

铜离子选择性电极间接测定微量钍

欧陽荣添 袁傳明 李全仁

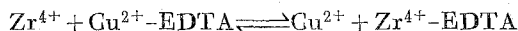
提出一个用铜离子选择性电极间接测定微量钍的方法。方法的分析下限为 $1 \times 10^{-6} M$ (约 0.2 微克/毫升)。对标准钍的测定精密度优于 5%。Al³⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 和大量 U(VI) 不干扰。方法快速、简便。

对于微量钍的测定, 通常多采用分光光度法, 其中以偶氮胂 III, 氯磷偶氮 III, 铬天青 S 等为显色剂的灵敏度高^[1-3]。但它们允许钍共存的量比较低。因此, 有大量钍共存时, 必须事先进行分离。这样, 就使方法变复杂了。

1969 年有人企图发展一种响应三价、四价阳离子的液膜电极体系。他们以十八烷基萘磺酸 (dinonylnaphthalenesulfonic acid) 为液体离子交换剂, 制成了钍离子选择性电极^[4]。由于钍在溶液中是以四价阳离子形式存在, 响应曲线的斜率小, 仅 15 毫伏/pTh, 加上曲线线性部分的浓度范围窄 ($10^{-1} \sim 10^{-3} M$), 所以这种电极没有实用意义。

1974 年, 有人用氟离子选择性电极间接地测定了铀、钍、钷^[5]。方法是基于这些离子都能与 F⁻ 生成稳定的络合物。在一定条件下, 向溶液加入一定量的 F⁻, 如果有铀、钍或钷存在, 它们就和 F⁻ 发生络合反应, 使游离的 F⁻ 浓度下降, 用氟离子选择性电极测定反应后的 F⁻ 浓度, 再加入一种更强的络合剂, 把络合的 F⁻ 置换出来, 再一次测定 F⁻ 浓度, 由测得的两次 F⁻ 浓度计算铀、钍或钷的量。方法对钍的分析下限为 $2 \times 10^{-5} M$, 相对误差为 2%。

不久前, 我们利用钷和铜的 EDTA 络合物稳定常数 (K) 的显著差别 (前者的 $\log K$ 为 25.0, 后者的 $\log K$ 为 18.8), 提出了一个用铜离子选择性电极测定微量钷的方法^[6]。这个方法的灵敏度比用氟离子选择性电极的方法要高十倍。它是基于在酸性介质中, 置换反应



能迅速完成。用铜离子选择性电极测定反应析出的 Cu²⁺, 由此即可得知反应前的钷含量。

考虑到 Th(IV)-EDTA 的络合物稳定常数 ($\log K = 23.2$) 也远大于 Cu²⁺-EDTA 的, 因此, 也存在利用上述原理进行微量钍的测定的可能性。EDTA 络合 U(VI) 的能力弱, 如果上述原理能用于测定钍的话, 方法很可能会允许大量钍共存, 而且灵敏度也一定会比文献^[5]提出的高。

本文就是研究用铜离子选择性电极测定微量钍的问题, 并提出一个测定微量钍的方法。

试剂和仪器

标准铜溶液 准确称取电解铜(含量 > 99.99%) 3.1770 克, 用浓硝酸溶解, 全部溶解

后，加热至近干，最后用水配成 500 毫升，即得 0.1000 M 标准铜溶液，并由此配成标准系列。称重前，电解铜先用丙酮洗去油污，用 1:1 硝酸除去表面氧化层，再用水冲洗干净，烘干待用。

标准钍溶液 称取 1.2 克 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)，用水 (加几滴稀硝酸) 微热溶解，并用水配成 100 毫升，用标准 EDTA 溶液标定钍的含量。由此配成钍的标准系列。

Cu^{2+} -EDTA 溶液 准确移取 0.1000 M 的标准铜溶液和 EDTA 溶液各 10 毫升，混合均匀后，用 HNO_3 或 NaOH 将 pH 调到 5.0~5.5，最后用水稀释至 100 毫升，即得 1×10^{-2} M Cu^{2+} -EDTA 溶液。由此配成 1×10^{-3} M 供实验用。

