

缬氨霉素铷离子选择电极的制备和应用

王 波, 钱国英, 吴国梁

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

摘要: 缬氨霉素为中性载体的 PVC 膜铷离子选择电极有较好的选择性, $K_{Rb,K}^{pot} = 0.35$ 。该电极已用于铷的分析测定和含 Rb^+ 的水和醇水体系的热力学性质的研究。

关键词: 铷离子选择电极; 缬氨霉素; 铷的测定

中图分类号: O657

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2006)01-0043-03

铷离子选择电极的报导不多, 蒋育澄等已有评述^[1]。有的铷离子电极对钾离子有更好的选择性^[2], 使用中有多数制约。我们在用缬氨霉素制备钾离子选择电极时即已指出缬氨霉素钾电极对铷离子有更好的选择性 ($K_{Rb,K}^{pot} = 2.6$)^[3], 因而它应是铷离子的好载体。本文报告以缬氨霉素制备的铷离子选择电极的制备和应用。

1 实验部分

1.1 试剂

缬氨霉素 (Valinomycin), 癸二酸二辛酸 (DOS), 聚氯乙烯粉 (PVC) 均为 Fluka 产品。四苯硼铷 (RbTPB), 以氯化铷和四苯硼钠沉淀法制得。四氢呋喃 (THF), 为新蒸馏制得。其它常用试剂均为分析纯, 水为去离子水。

1.2 仪器

使用的仪器如同文献^[3]。参比电极用双液接饱和甘汞电极, 外盐桥用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiAC 溶液。

1.3 电极的制备和性能测试

铷离子 PVC 膜电极的制备方法类似文献^[3]中的钾离子电极, 以 AgCl 饱和的 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl 溶液为内充液。电极膜组分是: 缬氨霉素为 1.8%, PVC 为 32.5%, RbTPB 为 0.2%, DOS 为 65.5%。电极使用前浸入 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl 溶液中, 数小时后洗涤备用。测试电池为 Hg, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{KCl} \parallel \text{LiAC} (0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \parallel$ 样品溶液 $\mid \text{Rb} - \text{ISE}$ 。25 °C, 在恒速搅动下, 由稀到浓测定响应电位, 作出响应曲线, 确定线性范围, 由相应的线性部分求得响应斜率。

2 电极性能

2.1 响应特性

电极分别对 RbCl、KCl 和 CsCl 的响应曲线见图 1。25 °C 时, 电极对 RbCl 的响应线性范围为 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 响应斜率为 56 mV/pRb, 略低于对 KCl 的响应 (58 mV/pK)。检出限为 $8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。含离子强度调节剂 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}(\text{AC})_2$ 时, 响应斜率增大到 58 mV/pRb。体系含醇 (1% ~ 10%) 时, 随着醇的

含量的增大, 响应曲线往正向移动。

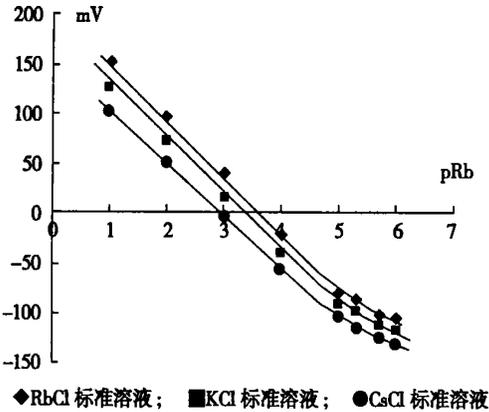


图 1 缬氨霉素铷电极对 RbCl, KCl, CsCl 的响应

Fig. 1 Responses of the valinomycin rubidium ion electrode to RbCl, KCl, and CsCl

2.2 选择性

选择系数由分别溶液法测定, 测试液均为 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化物溶液。按 IUPAC 推荐方法^[4] 计算的选择系数如表 1 所示。

由表 1 和图 1 可知, K^+ 、 Cs^+ 对缬氨霉素铷

表 1 铷离子电极的选择系数

Table 1 Selective coefficients of the rubidium ion electrode

干扰离子 n	K^+	Cs^+	NH_4^+	Na^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}
$K_{\text{Rb}, n}^{\text{pot}}$	0.35	0.12	4×10^{-3}	8×10^{-5}	3×10^{-6}	3×10^{-5}	5×10^{-7}	6×10^{-6}

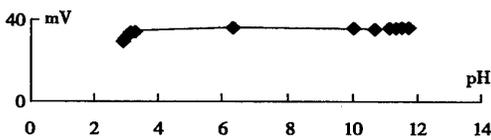


图 2 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl 溶液响应电位随 pH 的变化

Fig. 2 Electrical potential response of the electrode in $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl solution as a function of pH

2.6 寿命

缬氨霉素电极的寿命与电极的使用和保存条件密切相关^[5]。未曾使用的电极(去掉内充

离子电极干扰严重, 该电极对 K^+ 、 Cs^+ 也有良好的响应, 因而该电极不适用于 Rb^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的混合体系。

2.3 响应时间

不论动态或静态, 对 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl 溶液, 响应电位稳定到 $\pm 0.1 \text{ mV}$ 约需 1.5 min, 对 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl 为 2.5 min 左右。

