

# 修饰铂电极-示波双电位滴定法测定 Zn( II )

齐同喜

(山东理工大学 化学工程学院 山东 淄博 255049)

**摘要** 制备了锌修饰铂电极,建立了一种新的测定 Zn( II )的示波双电位滴定法。在六次甲基四胺溶液(1.0 mol/L)中(pH=5.5),用制备的修饰铂电极作为双指示电极,以 EDTA 标准溶液滴定 Zn( II ),利用示波器屏幕上荧光点的显著最大位移指示滴定终点。在  $3.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的浓度范围内,Zn( II )的回收率为 99.9%~100.2%。该修饰电极具有良好的稳定性和重现性,对 Zn( II ,  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L )溶液连续 11 次测定,所得终点电位值均在 10.1 mV 左右,其相对标准偏差(RSD)为 0.5%。用来测定含锌的实际样品,其结果与指示剂法测定的值基本一致。

**关键词** 示波分析;双电位滴定法;修饰铂电极;Zn( II );EDTA

**中图分类号:** O657.1; TH832.3<sup>+</sup>3 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2013)01-0050-04

## Oscillography Double Potentiometric Titration of Zinc ( II ) Using Modified Platinum Electrode

QI Tongxi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Science and Engineering, Zibo, Shandong 255049, China)

**Abstract** A Zn( II ) modified Pt-electrode was prepared. A new method using oscillo-potentiometry for the titration of Zn( II ) was described. In 1.0 mol/L hexamethylene tetramine solution (pH 5.5), Zn( II ) was titrated with EDTA, and two modified Pt-electrodes were used as bi-indicator electrode. The end point of titration was determined by the observation of an abrupt maximum displacement of the fluorescence spot on the screen of the cathodic oscillograph. When Zn( II ) content was in the range of  $3.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$  mol/L, the recovery was in the range of 99.9%~100.2%. Furthermore, the modified electrode showed excellent stability and reproducibility. In  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L of Zn( II ) solution, the values of end point potentials obtained from 11 continuous determinations were all around 10.1 mV, and the relative standard deviation (RSD) was 0.5%. Moreover, the proposed method has been used in the determination of Zn( II ) contained in samples and the results are in accordance with that obtained by indicator method.

**Keywords** oscillography analysis; double potentiometric titration; modified Pt-electrode; Zn( II ); EDTA

### 0 前言

锌是工业上广泛应用的金属元素之一,由于它具有良好的压延性、耐磨性和抗腐蚀性,能与多种金属制成物理与化学性能更加优良的合金。因此,在

工业生产中准确、快速定量 Zn( II )具有重要意义。锌的分析一般采用指示剂法<sup>[1]</sup>、铈电极电位溶出法<sup>[2]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[3]</sup>等,但是指示剂法中由于指示剂终点颜色变化受很多因素的影响,因此,测定的准确度较差。示波电位滴定法是一

收稿日期:2012-08-11 修回日期:2012-11-14

基金项目:山东省自然科学基金项目(Y2009B07)资助。

作者简介:齐同喜,男,副教授,主要从事电化学分析研究。E-mail:670963147@qq.com

种新发展起来的分析方法<sup>[4-5]</sup>,近十几年来,在我国得到了迅猛发展<sup>[6-11]</sup>,由于该方法是根据示波器屏幕上荧光点的显著最大位移指示滴定终点,因而,使分析的灵敏度和准确度得到了极大的提高。迄今为止,用修饰铂电极示波双电位滴定法测定 Zn(II)未见报道。本文制备了 Zn(II)修饰铂电极,建立了一种新的测定 Zn(II)的示波双电位滴定法。结果表明,Zn(II)修饰的铂电极有着制备简单、灵敏度高、重现性好的优点,将其用于样品中 Zn(II)的测定,结果令人满意。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

XJ4323 型双踪示波器(上海新建仪器有限公司),锌修饰铂电极(自制),pH-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂),KQ3200DV 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

EDTA 标准溶液( $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L),Zn(II)标准溶液( $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L),六次甲基四胺溶液(1.0 mol/L)。