2 M NaNO_3 称 40 克 NaNO_3 (分析纯)，用水溶解。由于溶解时要吸热，所以最好加热溶解。冷却后，配成 500 毫升。

其它试剂均为分析纯。用的水为去离子水再经二次石英蒸馏。

pZ 8 型直流数字电压表。

铜离子选择性电极 (自制) [7]。

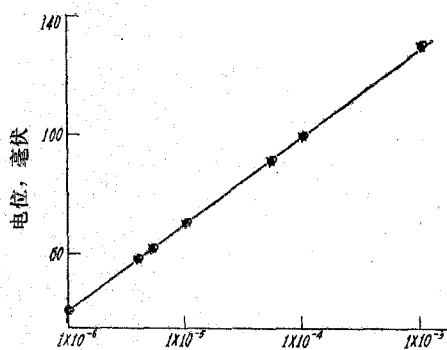
参考电极 将饱和甘汞电极 (电光 212 型) 插入饱和的 KNO_3 溶液中，以近饱和的 KNO_3 -3% 琼脂为盐桥与测定溶液接触。

pH 计。秒表。电磁搅拌器。恒温水杯 (温度控制在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$)。

结果和讨论

1. 操作步骤 取一定量的标准铜或钍，加 1 毫升的 1×10^{-3} M Cu^{2+} -EDTA 和 2 M NaNO_3 。每加入一种溶液后都要充分摇匀。必要时，用 HNO_3 或 NaOH 将 pH 调至 5.0—5.5。用水冲稀到 10 毫升。摇匀，转入 20 毫升烧杯里，置于恒温水杯中，放入搅拌子，插入选择性电极和参考电极 (它们分别与电压表的正端和负端相接)，搅拌，10 分钟后记录电位值。

2. 电极对铜的响应曲线 在 0.2 M NaNO_3 介质中，pH=5.0~5.5，电极对标准铜的响应曲线如图 1 所示。电极在 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ M 浓度范围内服从 Nernst 方程，斜率



[Cu^{2+}] 或 [$\text{Th}(\text{IV})$], M

图 1 响应曲线

介质: 0.2 M NaNO_3 ; pH: 5.0~5.5;

• — 标准 Cu^{2+} ; ○ — $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ -EDTA

× — 标准 $\text{Th}(\text{IV}) + \text{Cu}^{2+}$ -EDTA

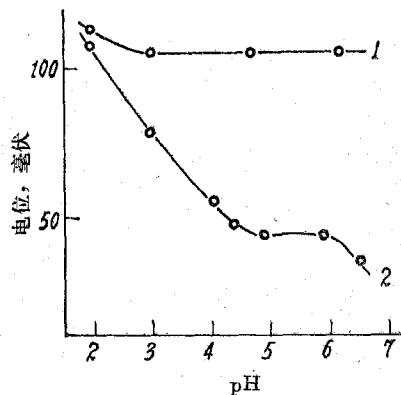


图 2 pH 对电位的影响

1 — [Cu^{2+}] = 1×10^{-4} M;

2 — [Cu^{2+}] = 1×10^{-6} M.

近似 30 毫伏/pCu, 与理论值(29.6 毫伏/pCu)一致。

3. pH 对电位的影响 当介质为 0.2 M NaNO₃ 时, 不同 pH 对电位的影响如图 2。由图可知, 溶液中 Cu²⁺ 浓度不同, pH 的影响也不同。浓度越小, 影响越大, 合适的 pH 范围越窄。在 [Cu²⁺] = 1 × 10⁻⁴ M 时, pH 在 3~6 之间变化, 电位基本不变; 而 [Cu²⁺] = 1 × 10⁻⁶ M 时, 则明显不同, pH < 4.9 或 > 5.8, 电位都随 pH 增加而急剧下降, 仅 pH = 4.9~5.8, 电位才保持不变。因此, 测定时 pH 选用 5.0~5.5 较为适宜。

4. 在含有 Cu²⁺-EDTA(1 × 10⁻⁴ M) 的 NaNO₃(0.2 M) 介质中, 电极对不同浓度钍的响应曲线 根据前面的试验结果得知, 测定时溶液的 pH 最好在 5.0~5.5 之间。从维持 pH 值来看, 介质最好选用缓冲体系。这样, 既保证溶液的 pH 在选定的范围内, 又可以免去调节 pH 的操作。

我们初步试探了 KH₂PO₄-Na₂HPO₄, 苯二甲酸氢钾, 三乙醇胺等缓冲溶液中电极对铜的响应情况。发现, 这些体系都比较严重地破坏了响应曲线的线性关系, 不宜采用。HAc-NaAc 体系对标准铜的测定是很适宜的, 但 Ac⁻ 能络合钍^[5], 又不宜采用。最后, 我们选用了 NaNO₃ 为介质, 以保证溶液中的钍都能参加置换反应, 同时析出的铜又能全部被测出来而不损失。

