

计算光谱配位滴定法同时测定钙和镁

廖力夫¹, 肖锡林^{1,2}, 阳明辉², 杨静¹

1. 南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001

2. 湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 湖南 长沙 410082

摘要 建立了一种将光谱配位滴定分析法与化学计量学相结合同时测定混合金属离子的新方法。在这种方法中, 滴定剂是由 EDTA 和两种指示剂组成的混合溶液。滴定过程中滴定剂的加入体积和滴定反应进程可由吸收光谱通过计算同时获得, 并进一步得到滴定曲线。应用滴定曲线可建立相应的矩阵方程, 从而可应用主成分回归法计算金属混合物中各组分的浓度。该方法只需要光谱信息就可得到分析结果, 免去了对体积的计量, 因此方法简便, 准确。应用该方法以孔雀绿和 Cu-PAN 为指示剂对钙和镁的混合溶液进行了同时测定, 结果满意。

关键词 配位滴定; 光谱法; 化学计量学; 钙; 镁

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)12-2601-04

引言

光谱滴定分析法是将光谱分析与滴定分析相结合的分析方法。这种方法在测定物质的相互作用机制与结合常数^[1-5]、有效提高滴定分析终点的灵敏度与准确度^[6]等多个方面发挥了重要作用。但一般的光谱滴定分析法在定量分析中主要是用于滴定终点的确定, 未充分利用光谱的丰富信息, 从而未能应用于混合物中性质相近物质的同时测定。将化学计量学方法与滴定分析法相结合, 则能对解离常数相近的弱酸弱碱或稳定常数相近的金属离子进行同时的准确测定, 有效扩展滴定分析法的应用范围。目前已有的研究中应用化学计量学方法对混合弱酸弱碱或混合金属离子进行同时滴定时一般采用的都是电位滴定法^[7-9]。但是电位滴定法中通常由于电极的基线漂移等因素而往往产生较大的系统误差, 而且由于电位值和滴定剂的加入体积是由不同方式读取的, 因而也增加了产生误差的因素。同时电位配位滴定法需要用到汞电极, 不利于健康和环保。

文献^[10]报道了将光谱滴定分析法与化学计量学相结合用于混合弱酸测定的计算光谱酸碱滴定法。这种方法只需要光谱信息就可得到分析结果, 不需另外再进行体积读数, 显示了其简便、准确的优越性。但是将计算光谱滴定分析法应用于配位滴定分析的研究却尚未见文献报道。本文经过研究, 建立了将配位滴定分析法与光谱法和化学计量学相结合

合用于测定混合金属离子的计算光谱配位滴定分析法。在这种方法中使用了具有不同吸收光谱的两种指示剂, 滴定剂是 EDTA 与这两种指示剂的混合物。当用光度计监测滴定过程时, 滴定过程中滴定剂的加入体积和滴定反应完成程度可由两种指示剂的吸收光谱通过计算同时获得, 并进一步得到滴定曲线。应用滴定曲线可建立相应的矩阵方程, 从而可应用主成分回归法计算金属离子混合物中各组分的浓度。这种方法同样只需要光谱信息就可得到分析结果, 不需另外再进行体积读数, 并且不存在基线漂移等问题, 消除了电位滴定等方法中易产生误差的一些因素, 因而也具有简便、准确的特点, 并避免了汞电极的污染。应用该方法以 Cu-PAN 和孔雀绿为指示剂对钙和镁进行了同时测定, 结果满意。

1 原理

设有两种具有不同吸收光谱的指示剂, 其中一种指示剂是由某金属离子 M 与其显色剂 In(In 不与被测金属离子显色)结合形成的显色物 MIn(为简便计, 有关离子均略去电荷符号), 这种指示剂用于指示滴定反应完成程度, 例如 Cu-PAN 就可作为这种指示剂。另一指示剂 X 为一吸收光谱不同于 MIn 的有色物质, 用于指示滴定剂加入体积, 例如孔雀绿就可作为这种指示剂。现将 EDTA 与这两种指示剂混合, 以所得混合溶液为滴定剂。当用此滴定剂对含有待测 Q 和 R 两种金属离子(例如钙和镁)的混合溶液进行滴定时, 随着滴

