

新型全固态铁离子敏感电极研究

A New Type of All Solid-state Electrode for Fe(III) Ion

蒋治良

Jiang Zhiliang

(广西师范大学计算分析测试中心 桂林市三里店 541004)

(Computer & Analysis Testing Center, Guangxi Normal University, Shalidian, Guilin, Guangxi, 541004)

肖丹 王柯敏

Xiao Dan Wang Kemin

(湖南大学化学化工系 长沙市岳麓山 410082)

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Yuelushan, Changsha, Hunan, 410082)

摘要 采用稀土电极材料六硼化镧制备了一种新的全固态铁离子敏感电极。研究了该敏感电极在常见介质中对 Fe³⁺ 的响应行为。结果表明, 该铁离子敏感电极在 1.5 mol/L H₃PO₄ 介质中的线性响应范围、检测下限和响应斜率分别为 1.0×10⁻⁵~1.0×10⁻¹ mol/L Fe³⁺, 6.0×10⁻⁶ mol/L Fe³⁺ 和 60 mV/pC, 且具有较好的选择性。

关键词 六硼化镧 铁离子 全固态电极

Abstract A new all Solid-state electrode for Fe(III) ion has been fabricated with rare-earth material LaB₆ prepared by us. The electrode response behaviour toward Fe(III) in several medium was investigated. The results show that the linear response range, detection limit and response slope of the Fe(III) ion sensitive electrode in 1.5 mol/L H₃PO₄ medium are 10⁻⁵~10⁻¹ mol/L, 6×10⁻⁶ mol/L Fe³⁺ and 60 mV/pC respectively, and with good selectivity.

Key words LaB₆, Fe(III), all solid-state electrode

离子选择性电极具有宽的响应范围,易于实现自动分析,在过程分析和自动监测中得到了广泛应用。近年来,用离子注入法制备了 Na⁺-ISFET 和 Cl⁻ 离子全固态电极;磷酸锆化合物以及非化学计量化合物氧化锆等一批新材料已用于制备 pH 等固态电极^[1]。稀土材料六硼化镧具有很好的导电性和导热性,同时具有稳定的化学性能和较高的硬度^[2]。但迄今尚未见六硼化镧做离子敏感电极的报道。为此我们合成了六硼化镧,用它制备一种新型全固态铁离子敏感电极,详细研究了 LaB₆ 全固态铁离子敏感电极的响应行为。结果表明,该铁离子敏感电极具有使用寿命长,稳定性好,可用于高酸度介质中 Fe(III) 的监测且 Fe(I)、Ni(I) 影响很小,可满足电镀 Ni-Fe 合金镀液自动控制过程中 Fe(III) 离子传感器的要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

- ①PXJ-1C 型数字离子计 (江苏电分仪器厂)。
- ②GSP-84-02 型磁力恒温搅拌器 (山东电讯七

厂)。

③XWTN-204 型台式自动平衡记录仪 (上海大华仪表厂)。

Fe(III) 标准溶液: 用 FeCl₃ 配制 1.00×10⁻¹ mol/L 贮备液,然后用相应的试验底液逐级稀释至 10⁻⁷ mol/L。实验用水为去离子水,所用试剂为分析纯。

1.2 六硼化镧的合成及铁离子敏感电极的制备

在 10⁻² Pa 真空度和 1700℃ 下,用 99.9% 碳化硼还原 99.9% 三氧化二镧,得六硼化镧粉末。然后将 LaB₆ 粉末放在石墨模中热压成型,得到相对密度大于 0.96 的多晶六硼化镧压块。经 Raman 激光光谱分析,在 1256 cm⁻¹ 和 685 cm⁻¹ 处有两个特征吸收峰,与文献 [3] 结果一致。然后线切割成直径为 5 mm 的六硼化镧棒,最后将长为 6 cm 的六硼化镧棒封装于聚四氟乙烯管中。电极端面在使用前进行抛光处理。

上述铁离子敏感电极和饱和甘汞电极组成如下电池:



其电位用离子计测量,结果用记录仪记录。所有数据均在搅拌条件下获得。

1994-03-24 收稿。

2 结果与讨论

2.1 铁离子敏感电极在不同底液中的响应行为

我们分别试验了 LaB₆ 铁离子敏感电极在磷酸、硫酸、盐酸、醋酸、酒石酸盐缓冲溶液、邻苯二甲酸盐缓冲溶液和顺丁烯二酸盐缓冲溶液中的响应行为 (图1和表1)。其中在 1.0 mol/L CH₃COOH 介质中的

