

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0740-04

铝酸根离子选择性膜电极的研制^①

胡慧萍, 陈启元, 张平民, 唐华军

(中南工业大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 以转型了的 N263-Cl, N263-I 和四丁基碘化铵作为电活性物质, 以聚乙烯醇(PVA)和壳聚糖(CS)作为聚合物支持体, 制成了对铝酸根离子有响应的离子选择性膜电极。其中以 N263-I 制成的膜电极对铝酸根离子的响应较好, 并研究了 N263-I 的用量及转型条件对该膜电极性能的影响。考察了在不同碱度的待测溶液中以及升温条件下, 该膜电极的膜电位与铝酸根离子浓度的关系。结果表明, 该膜电极在 0.01~2 mol/L 的浓度范围内对铝酸根离子有良好的 Nernst 响应, 其级差随着温度的升高而增大, 测得常温下膜电位级差约为 10.3 mV 每 10 倍浓度变化, 60 ℃时约为 15.4 mV 每 10 倍浓度变化, 75 ℃时约为 18.3 mV 每 10 倍浓度变化。

[关键词] 铝酸根离子; 膜电极; 离子选择性

[中图分类号] O 657.15

[文献标识码] A

铝酸根离子选择性膜电极的研制对于氧化铝生产中铝酸根离子浓度的检测具有实际意义。关于铝酸根离子选择性膜电极的制备除本实验室曾有报道外^[1~3], 其它文献报道很少, 而对选择性膜电极^[4~7]中的电活性物质研究, 至今均未作电活性物质转型条件对阴离子选择性膜电极性能的影响等方面的工作。本实验室以前工作中, 所用的电活性物质为十二烷基三辛基碘化铵, 聚合物支持体为壳聚糖(CS)^[2]和聚氯乙烯^[3], 但所制敏感膜分别表现为强度差和耐碱性差。本工作在此基础上用聚乙烯醇(PVA)改性壳聚糖(CS)作为聚合物支持体, 比较了几种不同的电活性物质及其转型条件对铝酸根离子选择性膜电极性能的影响, 考察了膜电极在含 0.1 mol/L NaOH (以下简称碱度较低)和 1 mol/L NaOH(以下简称碱度较高)的待测溶液中及升温条件下的膜电位与铝酸根离子浓度的关系。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器有 pH5-10C 型数字式酸度计, WS70-1 型红外线快速干燥箱及 C19-MA 型毫安表。

实验试剂主要有偏铝酸钠、氢氧化钠、四丁基碘化铵, 聚乙烯醇, 均为 AR 级; N263-Cl 及壳聚糖为市售。

1.2 实验操作

1.2.1 敏感膜的制备

1) PVA/CS 共混液的配制

2 g CS 溶解于 98 g 水(含 2 g 醋酸)中, 配成 2% 的 CS 溶液。再称取 5 g 2% 的 CS 溶液和 0.12 g 5% 的 PVA 溶液, 充分搅拌, 配得 PVA/CS 共混液。

2) N263-I 的制备及其电活性化

称取 5 g N263-Cl 溶解于 5 mL 苯中, 用 3.8 g 饱和 KI 溶液萃取, 用力振荡约 5 min, 静置分层, 去水相, 反复水洗有机相, 用 1% AgNO₃ 溶液检验水相中无 I⁻ 存在为止。蒸馏有机相中的苯, 馏余物即为 N263-I。

称取 0.5 g N263-I, 溶于 25 mL CHCl₃ 中, 室温下用 20 mL, 0.1 mol/L 铝酸钠溶液或 0.07 mol/L 铝酸钠溶液萃取 5 次, 直至水相中检验无 I⁻ 存在为止。分出有机相, 将其烘干, 即得电活性物质。

3) 敏感膜的制备

分别称取由 N263-Cl 和 N263-I 及四丁基碘化铵经铝酸钠溶液萃取转型制得的电活性物质 12 mg, 12 mg 和 10 mg, 分别溶解于 2 ml 四氢呋喃中, 加入 6 g PVA/CS 共混液, 充分搅拌成为均匀透明的溶液, 将此溶液慢慢地倾倒在 65 mm × 65 mm 的光洁平板玻璃上, 用玻璃棒紧贴玻璃平面沿一个方向刮膜, 赶出膜内的气泡, 让其挥发成膜。然后, 将干膜用 0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L NaAlO₂ 溶液浸泡 30 min 后, 用蒸馏水洗至 pH=7, 烘干。