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20205005)和化学生物传感与计量学国家重点实验室开放基金项目资助

作者简介: 廖力夫, 1951年生, 南华大学化学化工学院教授 e-mail: llfxcxllc@163.com

定剂的逐渐加入, 被滴定液中指示剂 X 的含量逐渐增加, 而指示剂 MIn 的含量则在 Q 和 R 以及 EDTA 的综合作用下出现先逐渐增加, 再逐渐减少的变化。设在滴定过程中对溶液进行光谱扫描, 每滴加一定体积滴定剂就扫描一次吸收光谱, 记录 p 个波长点的吸光度。则由每一条吸收光谱曲线即吸收光谱矢量 a , 可通过下式应用最小二乘法同时解出此时溶液中 X 的浓度 c_X 和 MIn 的浓度 c_{MIn} ,

$$a = c_X \cdot \epsilon_X + c_{MIn} \cdot \epsilon_{MIn} = [c_X, c_{MIn}] \cdot \begin{bmatrix} \epsilon_X \\ \epsilon_{MIn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

式(1)中的 $\epsilon_X = [\epsilon_{X,1}, \epsilon_{X,2}, \dots, \epsilon_{X,p}]$ 和 $\epsilon_{MIn} = [\epsilon_{MIn,1}, \epsilon_{MIn,2}, \dots, \epsilon_{MIn,p}]$ 分别为 X 和 MIn 的吸光系数矢量。

当向初始体积为 V_0 的被滴定液中加入了体积为 V 的滴定剂时, 则此时被滴定液中 X 的浓度 c_X 与滴定剂中 X 的浓度 $c_{X,0}$ 之间存在着 $c_X(V_0 + V) = c_{X,0}V$ 的关系式, 同样被滴定液中 MIn 和 MY 的浓度之和 $c_{MIn} + c_{MY}$ 与滴定剂中 M 的总浓度 $c_{M,0}$ 之间也存在着 $(c_{MIn} + c_{MY})(V_0 + V) = c_{M,0}V$ 的关系式。设 $B = c_{MY}/c_{MIn}$ (B 表征了滴定反应的完成程度), 又设 $f = V/V_0$ (f 表征了滴定剂的加入体积, 本文将 f 称为滴定比), 在应用吸收光谱即应用式(1)求得各滴定点的 c_{MIn} 和 c_X 后, 就可应用有关的浓度关系式求得各滴定点的 B 值和 f 值

$$B = \frac{c_{MY}}{c_{MIn}} = \frac{c_{M,0}}{c_{X,0}} \cdot \frac{c_X}{c_{MIn}} - 1 \quad (2)$$

$$f = \frac{V}{V_0} = \frac{c_X}{c_{X,0} - c_X} \quad (3)$$

应用式(2)和式(3)求得各滴定点的 B 值和 f 值后, 就可以 $\lg B$ 为横坐标、 f 为纵坐标作图得滴定 $f-\lg B$ 曲线。由滴定 $f-\lg B$ 曲线可进一步推算混合溶液中各金属离子的浓度。

设在滴定过程中由 EDTA (用 Y 表示) 带入的钠离子在溶液中的浓度为 c_{Na} , 根据物质平衡原理, 在溶液中存在如下平衡关系式

$$\frac{1}{2}c_{Na} = c_Y + c_{MY} + c_{QY} + c_{RY} \approx c_{QY} + c_{RY} \quad (4)$$

