

比色法测碘酸铜溶度积常数实验的改进

丁子都¹, 雷英杰¹, 梁云¹, 李襄宏^{1,*}, 王炎英², 黄涛¹

¹中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430073

²中南民族大学实验教学与工程训练中心, 武汉 430073

摘要: 现行教材中以氨水做显色剂, 比色法测定碘酸铜溶度积常数, 有一定的环境污染。本实验以甘氨酸替代氨水作为显色剂, 通过紫外-可见吸收光谱考察甘氨酸与铜离子反应的时间以及甘氨酸的最佳用量, 从而获得配制甘氨酸合铜(II)溶液的最佳条件, 进而测定该条件下配制的各溶液的吸光度, 最终获得碘酸铜饱和溶液中铜离子的浓度并计算得到与文献值接近的溶度积常数。该实验可避免实验过程中挥发性腐蚀性气体的释放, 且溶液可浓缩回收甘氨酸合铜(II), 避免了环境污染, 是一种绿色实验方法, 在人数众多的基础实验教学中具有适用性。

关键词: 碘酸铜; 溶度积常数; 比色法

中图分类号: G64; O6

Improvement in Colorimetric Detection of the Solubility Product Constant of Copper(II) Iodate

Zidu Ding¹, Yingjie Lei¹, Yun Liang¹, Xianghong Li^{1,*}, Yanying Wang², Tao Huang¹

¹ School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430073, China.

² Experimental Teaching and Engineering Training Centre, South-Central Minzu University, Wuhan 430073, China.

Abstract: In recent studies, ammonia, a chromogenic reagent, has been used to detect the solubility product constant of copper(II) iodate *via* colorimetry. However, the use of ammonia can result in environmental pollution. As an alternative, glycine can be used as the chromogenic reagent. In this study, the reaction between glycine and copper(II) ions was investigated in detail. The reaction time and glycine concentration were optimized by acquiring UV-Vis spectra, determining the appropriate conditions for reacting the copper(II) complex with glycine. The absorption intensities at 640 nm for solutions of copper(II) ions at different concentrations were measured, and the concentration of copper(II) ions in saturated copper(II) iodate was determined by using the standard curve. The solubility product constant was calculated, which was close to the literature value. The release of corrosive and volatile gas was prevented in this experiment, and the complex solution could be recycled to prevent environmental pollution. Therefore, this method is green and applicable for use in basic experimental teaching activities.

Key Words: Copper(II) iodate; Solubility product constant; Colorimetry

难溶强电解质的沉淀溶解平衡是四大化学平衡之一, 其平衡常数又称溶度积常数, 反映了难溶强电解质的溶解能力。在无机化学实验中, 溶度积常数测定实验是无机化学基础实验中非常重要的实验之一, 不仅可以让学生在实践中理解溶度积原理、学习难溶盐及其饱和溶液的制备方法, 还能够训练和培养学生对数据的分析和处理能力。碘酸铜则是本实验中所使用的难溶强电解质, 目前测定其溶度

收稿: 2023-05-08; 录用: 2023-06-06; 网络发表: 2023-08-17

*通讯作者, Email: lixhchem@mail.scuec.edu.cn

基金资助: 中南民族大学2019年教学改革重点项目(JYZD19057); 教育部民族院校应用化学专业虚拟教研室建设经费(XNYJS2202)

积常数的实验方法有比色法^[1-6]、碘量法^[7,8]、催化动力学法^[9]和电导法^[10]。尽管方法多样,在无机化学基础实验室中,考虑仪器设备以及不同基础的一年级学生对实验的可操作性,比色法是最为常用的方法。比色法中,测定 Cu^{2+} 浓度时用到的显色剂为氨水,用量较大^[1-6]。众所周知,氨水易挥发氨气,具有强烈刺鼻气味且有一定的腐蚀作用,在实验过程中造成一定程度的环境污染,后处理也比较麻烦。本实验中,以甘氨酸作为显色剂,进而测定饱和碘酸铜溶液中 Cu^{2+} 浓度,并计算溶度积常数。该法简单易行,通过多次实验,测得的 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 溶度积数值与用氨水做显色剂所获数值接近,且符合文献值范围。整个实验过程中无刺激性气味,实验完成后可浓缩回收得到甘氨酸合铜^[11]。相比于氨水,以甘氨酸做显色剂具有环境友好性,在面积人数众多的基础实验教学中更为适用。