1.2.2 膜电极的组装及电位测定

① [收稿日期] 2000-01-18; [修订日期] 2000-04-10

[作者简介] 胡慧萍(1969-), 女, 博士。

膜电极管体为聚四氟乙烯作材料的带内外螺旋的两个圆柱体组成(管体内径 1.5 cm)。取直径 1.5 cm 的敏感膜,旋入电极管底部固定,再往其中充入 0.1 mol/L 或者 1 mol/L NaOH-0.1 mol/L NaAlO₂溶液作内参比溶液,在此内参比溶液中插入 Ag-AgCl 内参比电极,组成膜电极。组装后的膜电极在 0.1 mol/L 或者 1 mol/L NaOH-0.1 mol/L NaAlO₂溶液中活化 1 h,待用。

用不同的电活性物质或不同的转型条件制备的电活性物质制成的膜电极,分别测试含 0.1 mol/L NaOH 的铝酸钠溶液和 1 mol/L NaOH 的铝酸钠溶液的膜电位。在参比电极等电势恒定的情况下,可以从电池电动势值的变化直接反映出离子选择性膜电极膜电位值的变化,因此,通过测量电池电动势就可以测定待测液中响应离子的活度。除测定温度对膜电极特性参数的影响外,所有的实验均在(25 + 1)℃测得。

2 结果与讨论

2.1 N263-I 转型条件与膜电极性能的关系

实验中考察了四种转型条件对膜电极性能的影响:

1) 用 0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L 铝酸钠溶液萃取转型,制成 N263-I,用此电活性物质制成的膜电极(记为膜电极 1)。在室温下待测溶液浓度为 10⁻³~2 mol/L 时,膜电极 1 测得的膜电位为 386~382 mV,而用膜电极 1 测得 0.1 mol/L NaOH 溶液的膜电位值为 383 mV。因此,该膜电极响应的不是铝酸根离子,而是 OH⁻。

2) 用 0.1 mol/L 的铝酸钠溶液萃取后的 N263-I 制成的膜电极(记为膜电极 2),在室温下测得不同碱度的待测溶液的膜电位,结果如图 1 所示。

由图 1 可知 $\varphi-\lg c$ 的关系成一条较好的直线,说明膜电极对 Nernst 公式有良好响应,直线的斜率(即膜电位级差)为 10.3 mV 每 10 倍浓度,由 Nernst 公式可求出待测液中铝酸根离子的电荷数约为 6,线性响应浓度范围为 0.1~2 mol/L。

3) 用加热到 80℃的 0.1 mol/L 铝酸钠溶液萃取后的 N263-I 制得的膜电极(记为膜电极 3)在碱度较低的待测溶液中测膜电位,结果表明,在 10⁻²~2 mol/L 的浓度范围内,膜电极 3 对铝酸根离子的响应偏离了 Nernst 关系式。

4) 在中等浓度的铝酸钠溶液中,铝酸根将以 Al(OH)₄⁻ 形式存在,在温度较低的稀溶液中,以水

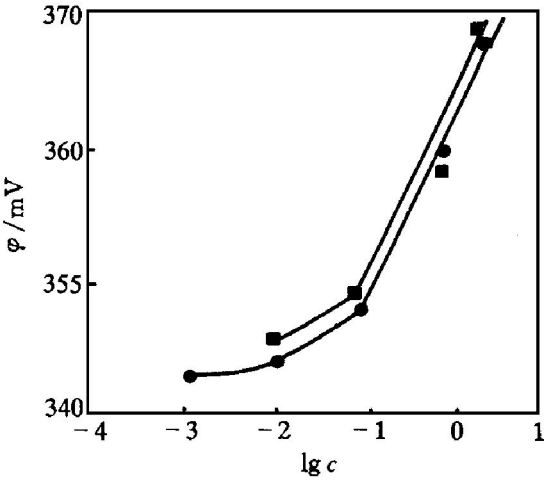


图 1 膜电极 2 在待测溶液中的 $\varphi-\lg c$ 图
Fig. 1 Effects of different basic solutions on electrode potential

● —In lower concentrations of sodium hydroxide;
■ —In higher concentrations of sodium hydroxide

合离子 Al(OH)₄•(H₂O)_x 的形式存在,在温度较高或较浓的溶液中,发生 Al(OH)₄ 脱水并聚合成 Al₂(OH)₆²⁻ 二聚离子,在 Al₂O₃ 浓度为 110~170 g/L 时,这两种离子同时存在^[8]。当 Al₂O₃ 浓度降为 80 g/L,则相应铝酸钠溶液浓度降为 0.072 7 mol/L。用 0.072 7 mol/L 的铝酸钠溶液萃取制得 N263-I,制成膜电极(记为膜电极 4)在碱度较低的待测溶液中测得的膜电位值见表 1。

表 1 膜电极 4 的膜电位值与待测溶液浓度的关系
Table 1 Relationship between electrode potential of membrane electrode 4 and concentration of sodium aluminate

Electrode potential /mV	Concentration of sodium aluminate / (mol•L ⁻¹)	Electrode potential /mV	Concentration of sodium aluminate / (mol•L ⁻¹)
349	10 ⁻³	360	10 ⁻¹
356	10 ⁻²	365	1
		372	2