式(4)中 c_Y 包含了溶液中所有非络合态的 EDTA。考虑到在滴定过程中 c_Y 和 c_{MY} 实际上均远小于 c_{QY} 和 c_{RY} , 因此在式(4)中可将 c_Y 和 c_{MY} 略去。设滴定剂中 EDTA 的浓度为 $c_{Y,0}$, 被滴定液中 Q 和 R 的初始浓度分别为 c_Q 和 c_R , QY 和 RY 的考虑到酸效应的条件稳定常数分别为 K_{QY} 和 K_{RY} , 则有

$$\frac{1}{2}c_{Na} = \frac{V}{V_0 + V} \cdot c_{Y,0} \quad (5)$$

$$c_{QY} = \frac{K_{QY} \cdot c_Y}{1 + K_{QY} \cdot c_Y} \cdot \frac{V}{V_0 + V} \cdot c_Q \quad (6)$$

$$c_{RY} = \frac{K_{RY} \cdot c_Y}{1 + K_{RY} \cdot c_Y} \cdot \frac{V}{V_0 + V} \cdot c_R \quad (7)$$

将式(5)代入式(4), 再结合式(2), 整理可得

$$f = k_1 c_Q + k_2 c_R \quad (8)$$

式(8)中的 $k_1 = K_{QY} c_Y / [c_{Y,0} (1 + K_{QY} c_Y)]$, $k_2 = K_{RY} c_Y / [c_{Y,0} (1 + K_{RY} c_Y)]$ 。当被滴定液中 In 的总浓度保持不变并远大于 M 的总浓度时, 容易推知在一定的 B 下 c_Y 是定值, 此时在一定 B 下 k_1 和 k_2 都是定值。

在 c_Q 和 c_R 已知的情况下, 通过各滴定点的光谱曲线求得滴定 $f-\lg B$ 曲线后, 就可通过 $f-\lg B$ 曲线求得一组指定

$\lg B$ 点的 f 值。设依次取 m 个 $\lg B$ 点, 于是可得矢量 $f = [f_1, f_2, \dots, f_m]$ 。于是根据式(5)可建立矩阵方程式 $f = cK + e$, 式中 K 为系数矩阵, c 为浓度矢量, e 为误差矢量。在实际工作中可配制混合金属离子的校准集, 由光谱曲线求得各个校准样品在指定 $\lg B$ 矢量下的滴定比矢量 f , 将各个滴定比矢量组成滴定比矩阵 F , 从而建立矩阵方程式 $F = CK + E$ 。式 $F = CK + E$ 可应用主成分回归法求解。即将 F 进行奇异值分解和主成分分析后取适当的主成分组合成滤去了误差项的矩阵 $F = TV^T$, 并根据 $F = CK = TV^T = TGG^{-1}V^T$ 求出转换矩阵 G 。然后即可用下式对未知样品进行测定

$$c = fVG \quad (9)$$

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

UV8500 型紫外-可见分光光度计。

EDTA 与孔雀绿、 Cu^{2+} 和 PAN 的混合溶液 (滴定剂): 含 EDTA $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 孔雀绿 $0.025 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cu^{2+} $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, PAN $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; Ca^{2+} 标准溶液: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Mg^{2+} 标准溶液: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。PAN 溶液: $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 5.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。所用试剂均为分析纯。

2.2 实验方法

将 Ca^{2+} 标准溶液与 Mg^{2+} 标准溶液按一定比例混合稀释至一定体积后, 取 1 mL 注入 1 cm 比色皿中, 再加入 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAN 溶液 0.5 mL 和 pH 5.4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 0.5 mL。然后用微量加样器分次加入滴定剂, 每次加入量不超过 $50 \mu\text{L}$ 。每加入一定体积滴定剂后, 就以 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAN 溶液为参比, 在 $500 \sim 680 \text{ nm}$ 范围进行一次光谱扫描, 按 2 nm 的间隔记录吸光度数据。用 matlab7.0 软件进行编程计算。

3 结果与讨论

3.1 指示剂和介质酸度的选择

在计算配位滴定中选择指示剂 MIn 时所选的显色剂 In 应只与指定金属离子显色而不与被测金属离子显色。本文以钙、镁离子为测定对象, 因此可选 Cu-PAN 为指示剂。指示剂 X 可选择一般的染料, 本文选择孔雀绿, 因其与 Cu-PAN 的吸收光谱存在显著差异。在被滴定液中还加入了与滴定剂中浓度相等的 PAN, 以保持滴定过程中 PAN 浓度不变, 从而可保证在一定 B 值下 c_Y 是定值。

