峰). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2002**, 30(12): 1448 ~ 1450
- Zhang Yun (张云). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2004**, 32(4): 464 ~ 468
- Zhu Zhongliang (朱仲良), Zhao Guohua (赵国华), Li Tonghua (李通化), Chu Jianxin (褚建新). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1996**, 24(1): 87 ~ 89
- Zhu Zhongliang (朱仲良), Chu Jianxin (褚建新), Li Tonghua (李通化), Cong Peisheng (丛培盛). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **1996**, 24(6): 643 ~ 648
- Zhu ZL, Li TH, Cong PS, Deng ZF. *Chem. Intell. Lab. Syst.*, **1999**, 45: 185 ~ 190
- Ni YN, Peng ZH. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 304: 217 ~ 222
- Ni YN. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 367: 145 ~ 152
- Ni YN, Wu AG. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 390: 117 ~ 123
- Zhang Yun (张云). *Analysis Chemistry* (分析化学). Shanghai (上海): Tongji University Press (同济大学出版社), **2003**: 64 ~ 67, 168
- Li Xichun (李习纯), Zeng Binli (曾斌礼). *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **1992**, 13(6): 756 ~ 758
- Wuhan University (武汉大学). *Analysis Chemistry* (分析化学). Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), **2000**: 95 ~ 96, 325, 338

Determination of Aluminium in Alcohol-Water Solution by Fluoride-Aluminium Complexometric Titration with a Mathematical Model

Zhang Yun*, Li Dapeng, Yang Li, Xu Yuan

(Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract The mathematical model was made for the determination of aluminium ions in fluoride-aluminium complex formation titration with fluoride ion solution as titrant and fluoride ion selective electrode as indicating electrode. In alcohol-water solution fluoride ions and aluminium ions form precipitate and only form AlF^{2+} , AlF^+ and AlF_3 . The three conditional accumulative stability constants were worked out and then the analytical concentration of aluminium ions was measured. By way of the conditional solubility product of aluminium hydroxide, it was found that the pH of the solution measured should be controlled around 4.7. The reason that the position of the titration data affects the accuracy of determined result was also discussed.

Keywords Aluminium, calculation titrimetry, complexometric titration, potentiometric titration, fluoride ion selective electrode

(Received 27 April 2004; accepted 13 December 2004)