由表中数据知,待测溶液在 10⁻²~2 mol/L 浓度范围内,膜电极对待测溶液有 Nernst 响应,但膜电位级差太小,仅为 6.2 mV 每 10 倍浓度变化。

综合以上结果,N263-I 的较佳转型条件为:称取 0.5 g N263-I 与 25 ml CHCl₃ 配成溶液,该溶液在室温下用 20 ml 0.1 mol/L 的铝酸钠溶液萃取 5 次,制成的膜电极对铝酸钠待测溶液有良好的 Nernst 响应。

2.2 电活性物质种类的筛选

分别称取已转型的 N263-C1 12 mg 和四丁基碘化铵 10 mg, 制成相应的敏感膜, 组装成膜电极(记为膜电极 5 和膜电极 6), 测定碱度较低的待测溶液的膜电位值, 分别记为 φ_5 和 φ_6 , 结果见表 2。

表 2 膜电极 5 和 6 的膜电位与待测溶液浓度的关系

Table 2 Relationship between electrode potential and concentration of sodium aluminate		
φ_5	φ_6	Concentration of sodium aluminate / (mol·L ⁻¹)
312	320	10 ⁻³
313	316	10 ⁻²
317	312	0.1
323	316	1
330	321	2

由表 2 知, 膜电极 5 和膜电极 6 测得的膜电位对铝酸钠待测溶液有 Nernst 响应, 但膜电位级差较小, 特别是膜电极 6 的线性响应范围变窄。电活性物质对铝酸根离子的响应顺序是: N263-I > N263-C1 > 四丁基碘化铵。说明电活性物质的碳链越长, 膜电极响应能力越强, 这是由于铝酸根离子半径较大, 必须用含大阳离子的电活性物质与之匹配, 才有较好的响应; 在分子碳链等长的情况下, 碘代季铵盐比氯代季铵盐的响应好, 因为碘比氯更容易被铝酸根离子置换。因此, 以下实验均选择已转型的 N263-I 作为电活性物质, 制成与膜电极 2 完全相同的膜电极进行特性参数测定。

2.3 膜电极特性参数的测定

2.3.1 选择性

将杂质阴离子 Cl^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , ClO_4^- 和 PO_4^{3-} 分别加入到 0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L NaAlO₂ 待测溶液中, 保持干扰阴离子的浓度为 0.01 mol/L, 测定膜电位值, 结果见表 3。

由表中数据看出, F^- , ClO_4^- 和 S^{2-} 稍有影响。这是在干扰离子浓度等于被测离子浓度 0.1 倍时所得结果, 可见, 只要杂质离子浓度极小或消除时, 就能得到较为准确的膜电位值。

2.3.2 响应时间

本实验测得碱度较低的不同浓度待测溶液的响应时间, 结果见表 4。

膜电极的响应时间较快, 对 10⁻³ mol/L 铝酸钠待测溶液的响应时间尚不到 2 min, 说明膜体结构和膜的表面状况较好, 离子经界面层向膜表面的扩散以及膜内离子的扩散较快。

表 3 干扰离子对膜电位的影响

Table 3 Electrode potential in solution of sodium aluminate with or without interfering ions

Type of interfering ion	Addition form	Electrode potential/mV
Without interfering ion	—	351
Cl^-	KCl	350
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	352
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	352
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	351
F^-	NaF	356
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	350
S^{2-}	Na_2S	354
PO_4^{3-}	Na_3PO_4	351
ClO_4^-	NaClO_4	359

表 4 膜电极的响应时间

Table 4 Response time of membrane electrode

Response time/s	100	60	60	30	10
Concentration of sodium aluminate/ (mol·L ⁻¹)	10 ⁻³	10 ⁻²	0.1	1	2

2.3.3 稳定性

室温下每隔 2 h 连续测定 0.1 mol/L NaOH-1 mol/L NaAlO₂ 溶液的膜电位, 结果表明, 8 h 内每隔 2 h 连续测得的膜电位值为 360 mV 或 361 mV。该膜电位值变化在误差允许范围内(1 mV), 说明该膜电极的稳定性较好。

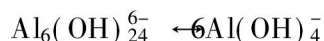
2.3.4 重现性

用同一膜电极每隔一天分别测试 0.1 mol/L NaOH-0.1 mol/L NaAlO₂ 溶液和 0.1 mol/L NaOH-1 mol/L NaAlO₂ 溶液的膜电位, 基本上分别保持在 349 和 361 mV 不变, 说明该电极重现性好。

