

研究简报

离子缔合型离子选择电极的研究

I. PVC膜铬(VI)离子选择电极的研制和应用

丰达明* 陈诚之

(冶金工业部广州有色金属研究院)

铬(VI)离子选择电极已有报道。固膜电极用铬酸钡或铬酸铅为活性材料,流动载体电极多采用离子缔合型交换剂,如季铵盐、季磷盐、结晶紫、四苯砷和邻二氮菲等。Ypycob等^[1]用四辛铵等制成的PVC膜电极,线性响应下限为 $1 \times 10^{-5} M$ 。本文报道以三庚基十二烷基碘化铵为活性材料的铬(VI)离子选择电极,在氢氟酸体系中其线性响应下限为 $2 \times 10^{-6} M$,斜率为58 mV(25°C),选择性优于Ypycob报道^[1]的电极。

一、仪器

用Orion 901型微处理机离子计测量电位和pH值。测量电池构成如下:

Ag, AgCl | $10^{-2} M HCrO_4^-$, $10^{-2} M NaCl$, 0.08 N HF | 膜 |

试液 | $0.1 M Na_2SO_4$, 3% 琼脂 | 饱和甘汞电极

二、活性膜的组成

比较了四种不同链长的季铵盐。其组成皆为: 2% 季铵盐、73% 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、25% PVC, 测量体系为 $0.1 M Na_2SO_4$ 加 0.08 N HF。电极的响应情况见表1。由表可见,用三庚基十二烷基季铵盐制成的电极的线性下限最低。

表1 四种季铵盐的比较

(Comparison of four quaternary ammonium compounds)

季 铵 (Quaternary ammonium ions)	线 性 下 限 (Linear response limit) (M)	斜 率 (Slope) (mV/pCr)
$R_3CH_3N^+$ (R=C ₇₋₉)	3×10^{-5}	48
$R_3CH_3N^+$ (R=C ₈₋₁₀)	1×10^{-5}	54
$(C_{12}H_{25})_4N^+$	5×10^{-6}	56
$(C_7H_{15})_3C_{12}H_{25}N^+$	2×10^{-6}	58

活性材料的含量及增塑剂对电极性能的影响见表2。与Nielsen等^[2]的工作相反,活性材料含量少时,检出限降低,但含量太少使斜率降低,电极内阻变大。增塑剂中以邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯最佳。膜厚约0.2 mm,电极内阻0.6 MΩ。

1982年2月26日收到。

* 通讯联系人。

表 2 活性材料含量及增塑剂对电极性能的影响

(Effect of concentration of active material and the choice of plasticizer on response characteristics of electrode)

增 塑 剂 (Plasticizer)	活性材料含量 (Concn. of active material) (%)	斜 率 (Slope) (mV/pCr)	线性下限 (Linear response limit) (M)	检 出 限 (Limit of detection) (M)	内 阻 (Resistance) (MΩ)
$C_6H_4(COOC_3H_7)_2$	0.7	52	3×10^{-6}	4.4×10^{-7}	1.13
	1	54	3×10^{-6}	4.6×10^{-7}	0.93
	2	58	2×10^{-6}	5.0×10^{-7}	0.61
$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	0.5	53	3×10^{-6}	8.0×10^{-7}	0.26
	1	59	3×10^{-6}	9.0×10^{-7}	0.16
	2	58	6×10^{-6}	1.8×10^{-6}	0.11
$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$	2	35	1×10^{-4}	2.1×10^{-5}	0.032
$(C_2H_5O)_3PO$	2	42	1×10^{-4}	1.7×10^{-5}	0.025

三、电极在氢氟酸溶液中对六价铬的响应

电极对纯重铬酸钾水溶液也有响应,但在氢氟酸体系中,线性响应下限大大降低。氢氟酸浓度在 $0.03 \sim 0.13 N$ 时,电极对铬(VI)的线性响应范围为 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-4} M$,斜率为 $58 mV/pCr(25^\circ C)$,见图 1。

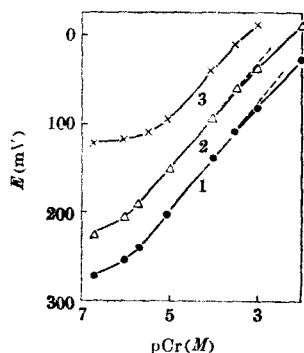


图 1 电极在不同浓度氢氟酸中对铬(VI)的响应曲线

[Calibration curves for Cr(VI) in various concentrations of HF]