实验所用试剂均为分析纯或更高级别,实验用水为二次去离子水。

### 1.2 Zn(II)修饰铂电极的制备

将铂片(光谱纯)剪成凸字型,把细导线和铂片上端用焊锡焊接起来,并插入玻璃管( $l=8$  cm, $\Phi=0.7$  cm)中,为了固定铂片,管口用环氧树脂胶封口。

为了除去电极表面的污物,将制备好的电极分别用粒度为 0.5,0.3,0.05  $\mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉抛光其表面,然后将铂电极放在无水乙醇和水中超声洗涤 30 min,直至得到平滑、光洁的铂电极,最后将其浸入到 20 mL Zn(II)溶液( $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L)和 20 mL 六次甲基四胺溶液(1.0 mol/L)中,吸附修饰 9 h 后得到对 Zn(II)响应的修饰铂电极。

### 1.3 示波电位终点的指示

Zn(II)修饰铂电极的示波双电位滴定装置见图 1,将两修饰电极直接连接在示波器的垂直偏向板上,适当调节灵敏度,示波器屏幕上荧光点的位置就反映了两电极的电位差,用 EDTA 标准溶液滴定 Zn(II)时,在终点前荧光点不移动,终点时,荧光点立即从 a 点上升到 b 点,见图 2。

### 1.4 实验方法

在 150 mL 的电解池中,准确移入一定量的 Zn(II)溶液,加入 20 mL 六次甲基四胺溶液(1.0 mol/L)和少量水,在 50  $^{\circ}\text{C}$  下不断搅拌,插入

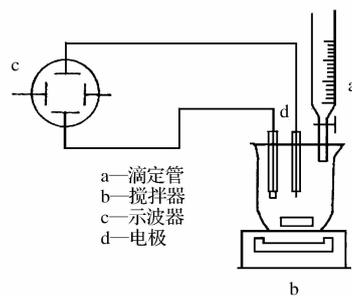


图 1 示波电位滴定装置

Figure 1 Schematic of an oscillographic potentiometric titration set-up.

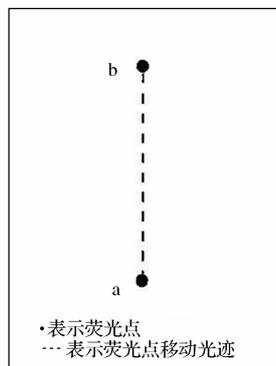


图 2 EDTA 滴定 Zn(II)的终点时荧光点移动光迹

Figure 2 Trace of fluorescent spot movement at the titration end point of Zn(II) titrated with EDTA.

两支铂电极,并把电极连接在示波器上,用 EDTA 溶液( $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L)滴定 Zn(II)溶液,通过荧光点位置的移动来指示滴定终点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同基体电极的选择

示波电位滴定要求内阻小,电位响应迅速、灵敏。为此,试验了铂、银、钨、铜、石墨、碳六种基体的电极,观察各自终点电位的异同。实验结果表明,铂基电极响应最灵敏,终点电位达 10.1 mV。锌的回收率在 99.5%~99.8%。故实验选择铂为修饰电极的基体材料。

### 2.2 Zn(II)吸附修饰时间的选择

将预处理好的铂电极浸入到 20 mL Zn(II,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L)和 20 mL 六次甲基四胺(1.0 mol/L)混合溶液中,进行 3,6,9,12,15,18 h 吸附修饰试验,结果表明,当吸附时间增加时,终点电位随之增加,当吸附时间 9 h 时,终点电位达到最大,见图 3。实验选择吸附时间为 9 h。

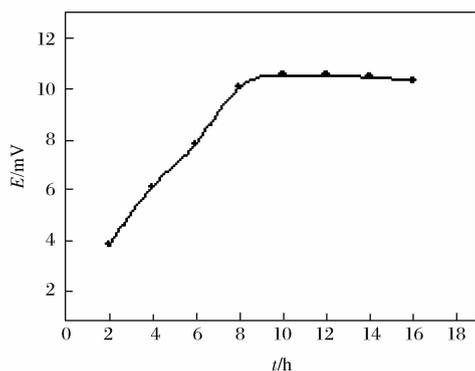


图3 吸附时间对终点电位的影响

Figure 3 Influence of the adsorption time on the end point potentials.