2.4 pH 影响

以稀盐酸和氢氧化钡溶液调节 pH。对 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl 溶液, 响应电位随 pH 的变化见图 2。pH 在 4.0 ~ 10.0 范围内电位变化很小; 低于 4.0 时, 响应电位较快下降; 大于 10.0 时, 响应电位缓慢上升。含有离子强度调节剂(如氯化钡)时, 响应电位随着 pH 的变化减小。

2.5 重现性

电位在 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ RbCl 溶液中反复测定电位 5 次, 电位的测定值分别为 $100.4 \pm 0.2 \text{ mV}$ 和 $-12.4 \pm 0.5 \text{ mV}$, 标准偏差分别是 $\pm 0.2 \text{ mV}$ 和 $\pm 0.5 \text{ mV}$ 。

液), 密封低温 (5°C 左右) 可保存数年。经常使用的缬氨霉素钾电极在使用 6 个月后仍有良好的响应。但缬氨霉素铷离子电极使用 3 个月, 响应斜率下降到 50 mV 以下, 性能变差, 短于缬氨霉素钾电极的使用寿命。

3 应用

3.1 含铷的水或甲醇体系中热力学性质的研究

张军等^[6] 已用此铷电极和 $\text{Ag} | \text{AgCl}$ 电极采用电动势法研究了 $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{EtOH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质, 测定了 RbCl 在上述体系中的活度系数, 研究结果可参

见文献^[6]。

3.2 分析测定

已用该电极指示, 以多种方法测定了水样中的铷。

类似钾的电位滴定^[7], 可用铷离子电极指示, 以四苯硼钠滴定铷。标准比较法、标准加入法或已知稀释—标准加入法测定铷的操作类同测定钾的方法^[8]。这些方法与原子吸收和重法作了比较, 电极法较为简便, 此样品的测定结果见表 2。电极法测铷时, 共存 K^+ 有正干扰。标准比较法实际测定时, 共存 K^+ 为 Rb^+ 的 6% 时可导致 4% 的偏差。

表 2 含 Rb^+ 的一些液样测定结果 (mol/L)

Table 2 Determination results of some Rb^+ containing aqueous samples, mol/L

样品号	电极法	原子吸收法	重量法
1	5.5×10^{-5}	5.4×10^{-5}	
2	2.2×10^{-4}	2.2×10^{-4}	
3	5.5×10^{-4}	5.5×10^{-4}	
4	3.8×10^{-3}	5.4×10^{-4}	
5	1.3×10^{-2}		1.25×10^{-2}

4 结果和讨论

可用缬氨霉素制备性能良好的铷离子选择

电极, 它能用于铷的分析测定和研究含 Rb^+ 的水或醇水体系的热力学性质。比之缬氨霉素钾电极, 铷电极的响应斜率稍低和较短的使用寿命可能起因于 Rb^+ 有较大的离子半径, 它与缬氨霉素形成的络合物比之钾的难解离, 也就是说缬氨霉素与铷离子形成的络合物的稳定常数较大, 已经超越了中性载体膜电极要求的最佳值。

参考文献:

- [1] 蒋育澄, 岳涛, 高世扬, 等. 重稀碱金属铷和铯的分离分析方法进展[J]. 稀有金属, 2002, 26(4): 299-304.
- [2] 孙利, 奚治文, 黄枢, 等. 双冠醚 PVC 膜铷离子选择电极的研制[J]. 冶金分析, 1991, 11(6): 44-26.
- [3] 吴国梁, 高绍文, 吕翠美, 等. 缬氨霉素钾电极的制备和应用[J]. 化学世界, 1981, 10: 291-293.
- [4] IUPAC. Recommendations for Nomenclature of Ion-selective Electrodes[J]. Pure Appl. chem., 1976, 48: 127.
- [5] 喻殿英, 占利琳. 缬氨霉素敏化学传感器及其应用. 中国陶瓷工业[J]. 1998, (1): 27-31.
- [6] 张军. 碱金属盐的水和非水体系等温平衡相行为及热力学研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2004.
- [7] 王风琴, 杜秀月, 邵明昱, 等. 钾电极指示终点电位滴定卤水和盐水中钾[J]. 分析试验室, 1987, 6(7): 4-7.
- [8] 王风琴, 吴国梁. 用缬氨霉素钾电极测定试液中钾[J]. 离子选择电极通讯, 1982, 2(3): 46-50.

Construction and Application of Valinomycin Rubidium Ion Electrodes

WANG Bo, QIAN Guo-ying, WU Guo-liang

(Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xian 710043, China)

Abstract: PVC membrane rubidium ion electrodes with valinomycin as neutral ionophore was prepared and its selective coefficient $K_{Rb,K}^{pot} = 0.35$. Determination of rubidium in some aqueous samples by the potentiometric method, known dilution—standard addition and potentiometric precipitation titration has been developed. The activity coefficients for $RbCl$ and Rb_2SO_4 aqueous and nonaqueous ($MeOH + H_2O$) mixtures were determined by electromotive force measurements with the electrodes.

Key words: Rubidium ion-selective electrode; Valinomycin; Determination of rubidium