1—0.03 N; 2—0.1 N; 3—1 N

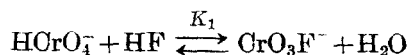
$1 \times 10^{-2} M$ 时, $HCrO_4^-$ 和 F^- 只生成 CrO_3F^- 一种配离子,在 $25^\circ C$, $\mu=1$ 时, $\lg K_1 = 3.86 \pm 0.80$ (95% 置信区间)。这不但进一步肯定了 CrO_3F^- 的存在,而且在本实验条件下可算出铬(VI)主要以 CrO_3F^- 形态存在。因此,可以推测产生电极响应的是 CrO_3F^- 离子。

四、选择系数

用固定干扰法测定了电极对一些常见阴离子的选择系数。表 3 结果表明,电极对阴离子选择性的次序和这些阴离子的离子势(电荷半径比)有关,以 $\lg K_{ij}$ 对 z/r 作图可得直线(图 2),这说明离子缔合萃取中的“最小电荷密度原理”,也适用于以季铵盐为活性材料

铬(VI)溶液中,存在 $Cr_2O_7^{2-}$, $HCr_2O_7^-$, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} 等离子,根据其平衡常数计算,在本文的测试体系中 CrO_4^{2-} 和 $HCr_2O_7^-$ 的量甚微,当铬(VI)总浓度在 $10^{-4} M$ 以下时,主要形态为 $HCrO_4^-$; 大于 $10^{-4} M$ 时,开始聚合成 $Cr_2O_7^{2-}$, 如铬(VI)浓度为 $4 \times 10^{-4} M$ 时, $Cr_2O_7^{2-}$ 占 3.3%, $HCrO_4^-$ 占 96.7%。由于聚合改变了铬的实际浓度,使响应曲线在 $4 \times 10^{-4} M$ 以上偏离直线。

在氢氟酸体系中, $HCrO_4^-$ 能和氟离子按下式配合^[3, 4]:



此稳定常数值迄今未见报道。我们用氟离子选择电极按 Bjerrum 法测定了此值。实验证明,当铬(VI)浓度为 $10^{-4} M$, pH 为 3.50 或 4.00, 氟离子总浓度为 $2 \times 10^{-4} \sim$

的流动载体电极。图 2 中相关系数为 -0.88 ($n=10$, 包括图中未画出的 SO_4^{2-}), 回归直线方程为 $\lg K_{ij} = 4.71 - 13.52 z/r$ 。

对于金属离子, 当铬(VI)为 $2 \times 10^{-5} M$ 时, 在 50 mL 溶液中可容许存在 10 mg Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ; 1 mg Al^{3+} , Hg^{2+} , Nb(V) 。但 Ta(V) , V(V) , Mo(VI) 等有干扰。电极对 Cr^{3+} 不响应, 可在 Cr^{3+} 存在下测定六价铬。

五、响应时间

电极最好能保存于增塑剂气氛中。使用前在 $10^{-3} M$ 铬(VI) (含 $0.08 N \text{ HF}$) 溶液中活化 15 min 后水洗到一定电位值, 然后在试剂空白液中搅拌达平衡。这样处理后的电极, $10^{-5} M$ 以下时响应时间为 3 min, $10^{-5} M$ 以上时响应时间为 1 min。

六、钢铁及铜合金中总铬的测定

钢铁试样用常规的硫磷混酸溶样后, 用过硫酸铵氧化法把铬转化成六价; 铜合金先用硝酸溶解, 蒸至近干, 再加入硫磷混酸。为了避免 NO_3^- 的干扰, 氧化时的催化剂硝酸银在硫酸冒烟前加入。用标准加入法测定铬量, 分析结果见表 4。本法适用于含铬 $0.1 \sim 10\%$ 的试样。

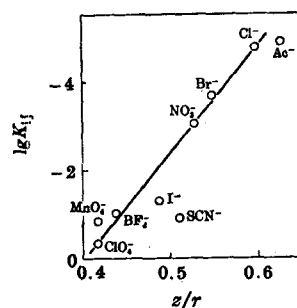


图 2 $\log K_{ij}$ 和 z/r 的相关
(Correlation of $\log K_{ij}$ and z/r)

