

氯化四苯砷用于电流滴定法测定六氟磷酸根离子

宋作忠 蒋玉湘 马培华⁽²⁰⁾
(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

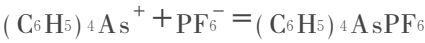
摘要 研究了用氯化四苯砷作指示剂,通过电流滴定法测定六氟磷酸根离子的方法。电流滴定法滴定六氟磷酸锂溶液,测定结果与用 Nitron(硝酸灵)沉淀法的结果相一致,并且没有来自氯化物的干扰。本法具有快速、准确、经济等优点。

关键词 氯化四苯砷 电流滴定 六氟磷酸根离子

分类号 O 655

在六氟磷酸和它的盐的研究中,Lange 和 Muller^[1]首先报道了用硝酸灵作指示剂测定六氟磷酸根离子的重量法。硝酸灵在溶液中,当碳酸盐同六磷酸盐共存时,会产生大量的共沉淀,使测定结果不准确。本工作基于氯化四苯砷在溶液中稳定,能同六氟磷酸盐形成络合物沉淀的特点,通过电流滴定发展成为测定六氟磷酸根离子的方法。

六氟磷酸根离子的电流滴定法利用如下反应:



在汞滴下,六氟磷酸根离子不易被氧化或还原,因而六氟磷酸根离子的分析需要借助四苯砷离子的还原特性。

在许多测定中氯化四苯砷已经得到了应用。如 HgCl_4^{2-} 、 SnCl_6^{2-} 、 Hg^{2+} 等离子的测定。在前人的研究中,为了获得大量的四苯砷盐的沉淀,常常需要过量的惰性电解质;同时,要求产生的共沉淀物是稳定的,有利于进行电化学滴定分析。Kolthoff 和 Johnson^[2]在电流滴定中曾使用氯化四苯砷,在滴定中氯化四苯砷被还原,因而在有关滴定分析的报道中,四苯砷离子是作为指示离子的。Menis、Ball 和 Manning^[3]也曾研究用氯化四苯砷进行电流滴定,并把它应用到通过氯化物沉淀测定汞。Shinagawa、Matsuo 和 Nakashima^[4-6]也做过关于四苯砷离子极谱行为的研究。

本文研究结果表明,这是一种测定六氟磷酸根离子的快速准确的方法。测定结果与 Nitron(硝酸灵)重量法测定结果一致。

1 实验部分

1.1 仪器

p8-型极谱仪,日本 Yanaco 公司生产。Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

⁽²⁰⁾ 收稿日期 1999-04-07

滴定管是一支最小刻度为 0.05mL、容量为 10±0.002mL 微量滴定管;

电流滴定槽约 250ml 容量的自制平盖聚乙烯槽。平盖上有七个小孔,作用为:其中三个孔分别用来插滴汞电极(指示电极)、饱和甘汞电极(参比电极)、铂电极(对电极);其余的四个孔中三个孔分别用来插通高纯氮的导管、盐桥、微量滴定管,另外一孔用来观察滴定槽内的反应情况。

微安表(济南仪表厂产),与极谱仪连用,以提高分析的准确度;

AG204 全自动电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产。

所有容量仪器都经过校准。

1.2 试剂

氯化四苯砷(美国产,99.9%)的标准溶液:用准确度为 0.0001g 的全自动电子分析天平准确称取氯化四苯砷,溶入水中,配成浓度约为 0.02mol/L 的溶液,然后用浓度 0.01995mol/L 三碘化钾标准溶液进行标定。上述溶液用来进行电流滴定和极谱图的研究。

六氟磷酸锂溶液:将一定量的自制 LiPF₆,先用 pH=9 的缓冲溶液溶解,然后用二次蒸馏水稀释;Tritron X-100 和凝胶被用作极大抑制剂。所用的试剂都是分析纯的。

1.3 步骤

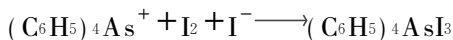
1.3.1 氯化四苯砷溶液浓度的标定

准确量取 8.00mL 已配好的氯化四苯砷溶液,用饱和的 NaCl 溶液冲稀到 100ml,用标准的 KI₃ 溶液进行标定,用 pH5-2 型酸度计测定氯化四苯砷溶液的电位变化。测定数据示于表 1,电位—滴定剂体积,见图 1。

