

PVC膜高氯酸根离子选择电极的 研制和应用

倪平英 杜秀月 吴国梁

摘要

以高氯酸三庚基十六烷基铵为活性材料的 PVC膜高氯酸根离子选择电极 Nernst 响应范围 $2 \times 10^{-6} \sim 10^{-1} \text{M}$, 选择性良好, 以邻苯二甲酸二辛酯增塑的电极, $K_{\text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-} = 7.8 \times 10^{-5}$, $K_{\text{ClO}_4^-, \text{Br}^-} = 2.6 \times 10^{-4}$, $K_{\text{ClO}_4^-, \text{I}^-} = 1.9 \times 10^{-2}$, $K_{\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-} = 9.8 \times 10^{-4}$, $K_{\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-} = 1.6 \times 10^{-3}$, $K_{\text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-} = 8.3 \times 10^{-2}$. 使用寿命 ~ 6 个月. 以此电极指示, 用 C ETAC 电位滴定 $\geq 5 \times 10^{-4} \text{M ClO}_4^-$, Gran 作图法处理结果, 回收率 99.5—102%, 变动系数 0.3%. 以 AgCl 和硫酸亚铁铵消除 I^- , IO_4^- 和 MnO_4^- 的干扰, 常见的阴阳离子无显著影响. 可用于高氯酸盐测定.

高氯酸根离子选择电极以三一向红菲绕啉高氯酸亚铁或三~邻菲绕啉高氯酸亚铁为活性材料的性能较优, 典型的是 Orion 93—81 电极^[1,2]. 已用一些季铵盐制成了高氯酸根电极, 但性能不甚理想^[3-5]. 本文报导以高氯酸三庚基十六烷基铵为活性材料, 邻苯二甲酸二辛酯等为增塑剂制成的 ClO_4^- PVC 膜电极, 其线性响应范围通常有 $10^{-1} - 2 \times 10^{-6} \text{M ClO}_4^-$, 选择性类似或稍优于以三~邻菲绕啉高氯酸亚铁的 ClO_4^- 电极, 并以此电极指示, 用氯化十六烷基三甲基铵 (CETAC) 电位滴定 ClO_4^- , 此法已用于一些高氯酸盐产品测定.

一、实验部分

(一) 仪器和试剂

1. 仪器: 测量电位用丹麦 PHM—84 型 pH 计(精度 0.1 毫伏). 参比电极用 217 型饱和甘汞电极(上海电光厂), 外盐桥用 2 M NaCl. 以 PHS—3 型 pH 计(上海二分厂)测定试液 pH.

2. 试剂: 溴化三庚基十六烷基铵, 上海有机所供应.

1 M NH_4ClO_4 标准溶液: 称取 117.50 克分析纯的 NH_4ClO_4 溶于水, 稀释至 1 升. 由此液连续稀释制得稀标准溶液. 或者由 HClO_4 稀释, 标准液(钠或铵的)中和得 ClO_4^- 标准液.

其他试剂常规法配制.

(二) 电极的制备

1. 活性物质的转型: 称适量溴化三庚基十六烷基铵以氯仿溶解, 使成 10% 溶液. 于分液漏斗中相继用一倍量的 1M $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液振荡转型, 直到水相无 Br^- (AgNO_3 检验无沉淀). 将有机相通过干滤纸过滤于小烧杯中, 真空干燥, 得到高氯酸三庚基十六烷基铵.

