

研究简报

钒(V)络阴离子选择性电极的研制

黄杉生 朱元保 鄢国强
(湖南大学)

钒的测定已有综述^[1-4],迄今钒的测定主要采用光度法.Шпигун等^[5]曾报导以钒(V)-酸-四苯钾离子缔合物作活性物质的钒电极,线性范围为 $1.0 \times 10^{-2} - 3.2 \times 10^{-5} M$.我们研制了基于钒(V)-有机酸-季铵盐离子缔合物的钒络阴离子电极,系统地测试了电极的性能并将电极初步用于矿物中钒的测定,结果令人满意.

(一) 实验部分

1. 主要仪器及试剂 PHS-2型酸度计与UJ25型高电势直流电位差计联合使用; 217型甘汞电极(套管中充 $0.1M$ 酒石酸); 十六烷基三辛基碘化铵(HTOA-I),自制; $0.1M$ 钒标准溶液按文献^[6]配制.其它试剂均为AR,所用水均为二次蒸馏水.

2. 电极的制备 称取一定量的HTOA-I溶于四氯化碳,将此溶液置于分液漏斗中,用 $0.01M$ 钒溶液进行萃取,至水相经检验无碘为止,分出有机相,在水浴上蒸干,即得到黄色稠状活性物. PVC膜电极及液膜电极分别按常法^[7]及文献^[8]制备.

(二) 结果与讨论

1. 液膜电极与PVC膜电极的比较 比较了用相同溶剂装制的两种电极性能,结果见表1.

表1 PVC膜电极及液膜电极的电位响应*

增塑剂	活性物(%)	PVC膜			液膜		
		线性范围(M)	检测极限(M)	级差	线性范围(M)	检测极限(M)	级差
苯二甲酸二壬酯	0.2 2	$1.0 \times 10^{-2} - 3.5 \times 10^{-5}$	1.6×10^{-5}	28	$1.0 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-6}$	2.5×10^{-6}	30
邻苯二甲酸二丁酯	0.2 2	$1.0 \times 10^{-2} - 3.1 \times 10^{-5}$	1.4×10^{-5}	30			
苯二甲酸二(2-乙基己)酯	0.2	$1.0 \times 10^{-2} - 5.0 \times 10^{-5}$	2.8×10^{-5}	30	$1.0 \times 10^{-2} - 7.9 \times 10^{-6}$	5.6×10^{-6}	31
	2	$1.0 \times 10^{-2} - 2.5 \times 10^{-5}$	1.0×10^{-5}	31			
邻硝基甲苯	0.2	$1.0 \times 10^{-2} - 2.5 \times 10^{-4}$	1.0×10^{-4}	27	$1.0 \times 10^{-2} - 2.0 \times 10^{-5}$	1.2×10^{-5}	29
	2	$1.0 \times 10^{-2} - 4.6 \times 10^{-5}$	3.1×10^{-5}	30			
磷酸三丁酯	0.2	$1.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-4}$	7.1×10^{-5}	29			
	2	$1.0 \times 10^{-2} - 6.3 \times 10^{-5}$	4.4×10^{-5}	30			

* 溶剂, 68%; PVC30%; 在 $0.1M$ 酒石酸介质中测定.

由表1可以看出,液膜型电极比PVC膜电极线性范围略宽,但电极响应速度与稳

本文于1983年7月21日收到.

定性不及 PVC 膜。本实验主要研究 铌络阴离子 PVC 膜电极的特性。

增塑剂及活性物含量明显地影响电极性能, 苯二甲酸二烷基酯类增塑的电极性能比无机酸酯及硝基苯类好。本实验选定苯二甲酸二壬酯为增塑剂。

膜相中活性物质含量高, 则线性范围宽, 检测下限亦好。膜相中活性物含量下降, 检测极限变差, 级差变小, 膜内阻增大。选用活性物含量为 2%, 电极的检测极限及斜率均较佳。选定膜成分为: 活性物 2%, 苯二甲酸二壬酯 68%, PVC30%, 电极的线性范围 $1.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-5} M$, 检测极限 $3.5 \times 10^{-6} M$, 级差 31mV, 比文献^[5]报导的线性范围宽, 灵敏度高。

3. 试液中酒石酸浓度对电极电位的影响 考察了测试溶液中酒石酸浓度对电极性能的影响, 结果见表 2。可以看出, 降低试液中酒石酸浓度可以降低电极的检测极限, 但级差亦变大。当酒石酸浓度大于 0.1M 时, 电极性能比较稳定。本实验选择 0.1M 酒石酸作离子强度缓冲剂, pH 在 2 左右。