图 1 就是当溶液中含有 Cu²⁺-EDTA(1 × 10⁻⁴ M) 时, 以 0.2 M NaNO₃ 为介质, pH 控制在 5.0~5.5, 电极对钍的响应曲线。实质上, 是电极对析出的铜的响应, 而非直接对钍的响应。曲线与标准铜的完全重合, 表明钍是全部参加了置换反应, 并析出相当量的铜, 而过量的 Cu²⁺-EDTA 不影响测定, 可作钍的定量分析, 分析下限为 1 × 10⁻⁶ M, 与用氟离子选择性电极间接测定法^[5]相比, 灵敏度提高了 20 倍。

5. NaNO₃ 浓度的影响 上述试验说明, 用铜离子选择性电极间接测定钍, NaNO₃ 同样是合适的介质。由于方法的实质是测定铜, 所以作了 NaNO₃ 对不同浓度铜的影响(溶液 pH 控制在 5.0~5.5)。结果见图 3。图中二条曲线的形状相同, 说明 NaNO₃ 对电位的影响与 Cu²⁺ 的浓度无关。NaNO₃ 浓度增加, 电位稍有下降。这种影响随着 NaNO₃ 的浓度增加而略有减小。

我们选用了 0.2 M NaNO₃ 为测定时的介质浓度。

6. Cu²⁺-EDTA 的影响 由图 1 可知, 电极对 Cu²⁺-EDTA 没有响应, 所以 Cu²⁺-EDTA 不影响测定。这里说的影响, 是指在制得的 Cu²⁺-EDTA 中, 如果含有过量的 Cu²⁺ 或 EDTA, 在作响应曲线时会使灵敏度降低, 在分析测定时要对结果造成大误差。因此, Cu²⁺-EDTA 是本方法的关键试剂。配制时, 必须对其中过量的 Cu²⁺ 或 EDTA 进行校正。

校正方法如下: 制得 1 × 10⁻² M Cu²⁺-EDTA 以后, 取一定的体积, 加入介质, pH 控制在 5.0~5.5, 测其电位, 由标准铜的响应曲线查出相应的 Cu²⁺, 算出 Cu²⁺-EDTA 中含 Cu²⁺ 量, 补加相当量的 EDTA 进行校正, 如果测出的电位低于纯介质的, 说明 Cu²⁺-EDTA 中 EDTA 过量。这时, 可以通过加入已知量的 Cu²⁺, 由回收到的 Cu²⁺ 来算出过量

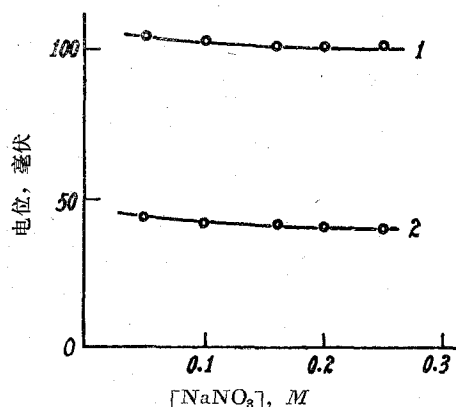


图 3 NaNO₃ 浓度的影响

1—[Cu²⁺] = 1 × 10⁻⁴ M; 2—[Cu²⁺] = 1 × 10⁻⁶ M。

的 EDTA, 加入相应量的 Cu^{2+} 进行校正。

图 1 中标准 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ -EDTA 的响应曲线与标准 Cu^{2+} 的响应曲线重合, 证明用上述方法配制得到的 Cu^{2+} -EDTA 溶液, 即使含有过量的 Cu^{2+} 或 EDTA, 也是很少的, 以至于不影响 $1 \times 10^{-6} \text{M}$ Cu^{2+} 的测定。

7. 共存离子的影响 共存离子影响的实验结果列于表 1。由表 1 得知: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 和大量 U(VI) 不干扰; Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 干扰, 尤以 Fe^{3+} 干扰最为严重。