2.3.5 温度的影响

用膜电极分别测定碱度较低的待测溶液在 60 ℃和 75 ℃下的膜电位, 分别作 60 ℃和 75 ℃下的 $\varphi-\lg c$ 图(图 2)。

由图 2 可知, 曲线均服从 Nernst 关系式, 并由此可计算出 60 ℃和 75 ℃的膜电位级差分别为 15.4 mV 每 10 倍浓度变化和 18.3 mV 每 10 倍浓度变化, 响应的阴离子电荷数 Z_i 分别为 4.3 和 3.6。线性响应范围均为 10⁻²~2 mol/L。可能是该浓度范围内的铝酸根离子在室温下, 主要以 $\text{Al}_6(\text{OH})_{24}^{6-}$ 的形式存在, 当温度升高到 60 ℃和 75 ℃时, 溶液中可能存在着如下的缓慢平衡过程:



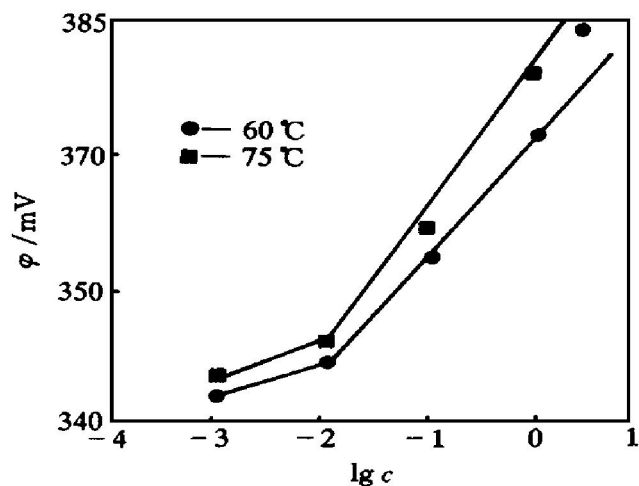


图2 60 °C和75 °C下的 ϕ -lg c 图

Fig. 2 Effect of temperature on electrode potentials

从而表现电荷数为 $Z_i = 4.3$ 或 3.6 。

[REFERENCES]

- [1] ZHOU Hong(周 红), CHEN Qi-yuan(陈启元) and ZHANG Ping-min(张平民). 铝酸根阴离子选择性电极的研究 [J]. Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1995, 26(3): 420.
- [2] ZHOU Hong(周 红), CHEN Qi-yuan(陈启元) and ZHANG Ping-min(张平民). 铝酸根阴离子选择性电极敏感膜的导电机理研究 [J]. Non-Ferrous Mining Metallurgy (有色矿冶), 1997, 3(4): 507.
- [3] SONG Hong-sheng(宋红生). 铝酸根阴离子电极膜电位的研究 [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1990.
- [4] YUAN Qun(袁 群) and LUO Jia-zhen(罗家珍). 离子选择性电极的电活性物质三庚基十二烷基碘化季铵的制备和性能 [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 1981, 9: 319.
- [5] ZHANG Guo-xiong (张国雄) and YUAN Qun(袁 群). 氟硼酸根离子-聚氯乙烯膜选择电极的研制 [J]. Acta Chemica Sinica(化学学报), 1980, 38: 223.
- [6] Brandstrom A. Preparative ion pair Extraction [M]. Sweden: Apotekarsocieteten, 1974. 9.
- [7] HUANG Jian(黄 坚), XIE Man-li(谢曼丽) and ZHANG Hai-zhen(张海珍). PVC膜山梨酸根离子选择电极的研制和应用 [J]. Chemical Sensor(化学传感器), 1992, 12(4): 23-27.
- [8] YANG Zhong-yu(杨重愚). The Technology of Aluminum Oxide Production(氧化铝生产工艺学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 44.

Aluminate anion-selective membrane electrode

HU Huiping, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min, TANG Hua-jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Aluminate anion-selective membrane electrodes based on 3-decylmethyl ammonium chloride(N263-C1), 3-decylmethyl ammonium iodide(N263-I) and 4-butyl ammonium iodide in poly(vinyl alcohol)(PVA) and chitosan(CS) were prepared. The relationship of membrane potentials with concentrations of aluminate ion was studied under the conditions of different quaternary ammonium compounds, various alkalinities and various temperatures. The results show that the membrane electrode based on N263-I in PVA and CS has a good Nernst response for aluminate ion in the concentration range of $10^{-2} \sim 2$ mol/L. The slope of the Nernst equation for this electrode increases with temperature. The slope for the electrode based on N263-I is 10 mV per decade concentration change, 15.4 mV per decade concentration change and 18.3 mV per decade concentration change at room temperature, 60 °C and 75 °C, respectively. The membrane electrode prepared had good reproducibility and stability. The common anions have no effect on the electrode response except ClO_4^- , S^{2-} and F^- .

[Key words] aluminate ion; membrane electrode; ionic selectivity

(编辑 龙怀中)