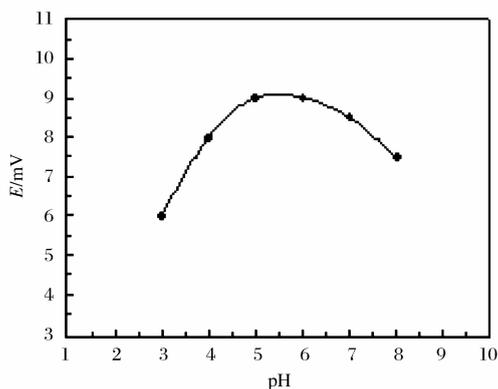


图4 pH值对终点电位的影响

Figure 4 Influence of the pH on the end point potentials.

### 2.3 铂电极表面积的选择

铂电极的表面积对滴定终点影响较大。由于各组电极比表面积不同,其终点电位各有差异。为此,制作了七种表面积各不相同的铂电极,经过分别修饰后相互配对实验。结果表明,当大铂电极(120 mm<sup>2</sup>)-小铂片电极(10 mm<sup>2</sup>)配对时,终点指示最敏锐,终点电位达 9.8 mV, 锌的回收率为 99.7% ~ 99.8%。因此,实验选择大铂电极(120 mm<sup>2</sup>)-小铂片电极(10 mm<sup>2</sup>)作实验使用电极。

### 2.4 底液种类的选择

分别考察了以六次甲基四胺(1.0 mol/L)、硼砂、乙酸-乙酸钠为底液的实验溶液,并进行了对比试验。结果表明,在六次甲基四胺溶液(1.0 mol/L)的底液中,终点响应最灵敏,终点电位达 9.4 mV,实验选择六次甲基四胺(1.0 mol/L)为测定的底液。

### 2.5 底液用量的选择

分别取 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 40.0 mL 六次甲基四胺溶液(1.0 mol/L)进行实验。结果表明,底液用量为 15.0~25.0 mL,终点电位最大。因此,实验选择底液的用量为 20.0 mL。

### 2.6 滴定 pH 值的选择

以六次甲基四胺(1.0 mol/L)为底液,分别对 pH 值为 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 的溶液进行实验。如图 4 所示。结果表明, pH 值在 5.0~6.0 时,电极指示最敏锐,终点电位最大,当 pH 值小于 5.0, 大于 6.0 时,电位变化较小,终点不易观察。故实验选择滴定的 pH 值为 5.5。

### 2.7 滴定温度的选择

当温度为 40~60 °C, Zn(II) 与 EDTA 反应速度较快,电极指示最敏锐,终点电位最大。如果温度太低,反应速度会较慢,终点不容易观察。当温度高

于 60 °C 时,锌的回收率又偏低。故实验选择滴定的温度为 50 °C。

### 2.8 共存离子的影响

在最佳实验条件下, Zn(II, 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L) 溶液中加入不同量的共存离子进行实验,当测定相对误差不大于 ± 5% 时, 1 000 倍的 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ac<sup>-</sup>; 20 倍的 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup> 不干扰测定。但 Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup> 对测定有影响,可加入铜铁试剂-铋(II)试剂掩蔽,以消除干扰。

### 2.9 实验测定范围

按照选定的实验方法,在 3.0 × 10<sup>-4</sup> ~ 2.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L 的浓度范围内, Zn(II) 的测定准确度较高,回收率为 99.9% ~ 100.2%。但若 Zn(II) 浓度太小,滴定消耗 EDTA 的量太少时,则会造成较大的滴定误差;当 Zn(II) 的浓度太大,消耗 EDTA 的量又会太多时,同样误差会很大,此时可根据需要适当稀释后,进行测定。

## 3 精密度实验

按照选定的实验方法,用修饰过的铂电极,对 Zn(II, 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L) 连续进行 11 次测定,终点电位都约为 10.1 mV, 其相对标准偏差 RSD 为 0.5%,说明方法具有良好的重现性。