表 1 共存离子的影响
介质: 0.2M NaNO_3 ; pH: $5.0 \sim 5.5$; 体积: 10 毫升

共存离子			钍的加入量,	$\frac{M_{\text{Th}}}{M_{\text{Me}}}$ *	钍的测得量,	误差,
种类	加入形式	加入量, 微克	微克		微克	%
Mg^{2+}	硝酸盐	23	23.2	1:10	24.1	4
Ca^{2+}	硝酸盐	100	23.2	1:20	23.2	0
Mn^{2+}	硝酸盐	100	23.2	1:20	23.2	0
Al^{3+}	硝酸盐	23	23.2	1:8	23.7	2
Co^{2+}	硝酸盐	23	23.2	1:4	23.7	2
Cd^{2+}	硝酸盐	23	23.2	1:2	27.8	20
Zn^{2+}	硝酸盐	23	23.2	1:3	26.0	12
Ni^{2+}	硝酸盐	23	23.2	1:4	22.5	-3
Cr^{3+}	硝酸盐	23	23.2	1:4	24.8	7
Fe^{3+}	硝酸盐	23	23.2	1:4	114	390
U(VI)	硝酸盐	2.4×10^3	23.2	1:100	23.2	0
		12×10^3	23.2	1:500	25.8	11
Cl^-	钠盐	23	23.2	1:1.5	23.4	1
SO_4^{2-}	钠盐	200	23.2	1:20	23.7	2

* 钍与共存离子的克离子比

共存离子的干扰, 除了来自电极对它们有响应外, 对阳离子来说, 是来自参加置换反应, 增加了 Cu^{2+} 的析出量, 造成正误差; 对阴离子来说, 是来自对 Cu^{2+} 或 Th^{4+} 的络合, 减少了 Cu^{2+} 的析出量, 造成负误差。阳离子参加置换反应的难易, 主要取决于它们的 EDTA 络合物稳定常数的大小。稳定常数比 Cu^{2+} -EDTA 的越大, 则越容易参加置换反应, 干扰也严重。上述实验结果与此基本相符。

表 2 是一些金属离子的 EDTA 络合物稳定常数。 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} 的稳定常数比 Cu^{2+} 的小很多, 不参加置换反应, 电极对它们又无响应, 故不干扰。 Fe^{3+} 的稳定常数比 Cu^{2+} 的大很多, 严重干扰测定。由表 1 的数据来看, Fe^{3+} 几乎全部参加了置换反应。 Cr^{3+} 的稳定常数也比 Cu^{2+} 的大很多, 与 Th(IV) 的接近, 按理也应造成严重干扰, 但实际情况相反, 干扰不大, 只很少一部分参加了置换反应。 Al^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 的稳定常数与 Cu^{2+} 的比较接近, 仅 Zn^{2+} 产生干扰。上述现象的出现, 可能是由于反应条件和反应速度所引

表 2 EDTA 络合物的 $\log K$ ^[8,9]

金属离子	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Th(IV)	Fe ³⁺
$\log K$	8.69	10.96	13.47	16.13	16.31	16.46	16.50	18.62	18.80	23.1	23.2	25.1

起的。因此，阳离子的干扰程度，除了与它们的 EDTA 络合物稳定常数有关以外，还可能受置换反应的动力学影响。

8. 标准钍测定的精密度 我们用 $1 \times 10^{-6} M$ 和 $1 \times 10^{-5} M$ 的标准钍考查了方法的精密度，结果见表 3，优于 5%。

表 3 标准钍测定的精密度

标准钍, M	测 得 钍, M			平均值, M	精 密 度, %
1.00×10^{-5}	1.00×10^{-5} 1.00×10^{-5}	0.99×10^{-5} 1.04×10^{-5}	1.04×10^{-5} 1.03×10^{-5}	1.02×10^{-5}	2.2
1.00×10^{-6}	1.03×10^{-6} 0.92×10^{-6}	0.97×10^{-6} 1.00×10^{-6}	1.02×10^{-6}	0.99×10^{-6}	4.5

结 论

在含有一定量的 Cu^{2+} -EDTA 情况下，以 $0.2 M$ 的 NaNO_3 为介质，用铜离子选择性电极可以间接测定微量钍，测定下限为 $1 \times 10^{-6} M$ ， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和大量 U(VI) 不干扰测定。标准钍测定的精密度优于 5%。方法简单，快速，适于大量钍共存时测定微量钍。

参 考 文 献

- [1] S. B. Sawin, *Talanta*, **8**, 673 (1961).
- [2] A. A. Неморук и др., *Ж. А. Х.*, **16**, 180 (1961).
- [3] 石田良荣, 日本化学杂志, **86**, 1169 (1965).
- [4] J. B. Harrell et al., *Anal. Chem.*, **41**, 1459 (1969).
- [5] Fu Chung Chang et al., *Anal. Chim. Acta*, **71**, 477 (1974).
- [6] 欧阳荣添, 原子能科学技术, **3**, 232 (1978).
- [7] 欧阳荣添, 铜离子选择性电极的制备, 1977, 内部资料
- [8] 丘星初, 分析化学手册, 化学工业出版社, 北京, 1960, p. 316.
- [9] Gerald Goldstein et al., *Anal. Chem.*, **35**, 17 (1963).