1 实验部分

1.1 主要实验仪器和药品

封闭式电炉、电子天平、722E型分光光度计、上海美析紫外可见-分光光度计、烧杯(100 mL 3个)、玻璃棒(2支)、量筒(50 mL 1个、10 mL 1个)、吸量管(1 mL、2 mL和5 mL各1支)、洗耳球、试管(2只)、比色管(10 mL 6只)、滤纸、普通漏斗、药勺、滴管。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (s)、 KIO_3 (s)、 CuSO_4 ($0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、甘氨酸($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、 BaCl_2 ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

1.2 实验内容

1.2.1 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 固体的制备

取0.8 g KIO_3 晶体和0.5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体,按《无机化学实验》教材方法^[12],制备并洗涤 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 固体。

1.2.2 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液的制备

将湿的 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 固体转移至普通漏斗过滤,取滤纸上黄豆粒大小的固体加入到100 mL近沸的蒸馏水中,保温搅拌5 min后取下,冷却至室温,再采用普通过滤,得到 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 的饱和溶液。

1.2.3 Cu^{2+} 标准曲线绘制

分别用吸量管取0.10、0.20、0.30、0.40和0.50 mL 的 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液于5个10 mL比色皿中,各加2 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘氨酸溶液,加水定容。测定640 nm处的吸光度值,记录数据,以 A 值为纵坐标, $C(\text{Cu}^{2+})$ 为横坐标,绘制标准曲线。

1.2.4 测定 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液中的 $C(\text{Cu}^{2+})$

取5.00 mL $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液于10 mL比色管中,加2 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘氨酸溶液,加水定容至10 mL,测试其吸光度 A 值。

2 实验结果与讨论

2.1 甘氨酸与 Cu^{2+} 反应时间研究

将甘氨酸与 Cu^{2+} 混合后,溶液立刻显示蓝色,表明甘氨酸已与铜离子发生配位反应,在紫外-可见吸收光谱仪上测定其吸收光谱,如图1所示,其最大吸收峰位于640 nm。 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液的最大吸收峰位在600 nm。

考虑到在基础实验中,不同学生在配制溶液过程中操作时间不同,导致反应程度不同,进而影响吸光度值。因此,研究了甘氨酸与 Cu^{2+} 混合后,溶液的吸光度随时间变化关系,并以此确定二者充分反应达到平衡的时间。本实验中取0.10 mL $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液于比色皿中,1.65 mL蒸馏水混匀后,移取0.25 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘氨酸,快速加入比色皿中,不搅拌,即刻测定640 nm处吸光度。此时, Cu^{2+} 与甘氨酸的浓度比为1:50。 $A_{640 \text{ nm}}$ 值与时间关系曲线如图2所示。由图2可见,初始的吸光度已达到0.18以上,表明二者反应非常快。在给定时间6 min内,随着时间的延长,吸光度从0.186仅增加至0.202。随后,随时间延长,吸光度变化极其微小,反应基本已经达到平衡。由此可见,在实际操作中,时间对吸光度数值影响不大,用甘氨酸作为显色剂替代氨水进行该实验是可行的。

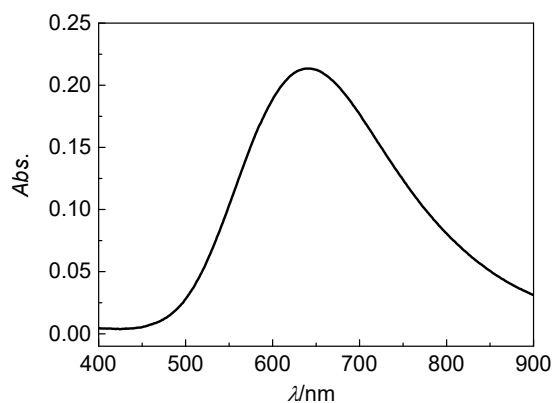
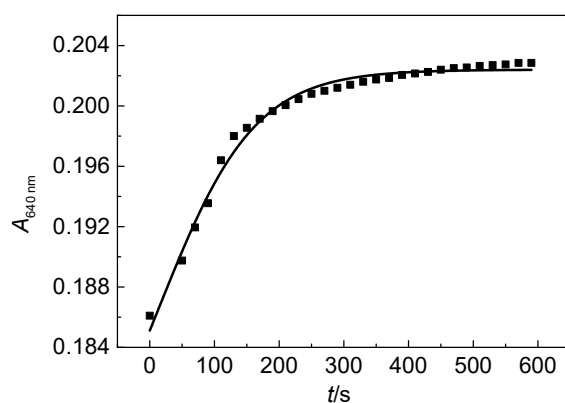


