

一种改进的相同离子背景离子选择电极分析法

魏永生 郑敏燕

(青海师范大学化学系, 西宁 810008)

摘要 使用离子选择性电极, 提出了一种采用滴定的方法确定最佳相同离子背景点的分析方法, 用于测定大量干扰离子存在下待测离子的浓度, 如大量 K^+ 环境中 Na^+ 的测定, 取得了满意的结果。

关键词 离子选择性电极 相同离子背景 钠离子

1 方法原理

相同背景分析法是经常用到的一种分析测试手段, 在离子选择电极分析法中又具体分为仪器直读法和标准法两种。其基本原理是, 将待测液和标准液均按相同体积比与相应的背景溶液和离子强度调节液混合, 通过测定电动势值求出待测离子的浓度。但这一方法存在两个明显的不足, 一是由于电动势值易受温度、搅拌速度、盐桥液接电位、离子电极的膜表面状态等外界因素的影响, 从而表现为标准曲线的平移和电极斜率的改变, 使得实际测量结果的准确度变差^[1]; 二是当存在大量能直接影响待测离子电动势值的干扰离子时(如在大量钾离子存在条件下钠离子的测量), 采用一般的标准曲线法或仪器直读法就根本得不到准确的结果。为了解决这些问题, 拓展离子选择电极分析法的应用范围, 本文作者在大量实验的基础上探索出一种改进的恒定离子背景分析方法, 主要用于大量干扰离子存在条件下待测离子浓度的测定。基本步骤如下:

首先测定出样品溶液中干扰离子浓度的准确数值(这在某些情况是完全可行的); 然后以此浓度再结合样品溶液中其它共存离子的浓度, 用离子强度调节液配制恒定离子背景溶液(底液); 再配制所含干扰离子、共存离子, 离子强度调节液浓度与底液相同。所含待测离子的浓度约为样品 20 倍的标准滴定溶液, 装入滴定管中备用; 准确吸取一定体积的底液于烧杯中, 用标准滴定溶液滴定, 记录每次的滴定体积及相应的电动势; 最后再测定出样品溶液的准确电动势值。数据处理时首先根据滴定结果作 $E - \ln C_x$ 标准曲线, 在这条标准曲线上, 肯定有一点与样品所处的离子环境完全一致。这样, 通过内插法, 由样品的电动势值就可准确找出其相应的 $\ln C_x$ 值。采用此方法在标准曲线上所得到的样品点与样品相比, 不仅所处的离子环境(如离子组成, 离子强度, 活度系数等)基本一致, 而且还可以随时校正电极斜率(能斯特系数), 因而能够得到误差很小的分析结果, 只是分析手续较为繁琐。该方法的特点是根据干扰离子浓度的变化随时调整底液组成, 通过滴定的方法寻找相同离子背景点, 非常适合干扰离子浓度随时波动的工业生产过程。

2 应用实例——大量 K^+ 环境中 Na^+ 的测定

关于 Na^+ 的浓度,在实验室中一般采用火焰光度、原子吸收等方法测定。由于这些方法所需的仪器设备昂贵,技术要求高,因而无法在一般的中小型工业生产过程中应用。在通常的工业生产过程中,对于 Na^+ 的浓度没有直接的测定方法,都是采用阴阳离子差减法来计算样品中的 Na^+ 含量。由于该方法需要先测定出样品中除 Na^+ 以外其它所有离子的浓度,这又是繁琐和困难的,因而最终计算出的 Na^+ 浓度准确度欠佳。也有采用离子选择电极同时测定天然水中钾、钠浓度的报道^[2],但只能适用于钾浓度极小,对钠的测定不产生严重干扰的场合,而对于存在大量钾的环境中钠离子浓度的测定(如钾肥生产过程中),则是无能为力的。本文在实验室中模拟钾肥工业生产环境,采用改进的相同离子背景分析方法,以钠离子选择电极测定 Na^+ 浓度,取得了非常满意的实验结果。

2.1 实验部分

2.1.1 仪器与试剂

PXS-450 型数字精密离子计(上海大中分析仪器厂);PHS-25 型酸度计(上海雷磁分析仪器厂);6801-B 型钠电极(上海电光器件厂);217 型 0.1mol/L KCl 甘汞电极(上海电光器件厂);电磁搅拌器。 K^+ 、 Na^+ 标准溶液浓度为 0.1000mol/L;($Ca^{2+} + Mg^{2+}$)标准溶液浓度为 0.01mol/L;饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液;实验用去离子水其电阻率为 $2(M\Omega)^{-1}$;试剂均为分析纯。

2.1.2 测定方法

首先测定出样品溶液中 K^+ 浓度的准确数值;然后以此浓度并加入此浓度 1% 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子,配制 100ml 恒定离子背景溶液(底液);以约 20 倍样品中钠离子浓度的数量配制所含干扰离子及共存离子浓度与底液相同的 Na^+ 标准溶液,装入滴定管中备用;准确吸取底液 50ml 于 100ml 塑料烧杯中,加入饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液 1—2 滴,用钠离子标准溶液滴定,每次搅拌 3min 后,记录滴定体积及相应的电位值;最后再用钠电极测定出样品溶液的准确电动势值。数据处理采用最小二乘法拟合直线的方法,用计算机处理。首先根据滴定结果拟合 $E - \ln C_{Na^+}$ 标准曲线,然后通过内插法,由样品的电位值就可准确找出其相应的 C_{Na^+} 值。