2. PVC 膜的制备: 20 毫克活性物质溶于 0.4 克增塑剂后加入 4 毫升 5% PVC 四氢

咪喃溶液，混匀后注入 $\phi 60$ 毫米的玻璃环内的水平玻璃板上，自然蒸发二天后得到有弹性的均匀的PVC薄膜。

3. 电极的安装：用打孔器从上述膜中切下 $\phi 10$ 毫米的圆片，以PVC四氢咪喃溶液粘于有机玻璃电极杆端面，干燥后注入内充液（AgCl饱和的 $10^{-2} M NH_4ClO_4 + 10^{-2} M NaCl$ ），以Ag/AgCl作内参比电极。组装成的电极浸泡于 $10^{-2} M NH_4ClO_4$ 溶液中数小时，以去离子水洗净备用。电极不用时宜干放保存，这可增长使用寿命。

(三) 电极性能

测量电池是

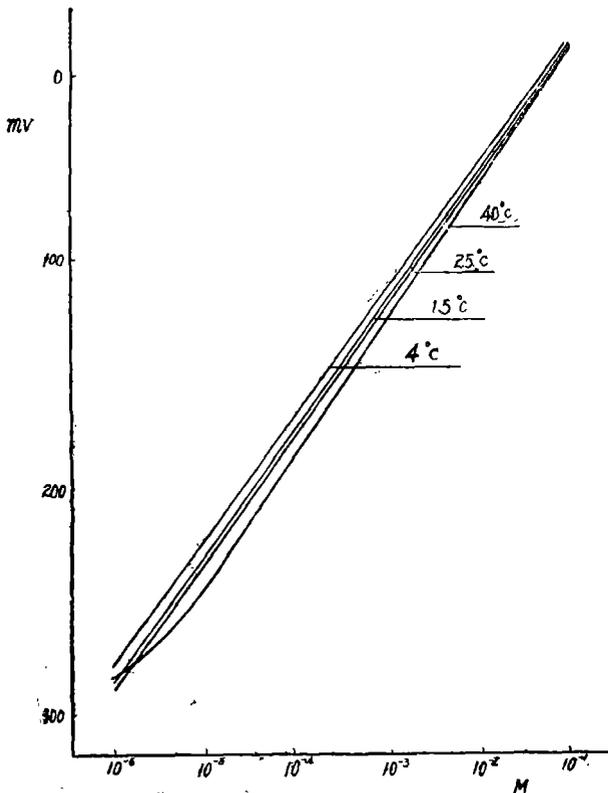
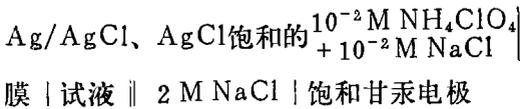


图1 不同温度下的响应曲线

1. 响应特性和温度影响

不同温度时，电极在 NH_4ClO_4 溶液中的响应曲线见图1。25°C时，以邻苯二甲酸二辛酯增塑的电极线性响应范围 $1 - 2 \times 10^{-6} M$ ，可利用到 $5 \times 10^{-7} M$ ， $10^{-1} - 10^{-5} M$ 范围内响应斜率*为58.4毫伏/ $pClO_4^-$ 。随着温度的增高， $10^{-5} - 10^{-6} M$ 间电位差减小，15°C以下，线性范围可达 $1 \times 10^{-6} M$ 。斜率随温度的变化与理论值接近。电极内阻随温度的提高而降低，见图2。

三种增塑剂的响应曲线类似，但以邻硝基苯十二烷醚或磷酸三庚酯增塑的电极在 $1 M NH_4ClO_4$ 溶液中的响应电位偏低，故在分析工作中少用。

*最小二乘法求斜率， ClO_4^- 活度系数： 10^{-5} 和 $10^{-4} M$ ， $f = 1$ ； 10^{-3} 、 10^{-2} 和 $10^{-1} M$ ， f 值分别为0.96、0.90和0.76^[8]。

