

电解质浓溶液的离子选择电极选择系数的测定

王庆忠, 宋彭生, 肖应凯

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 采用干扰离子的加入法, 并利用Pitzer方程, 获得了离子选择电极在高浓度电解质溶液中的干扰离子选择系数。给出了实验原理、实验过程及测定结果, 并与常用的分别溶液法和混合溶液法的测定结果进行了比较和讨论。采用干扰离子的加入法测定高浓度电解质溶液中离子选择电极的选择系数, 更好地反映了在高浓度电解质溶液中离子选择电极对干扰离子的电位响应。

关键词: 电势法; 离子选择电极; 选择系数; Pitzer方程

中图分类号: O645.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2001)04-0030-04

离子选择电极是测定电解质浓溶液中离子活度的重要手段。离子选择电极在不同程度上受其性质相似的其它离子的干扰。离子选择电极的选择系数是修正被测溶液中离子活度的重要参数, 也是反映干扰离子对特定离子选择电极响应强弱的标志。分别溶液法(The Separate Solution Method)和混合溶液法(The Fixed Interference Method)是最常用的测定离子选择电极选择系数的方法^[1], 此外还有匹配电势法(The Matched Potential Method)^[2]。离子选择电极的选择系数的测定会因测定方法、溶液离子强度等的不同而有差异。常用的混合溶液法测定的离子选择电极选择系数一般适用于被测溶液浓度较稀的情况($I < 0.1$); 而分别溶液法测定的离子选择电极的选择系数虽然可以获得高浓度电解质溶液的选择系统, 但这种测定方法忽略了高浓度电解质溶液中离子之间的相互作用对电位响应的贡献。采用干扰离子的加入法测定高浓度电解质溶液中离子选择电极的选择系数能更好地反映在高浓度电解质溶液中离子选择电极对溶液离子的电位响应。

收稿日期: 2001-06-05

作者简介: 王庆忠(1965-), 男, 博士生, 无机化学专业。

1 原理

1.1 原理

离子选择电极对被测定离子的电位响应可用Nernst方程描述为:

$$E_i = E_i^0 + S \log a_i \quad (1)$$

在同时含有干扰离子时, 离子选择电极对离子的响应可用由Nicolsky修正的Nernst方程^[3]表述为

$$E_i = E_i^0 + S \log (a_i' + \sum K_{ij}^{pot} a_j Z_i / Z_j) \quad (2)$$

式中, a_i 和 Z_i 分别是被测定离子的活度和电荷; a_j 和 Z_j 分别是被测溶液中干扰离子的活度和电荷; K_{ij}^{pot} 为干扰离子J对I离子选择电极的选择系数; S 为离子选择电极响应曲线的斜率。

由(1)和(2)式整理

$$a_i 10^{(E - E_i^0)/S} - a_i' = K_{ij}^{pot} a_j Z_i / Z_j \quad (3)$$

Pitzer模型是近几十年来由统计热力学发展起来的一种可以计算高浓电解质溶液中离子活度的非常有效的方法并得到广泛的应用^[4,5,8]。对常见三元、四元和五元水盐体系溶液, 其精度一般在1%以内, 完全能满足本实验用于计算溶液中离子活度的需要。

根据上述方程(3),高浓电解质溶液的活度不能用浓度代替,因此先利用Pitzer 方程求得被测高浓电解质溶液的活度,再由方程(3)获得高浓电解质溶液中离子选择电极的选择系数;若将方程(3)左边项对 $a_j Z_i/Z_j$ 作图,能得到一个通过原点的直线,其斜率即为离子选择电极的选择系数 K_{ij}^{pot} ;即首先测量含待测离子I活度为 a_i 的电位响应值 E_1 ,然后再测量在连续加入含有干扰离子J已知体积的活度为 a_j 的一系列电位响应值 E_2 。

2 实验

2.1 试剂和仪器

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、三乙醇胺、盐酸和硫酸锂为分析纯试剂,氯化钠为优级纯,硫酸锂在使用前进行了重结晶提纯。

美国Fisher 公司产的钠离子选择电极,Orion 双液接Ag-AgCl电极,自制的Ag-AgCl电极^[6],美国Orion 公司的901型离子计。

2.2 实验过程

在实验测定过程中,被测溶液放置在 $25^\circ C$ ($\pm 0.05^\circ C$)的恒温水浴中,并用磁力搅拌器不断搅拌。离子计的电位读数由其打印机每隔6min打印一次,以最后四个数据的电位变化小于0.1mV为平衡判断数据。