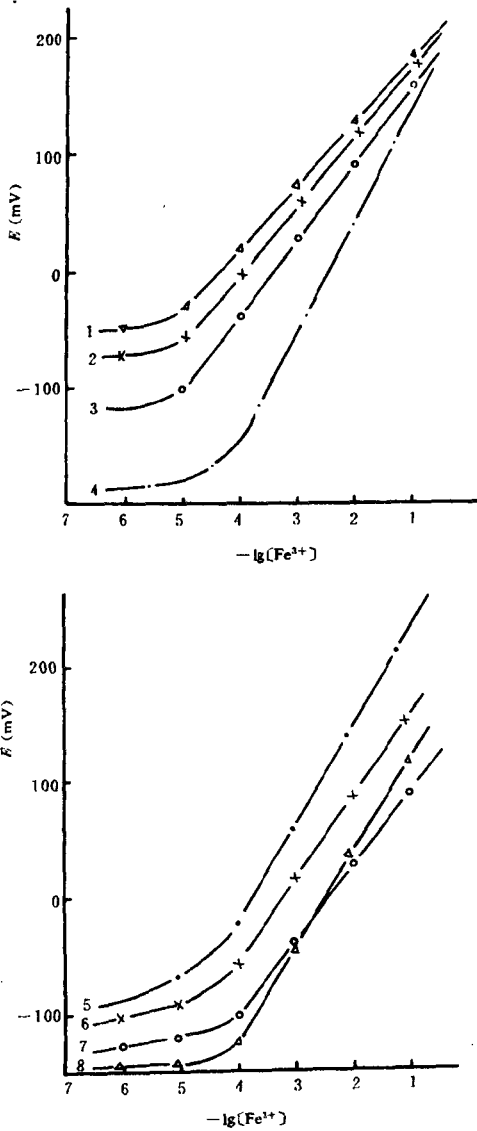


图1 全固态铁离子敏感电极在8种底液中的响应曲线

Fig. 1 Response curves of all solid-state Fe(III) ion sensitive electrode in eight substrate solutions

1—0.50 mol/L H₂SO₄, 2—0.50 mol/L HCl, 3—1.5 mol/L H₃PO₄, 4—1.0 mol/L CH₃COOH, 5—pH2.5 顺丁烯二酸盐缓冲溶液 pH 2.5 maleate buffer solution, 6—pH2.0 邻苯二甲酸盐缓冲溶液 pH 2.0 phthalate buffer solution, 7—pH2.7 柠檬酸盐缓冲溶液 pH 2.7 citrate buffer solution, 8—pH 2.5 酒石酸盐缓冲溶液 pH 2.5 Tartrate buffer solution

响应斜率最大 (95 mV/pFe), 这可能是 CH₃COOH 为一不完全电离的弱酸, 且该电极对 H⁺ 亦有响应所致 (图2, 线性响应斜率为 25 mV/pH)。考虑到磷酸是电镀液常用的无机酸, 图3给出了铁离子敏感电极在不同浓度 H₃PO₄ 底液中的响应行为。当 H₃PO₄ 浓度在 0.75~3.0 mol/L 范围内, 其电位变化很小, 线性响应范围及线性响应斜率相近。

表1 全固态铁离子敏感电极在不同底液中的响应特性

Table 1 Response characters of all solid-state Fe(III) ion sensitive electrode in different substrate solutions

底液 substrate solution	线性响应范 围 Linear response range (pC)	响应斜率 Response slope (mV/pC)	检测下限 Detection limit (mol/L)
0.50 mol/L H ₂ SO ₄	1~5.0	58.0	8.0 × 10 ⁻⁶
0.50 mol/L HCl	1~5.0	59.2	7.2 × 10 ⁻⁶
1.5 mol/L H ₃ PO ₄	1~5.0	60.0	6.0 × 10 ⁻⁶
1.0 mol/L CH ₃ COOH	1~4.0	95.0	5.0 × 10 ⁻⁶
pH2.5 顺丁烯二酸盐 缓冲溶液 pH 2.5 maleate buffer solu- tion	1~4.0	90.0	4.8 × 10 ⁻⁶
pH2.0 邻苯二甲酸盐 缓冲溶液 pH 2.0 ph- thalate buffer solu- tion	1~4.0	74.0	4.5 × 10 ⁻⁶
pH2.7 柠檬酸盐缓冲 溶液 pH 2.7 citrate buffer solution	1~4.0	80.5	6.5 × 10 ⁻⁶
pH2.5 酒石酸盐缓冲 溶液 pH 2.5 Tartrate buffer solution	1~4.0	85.0	7.3 × 10 ⁻⁶

