

# 高铁离子涂丝电极的研究与应用

庄秀润 岑传铨

(应用化学系)

## 摘 要

本文报道了以苄基十四烷基二甲基四氯高铁酸铵为电活性物质的PVC涂丝电极测定Fe(III)的方法。该电极对 $\text{FeCl}_4^-$ 离子的Nernst响应范围为 $10^{-4}$ — $10^{-1}$ M, 极差为56mV(25°C), 检测下限为 $1.6 \times 10^{-5}$ M, 内阻3M $\Omega$ 左右。电极的再现性、选择性、响应时间均较好。该电极用于铁矿石中铁含量的测定结果满意。

**关键词** 涂丝电极, 选择性电极, 铁矿石, 铁

## 一、前 言

James等人<sup>[1]</sup>报道过用各种季胺盐、聚氯乙烯作为膜材料的一系列对阴离子有响应的涂丝离子选择性电极。Scibona等人<sup>[2]</sup>研究了对 $\text{ZnCl}_4^{2-}$ 与 $\text{PbCl}_4^{2-}$ 有响应的高选择性液膜电极, 并提出这种电极有可能用于高价离子的分析工作。近两年来涂丝、涂碳离子选择性电极在国内已有人研究并与场效应晶体管联合应用<sup>[3-5]</sup>。但本文制作的苄基十四烷基二甲基四氯高铁酸铵涂丝离子选择性电极及其用于测定铁矿石中含铁量则未见报道。

## 二、实验部分

### 1. 仪器和试剂

(1) PZ38型直流数字电压表(上海电表厂); (2) 苄基十四烷基二甲基氯化铵C.P.; (3) 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)A.R.; (4) 邻苯二甲酸二正辛酯(DOP)A.R.; (5) 四氢呋喃(THF)A.R.; (6) 聚氯乙烯(PVC), XJ-5紧密型(福州二化)。其它试剂均为分析纯。

### 2. 电极的制作

(1) 电极基体预处理: 取长约20Cm的同轴高频电缆线(铜丝直径约0.5mm), 一端剥去绝缘层并焊上玻璃电极用的插头, 另一端使铜丝露出约1.5—2Cm, 用金相砂纸将露出

的铜丝及其端部磨光,依次用蒸馏水、丙酮、氯仿清洗并晾干待用。

(2) 电话性物质的制备:取适量苄基十四烷基二甲基氯化铵溶于氯仿并置于分液漏斗中,用两倍体积的 $2M\ FeCl_4^-$  ( $FeCl_3$ 溶于 $6M\ HCl$ 中)溶液进行振荡,使完全转型,分出有机相,置水浴上赶尽氯仿,然后于 $50^\circ C$ 下烘干得苄基十四烷基二甲基氯化高铁铵电话性物质。

(3) 电极敏感膜的涂覆:称取一定量的PVC粉末溶于THF中使之成为 $5\%(W/V)$ 的无色透明粘稠液。然后加入一定量的电话性物质、增塑剂DBP或DOP混合均匀则形成涂液。

将已处理过的电极基体一端浸入涂液片刻,取出晾干,使溶剂挥发,这样反复浸涂直至铜丝末端形成一个直径 $2\ mm$ 左右的梨形小球为止(大约需浸涂50次)。晾干约 $1-2\ d$ 后的电极,再用环氧树脂将其小球以上的铜丝暴露部分均匀涂覆使其形成绝缘层并晾干固(图1)。制作完毕的电极不用时可干放保存,每天使用前须在 $0.1M\ FeCl_4^-$ 溶液中浸泡活化 $1\ h$ 。

### 3. 测试方法

以 $1M\ HCl-5M\ NaCl$ 溶液为介质用系列稀释法配制 $10^{-1}-10^{-6}M$ 的 $FeCl_4^-$ 标准系列溶液。用217型双液接甘汞电极作参比电极(外盐桥溶液用饱和 $Na_2SO_4$ )。与涂丝 $FeCl_4^-$ 电极同时插入试液组成电池,用PZ38直流数字电压表读取平衡电位值。

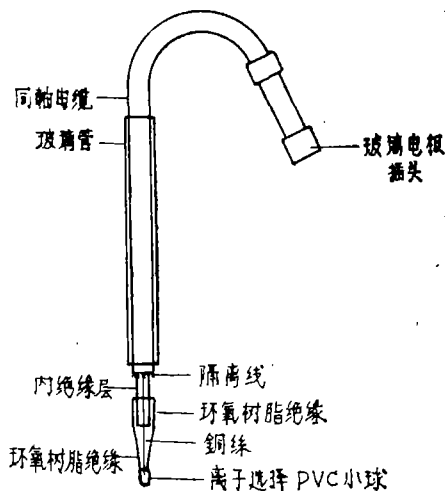


图1 制成的涂丝离子选择性电极(C,W,E)