表 3 电极对一些阴离子的选择系数

(Selectivity coefficients measured by the fixed interference method)

离 子 (Interfering anions)	浓度 (Concn.) (M)	K_{ij}	z/r (\AA^{-1})	离 子 (Interfering anions)	浓度 (concn.) (M)	K_{ij}	z/r (\AA^{-1})
SO_4^{2-}	0.5	1.1×10^{-6}	0.87	NO_3^-	0.1	1.0×10^{-3}	0.53
H_2PO_4^-	0.1	1.3×10^{-6}		I^-	10^{-4}	4.8×10^{-2}	0.49
OAc^-	0.1	1.3×10^{-6}	0.63	BF_4^-	10^{-4}	8.5×10^{-2}	0.44
Cl^-	0.1	1.6×10^{-6}	0.60	SCN^-	5×10^{-4}	0.13	0.51
柠檬酸根 (Citrate)	0.1	4.0×10^{-6}		MnO_4^-	10^{-5}	0.14	0.42
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.1	4.5×10^{-6}		ClO_4^-	10^{-5}	0.48	0.42
Br^-	0.1	2.3×10^{-4}	0.55	ReO_4^-	10^{-5}	0.58	

表 4 钢铁及铜合金中总铬的测定结果

(Determination of total Cr in steels and copper alloys)

试 样 (Sample)	测 得 铬 (Cr found)		铬 标 准 值 (Cr certified value) (%)
	(%)	平均值 (Average) (%)	
硅钢 (Silicon steel)	0.10, 0.095	0.098	0.0926
工业纯铁 (Commercially pure iron)	0.13, 0.15, 0.12	0.13	0.133
30 Mn_3MoTiB	0.31, 0.32, 0.33	0.32	0.305
5 W_2CrSiV	0.95, 1.01, 1.03	1.00	1.01
铜合金 81-04 (Copper alloy 81-04)	0.54, 0.62, 0.57	0.58	0.60*
铜合金 81-05 (Copper alloy 81-05)	0.64, 0.73, 0.68	0.68	0.68*

* 分光光度法结果, 由本院吴月英同志提供。

七、镀铬废水中铬(VI)的测定

用标准加入法测定了某厂镀铬废水中铬(VI)的含量, 并和二苯碳酰二肼分光光度法作了对照, 结果见表 5.

表 5 镀铬废水中铬(VI)的测定结果

[Determination of Cr(VI) in waste-water from chromium electroplating]

试 样 (Sample)	测得铬量[Cr(VI) found]		分光光度法结果 [Cr(VI) as determined by spectrophotometric method] (mg/L)
	(mg/L)	平 均 值 (Average)	
处理前镀铬废水 (Waste-water before treatment)	8.7, 9.2, 8.7	8.9	9.1
处理后镀铬废水 (Waste-water after treatment)	0.20, 0.21, 0.22	0.21	0.21

本工作承中国科学院上海有机化学研究所袁群同志给予帮助, 特致谢忱.

参 考 文 献

- [1] Ю. М. Урусов, В. В. Сериевский, А. Ф. Жуков, А. В. Гордиенский, *ЖАХ* **34**, 156(1979).
- [2] H. J. Nielsen, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **85**, 1(1976).
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", New York, Interscience, 1962.
- [4] L. G. Sillen, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", London, The Chemical Society, 1964.

A STUDY ON ION-SELECTIVE ELECTRODES BASED ON ION ASSOCIATES

1. A NEW Cr(VI)-SELECTIVE ELECTRODE OF PVC MATRIX MEMBRANE

FENG DA-MING* CHEN CHENG-ZHI

(Guangzhou Institute of Non-Ferrous Metals, Ministry of Metallurgical Industry)

ABSTRACT

A new Cr(VI)-selective electrode of PVC membrane based on triheptyl dodecyl ammonium iodide is described. The response of the electrode is Nernstian for Cr(VI) concentration down to $2 \times 10^{-6} M$ in $0.03 \sim 0.13 N$ HF solution. Limit of detection is $5 \times 10^{-7} M$. The plot of logarithms of selectivity coefficients vs. z/r of various anions is essentially linear with a correlation coefficient of -0.88 . Applications of the electrode in determination of total Cr in steels and copper alloys, and Cr(VI) in waste-water from chromium electroplating are reported.