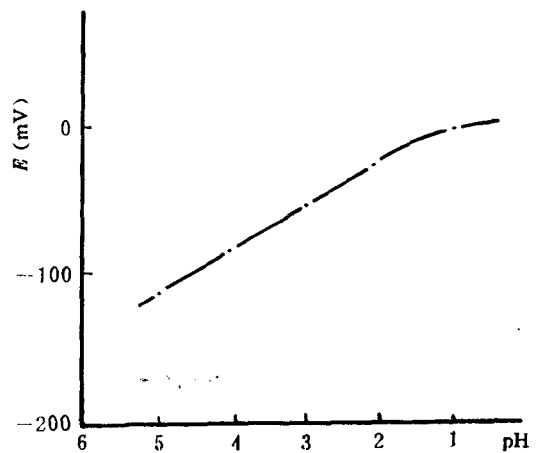


图2 全固态铁离子敏感电极对 H⁺ 的响应曲线

Fig. 2 Response curve of all solid-state Fe(III) ion sensitive electrode to H⁺

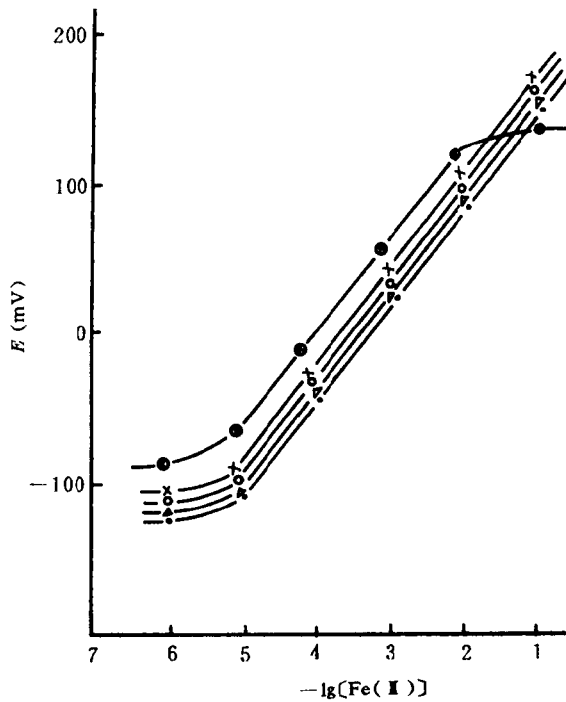


图3 全固态铁离子敏感电极在不同浓度 H_3PO_4 介质中的响应曲线

Fig. 3 Response curves of all solid-state Fe(III) ion sensitive electrode in the different concentration H_3PO_4 medium

··· 0.75 mol/L H_3PO_4 , $\triangle\triangle\triangle$ 1.5 mol/L H_3PO_4
 $\bigcirc\bigcirc\bigcirc$ 2.25 mol/L H_3PO_4 , $\times\times\times$ 3.0 mol/L H_3PO_4
 $\otimes\otimes\otimes$ 6.0 mol/L H_3PO_4

2.2 全固态铁离子敏感电极的重现性和稳定性

在 1.5 mol/L H_3PO_4 介质中, 分别对 10^{-1} mol/L 和 10^{-3} mol/L $Fe(III)$ 溶液连续测量 5 次, 其测量结果的标准偏差均为 0.5 mV, 响应时间均小于 10 s (图 4)。表明该电极有很好的重现性和较快的响应速度。在 25°C 下, 对 10^{-3} mol/L $Fe(III)$ 连续测量 3 h, 电位漂移小于 2 mV。这表明该电极具有良好的稳定性。

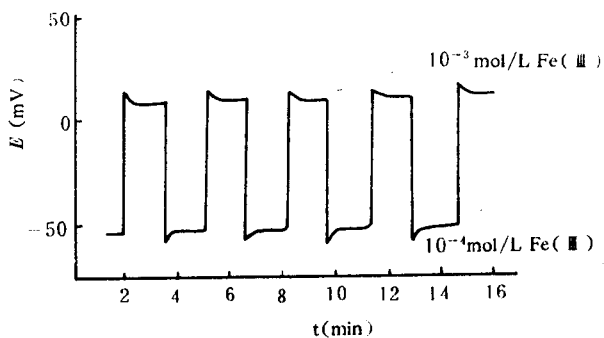


图4 全固态铁离子敏感电极的重现性和响应速度

Fig. 4 Repeatability and response velocity of all solid-state Fe(III) ion sensitive electrode