3 结果和讨论

3.1 Nernst 方程中 E_i° 和 S 的获得

由钠离子选择电极和Orion 双液接Ag-AgCl电极构成原电池,通过测定已知活度的一系列NaCl标准溶液的电位得到了钠离子选择电极的电位响应斜率 S 值为58.9, E_i° 为188.9mV,线性相关系数 $R=0.9996$ 。

3.2 干扰离子加入法测定离子选择电极的选择性系数

用 $MgSO_4$ 作离子强度调节剂($I=6\text{ mol/kg}$),采用干扰离子的加入法测定了两种不同钠离子浓度(0.0845mol/kg和0.0827mol/kg)时,离子选择电极对干扰离子的选择性系数;在这两种溶液中加入 Li_2SO_4 (0.0315mol/kg和0.0668mol/kg)后,相应的电位变化为由59.8mV到77.4mV,165.8mV到172.1mV。

根据被测溶液的化学组成,利用pitzer方程计算溶液中钠离子和锂离子的活度^[5,6]为 $a_{Na}=0.0354\text{ mol/kg}$, $a_{Na'}=0.0342\text{ mol/kg}$, $a_{Li}=0.371\text{ mol/kg}$, $a_{Na}=0.387\text{ mol/kg}$, $a_{Na'}=0.362\text{ mol/kg}$, $a_{Li}=0.863\text{ mol/kg}$,再根据方程(3)计算得到了离子选择电极对干扰离子的选择性系数,结果见表1。

3.3 本文采用的干扰离子加入法与常用的分别溶液法(SSM)和混和溶液法(FIM)的比较

为了便于与常用的分别溶液法和常用的混合溶液法的测定结果进行比较,还采用这两种方法测定了离子选择电极选择系数。用分别溶液法测定了NaCl为0.1mol/kg, Li_2SO_4 0.09mol/kg时的电位值为145.7mV和117.2mV, NaCl 1.0mol/kg, Li_2SO_4 0.9mol/kg时的电位值为213.2mV和182.6mV,并用Pitzer 方程计算得到溶液中钠和锂离子的活度。经计算得到离子选择电极选择系数,结果见表1。固定干扰离子Li的浓度为 10^{-2} mol/kg , Na的浓度分别为 10^{-6} 、 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 10^{-1} 和 10^0 mol/kg 的一系列标准溶液,测定电位值依次为-9.7、-9.6、-0.5、1.5、38.5、80.5、150.5mV,用图解法求得离子选择电极选择系数,结果见表1。

结果表明,常用的混合溶液法与 Na^+ 低浓度时的分别溶液法测定的结果接近,分别溶液法中, Na^+ 浓度分别为0.1mol/kg和1.0mol/kg时的测定值相差较大,这应与溶液中离子的活度有关,干扰离子加入法测定的选择系数低于其他两种方法的测定值,且随着被测离子浓度

增加,离子选择电极选择系数略有降低,这说明高浓电解质溶液中离子之间的相互作用对离子

选择电极电位响应的贡献是一个不能忽视的因素。

表1 三种不同测定方法获得的离子选择电极选择系数值的比较

Table 1 Comparison of Selectivity Coefficient of Ion Selective Electrode

钠离子浓度(mol/kg) molality of Na ⁺	加入法 [#] This work	分别溶液法 SSM	混溶法 FIM
0.1	0.0976	0.390	0.391
1.0	0.153	0.515	

[#] 计算所用的Pitzer纯盐参数和Pitzer混合参数引自文献[5]和[7]。

常用的混和溶液法用于被测离子浓度为 $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ mol/kg}$ 范围内的离子选择电极选择性系数的测定,并近似地用被测离子浓度替代活度计算选择系数。显然在高浓电解质溶液中测定离子选择电极选择系数会产生较大的偏差。分别溶液法可以用真实的活度来测定高浓度的电解质溶液中离子选择电极的选择系数,但它忽略了实际电解质溶液中存在的离子之间的相互作用,因此测定的离子选择电极选择系数偏差较大。采用干扰离子的加入法测定离子选择电极的选择系数能更好地反映出在高浓电解质溶液中离子选择电极对干扰离子的选择性。

总之,测定 K_{ij}^{pot} 值的方法很多,离子选择电极选择性系数的测定应根据被研究的对象的具体要求选择最佳的测定方法。

致谢:中国科学院青海盐湖研究所姚燕研究员提供了许多帮助,并提出了许多建议,在此

深表谢意!