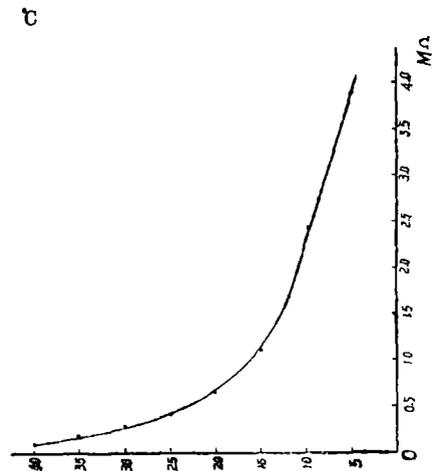


图2 电极内阻

2. 选择性

采用分别溶液法测定选择系数，除了

I^- 、 MnO_4^- 和 BF_4^- 为 $10^{-2} M$ 外，其余为 $10^{-2} M$ 。结果如表1。由表1可知，采用的三种

表1 高氯酸根电极的选择系数

电极种类	F^- (NH_4F)	Cl^- ($NaCl$)	Br^- (KBr)	I^- (KI)	NO_3^- ($NaNO_3$)	NO_2^- ($NaNO_2$)	AC^- ($NaAC$)	ClO_3^- ($NaClO_3$)
干扰离子N $KClO_4, N$ (溶液)								
邻苯二甲酸二辛酯 增塑的	2.9×10^{-5}	7.8×10^{-5}	2.6×10^{-4}	1.9×10^{-2}	9.8×10^{-4}	7.2×10^{-4}	6.9×10^{-5}	1.6×10^{-3}
邻硝基苯十二烷醚 增塑的				2.3×10^{-2}				1.3×10^{-3}
磷酸三庚酯 增塑的				2.4×10^{-2}				2.4×10^{-3}
Orion [2]	2.5×10^{-4}	2.2×10^{-4}	5.6×10^{-4}	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-3}		5.1×10^{-4}	

续表1

BrO_3^- ($KBrO_3$)	IO_3^- (KIO_3)	IO_4^- (KIO_4)	BF_4^- (KBF_4)	MnO_4^- ($KMnO_4$)	CO_3^{2-} ($(NH_4)_2CO_3$)	SO_4^{2-} ($MgSO_4$)	$H_2PO_4^-$ (KH_2PO_4)	HPO_4^{2-} (K_2HPO_4)	PO_4^{3-} (Na_3PO_4)
1.7×10^{-4}	2×10^{-5}	0.95	8.3×10^{-2}	7.8×10^{-2}	2.2×10^{-5}	2.7×10^{-6}	8.4×10^{-6}	1.6×10^{-5}	5.2×10^{-6}
2.6×10^{-4}	1.8×10^{-5}	0.90	9.7×10^{-2}				1.0×10^{-5}	6.6×10^{-6}	4.3×10^{-5}
4.7×10^{-4}	2.6×10^{-5}	0.79	8.7×10^{-2}				9.5×10^{-6}	7.7×10^{-6}	3.8×10^{-5}
						1.6×10^{-4}			

增塑剂对选择性无显著影响。

3. 响应时间

电极在 10^{-3} M NH_4ClO_4 溶液中, 达到稳定电位值 ± 0.5 毫伏时, 静态测定需 30 秒钟; $10^{-5} \sim 10^{-6}$ M 时一般为 3 分钟。

在 10^{-5} 或 10^{-6} M NH_4ClO_4 溶液中, 使 ClO_4^- 浓度增高 10 倍测定电极的动态响应, 达到稳定值 ± 0.5 毫伏的时间均小于 30 秒。

4. 电极的稳定性和重现性

25°C 时, 电极连续 24 小时浸入 10^{-3} M NH_4ClO_4 溶液中测量电位, 电位漂移在 ± 1 毫伏内。

用电极反复 6 次测定 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ M NH_4ClO_4 溶液的电位, 计算标准偏差 S, 结果如表 2。

表 2 电极的重现性 (25 \pm 0.5°C)

Cl ₄ ⁻ 浓度 电位 (mv) 测定次数	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
	1	215.7	158.3	100.9	45.4
2	217.2	158.9	100.9	44.8	7.7
3	215.6	157.6	99.9	44.4	7.9
4	216.3	159.0	101.0	44.4	8.1
5	216.0	158.0	100.6	44.7	7.5
6	215.0	158.0	99.6	44.3	8.3
平均值	216.0	158.3	100.5	44.7	7.8
标准偏差 S	0.7	0.6	0.6	0.4	0.3