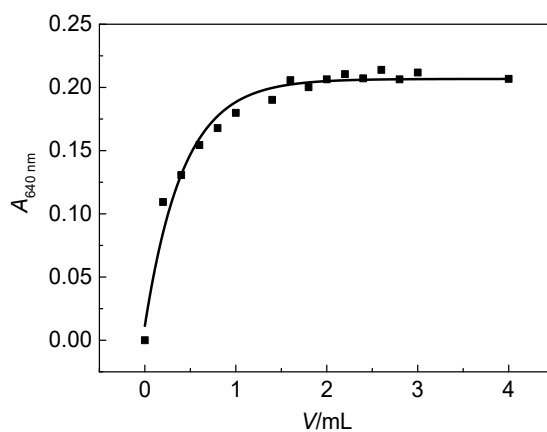
图1 甘氨酸合铜(II)的可见吸收光谱

$$C(\text{Cu}^{2+}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

图2 Cu^{2+} 与甘氨酸的反应时间

2.2 甘氨酸加入的最佳体积

在制作标准曲线时, 设计标准溶液浓度分别为 1.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} 、 3.0×10^{-3} 、 4.0×10^{-3} 、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。重点考察 Cu^{2+} 溶液最大浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 其需要 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘氨酸的用量。取 $0.50 \text{ mL } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液与不同体积 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘氨酸混匀稀释并定容至 10.0 mL , 放置 10 min 后测试其在 640 nm 处的吸光度。如图3所示, 当甘氨酸体积为 0.20 mL , Cu^{2+} 与甘氨酸的浓

图3 Cu^{2+} 与甘氨酸反应所需甘氨酸体积与溶液吸光度变化曲线

度比为1:8时,溶液吸光度为0.011。继续增加甘氨酸的体积至1 mL, Cu^{2+} 与甘氨酸的浓度比为1:40,溶液吸光度为0.180。由此可见,甘氨酸体积0–1 mL时,溶液的吸光度随甘氨酸用量的增加而快速增加。当甘氨酸体积为1.6 mL时,溶液吸光度达到0.206。然而,甘氨酸体积在1.6–4.0 mL范围内,溶液吸光度基本稳定在0.20–0.21范围内。综合考虑,选择甘氨酸($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)体积用量为2 mL来制备甘氨酸合铜(II)溶液。

2.3 标准曲线的制作与溶度积的计算

根据上述实验结果,分别用吸量管取0.10、0.20、0.30、0.40和0.50 mL的 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4$ 溶液于5个10.0 mL比色管中,各加2 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘氨酸溶液,加水定容,放置10 min后测定640 nm处的吸光度值,记录数据。以 A 值为纵坐标, $C(\text{Cu}^{2+})$ 为横坐标,绘制标准曲线,如图4a所示。与此同时,以氨水为显色剂,配制不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$,测定其在600 nm处的吸光度值,记录数据。以 A 值为纵坐标, $C(\text{Cu}^{2+})$ 为横坐标,绘制标准曲线,如图4b所示。

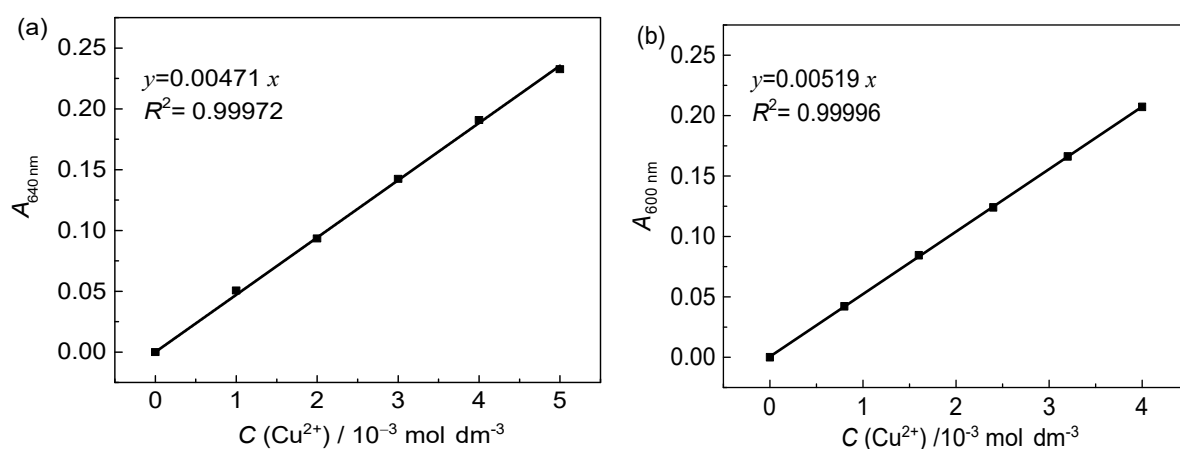


图4 甘氨酸合铜(II)中铜离子浓度与640 nm吸光度的曲线关系图(a)以及
四氨合铜(II)中铜离子浓度与600 nm吸光度的曲线关系图(b)