表 1 滴定剂的加入与溶液电位的变化

加入滴定剂的次数	加入滴定剂的总体积(mL)	被测溶液的电位(-mV)	加入滴定剂的次数	加入滴定剂的总体积(mL)	被测溶液的电位(-mV)
1	0.00	400	14	8.15	284.2
2	1.00	360	15	8.20	286
3	2.00	332	16	8.25	288
4	3.00	324	17	8.30	292
5	4.50	318	18	8.35	298
6	6.00	306	19	8.40	302
7	7.00	300	20	8.45	310
8	7.50	290	21	8.50	326
9	7.70	288	22	8.55	390
10	7.80	286	23	8.60	409
11	7.90	284	24	8.70	410
12	8.00	283.5	25	9.10	415
13	8.10	284	26	10.00	430

根据图 1, 可以判断等当点时所消耗的标准三碘化钾溶液的体积为 8.4701 mL。滴定反应方程式为:



被标定的氯化四苯砷溶液浓度为:

$$8.4701 \times 0.01995 / 8.00 = 0.02112 \text{ mol/L}$$

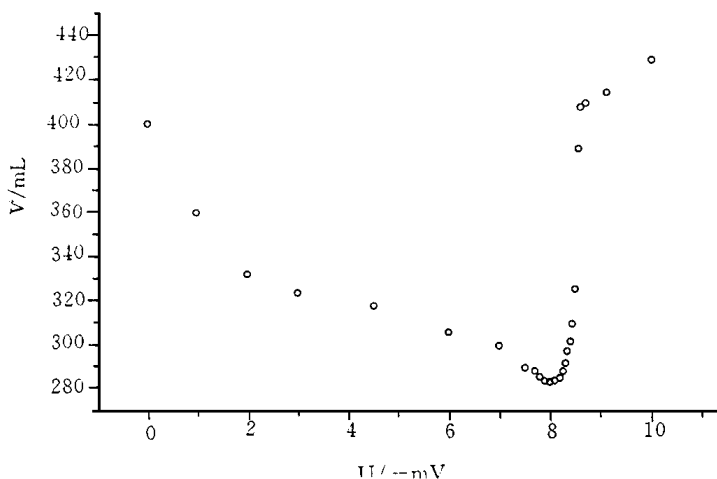


图 1 氯化四苯砷溶液电位—标准三碘化钾溶液体积图

的浓度为 10^{-4} g/L。

连接实验装置, 电解电压相对于饱和的甘汞电极为 -1.7V 。向溶液中通入高纯氮约 20 分钟, 除去溶液中的 O_2 , 然后进行滴定与测量, 直至电流~滴定剂的体积曲线出现一明显的转折。

在终点前, 滴定剂每次以 0.5mL 的体积加入; 在终点后, 滴定剂的每次加入量降到 0.1mL , 这是为了避免不必要的高发散电流。滴定剂每加入一次, 都要将高纯氮气通入溶液进行搅拌, 以排除与滴定剂一起加入的氧。对饱和的甘汞电极, 在 -1.7V 时测量电流。加入明胶是为了减少胶状沉淀悬浮物的形成, 当这种沉淀物的量降低到 10^{-4} g/L 以下时, 可准确地测定电流值。

2 结果与讨论

2.1 极谱分析及其适应条件

极谱分析是一种快速的微量分析方法。直流极谱法最合适的浓度范围为 $10^{-2} - 10^{-4}$ mol/L, 极谱滴定法测定的范围为 0.1 至 10^{-4} mol/L, 在合适的条件下可低至 10^{-6} mol/L 以上的浓度。对 10^{-3} mol/L 的浓度, 测定误差为 $\pm 0.1\%$, 10^{-5} mol/L 为 $\pm 1\%$ 。

为了保证极谱分析的准确性, 所使用汞的纯度至少要达到分析纯; 配制试剂用的蒸馏水必须经过纯化才能使用。实验时在电解池中加入一定量的底液(包括支持电解质、络合剂、极大抑制剂等), 再加入被测试液(如 PF_6^- 等), 通 N_2 除氧 20 分钟左右。以滴汞电极为负极, 饱和甘汞电极为正极、铂电极为参比电极, 接通线路, 升起贮汞瓶, 在零伏时使汞滴滴下时间为 $3 \sim 6$ 秒, 然后记录极谱图。^[7-8]

1.3.2 六氟磷酸根离子的电流滴定法

称取样品 LiPF_6 0.3038g , 用 pH 值 = 9 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 15mL 溶解, 用二次蒸馏水稀释到 100mL , 浓度约为 0.02mol/L 。取 5.00mL 上述溶液, 加到 15mL 的原缓冲溶液中, 然后用 1mol/L 的 KCl 溶液(其含有 0.1% Triton X-100, 在终点时其浓度是 0.0001mol/L) 稀释到 55mL , 此时溶液的 pH 值仍为 9; 加入浓度 0.004% 的动物胶 0.44mL , 动物胶在溶液中的