5. pH 影响

pH 对 10^{-3} M NH_4ClO_4 溶液的电位影响见图 3。由图 3 可知, pH 在 4 ~ 9 范围内, 响应电位稳定。ClO₄⁻ 浓度降低时, 使电位稳定的 pH 范围略有缩小。

的 ClO₄⁻ 电极指示, 用 CETAC 或 CETAB (溴化十六烷基三甲基铵) 电位滴定 ClO₄⁻, Gran 作图法求终点。

1. 试剂

0.1 M CETAC: 32 克氯化十六烷基三甲基铵溶于 1 升水中。以标准高氯酸盐溶液类似分析方法标定。

也可用 CETAB 代替 CETAC, 不过 CETAB 只能配成 2×10^{-2} M 溶液 (7.3 克溶于热水中, 稀释到 1 升), 并在 23°C 以上使用, 温度低时易析出沉淀。如在 2×10^{-2} M CETAB 溶液中加入少量 AgCl 粉末, 振荡 10 分钟静置后通过双层致密滤纸过滤得清液, 转成的 CETAC 液, 即使在 12°C 也不会析出沉淀。

2. 分析方法

取一定量试液, 准确稀释至 50 毫升, 摇匀后全部转移到 100 毫升干烧杯中, 浸入电极, 电磁搅拌下进行滴定。根据初始电位 E₀, 由

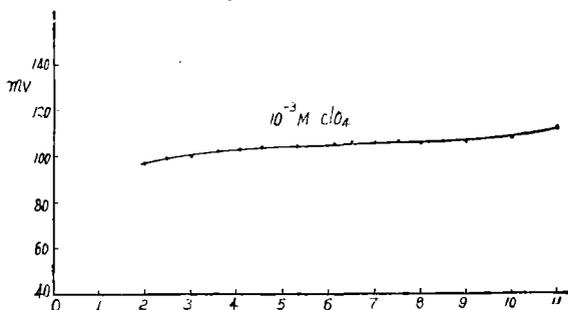


图 3 pH 值影响

(四) 应用

W. Selig^[7] 指出, 能以 CETAC 等作为 ClO₄⁻ 和 BF₄⁻ 的沉淀滴定剂。我们以上述

ClO₄⁻电极的响应曲线(图1)可估得ClO₄⁻的浓度。以浓度比其大10倍以上的CETAC溶液滴定,每次加入0.5毫升,记录相应平衡电位E₁、E₂……,电位变化在30~40毫伏间,有5~7个数据即可结束滴定。

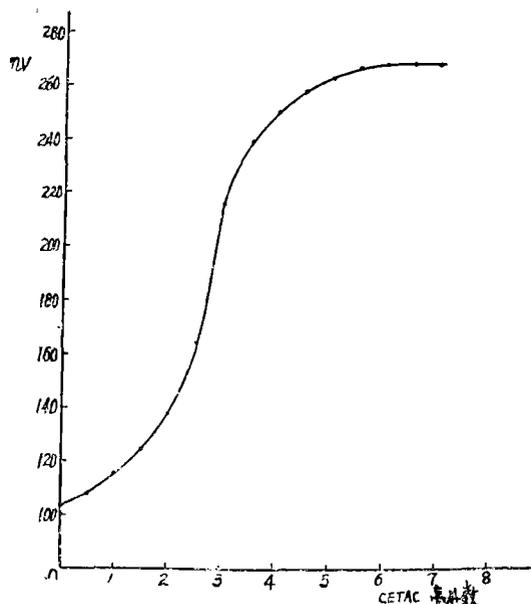


图4a 滴定曲线(50ml 1.00 × 10⁻³ M ClO₄⁻ 以~1.8 × 10⁻² M CETAC滴定)

实验表明,随着ClO₄⁻浓度的下降,方法误差增大。ClO₄⁻浓度 ≥ 5 × 10⁻⁴ M,变动系数 ~ ± 0.3%; ClO₄⁻浓度 > 10⁻⁴ M,则 ~ ± 0.5%。