## 三、结果与讨论

### 1. 敏感膜涂液组成的试验

在 $5\ ml\ 5\%(W/V)$ 的PVC四氧呋喃溶液中,加入 $15\ mg$ 电话性物质的条件下分别用DBP和DOP(各加 $0.6\ ml$ )进行试验,对 $Fe^{3+}$ 的响应曲线如图2所示。结果表明,使用DBP作为增塑剂时其响应曲线级差大,且成膜机械性能较好。DBP用量在 $0.2-0.8\ ml$ 范围内电极的Nernst响应无明显差异,用量大于 $0.8\ ml$ 时膜的机械强度差,小于 $0.2\ ml$ 时级差降低,稳定性也差,本试验采用 $0.6\ ml$  DBP作为增塑剂。

如改变电话性物质用量( $5、10、15、20\ mg$ ),其它条件同上。结果表明,其Nernst响应曲线范围和级差相接近,仅是用量小时检测上限下降,用量大时则检测下限升高。因此,本试验的敏感膜涂液组成,采用在 $5\ ml\ 5\%(W/V)$ 的PVC四氢呋喃溶液中加入 $0.6\ ml$  DBP及 $15\ mg$ 电话性物质。

### 2. 电极性能的测试

(1) 电位的响应:用上述的敏感膜涂液组成所制作的电极,根据试验方法在 $10^{-1}-10^{-6}M$ 的 $FeCl_4^-$ 浓度范围内测量其电位,绘制的 $E-pC$ 曲线如图3所示。在 $10^{-1}-10^{-4}M$ 的范围

内电位与浓度成线性关系。级差为56mV (25°C)。

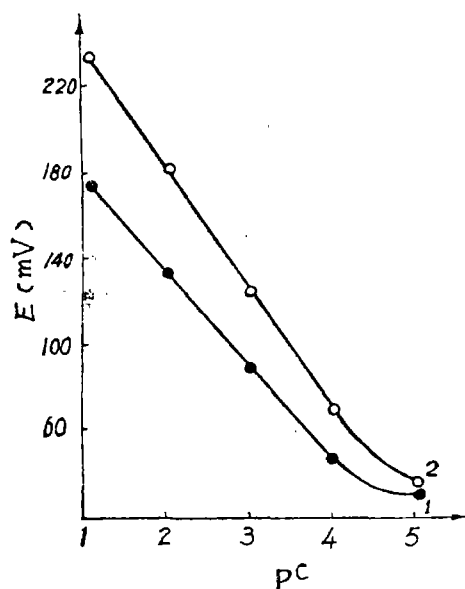


图2 不同增塑剂的涂丝电极的响应曲线  
(电活性物质15mg) 1——DOP;  
2——DBP

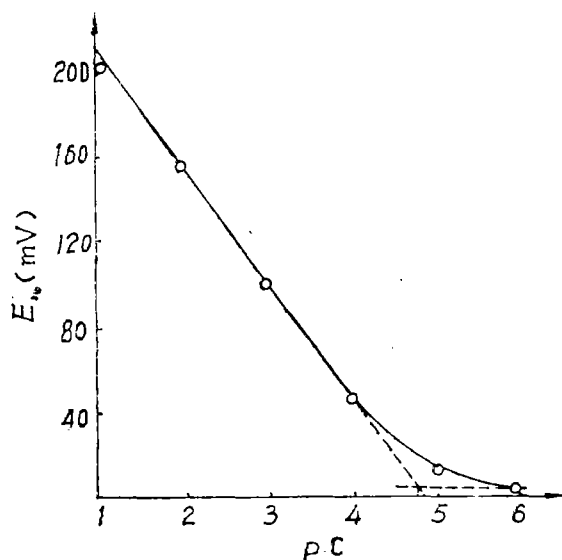


图3 电极的Nernst响应曲线及其检测下限

(2) 检测下限: 根据IUPAC推荐的方法, 测出其检测下限为 $1.6 \times 10^{-5} M$ 。

(3) 响应时间: 在搅拌条件下,  $FeCl_4^-$ 在 $10^{-1} \sim 10^{-5} M$ 范围内响应时间小于30s。

(4) 重现性与稳定性: 用同一根电极在 $10^{-1} \sim 10^{-5} M$   $FeCl_4^-$ 范围内, 每天测一次, 连续测6天, 其结果如表1所示, 响应电位的水现性较好。

表1 电极的水现性

天 数	$FeCl_4^-$ 标准系列M				
	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$
	电极电位mV (Vs. SCE)				
第1天	214	160	102	48	14
第2天	214	161	102	48	14
第3天	213	158	101	47	13
第4天	216	161	105	47	16
第5天	215	161	103	50	15
第6天	214	161	102	49	14
平 均	214	160	103	48	14

电极在 $10^{-3} M$   $FeCl_4^-$ 溶液中连续测定2h其电极电位变化 $< 1 mV$  (25°C)。

(5) 选择性系数:

采用分别溶液法<sup>[6]</sup> ( $FeCl_4^-$ 离子I和干扰离子J的浓度均为 $10^{-3} M$ ) , 测定了一些常见离

子的电极选择性系数 ( $K_{I,J}^{pot}$ ), 结果如表2所示。

表2 电极对常见离子的选择性系数

干扰离子 ( $J$ )	选择性系数 ( $K_{I,J}^{pot}$ )	干扰离子 ( $J$ )	选择性系数 ( $K_{I,J}^{pot}$ )
$\text{CO}_3^{2-}$	$5.17 \times 10^{-3}$	$\text{Al}^{3+}$	$1.21 \times 10^{-2}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$5.40 \times 10^{-4}$	$\text{Ca}^{2+}$	$6.07 \times 10^{-3}$
$\text{SCN}^-$	$1.20 \times 10^{-4}$	$\text{Mg}^{2+}$	$5.29 \times 10^{-3}$
$\text{SO}_3^{2-}$	$6.75 \times 10^{-3}$	$\text{Mn}^{2+}$	$5.29 \times 10^{-3}$
$\text{NO}_2^-$	$1.15 \times 10^{-2}$	$\text{Cu}^{2+}$	$2.33 \times 10^{-2}$
$\text{F}^-$	$7.71 \times 10^{-3}$	$\text{pb}^{2+}$	$6.41 \times 10^{-3}$
$\text{Br}^-$	$6.11 \times 10^{-3}$	$\text{Ni}^{2+}$	$4.85 \times 10^{-3}$
$\text{Ac}^-$	$2.12 \times 10^{-2}$		

#### (6) 电极内阻:

用并联电阻法<sup>[6]</sup>测得电极内阻为 $3\text{M}\Omega$ 左右。电极膜厚度不同, 内阻有变动。膜太厚, 内阻大, 响应时间长, 级差小; 电极膜太薄, 电位不稳定且寿命短。

#### (7) 电极寿命:

所制作的电极, 使用一个多月后其性能无明显变化。

### 3. 分析应用实验

准确称取 $0.2000\text{g}$ 铁矿样, 用少量蒸馏水润湿后, 加入 $2\text{ml}$ 浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $8\text{ml}$ 浓 $\text{HNO}_3$ 与 $2\text{ml}$ 浓 $\text{HCl}$ , 然后置电热板上低温加热, 使矿样完全溶解并蒸发至干, 取下冷却, 再补加 $5\text{ml}$ 浓 $\text{HNO}_3$ 使矿石中的铁完全生成高价铁。最后继续加热蒸发至白烟消失。残渣用 $1\text{M}$   $\text{HCl}$ — $5\text{M}$   $\text{NaCl}$ 溶液溶解, 并定容至 $250\text{ml}$ , 摇匀后于过滤于小烧杯中然后用所制作的电极进行测定。

按照分析步骤分别对1\*和2\*铁矿样进行分析, 其结果并与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法<sup>[7]</sup>进行比较, 见表3。

表3 铁矿样的分析结果

矿样	本方法分析结果			$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法分析结果	
	测得 $\text{FeCl}_4^-$ ( $M$ )	换算成矿样中 ( $\text{Fe}\%$ )	变动系数%	矿样中 ( $\text{Fe}\%$ )	变动系数%
1*	$7.139 \times 10^{-3}$ *	49.84	0.30	49.92*	0.15
2*	$6.261 \times 10^{-3}$ *	43.71	0.35	43.60*	0.25

\*为五次测得结果的平均值

### 参 考 文 献

- [1] James, H. Carmack, G. and Freiser, H., *Anal. Chem.*, 44 (1972), 356.
- [2] Scibona, G., Mentella, L. and Danesi, P.R., *Anal. Chem.*, 42 (1970), 845.
- [3] 潘景浩、刘宏, 涂碳PVC膜 $\text{InBr}_4^-$ 离子选择电极, 分析化学, 5 (1985), 370.
- [4] 奚治文、黄枢、张道悌、李晖, 碳棒涂膜式离子选择电极的研究, 分析化学, 2 (1986), 102.
- [5] 黄德培、朱春生等, 涂焦钾离子场效应敏感器件在临床医学中的应用, 分析化学, 10 (1986), 789.

- [6] 黄德培、沈子琛、吴国梁, 离子选择性电极的原理及应用, 新时代出版社, (1982), 49, , 65.  
[7] 岩石矿物分析编写小组, 岩石矿物分析, 地质出版社, (1974), 223.

## A Coated Wire Fe (III) Electrode and Its Application

Zhuang Xijun Cen Chuangun

### Abstract

For use in the determination of Fe (III), this paper presents a coated wire electrode in which the electroactive membrane is composed of tetrachloroferrate salt of benzyl teteadecyl dimethyl ammonium chloride, combining with polyvinyl chloride.

A linear near-Nernst response to the electrode is obtained over a concentration range of  $10^{-4}$  to  $10^{-1}$  M  $\text{FeCl}_4^-$ , with a slope of 56 mV per concentration decade (25°C). It shows a detection limit of  $1.6 \times 10^{-5}$  M and a membrane resistance of about  $\text{M}\Omega$ . It also shows a fairly good repeatability, selectiveness and response time.

The electrode has been applied successfully to the determination of Fe (III) in iron ores.

**Key words** Coated wire electrode, selective electrode, iron ores, iron.