因为所有的溶液都可能含有 F^- , 所以溶液同玻璃的接触要被降到最小程度。另外, 在基质中滴定大多数待测离子的时候, F^- 不会破坏滴汞电极的毛细现象, 至少可以保证不产生显著性破坏。有时沉淀物会堵住滴汞电极, 只要截断毛细管尖端约 1cm 就可解决。

2.2 极谱分析中数据的测定

当测定电流数据时, 为了防止电流湍流, 要把通高纯氮气的导管提离被测液, 并停止搅拌; 在每一次滴定剂添加以后, 采取电磁搅拌和通入高纯氮气流搅拌的方法混合溶液。把溶解在滴定剂中的氧释放出来, 避免在极谱测定中产生氧波。这样, 每次加滴定剂时, 小体积的试剂加到大量的测定液中以后, 氧气的浓度是非常小的, 在所设定的时间内不可能产生电流, 从而消除了氧波。同时, 聚乙烯瓶盖可用来保持内部的氮气氛围, 防止空气中氧的侵入, 更进一步避免产生氧波。

2.3 氯化四苯砷作为分析试剂

氯化四苯砷的极谱分析是以 KCl 作支持电解质实现六氟磷酸根离子测定的。氯化四苯砷的曲线见图 1。这条曲线是不可逆的, 并且其半波电位随着氯化四苯砷浓度的增加而降低, 直至相对于饱和甘汞电极达到一个最小值 $-1.43V$ 。在酸性和中性溶液中, 可以观察到许多最大的半波电位。在酸性和中性介质中, 动物胶作为极大抑制剂, 相对 Tritron X-100 而言是非活性的; 当溶液的 $pH = 9, 0.004\%$ 的动物胶在溶液中的浓度为 $0.0001mol/L$ 时, 能够被极大抑制。

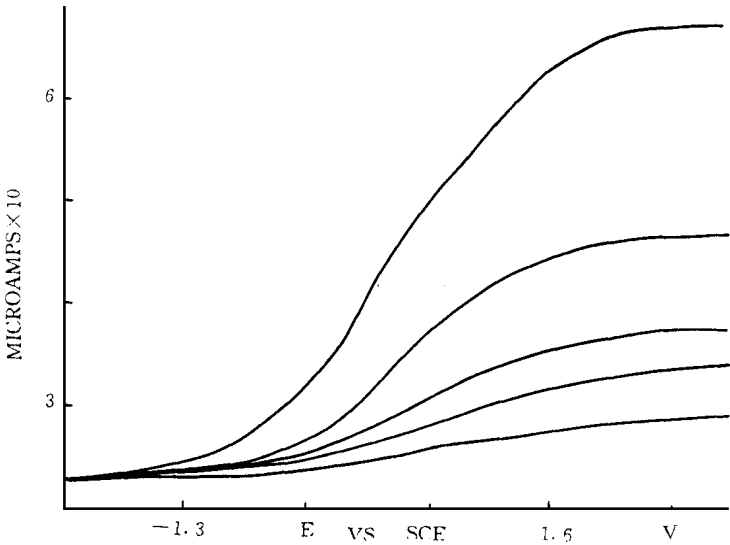


图 2 氯化四苯砷的极谱图(支持电解质是 1mol/L KCl 溶液, 其中含有 0.1% 的 Tritron X-100)。

氯化四苯砷浓度在 $0.00001 \sim 0.0002mol/L$ 时, 扩散电流可以再现, 并且电流大小不受 pH 值变化的影响, 或者说在支持电解质中不受较大的影响。虽然极谱曲线是不可逆的, 但它仍然遵从扩散电流的大小与浓度成正比的关系。由于半波电位随浓度而变化, 所以扩散电流总在 $-1.7V$ 时被测量。在这个电位时, 极谱曲线是平坦的, 残余电流被延长到这个电位处来估计扩散电流。

表 2 用氯化四苯砷作为滴定剂对六氟磷酸根离子进行电流滴定

样品号	5mL 浓度为 0.02049mol/L 的 $LiPF_6$, 其质量(g)	消耗 0.02107mol/L 的氯化四苯砷溶液的体积(mL)	含 PF_6^- 的质量(g)	PF_6^- 在样品 $LiPF_6$ 中的含量 w/%	含量平均值 w/%
1	0.01556	4.859	0.014844	95.40	95.46
2	0.01556	4.861	0.014851	95.51	
3	0.01556	4.862	0.014856	95.48	