2.1.3 测试条件选择

关于 pH 值的影响:用饱和 $Ba(OH)_2$ 溶液调节待测溶液的 $pH > 10$, 这样不仅能降低 H^+ 等的干扰,而且又不影响电动势值。

关于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的影响:实验表明,它们不产生明显的干扰,由于其在样品中的含量低,可认为对 Na^+ 的测定无影响。考虑到相同离子环境,一般在测定时,固定其浓度为 10^{-4} mol/L。

关于样品浓度的配制:从结果看,当底液浓度小于 10^{-4} mol/L 时,无显著干扰,测定 Na^+ 的线性范围为 7×10^{-5} mol/L— 7×10^{-1} mol/L,测定下限 5.6×10^{-5} mol/L。

综合考虑各方面的因素,样品浓度配制为含 Na^+ 约 1×10^{-3} mol/L,标准滴定溶液浓度约为样品浓度的 20 倍为宜。样品电动势值的测定是整个分析工作的关键,要分别多次测定,求其平均值。

2.2 实验结果

2.2.1 数据处理过程

如 5.9-3[#]标准样品为 0.005000mol/L K⁺+0.005000mol/L Na⁺+1×10⁻⁴mol/L (Mg²⁺+Ca²⁺)。底液配制:0.005000mol/L K⁺+1×10⁻⁴mol/L (Mg²⁺+Ca²⁺)。标准滴定溶液配制:0.1000mol/L Na⁺+1×10⁻⁴mol/L (Mg²⁺+Ca²⁺)。样品电动势测定值 Ex=460.3mV, 其他实验数据见表 1。

表 1 5.9-3[#]样品实验数据与结果

滴定体积 V/ml	0.32	0.92	1.60	2.01	3.16	4.22	5.04	6.83
E/mv	505.2	483.6	470.1	465.4	456.1	450.7	446.9	445.3
C _{Na⁺} /10 ⁻³	0.6359	1.807	3.101	3.865	5.944	7.783	9.157	12.02
-LnC _{Na⁺}	7.360	6.316	5.776	5.556	5.125	4.856	4.693	4.421

最小二乘法拟合 E-LnC_{Na⁺} 曲线为:E=342.98-22.10LnC_{Na⁺}, 相关系数 R=-0.9997。当 Ex=460.3mV 时,C_{Na⁺}=0.004949mol/L, 相对误差为-1.0%。对 5.9-3[#]样品分别测定了 5 次, 结果分别为: 0.004949, 0.005190, 0.005097, 0.004952, 0.005048。平均值为 0.005047mol/L, 标准偏差 Sx=1.020×10⁻⁴, 相对标准偏差为 2.0%。

2.2.2 标准样品回收实验结果

回收实验结果见表 2。

表 2 标准样品 Na⁺回收实验分析结果(数据均为体积摩尔浓度)

编号	1	2	3	4	5	6
钾钠浓度比	1:10	1:5	1:1	5:1	10:1	50:1
标样浓度/10 ⁻³	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
分析结果/10 ⁻³	0.9913	1.016	1.012	0.9863	1.015	1.075
回收率/%	99.1	101.6	101.2	99.6	101.5	107.5

3 讨论

标准样品实验结果表明,本文的方法对于在大量 K⁺环境下测定 Na⁺是完全可行的。当 K⁺、Na⁺ 体积摩尔浓度比在 10:1, 相当于按重量计算,K⁺ 占 94%时仍能得到非常高的准确度, 相对误差在 2%以内。只有当 K⁺ 所占比例非常高时, 如 K⁺、Na⁺ 浓度比在 50:1, 相当于按重量计算, K⁺ 占 99%时才会出现较大误差。总体实验结果令人满意。

本文所提出的严格按干扰离子的浓度, 通过滴定的手段寻找与样品基本一致的离子背景的分析方法, 完成了一些采用通常方法难以进行的分析测试工作, 可应用于一些实际生产过程中, 如钾肥生产过程中 Na⁺ 浓度的测定, 而且还可以推广到其他有类似情况的离子浓度的测

定。

参 考 文 献

- [1] 俞汝勤著, 离子选择性电极分析法, 北京: 人民教育出版社, 1980, 126—154.
[2] 李运涛, 陕西师范大学学报, 1997, 25(2): 115—116.

An Ameliorative Analytic Method of the Same Ion Background on the Ion—selective Electrode

Wei Yongsheng Zheng Minyan

(Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008)

Abstract

This paper present a kind of ameliorative analytic method that the best point same ion background was confirmed by using titration on the ion—selective electrode. this method was used to measurement of ion concentration when a large of interferential ion was existng, for example, determined Na^+ concentration under a large of K^+ . The result showed satisfied.

Keywords Ion—selective electrode, Same ion background, Na^+ .