

酸性溶液中电位法测定锂离子

钱国英 杨 青 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 本文在醋酸镁介质中, 盐酸溶液形成缓冲溶液后, 采用 Li^+ 离子选择性膜电极研究了 pH 值、 MgCl_2 、 NaCl 和 KCl 对电极响应的影响, 得到良好的效果. 本法可应用于含 MgCl_2 、 NaCl 和 KCl 的盐酸水溶液体系中锂离子浓度的测定.

关键词 锂离子膜电极 盐酸介质 盐的影响

锂盐广泛存在于盐湖、海水、地下卤水和锂矿中. 通常锂盐一般是与钠盐、钾盐、镁盐、钙盐等共存. 人体中含有微量的锂, 在医学上锂盐是治疗关节炎和抑郁症的有效药物. 锂盐在工业和国防上有着重要的地位. 无论锂盐的工艺加工和锂盐热力学研究, 首先要解决锂离子的测定问题. 通常用火焰光度法、原子吸收法或 ICP 法进行测定, 但难以进行. 近年来发展起来的离子选择电位法测锂设备简单而快速, 为世界各国学者所关注.

早在 1980 年高绍文等人^[1]研究了一种新型的锂离子选择电极, 该电极是以八甲基四氧 (Quaterene) 的氢化产物为中性载体, 邻苯二甲酸二辛酯为增塑剂制成的 PVC 膜锂离子选择电极. Li^+ 的浓度在 $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{M}$ 之间, 电极响应时间为 1 分钟, 平均斜率为 $60 \pm 1 \text{mV/pLi}^+$, 并作了碱金属和碱土金属离子 NO_3^- 、 ClO_4^- 等影响的研究. 锂离子选择电极综述文献中^[2], 公认性能较好的 Li-ISE 仍是中性载体膜电极. 许多作者曾研究了一系列 Li^+ 选择电极的性能. 本文使用钱国英等^[3-4]合成的聚醚三酰胺为中性载体, (THEP) 为增塑剂. 用它们制成的 PVC 膜电极对 Li^+ 有良好选择性, PVC 膜电极的线性响应范围是 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 涂碳电极的线性响应范围是 $10^{-4} \sim 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 锂离子敏感场效应晶体管 (Li-ISFET) 的线性响应范围则为 $10^{-3} \sim 1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 经过性能比较, 三种传感器中以 PVC 膜电极的选择性和响应范围最好. 如 $K_{\text{Li}^+}^{\text{Na}^+} = 4 \times 10^{-2}$, $K_{\text{Li}^+}^{\text{K}^+} = 8 \times 10^{-3}$ ^[5]. 但是 PVC 膜仅适用于微酸性和中性溶液中 Li^+ 的测定. 它不能在酸性溶液中使用, 本文针对含 $\text{HCl-MgCl}_2\text{-LiCl}$ 体系中酸度在 0.5~2M 范围内 PVC 膜电极对 Li^+ 的测定问题进行研究.

离子选择电极的测定是基于电位 E 与离子活度 a 成对数关系的能斯特 (Nernst) 方程:

$$E = E^\circ \pm S \lg a$$

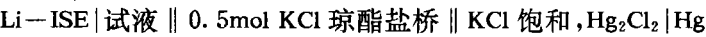
式中斜率 S 阳离子为正值, 而阴离子为负值. 要测定电极电位, 需选用一个电位恒定的参比电极 (如 H_2 电极、甘汞电极), 由它和离子选择电极构成的电池电动势来确定. 在阳离子强度较小时, 上式中浓度 c 能代替活度 a , 于是 E° 就成为与多种因数相关的常数, 是如参比电极电位、液相之间界面电位、不对称电位和活度系数等因数的影响总和^[6].

1 试剂与仪器

增塑剂:磷酸三(2-乙-基己基)酯(THEP)C. P., 邻苯二甲酸二癸酯(DDP)和四氢呋喃.
中性载体:聚醚三酰胺^[7];其它试剂皆为分析纯.
参比电极:用带 0.5mol KCl 琼酯外盐桥的饱和甘汞电极.
笔式 pH 计:江苏电分析仪器厂.
离子计:ORION RESEARCH microprocessor ionalyzer/901

2 锂电极的制备

称取 0.2 克邻苯二甲酸二癸酯(DDP 增塑剂)和 5 克聚醚三酰胺中性载体与 5%THEP 的四氢呋喃 2mL 溶液混和均匀,搅拌成透明液体,然后将溶液注入围有玻璃环(Φ32mm)的水平玻璃板上成膜,按常规方法装配成电极^[8],参比电极为 Ag/AgCl 电极,充液是用 AgCl 饱和的 10⁻²mol LiCl 溶液. Li-ISE 在使用前或不用时均浸没在 10⁻²mol LiCl 溶液中,外参比电极用饱和 KCl 溶液的甘汞电极. 测定电池为:



3 实验方法

分别取 10mL 的 1M Mg(Ac)₂ 和 5mL 的 1M MgCl₂ 溶液加入 100mL 容量瓶中,稀释至刻度,该溶液的浓度为 0.1M Mg(Ac)₂ 和 0.05M MgCl₂,测得 pH=8.8(A 溶液). 将它转入烧杯,插入 PVC 膜 Li⁺ 电极 8 只和带盐桥的 KCl 饱和甘汞电极,测出 Li⁺ 电极的响应电位值后,用 0.02mL 6M HCl 调节溶液为 pH=5.4(B 溶液),再测出 B 溶液的电位值后,取出 1mL B 溶液弃之,加入 1mL 10⁻³M 的 LiCl 溶液使 LiCl 浓度为 10⁻⁵M,同样方法稀释 LiCl 溶液达不同浓度,即 10⁻⁴M、10⁻³M、10⁻²M、10⁻¹M. 分别测定各溶液中 Li⁺ 的电池电位值列于表 1.

选择响应较好的 Li⁺ 电极,进行 pH 和盐对电极响应性能的影响研究,溶液的 pH 值变化是用 6M HCl 溶液调节,NaCl、KCl 和 MgCl₂ · 6H₂O 用逐次增加不同固体加入量来改变溶液中 Na⁺、K⁺和 Mg²⁺浓度,分别测定不同条件下 Li⁺ 的电极响应值.

表 1 不同 LiCl 浓度溶液中的电位值

Li 电极号	水	不同 LiCl 溶液浓度						
		A 溶液	B 溶液	10 ⁻⁵ M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M	10 ⁻¹ M
No.	(mV)	pH=8.8 (mV)	pH=5.4 (mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
1	-228	-129	-173	-167	-139	-86	-28	+29
2	-228	-137	-188	-172	-143	-90	-32	+25
5	-229	-142	-190	-181	-144	-90	-31	+27
6	-232	-133	-187	-175	-135	-80	-21	+36
33	-224	-130	-169	-161	-129	-75	-17	+41
33'	-220	-137	-169	-157	-125	-72	-13	+45

实验结果和讨论

1 Li⁺ 电极的响应

从表 1 第三列电位值看出不同电极在 A 溶液中有明显的差异,所以需要对 Li⁺ 电极进行筛选实验,当溶液浓度为 10⁻⁵M 时,响应不好,10⁻⁴~10⁻¹M 时服从 Nernst 方程,从表 1 看出,

5、6、33、33' Li⁺膜电极响应性能良好,故采用这四只 Li⁺电极在实验中使用.

2 Mg²⁺的影响

取 100mL 浓度为 0.05M MgCl₂、0.1M Mg(Ac)₂ 和 0.01M 的 LiCl 溶液(C 溶液),逐次增加不同量的 MgCl₂·6H₂O 固体(累计加入 MgCl₂·6H₂O 量),测定其电位值见表 2.

表 2 加入固体 MgCl₂·6H₂O 对 Li⁺ 电位值的影响

Li 电极号	水	C 溶液 PH=5.5	加入 MgCl ₂ ·6H ₂ O 的累积量					
			0.1 克	0.3 克	0.5 克	1.0 克	1.5 克	2.0 克
No.	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
5	-245	-28.1	-28.7	-28.6	-28.6	-27.1	-26.0	-25.5
6	-238	-21.5	-22.4	-22.1	-21.9	-20.2	-18.8	-18.5
33	-230	-12.6	-14.2	-14.4	-14.3	-12.6	-11.0	-9.9
33'	-232	-17.3	-18.2	-18.0	-17.5	-16.1	-15.0	-14.2

从表 2 看出,加入 0.5 克 MgCl₂·6H₂O 固体,溶液增加 MgCl₂ 浓度为 0.2M 时,一般电位值变化不超过 1mV,但加入量大于 0.5 克 MgCl₂·6H₂O 时,电位值升高 1~3mV. 这种影响是离子强度增加所致.

3 K⁺的影响

KCl 的影响与 MgCl₂ 对 Li⁺ 的影响研究方法相同,在 C 溶液中逐次加入 KCl 固体,加入不同量的 KCl(累加值)对溶液中 Li⁺ 电位测定值的影响列于表 3.

表 3 加入 KCl 对 Li⁺ 电位值的影响

Li 电极号	水	C 溶液 pH=5.3	加入固体 KCl 的累积量				
			0.1 克	0.2 克	0.4 克	0.7 克	1.0 克
No.	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
5	-285	-30.9	-30.8	-30.7	-30.8	-31.0	-31.2
6	-278	-23.2	-23.7	-24.0	-24.3	-24.8	-25.2
33	-266	-12.1	-12.6	-13.0	-13.4	-13.8	-14.1
33'	-269	-18.9	-19.3	-19.7	-12.0	-20.5	-20.9

从表 3 可见,5 号 Li⁺ 电极几乎不受 K⁺ 影响,而 6 号、33 号、33' 号电极当加入 1 克的 KCl 后,电位值降低 2mV.