配位滴定须在适宜的酸度下进行。一般的配位滴定法是用金属指示剂来指示滴定终点, 因此调节溶液酸度的原则是使指示剂的变色范围尽量与滴定曲线的滴定突跃范围保持一致。本文采用的是计算配位滴定法, 调节溶液酸度的原则是应使 MIn 的指示范围与滴定进程范围尽量保持一致, 与一般的配位滴定法不同。本文通过实验确定适宜的滴定介质酸度为 pH 5.4。

3.2 滴定吸收光谱和滴定 f -lgB 曲线

图 1 是浓度比(摩尔比)为 1:1 的 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 混合液在滴定过程中的吸收光谱变化图。从图 1 可以看出,随着滴定的进行,Cu-PAN 的最大吸收波长(557 nm)处的吸收值先逐渐升高然后再逐渐降低;孔雀绿的最大吸收波长(618 nm)处的吸收值则随着滴定的进行一直逐渐升高。

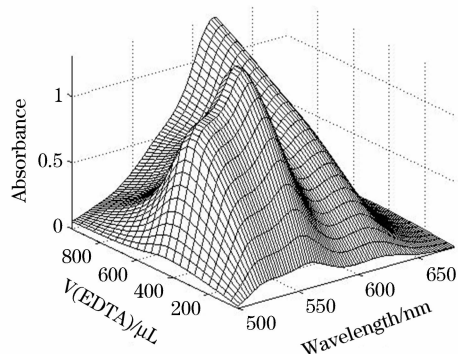


Fig. 1 Titration absorbance spectra
0.40 mg Ca^{2+} + 0.24 mg Mg^{2+}

图 2 为根据吸收光谱计算得到的滴定 f -lgB 曲线。由式(1)可知,滴定 f -lgB 曲线上的每一实验数据对($\lg B_i$, f_i)均是由一条光谱曲线上的多点吸光度数据通过最小二乘法同时求出的,比电位滴定法中实验数据对($\lg B_i$, V_i)只能单点读取且需分别读取显然要准确得多。另外,由式(2)知 B

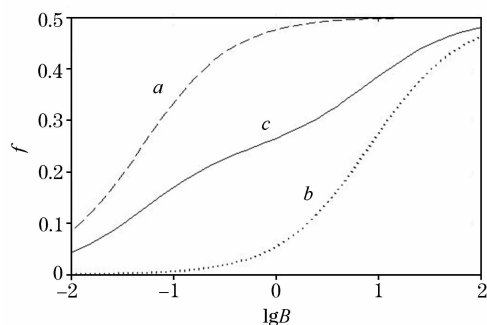


Fig. 2 Titration f -lgB curves
a: 0.80 mg Ca^{2+} ; b: 0.48 mg Mg^{2+} ;
c: 0.40 mg Ca^{2+} + 0.24 mg Mg^{2+}

和 f 均是由浓度比求出,因此式(1)中的吸光系数矢量即使存在系统误差也不会影响 B 和 f 的计算结果,从而进一步提高了测定的准确度。

在滴定 f -lgB 曲线上选定一组 $\lg B$ 点上对应的 f 值组成矢量 f 用于下一步计算时,由于滴定时每次加入滴定剂体积是在 0~50 μL 范围内的任意值且不需计量,因此实验得到的 f -lgB 点与选定的 f -lgB 点不会完全重合,为此可根据实验得到的 f -lgB 曲线进行插值计算取得选定 $\lg B$ 点上的 f 值。本文采用 Spline 函数进行插值计算,结果表明能得到很平滑的计算值。

3.3 校准集和预测集的测定

选择 Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 浓度比分别为 1:1, 1:4, 4:1, 3:7, 7:3, 2:3, 3:2 等 7 组标准混合液作为校正集,按实验方法进行操作并按有关公式进行计算,得到七条不同的滴定 f -lgB 曲线。在 $\lg B = -2 \sim 2$ 的范围内按 $\Delta \lg B = 0.2$ 的间隔取 f 值,得到一个 7 行 21 列的 F 矩阵。