(2) pH影响

表3 不同 pH 的试液的滴定结果

试液 pH 值	4	5	6	7	8	9	平均值
消耗CETAC毫升数	3.71	3.69	3.72	3.68	3.71	3.71	3.70

(3) 共存离子的影响

常见的阳离子如Li⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等在浓度不甚高时不干扰滴定。

以 1.4 × 10⁻² M CETAC 滴定 1.00 × 10⁻³ M ClO₄⁻ 时, 10⁻¹ M Cl⁻、SO₄²⁻、10⁻² M IO₃⁻、BrO₃⁻、10⁻³ M NO₃⁻和 ClO₃⁻ 分别共存时无显著影响。当分别共存10⁻³ M I⁻、

3. 条件试验

(1) 滴定曲线和适用范围

以~1.8 × 10⁻² M CETAC 滴定 1.00 × 10⁻³ M NH₄ClO₄ 溶液, 通常的电位滴定曲线与Gran作图纸作图见图4a、b。

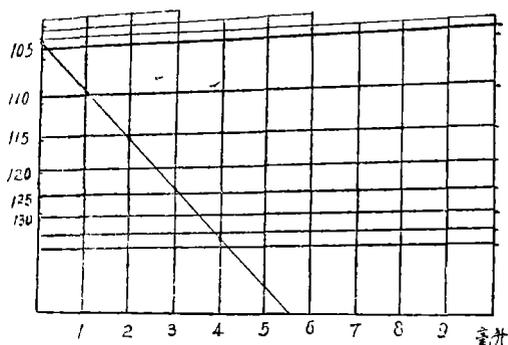


图4b Gran作图纸法(同 a)

以~1.4 × 10⁻² M CETAC 滴定 pH 不同的1.00 × 10⁻³ M ClO₄⁻ 溶液的结果见表3, 试液pH在4~9范围内变化对结果无显著影响。故对一般高氯酸盐样品, 不需控制pH。

IO₄⁻、BF₄⁻或MnO₄⁻时, 则干扰严重。

若试液中含有I⁻(~1:1), 则加入少量AgCl粉末, 经搅拌后测定, 可消除I⁻的干扰。如含有MnO₄⁻(~1:1), 则加入少量硫酸亚铁铵, 搅拌后测定可消除MnO₄⁻的干扰。如有IO₄⁻, 则先后加入FeSO₄·(NH₄)₂SO₄和AgCl粉末搅拌, 可消除其干扰。BF₄⁻易水

表 4 回收试验

NH ₄ ClO ₄ 加入量 (M)	回收量 (M)*	回收率 (%)
0.75 × 10 ⁻³	0.75 × 10 ⁻³	100
1.00 × 10 ⁻³	1.02 × 10 ⁻³	102
1.50 × 10 ⁻³	1.50 × 10 ⁻³	100
2.00 × 10 ⁻³	1.99 × 10 ⁻³	99.5

解, 通常不存在。

(4) 方法的回收率和精密
回收率见表 4。

取 10 份 1.50 × 10⁻⁸ M ClO₄⁻ 溶液以 2 × 10⁻² M CETAC 滴定, Gran 作图法求出
终点, 结果如表 5。

表 5 精密试验 (1.50 × 10⁻⁸ M ClO₄⁻)

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
终点毫升数	4.18	4.17	4.16	4.17	4.16	4.16	4.17	4.14	4.16	4.17	4.16
标准偏差	0.011					变动系数			± 0.26%		

4. 样品分析

称适量产品 LiClO₄ 或 Mg(ClO₄)₂, 以水

溶解, 定容。分取定量试液稀至 50 毫升,
以 CETAC 标准溶液滴定, 结果如表 6。

表 6 样品分析结果

产品名称	取样量 (克)	测定结果 (高氯酸盐含量%)	测定次数
高氯酸锂	0.235/40	94.7 ± 0.2	2
	0.106/20		2
高氯酸镁	0.223/20	63.0 ± 0.2	2
	1.485/100		2