另外,在室温下,将此电极放到 Zn(II, 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L) 溶液中 3 d, 每隔 1 d 重复测定 Zn(II) 的浓度,终点电位基本维持不变。实验表明,经过修饰的铂电极稳定性良好。所以,可以将铂修饰电极浸入到含有 Zn(II, 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol/L) 的溶液中保存,当需要使用时,将其用水洗净即可。

## 4 样品分析

称取金属锌试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g)置于 150 mL 烧杯中,加入 10 mL 盐酸(1+1),待剧烈反应后,加 5~6 滴硝酸,煮沸 2~3 min,取下冷却,将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀。移取 25.0 mL 试液于 150 mL 50 °C 恒温的电解池中,分别加入 5 mL 铜铁试剂(1%)-铋(II, 1%)试剂等体积混合液和 50 mL 水,加 20 mL 六次甲基四胺(1.0 mol/L),按实验方法测定锌。

称取硫酸锌试样 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于 150 mL 烧杯中,加 30 mL 水,加热溶解,冷却,定容于 100 mL 容量瓶中。取该试液 25.00 mL,于 150 mL 50 °C 恒温的电解池中,分别加入 5 mL 铜铁试剂(1%)-铋(II, 1%)试剂等体积混合液和 50 mL 水,加 20 mL 六次甲基四胺(1.0 mol/L),按实验方法测定锌。

示波双电位滴定法测定结果与指示剂法测定值对照,结果吻合较好,分析结果见表 1。

表 1 样品中锌的测定结果

Table 1 Determination results of zinc in samples ( $n=7$ )

样品	测定值/%	示波电位滴定法			回收率/%	指示剂法 测定值/%
		RSD/%	加入量/mg	回收量/mg		
1号金属锌	99.20	0.80	50.00	49.97	99.94	99.23
2号金属锌	97.61	0.81	50.00	50.03	100.06	97.64
硫酸锌	98.71	0.76	50.00	49.87	99.74	98.74

## 5 结语

由实验结果可以看出,用 Zn(II)修饰铂电极为指示电极,在终点时能产生较大的终点电位,用示波器为终点指示仪,利用荧光点的变化指示终点,克服了指示剂法的缺点,终点直观,方法准确,是一种十分理想的电位滴定方法。

### 参考文献

- [1] 鞍山钢铁研究所. 实用冶金分析—方法基础[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1990: 422-423.
- [2] 魏小平, 梁青梅, 李建平. 铋电极电位溶出法测定锌、镉、铅[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 19-23.
- [3] 蒋苏琼, 张忠亭, 邓飞跃. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定铝-钛-硼合金中 10 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 65-68.
- [4] 张胜义, 光善仪, 孔祥泰, 等. 一种新的示波滴定法——

碳糊电极示波滴定法[J]. 中国科学技术大学学报, 1999, 29(3): 373-378.

- [5] 齐蕾, 齐同喜. 修饰铂电极上 Cd(II)的示波双电位滴定法[J]. 化学学报, 2012, 70(6): 765-769.
- [6] 卜海之, 高鸿. 两 Ag-TPB 电极上零电流示波双电位滴定法[J]. 高等学校化学学报, 1998, 9(4): 323-327.
- [7] 邢宝忠, 翁筠蓉, 朱俊杰, 等. 非配偶型铂电极上的电位滴定[J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(2): 186-188.
- [8] 徐伟健, 高鸿. 两铂电极上零电流示波双电位滴定法[J]. 化学学报, 1989, 47: 42-48.
- [9] 齐同喜. 铜修饰电极上铜(II)的示波电位滴定法[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(4): 323-324, 326.
- [10] 齐同喜. EDTA 滴定钴(II)的示波电位滴定法——用 EDTA 修饰的铂电极作为指示电极[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(11): 934-936.
- [11] 齐蕾, 齐同喜. EDTA 修饰铂电极镍(II)的示波电位滴定法[J]. 冶金分析, 2010, 30(4): 32-35.