将 F 矩阵进行奇异值分解时,得到 S 对角矩阵上 7 个对角元素的值依次为: 4.474 1, 0.287 8, 0.001 7, 0.001 2, 0.000 7, 0.000 3, 0.000 2。根据主成分分析法可判断主成分数为 2,与体系中含两种物质相一致。取两个主成分重新组合成滤去了误差项的新的 F 矩阵,并按有关公式求得转换矩阵 G 以用于预测集的测定。

考察了 $\Delta \lg B$ 间隔和校正集的样品数目对计算结果的影响。结果表明 $\Delta \lg B$ 间隔越小、样品数越多时,计算结果的相对标准偏差越小。当 $\Delta \lg B$ 间隔小于 0.4,样品数多于 4 个时,计算结果的相对标准偏差就已达到了白噪声的水平。本文选择 $\Delta \lg B = 0.2$,样品数为 7,已能得到相当好的结果。

利用所建立的主成分回归模型对含四个样品的预测集进行了浓度测定,结果见表 1。

Table 1 Analytical results of mixtures

加入量/mg		测得量/mg		回收率/%	
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
0.035 2	0.064 4	0.034 5	0.065 2	98.0	101.2
0.065 3	0.034 8	0.064 9	0.035 0	99.4	100.6
0.025 3	0.074 6	0.025 0	0.075 0	98.8	100.5
0.074 8	0.025 2	0.075 1	0.024 8	100.4	98.4

参 考 文 献

- [1] WANG Jin-ling, BI He-ping, YANG Bin-sheng(王金铃, 毕和平, 杨斌盛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1): 89.
- [2] XIAO Feng-juan, LIU De-long, BAI Juan, et al(肖凤娟, 刘德龙, 白娟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(8): 984.
- [3] HONG Fa-shui, WANG Xue-feng, SU Guo-xing, et al(洪法水, 王雪峰, 苏国兴, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 651.
- [4] LI Ying-qi, BAI Hai-jing, YANG Bin-sheng(李英奇, 白海静, 杨斌盛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 433.
- [5] PENG Xiao-bin, HUANG Jin-wang, JI Liang-nian(彭小彬, 黄锦汪, 计亮年). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 884.
- [6] Martz T R, Dickson A G, DeGrandpre M D. Anal. Chem., 2006, 78: 1817.
- [7] Yongnian Ni, Yingliang Wu. Anal. Chim. Acta, 1997, 354: 233.
- [8] Yongnian Ni, Zhaohong Peng. Anal. Chim. Acta, 1995, 304: 217.
- [9] Yongnian Ni. Anal. Chim. Acta, 1998, 367: 145.
- [10] LIAO Li-fu, YANG Jing, YUAN Jin-tao(廖力夫, 杨静, 袁金涛). Chinese J. Anal. Chem.(分析化学), 2006, 34(12): 1819.

Simultaneous Determination of Calcium and Magnesium by Calculative Spectrophotometric Complexometric Titration

LIAO Li-fu¹, XIAO Xi-lin^{1, 2}, YANG Ming-hui², YANG Jing¹

1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang 421001, China

2. State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract A new spectrophotometric complexometric titration method coupled with chemometrics for the determination of mixtures of metal ions has been developed. In the method described here, the titrant is a mixture of EDTA and two indicators. In the process of titration, both the volumetric addition of titrant and the progress of titration reaction can be characterized simultaneously by chemometric calculation with the absorption spectra, and then the titration curves can be obtained. With the titration curves, a matrix equation can be established, and thus the concentration of each component in the mixture of metal ions can be calculated with principal component regression. The method only needs the information of absorption spectra to obtain the analytical results, and is free of volumetric measurements. So the method is simple, convenient and precise, and has been applied to the simultaneous determination of mixtures of calcium and magnesium using malachite green and Cu-PAN as indicators with satisfactory results.

Keywords Complexometric titration; Spectrophotometrics; Chemometrics; Calcium; Magnesium

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)