结 论

1. 以三庚基十六烷基高氯酸铵为活性物质, 邻苯二甲酸二辛酯增塑的 ClO₄⁻/PVC 膜电极具有测量范围宽, 选择性良好, 响应快, 重现性和稳定性较好等特点。电极使用寿命 ~ 6 个月。

2. 能以此电极指示, Gran 作图法确定终点, 常温下用 CETAC 电位滴定高氯酸盐。此法简便快速, 对 > 1 × 10⁻⁴ M ClO₄⁻, 方法误差 ~ 0.5%,

参 考 文 献

- [1] N. Lakshminarayanaiah, Membrane Electrodes, p. 265, Academic Press, 1976.
- [2] K. Cammann, Working with Ion-Selective Electrodes, p. 79, 85, Springer-Verlag, 1979.
- [3] K. Hirro, et al, Anal. Chim. Acta, 110, 321 (1979).
- [4] S. Back, Anal. Chem, 44, 1696 (1972).

(下转第 148 页)

MgCl₂、MgOHCl和MgO的组成变化与X-射线分析基本上一致,我们认为所建立的分析方法简单快速,适用于由水氯镁石制取无水氯化镁和氧化镁过程中MgCl₂、MgOHCl和MgO的测定,经过应用实践表明该方法是可靠的。

(二)我们得到了水氯镁石、二水氯化镁和碱式氯化镁在不同条件下热分解的固相和气相组成的对应关系,及固相中克分子比关系。

(三)水氯镁石脱水反应和热分解反应迅速并同时进行,在N₂气氛中和空气中热分解结果不同,在N₂气流小的情况下,MgCl₂·6H₂O和MgCl₂·2H₂O都不易分解完全。

(四)碱式氯化镁易于分解为MgO,但在分解的同时放出的HCl又会与碱式氯化镁作用形成MgCl₂放出水汽,表明碱式氯化镁在电解熔触槽中分解时产生水份是不能忽视的。实验条件下得出了MgOHCl在450—650°C下的综合反应式。

五、参考文献

- [1] 洛耐所、焦耐设计院:耐火材料 1972年,第三期,19—37页。
[2] W. Moldenhaver: Z. Anorg. Chem. 51 369—90 (1906).
[3] Fritz Serowy: Zur Frage der Thermischen Behandlung Van

Carnallit und Bischofit. Freib. Forsch.—11 A 128 (1959).

- [4] K. K. Kellay: Energy Requirements and Equilibria in the Dehydration, Hydrolysis and Decomposition of Magnesium Chloride, U. S. Bur. Mins. (1945).
[5] 中南矿冶学院物化实验室轻冶室:轻金属, 1977年,第二期, 2. 65页。
[6] К. П. Прибыль, В. В. Крищенникова: Ж. Неорч. Хим. 23 № 7 p 1764—68 (1978)
[7] H. Moscowitz, D. Lando, H. Cohen Tnd, Eng. Chem prod. Red. Dev. 17~02, 156—60 (1978).
[8] 夏树屏、孙玉芬:碱式氯化镁的制备及物理化学性质的研究(1978年)(内部资料)。
[9] А. И. Орехова: Цветная Мемаллургия. № 6, p 56—9 (1974).
[10] 中国科学院青海盐湖研究所:卤水和盐的分析方法,科学出版社(1973年)。
[11] 俞海琴、王桂芬、夏树屏:“氯化氢的制备及其分压测定方法”(1979年)(内部资料)
[12] 宋明礼等:“由水氯镁的制备氯化镁及盐酸”(1980年)内部资料

(上接第129页)

(1972.)

- [5] А. Л. Греков и др., Электрохимия, 7, 1251 (1971).

[6] Lange's Handbook of Chemistry, p. 5—4, (1973).

[7] W. Selig, Talanta, 27, 357 (1980).