2.3 在干扰离子存在下电极对 $Fe(III)$ 的响应行为

采用混合溶液法分别研究了 15 种常见离子对该广西科学 1994 年 8 月 第 1 卷第 3 期

电极测量 $Fe(III)$ 的影响。从表 2 知, 绝大多数常见离子不干扰测定, 说明 LaB_6 全固态铁离子敏感电极有较好的选择性。

表 2 全固态铁离子敏感电极的选择性系数

Table 2 Selectivity coefficients of all solid-state Fe(III) sensitive electrode

干扰离子 Interference ion X	C_x (mol/L)	线性范围 Linear range (pC)	响应斜率 Response slope (mV/pC)	$K_{Fe^{3+}, X}^{pot}$
Ni^{2+}	10^{-2}	1~4.61	58.9	2.45×10^{-3}
Co^{2+}	10^{-2}	1~4.04	59.0	9.12×10^{-3}
Zn^{2+}	10^{-2}	1~4.85	60.1	1.41×10^{-3}
Ca^{2+}	10^{-2}	1~5.00	61.5	1.0×10^{-3}
Fe^{2+}	10^{-2}	1~4.58	60.0	2.63×10^{-3}
Ba^{2+}	10^{-2}	1~4.93	59.6	1.17×10^{-3}
Mn^{2+}	10^{-2}	1~4.24	55.3	5.75×10^{-3}
Cd^{2+}	10^{-2}	1~4.10	55.9	7.94×10^{-3}
Al^{2+}	10^{-2}	1~4.55	58.9	2.82×10^{-3}
NO_3^-	10^{-1}	1~4.80	60.0	1.58×10^{-4}
Br^-	10^{-1}	1~4.76	61.5	1.74×10^{-4}
Pb^{2+}	10^{-2}	1~4.52	57.0	3.02×10^{-3}
Mg^{2+}	10^{-2}	1~4.72	58.1	1.91×10^{-3}
Hg^{2+}	10^{-2}	1~4.25	57.1	5.62×10^{-3}
Cr^{3+}	10^{-2}	1~4.35	59.0	4.47×10^{-3}
Cu^{2+}	10^{-2}	1~3.20	56.9	6.31×10^{-3}

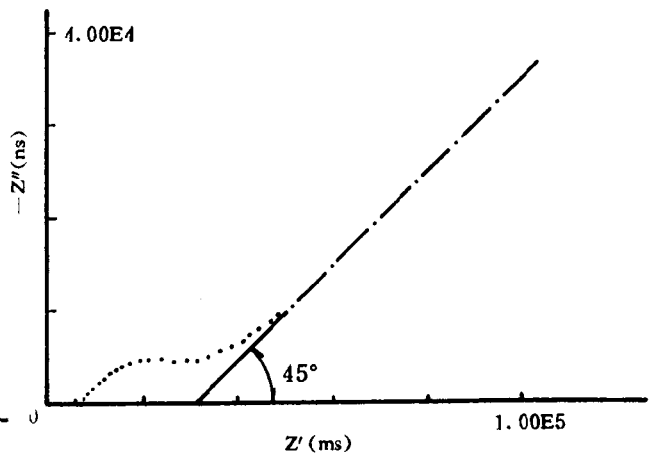


图5 10^{-3} mol/L $Fe(III)$ 溶液的交流阻抗图

Fig. 5 a. c. impedance graph of 10^{-3} mol/L $Fe(III)$ solution

(下转第 31 页 Continue on page 31)

有必要再作深入的调查采集工作。

7 几点建议

猫儿山既是动植物资源及水源林保护区,又是桂林的旅游景点之一,如何更好地保护和开发利用其自然资源,提高其生态效益和经济效益,我们提出几点建议:

(1) 加强现有天然林的保护,科学地管理人工林和抚育次生林,避免乱砍乱伐,绿化保护区周围荒山,逐步提高林区覆盖度,使古老的生物类群得以保存下来,维持自然保护区的生态平衡。

(2) 加强对游人的环保知识教育,防止人为造成环境污染,保护良好的水质资源,使水生昆虫及其它水生物得以正常活动,充分发挥其在净化水质中应有的作用。

(3) 加强对害虫天敌的保护,首先要防止大面积毁林开荒和避免森林火灾,保持生态环境的复杂多样,尽可能不用或少用化学农药,发挥天敌昆虫的自然调节作用。

(4) 合理地开发利用昆虫资源。可在猫儿山公路两旁,有选择地种植珍贵优良树种和花卉,既美化环境,又能招引各种各样的蝶类,供游人观赏;利用观赏昆虫的特点,在保护区设立昆虫标本馆,宣传昆虫