参考文献:

- [1] 黄德培,沈子聚,吴国良,等.离子选择电极的原理及应用[M].北京:时代出版社,1982.
- [2] Eric Bakker, Emo Pretsch and Philippe Bühlmann. Selectivity of Potentiometric Ion Sensors [J]. Anal. Chem, 2000, 72, 1127.
- [3] Nikolsky B P [A], G. Eisenman. Glass electrodes for hydrogen and other cations [C]. New York; M. Dekker, 1967.
- [4] 宋彭生,罗志农[J].化学通报,1983,(12),13.
- [5] K. S. Pitzer. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. 2nd ed. New York; CRC press, 1991.
- [6] R. G. Bates. Determination of pH-Theory and practice [M]. 2nd ed. 1973.
- [7] 张忠,姚燕,宋彭生,陈敬清[J].物理化学学报,1993,9(3),336.
- [8] H. S. Harned and B. B. Owen. Physical chemistry of electrolytic solutions[M]. third ed. 1950.

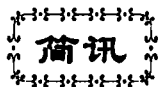
The Measurement of Selectivity Coefficient of Ion Selective Electrode by an Interferential Ion Addition

WANG Qing-zhong, SONG Peng-sheng, XIAO Ying-kai

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining 810008, China)

Abstract: The Measurement of selectivity coefficient of ion selective electrode (ISE) was measured by an interferential ion addition. In this study, the Pitzer model was used to calculate the activities of ions in high concentration electrolyte solution. Comparison of selectivity coefficient of ISE measured by different method such as the separate solution method and the fixed interference method, was discussed. This work can be used to measure selectivity coefficient of ISE in high concentration electrolyte solution.

Key words: Potential method; Ion selective electrode; Selectivity coefficient; Pitzer



张彭熹院士荣获第七届李四光地质科学奖荣誉奖

由于张彭熹院士在长期的地质科学工作中为国家地质科学进步做出的突出贡献,特被授予第七届“李四光地质科学奖”荣誉奖。

李四光地质科学奖是为了纪念世界著名的科学家、地质学家、教育家、社会活动家、我国地质工作的奠基人之一李四光对我国科学事业和地质事业的巨大贡献,继承和发扬他从国家建设需要出发、积极参加科学实践、不断创新、攀登科学高峰的精神,和把自己的聪明才智献给祖国的爱国主义精神,鼓励地质工作者为祖国建设多做贡献而设立的。李四光地质科学奖是面向全国地质行业的最高层次的荣誉奖。长期从事地质工作,热爱祖国,热爱地质事业,为祖国现代化建设做出突出贡献者,方可申请该奖。

张彭熹院士是我国盐湖地质研究的学术带头人,他多次组织并参加了全国盐湖——包括青海、甘肃、宁夏、内蒙古盐湖的综合考察和盐湖科学调查工作。尤其是在青海盐湖考察中,他身先士卒,献身盐湖,对推动我国盐湖事业做出了重要贡献。他与地矿部门同志一起证实了我国是盐湖盐类资源十分丰富的国家,特别是卤水资源锂、硼、镁以及稀碱、碱土金属铷、铯、锶等均居世界前列,同时还摸清了我国盐湖资源的分布、类型、特征及形成规律;证实了我国是盐湖资源大国,尤其是西部盐湖资源,为西部开发及经济发展规划和盐湖化工的发展提供了资源依据;他提出了“成盐演化、成矿规律”的见解,为寻找盐湖矿产指出了方向,提供了理论依据;与其他同志一起证实了我国青藏高原一些盐湖是一种固、液并存的新类型矿床;通过盐湖第四纪古气候环境的研究,开拓了盐湖年代学、沉积学、矿物学、水化学、稳定同位素及低温地球化学等新领域的研究;创建了 C^{14} 、 Cl^{36} 盐类矿物铀系测年和包裹体物质成分盐酸胍法稳定同位素分析方法,提高了盐湖古环境、古气候研究水平;提出了古代异常钾盐蒸发岩的成因见解,补充和发展了内陆钾盐成因理论。积极参与、推动国际科技合作与交流。

(供稿:宋粤华)