4 Na⁺的影响

实验方法如上面所述,在 C 溶液中加入不同量的 NaCl 固体,各溶液的 pH 测定值为 5.4, Li⁺ 测定结果见表 4. 从表 4 看出 NaCl 加入量为 0.7 克时(浓度约为 0.12M),2 号和 5 号 Li⁺ 电极影响小,NaCl 加入量小于 0.3 克时(0.05M)对 6 号和 33' 号电极影响较小,随着 NaCl 增加,6 号和 33' 号电极的电位值增加. 因此使用前必须对电极测量范围进行测定和 Li⁺ 电极选择.

5 pH 值的影响

在 C 溶液中,逐次用 6M 的 HCl 溶液调节 pH 值,用笔式 pH 计测量,累加 HCl 体积(mL)和 pH 值的测定值一并列于表 5.

从表 5 中看出,pH=3.6~5.8 之间, Li⁺ 的电位值变化仅 1mV,当 pH 降低至 2.6 后电位值偏差 2mV,加入 1.6mL 6M HCl 溶液中 H⁺ 为 0.1M pH=2,实测值为 pH=4,表明该体系中有缓冲作用.

表 4 加入 NaCl 对 Li^+ 电位值的影响

Li 电极号	水	C 溶液	加入固体 NaCl 的累积量					
			PH=5.4	0.05 克	0.10 克	0.2 克	0.3 克	0.5 克
No.	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)
2	-238	-28.6	-28.7	-28.8	-29.1	-29.4	-28.5	-28.1
5	-257	-28.9	-29.4	-29.7	-30.2	-30.1	-28.9	-28.1
6	-250	-21.5	-21.8	-21.8	-21.7	-21.2	-20.1	-19.2
33	-241	-12.3	-12.2	-12.0	-11.5	-11.0	-9.6	-8.5
33'	-241	-17.7	-17.9	-17.9	-17.7	-17.4	-16.3	-15.5

表 5 pH 值对 Li^+ 电位值的影响 (6M HCl)

Li 电极号	水	C 溶液	加入 6M HCl 溶液量									
			0.1mL	0.2mL	0.3mL	0.5mL	0.7mL	0.9mL	1.4mL	1.9mL	2.4mL	3.0mL
			pH=8.8	pH=5.8	pH=5.4	pH=5.1	pH=4.8	pH=4.6	pH=4.4	pH=4.0	pH=3.6	pH=3.2
No.	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	(mV)	
5	-236	-30	-31.0	-31.1	-31.1	-31.2	-31.1	-30.8	-30.8	-30.3	-29.9	-29.4
6	-227	-20	-21.1	-21.3	-21.5	-21.6	-21.6	-21.6	-21.5	-21.0	-20.6	-20.1
33	-221	-15.5	-15.7	-15.5	-15.4	-15.2	-15.0	-15.0	-14.8	-14.3	-13.9	-13.4
33'	-219	-17	-17.2	-17.4	-17.4	-17.4	-17.3	-17.2	-17.0	-16.5	-16.0	-15.7

综合上述实验结果得出, PVC Li^+ 膜电极在使用前应进行筛选. 在 NaCl、KCl、 MgCl_2 含量不高时不影响 Li^+ 电位测定. 在含有 HCl 的体系中, $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 的 Ac^- 与 H^+ 形成 HAc, HAc 和 Ac^- 产生缓冲作用. 利用化学原理解决了含酸体系中加入 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 可以降低溶液的酸度问题, 使 PVC Li^+ 电极可以进行使用测定. 在分析中对不同测量体系中的应用, 需作“工作曲线”, 这样可扩大应用范围, PVC Li^+ 膜电极可以应用于 $\text{LiCl}/\text{MgCl}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}/\text{NaCl}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl}/\text{KCl}/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ 等诸体系中 Li^+ 的浓度测定, 也可以进行活度系数的测定.

参 考 文 献

- 1 高绍文, 吕翠美等. 《科学通报》, 1980, 18, 863
- 2 V. P. Y. Gadzokpo, J. D. K. Thomas, G. D. Christian, Ion Selective Electrode Rev., 1986, 8, 173
- 3 钱国英, 吴国梁. 《化学试剂》, 1990, 12(1): 51
- 4 钱国英, 吴国梁. 《化学传感器》, 1991, 1(4): 12
- 5 钱国英, 吴国梁, 吴荣宜. 《盐湖研究》, 1992, 1, 4
- 6 黄培德, 吴国梁等. 《离子选择电极的原理及应用》, 新时代出版社, 1982
- 7 谭干祖, 焦天权. 《化学试剂》, 1986, 8(2): 73
- 8 吴国梁. 《化学分析》, 1983, 11(7): 515

The Determination of Lithium-Ion by Voltage Method in Acid Solution

Qing Guoying, Yang Qing and Xia Shuping

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

In this paper, when the hydrochloride acid in medium of $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ was formed into a buffer solution. The effects of pH values, MgCl_2 , NaCl and KCl to the Li electrode response by a Li ionic-selective membranous-electrode have been studied. The method can be used to determine the concentration of Lithium in the systems of $\text{MgCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ and $\text{KCl-HCl-H}_2\text{O}$.

Keywords Lithium-ion membranous electrode, hydrochloride acid medium, the effect of salts