表 2 酒石酸浓度对电极性能的影响

酒石酸浓度(M)	线性范围(M)	检测极限(M)	级 差
0.05	$1.0 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-6}$	1.4×10^{-6}	34.0
0.1	$1.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-6}$	3.5×10^{-6}	31.0
0.2	$1.0 \times 10^{-2} \sim 3.1 \times 10^{-5}$	2.2×10^{-5}	30.5
0.5	$1.0 \times 10^{-2} \sim 4.5 \times 10^{-5}$	3.2×10^{-5}	28.5
0.7	$1.0 \times 10^{-2} \sim 4.5 \times 10^{-5}$	3.2×10^{-5}	28.5
1.0	$1.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-5}$	3.5×10^{-5}	28.8

4. 电极内阻、响应时间及温度影响 按文献^[9]的方法测定了电极的内阻约 $1.32 M\Omega$ 。在上述实验条件下, 测定了电极对不同浓度的待测离子的响应时间。在 $10^{-6} M$ 铌溶液中, 约需 6 分钟电位才能达到稳定; 在 $10^{-5} \sim 10^{-3} M$ 溶液中, 只需 2、3 分钟; 在 $10^{-2} M$ 溶液中, 电位能瞬时达到平衡。电极经使用一段时间后响应时间缩短。测试高浓度铌溶液后立即测试低浓度铌溶液, 电极仍能瞬时响应。搅拌速率对电极的响应时间影响不大。温度对电位的影响基本上与 Nernst 公式相符。

5. 电极的稳定性及重现性 在 $10^{-2} M$ 铌溶液中电位值稳定后, 一小时内电位漂移不超过 0.5mV。我们测试了电极使用十六天后任意几天内的电极电位值, 结果表明在正常使用条件下, 电极的性能基本上是稳定的。

6. 共存离子的影响 固定干扰离子浓度, 采用混合溶液法^[10], 测定了某些常见离子对电极的干扰情况, 结果表明, 除钽干扰较大外, 电极对其它离子选择性较好。

(三) 电极的初步应用

将矿样用焦硫酸钾熔融, 以酒石酸浸取, 按标准加入法测定了矿样中的铌含量, 结果见表 3。

表 3 测定结果及对照结果 ($Nb_2 O_5$ %)

样品	电极法测定结果(%)	平均值(%)	置信范围*(%)	地质局实验室光度法结果(%)
湘048	0.205, 0.223, 0.207, 0.215, 0.198	0.210	(0.210 ± 0.027)	0.200
湘219	0.053, 0.064, 0.056, 0.058, 0.055	0.055	(0.055 ± 0.013)	0.0540

* 置信范围按 *t* 分布计算, 置信度 0.95。

俞汝勤教授对本工作给予了热情支持, 在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] 俞汝勤, 化学通报, 6, 349(1962).
- [2] Bachman, R. Z., Banks, C. V., *Anal. Chem.*, 39, 110R(1967).
- [3] Bachman, R. Z., Banks, C. V., *Anal. Chem.*, 41, 90R(1969).
- [4] Butler, C. C., Rniseley, R. N., *Anal. Chem.*, 45, 129R(1973).
- [5] Шпигун, Л. К., Пушгор, Э., Надь, Г., Заринский В. А., И Волобуева, В., Ж. А. Х., 35, 915(1980).
- [6] 湖南大学分析化学专业, 理化检验, (1), 5(1972).
- [7] Moody, G. J., Thomas, J. D. R., *Ion-Selective Electrode Rev.*, 1, 3(1979).
- [8] Ru-qin Yu and Sha-sheng Huang, *Ta'an'a*, 30, 427(1983).
- [9] Eckfeldt, E. L., Perley, C. A., *J. Electrochem. Cal. Soc.*, 98, 37(1951).
- [10] IUPAC Analytical Chemistry Division Commission on Analytical Nomenclature, *Pure and Appl. Chem.*, 48, 127(1976).

A Study of Liquid Memberane Complex Anion of Niobium-Tartaric Acid Electrode Based on Trioctylhexadecylammonium Site

Huang Shasheng, Zhu Yuanbao and Yan Guoqiang

(Hunan University, Changsha)

The study of niobium-tartaric acid complex anion electrode based on trioctylhexadecylammonium site have been described. Electrodes prepared from dinenylphthalate shows the best performance characteristics and has been studied in more detail. The Nernstian response range of the electrode is from 10^{-3} down to $5.0 \times 10^{-6} M$, the detection limit being $3.5 \times 10^{-6} M$. They are found satisfactory in the lifetime, response time, selectivity and stability. The proposed electrode has been testified by determining niobium concentration of mineral.