这里随机抽取6位学生所制备的 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液,将这些饱和溶液各移取5.00 mL至比色管中,加 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘氨酸溶液并加水定容至10.0 mL。放置10 min后测定其吸光度值 A ,根据图4a标准曲线可得这6份溶液中的 Cu^{2+} 浓度 $C(\text{Cu}^{2+})$ 。根据 $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 32C^3$ 计算溶度积常数(文献值 $K_{\text{sp}}^0 = 1.4 \times 10^{-7} \sim 6.94 \times 10^{-8}$)^[9,12,13]。同时,以氨水做显色剂配制一组对照溶液并测定其吸光度,根据图4b标准曲线得到对应饱和溶液浓度,按相同方法计算 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 溶度积常数。相关数据如表1所示。

表1 以甘氨酸和氨水分别为显色剂测定 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 溶度积的数据列表(20 °C)

组别	$A_{600 \text{ nm}, \text{四氨合铜(II)}}$	$C(\text{Cu}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	K_{sp}	$A_{640 \text{ nm}, \text{甘氨酸合铜(II)}}$	$C(\text{Cu}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	K_{sp}
1	0.065	1.3×10^{-3}	7.0×10^{-8}	0.058	1.2×10^{-3}	5.5×10^{-8}
2	0.086	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-7}	0.079	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-7}
3	0.089	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-7}	0.084	1.8×10^{-3}	1.9×10^{-7}
4	0.108	2.1×10^{-3}	3.0×10^{-7}	0.097	2.1×10^{-3}	3.0×10^{-7}
5	0.117	2.3×10^{-3}	3.9×10^{-7}	0.108	2.3×10^{-3}	3.9×10^{-7}
6	0.124	2.4×10^{-3}	4.4×10^{-7}	0.114	2.4×10^{-3}	4.4×10^{-7}

从表1中数据可见,所得溶度积常数的数量级与文献值一致,大小符合文献值的范围。以甘氨酸做显色剂和以氨水做显色剂测定的铜离子浓度十分接近。因而,二者所得溶度积数值也十分接近。

这表明,以甘氨酸代替氨水作为该比色法测定 $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ 溶度积是合适的。更重要的是,甘氨酸为固体药品,与铜离子反应后,便于加热浓缩回收处理得到甘氨酸合铜(II),从而减少了环境污染。

此外,本实验将甘氨酸与铜离子的混合溶液控制在10 mL,也在一定程度上节约了药品。

3 结语

以甘氨酸代替氨水作为显色剂,所得甘氨酸合铜(II)能被有效回收,且所测定碘酸铜溶度积数据与理论值接近,表明该法可行。

参 考 文 献

- [1] 崔书文,李晓东,王敏. 佳木斯医学院学报, **1988**, 11 (4), 321.
- [2] 黄方志,沈玉华,谢安建,叶桂生,胡乃梁. 大学化学, **2007**, 22 (5), 36.
- [3] 沈晋明. 化学教育, **1980**, No. 5, 34.
- [4] 王奉书. 河北师范大学学报(自然科学版), **1990**, No. 4, 93.
- [5] 郑道亨,韦翰章. 化学教育, **1982**, No. 4, 43.
- [6] 张灿久,何红运,欧阳勐. 湖南师范大学学报(自然科学版), **1984**, No. 4, 115.
- [7] 陈建,邓体龙. 淮北煤师院学报, **1998**, 19 (4), 44.
- [8] 陈建. 淮北煤师院学报, **1997**, 18 (1), 62.
- [9] 熊少祥. 大学化学, **1989**, 4 (1), 44.
- [10] 马桂林. 扬州师院自然科学学报, **1986**, No. 1, 73.
- [11] 朱妙琴. 光谱实验室, **2006**, 23 (1), 110.
- [12] 黄涛,张明通,李襄宏,唐定国,杨汉民,刘浩文,张丙广. 无机化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2011: 89-92.
- [13] 吉林大学,武汉大学,南开大学. 无机化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 444.