作为四苯砷离子还原极谱的研究结果,在相对于饱和甘汞电极为 -1.7V 时,六氟磷酸根离子可用安培滴定法测定。图 3 显示了滴定曲线,它是用计算机数据拟合程序 Origin 4.0 作的图。找出其滴定终点,这样可在估计滴定剂的体积时减小误差。

根据用 0.02107mol/L 氯化四苯砷做滴定剂进行电流滴定的数据作图 3,通过计算得出自制的六氟磷酸锂的纯度为 99.96% ,结果在分析误差范围之内,并且通过原子吸收法测定同一样品结果为 100.04% 。在合成的六氟磷酸锂中 Li^+ 和 PF_6^- 的摩尔比为 $1:1$ 。

为了进一步证明此方法的可行性,又用硝酸灵作为沉淀剂对六氟磷酸根离子进行沉淀反应,实验数据及结果见表 2、表 3:

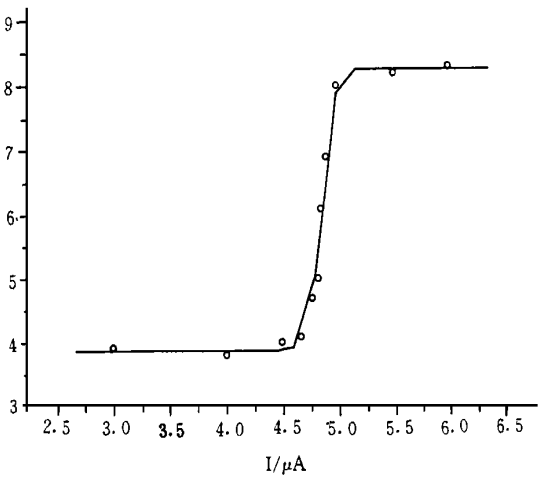


图 3 四苯砷离子滴定六氟磷酸根离子的电流,体积曲线

表 3 用硝酸灵作为沉淀剂对六氟磷酸根离子进行重量法的测定

样品号	5mL 浓度为 0.02049mol/L 的 LiPF_6 , 其质量(g)	HPF_6 的重量(G)	含 PF_6^- 的质量(g)	PF_6^- 在样品 LiPF_6 中的含量 $w/\%$	含量平均值 $w/\%$
1	0.01556	0.04691	0.014841	95.38	95.45
2	0.01556	0.04671	0.014850	95.44	
3	0.01556	0.04699	0.014864	95.53	

结果表明,用两种方法测定的样品 PF_6^- 含量平均值是一致的,说明用氯化四苯砷作为滴定剂对六氟磷酸根离子进行电流滴定的方法是快速、准确、经济的分析方法。

参 考 文 献

- [1] Lange, W., Muller, E. · Ber., 1930, 63, 1058.
[2] Kolthoff, I. M., Johnson, R. A. · J. Electrochem. Soc., 1951, 98, 231.
[3] Menis, O., Ball, R. G., Manning, D. L. · Anal. Chem., 1957, 29, 245.
[4] Shinagawa, M., Matsuo, H., Nakashima, F. · Kogyo Kagaku Zasshi, 1957, 60, 1409.
[5] Willard, H. A., Smith, G. M. · Ind. Eng. Chem., 1939, 11, 186.
[6] Delahay, P., Strassner, J. E. · J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 5219.
[7] 方惠群, 虞振新等. 电化学分析. 北京: 原子能出版社, 1984.
[8] [美] A. J. 巴德, L. R. 福克纳. 电化学方法原理及应用. 北京: 化学工业出版社, 1980.

THE APPLICATION OF TETRAPHENYLARSONIUM CHLORIDE IN THE DETERMINATION OF HEXAFLUOROPHSPHATE ION BY AMPEROMETRIC TITRATION

Song Zuozhong Jiang Yuxiang Ma Peihua

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008)

Abstract

A method for the determination of hexafluorophosphate ion by amperometric titration has been studied. Tetraphenylarsonium ion is used as the indicating ion. The paper also reports the relevant polarographic data on the arsonium ion. The method was tested for the titration of lithium hexafluorophosphate solution. The results were compared with another analytical method called nitron precipitation and they accord with well each other. The titration was not interfered by fluoride. This method has the advantages of quickness and precision.

Keywords Tetraphenylarsonium chloride, Amperometric titration hexafluophosphate ion