科普知识,制作各种昆虫工艺品,丰富旅游内容;将青脊竹蝗、中华越北蝗等昆虫加工成食品,为游人提供富有营养和特色的昆虫风味佳肴,但必须防止掠夺式采集,以避免资源的枯竭。

致谢

承蒙广西农业大学胡少波教授、张永强教授审阅文稿并提出修改意见,北京农业大学杨集昆教授、北京林业大学陈树椿教授、南开大学郑乐怡教授、中国科学院上海昆虫所刘宪伟先生、广西农科院王助引先生等协助鉴定标本,调查工作得到桂林地区林业局孙永林、玉伟朝等同志的大力协助和提供猫儿山的自然地理资料,在此一并深表谢意!

参考文献

- 1 王献溥等. 广西兴安猫儿山保护区的植被. 广西植物. 1986, 6 (1, 2 合刊): 79~91.
- 2 马世骏. 中国昆虫生态地理概述. 北京: 科学出版社, 1959.
- 3 尤其傲等. 崑岗自然保护区昆虫区系分布及经济昆虫概况. 广西科学院学报, 1982, 1 (1): 132~140.
- 4 萧刚柔. 中国森林昆虫. 北京: 中国林业出版社, 1992.
- 5 中国科学院动物研究所主编. 中国农业昆虫. 上、下册. 北京: 农业出版社, 1986, 1987.
- 6 尤其傲等. 广西昆虫生态地理概要. 广西科学, 1994, 1 (1): 37~42.

(责任编辑: 蒋汉明)

(上接第11页 Continue from page 11)

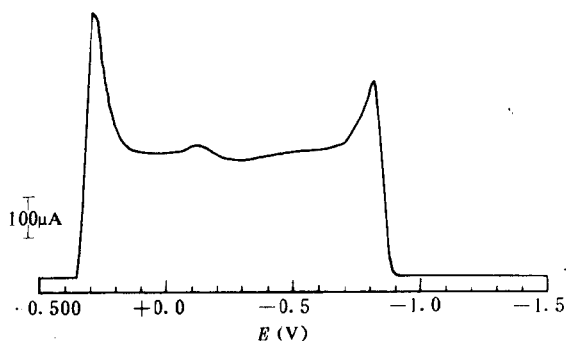


图6 10^{-3} mol/L Fe(Ⅲ)溶液的 Osteryoung 方波伏安图

Fig. 6 Osteryoung squar-wave voltametric graph

2.4 电极机理探讨

采用美国 EG&G PAR 公司 M368型交流阻抗测试系统,以饱和甘汞电极作参比,铂丝作辅助电极,LaB₆全固态电极做工作电极,正弦波激励信号幅度 5 mV,测试了 10^{-3} mol/L Fe(Ⅲ)溶液的交流阻抗复数平面图(图5)。从图5知,该电极反应具有浓差极化之特征和吸附现象。Osteryoung 方波伏安实验

(图6, BAS-100型电分析仪)表明,对 10^{-3} mol/L Fe(Ⅲ)溶液扫描出现3个峰,存在电极反应。在 1.5 mol/L H₃PO₄介质中,响应斜率为60 mV/pC,根据 Nernst 方程 $\Delta E = \frac{58}{n} \lg \frac{[C_1]}{[C_2]}$, $n \approx 1$,即电子转移数为1。我们知道,H₃PO₄是 Fe(Ⅲ)的络合剂,在 1.5 mol/L H₃PO₄介质中 Fe³⁺离子不可能存在,这从溶液呈无色得到证实,即可能以[Fe(H₂PO₄)₂]²⁺、[Fe(HPO₄)₂]⁺等配合物形式存在。再有,Fe(Ⅱ)对电位影响颇小,这与 Nernst 方程相悖。从获得的结果看来,该电极机理十分复杂,有待进一步研究。

参考文献

- 1 李习纯,曾斌礼. 过程分析和自动监测中的电化学传感器. 化学传感器, 1993, 13 (4): 7.
- 2 Aida T, Fukazawa T. Dislocation in LaB₆ crystal grown with a Xenon arc image furnace. Journal of crystal growth. 1986, 78: 263.
- 3 Sessions J, Through T. Polarized Raman spectra of the metallic hexaborides. Proceeding of the 12th rare-earth research conference. Colorado: 1976, 2: 534.

(责任编辑: 蒋汉明)