

一九八一年

电分析化学学术会议论文集

下 册

昆 明



《1981年电分析化学学术会议》纪要

(10月9日全体代表通过)

中国化学会、中国金属学会联合召开的《1981年电分析化学学术会议》于10月5日至9日在昆明举行,这次会议是建国三十二年来电分析化学界召开的第一次学术会议,与会代表来自全国27个省、市、自治区,正式代表共156人,列席代表共111人,来自科研单位、高等院校、工矿企业、仪器制造单位和与分析化学有关的出版界。其中有声望卓著、学术上有成就的老一辈电分析化学家;也有许多年轻有为、朝气蓬勃,在攀登科学高峰上大有希望的后起之秀;多数代表是长期从事电分析化学研究工作,成绩显著的中年科学家,是我国电分析化学界的骨干力量。

这次会议是在中国化学会、中国金属学会的领导下,由冶金工业部贵金属研究所和南京大学具体负责筹办的。会议期间,云南省科委的领导同志接见了大会主席团的成员和部分代表。这次会议得到了全国各地有关单位的大力支持。会议共征集到学术论文近四百篇,经过全国各地有关的教授、专家和会议筹备组的评审,共选出251篇论文在大会上交流。除全文外,还印发了论文摘要集。

会议的第一天举行了全体大会。大会安排了由高小霞教授、高鸿教授、汪厚基总工程师和张月霞工程师分别作的《电分析化学的过去与未来》、《示波极谱滴定法》、《离子选择性电极的发展趋势》、《从国际极谱学会议看电分析的发展》第四个特邀报告和关于新极谱法、化学修饰电极、库仑滴定进展、新电极体系等第四个专题报告。

会议举行了两天的小组学术报告。分《极谱分析法》、《催化极谱法》、《溶出伏安法》、《离子选择性电极》、《库仑分析及其它电化学滴定法》等五个小组进行。

会议期间还进行了专题讨论、仪器展览、仪器讲座、座谈会等学术活动,形式多种多样,内容丰富多采,活跃了学术空气。

在以上这些活动中,代表们心情舒畅,畅所欲言,热烈探讨共同关心的学术问题。

总的看来,这次会议的论文质量是比较高的。表现在以下四个方面:

- 1.电分析化学领域中主要的几种分析方法,如极谱法(包括伏安法)、离子电极法、库仑法和电滴定法在实际应用中发挥了愈来愈大的作用。这次会议的论文中,很大的一部分都具有很好的实用价值。在冶金、地质、医药、卫生、石油化工、生命科学和环境保护等工农业生产、国防建设、科学研究方面解决了许多重要的分析问题,取得了很好的结果。

- 2.近年来国外出现许多新的电分析方法在这次会议上都有所反映,有的已开始进行比较有系统的研究工作。

例如,新极谱法、电位溶出分析法、流动分析法、生物电化学、化学修饰电极、固体

电解质电极, 离子选择场效应管、酶电极以及环盘电极等。

3. 原来国内已有较好基础的电分析方法, 有了新的发展。

催化极谱法不仅获得了许多新的、灵敏的催化体系, 使催化波的应用更加广泛, 并在机理探讨、理论研究方面都有新的进展。催化波的发展很有前途, 并具有我国的特色。

示波、脉冲、方波、溶出伏安法, 从理论、方法到应用都有新的进展。有机极谱日益受到重视。无机极谱扩大了测定对象, 对过去认为难以测定的元素硅、钍、硫、稀土等提出了良好的测定方法。交流示波极谱滴定的应用也在不断扩大。

试制成功了许多新的离子选择性电极, 并且成功地应用于分析工作。以茜素 S 离子电极为代表的染料大阴离子选择性电极的应用将为大量金属螯合试剂用于电极分析开辟了道路, 离子电极在生物医学及溶液化学方面的应用, 日益重要, 在滴定分析中的应用也更加受到重视。

库仑分析也有很多新的进展, 提出了许多具有实用价值的新方法, 如稀土元素的连续络合库仑滴定, 以及库仑法在分析有机物质和石油产品中的应用。

高精密度库仑滴定也取得很好的成绩。

4. 在电分析仪器方面, 从展出的产品来看, 我国电分析仪器的质量均有很大的提高, 一天比一天好。计算机在电分析仪器上的应用开始受到重视, 计算技术开始用于电极分析的数据处理和溶出伏安法中多电极的连续测定, 流动体系的自动测定仪器开始出现, 并应用于化学探测。

在总结成绩的同时, 我们更加感到: 为了实现四个现代化, 我们电分析化学工作者责任重大。在电分析化学领域里, 我们与国外的差距还不小, 需要我们迎头赶上。例如我们在电分析化学方面的研究, 比较地偏于实际应用, 理论研究工作还很薄弱, 在电分析仪器的自动化、微处理机化方面, 我们也差的很远, 远远不能适应国家建设的需要。

代表们一致认为, 这次会议开得很好, 检阅了成果, 交流了经验, 加强了团结, 为进一步提高电分析化学的科学研究水平, 打下了良好的基础。

展望未来, 我们充满信心, 为了进一步广泛地交流研究成果、巩固和发展我们已经取得的成绩, 会议决定, 出版《1981年电分析化学学术会议论文集》(详细办法见附件), 并且初步决定在二、三年内在长春召开第二次电分析化学学术会议, 我国电分析化学正在兴旺发达。我们相信全国的电分析化学工作者和与会的各位代表在今后的工作中一定能取得更大的成绩。

中国化学会
中国金属学会 1981年电分析化学学术会议

关于出版《1981年电分析化学学术会议论文集》的决定(会议《纪要》附件)摘要

一、编 审:

总编审: 南京大学高鸿同志主持。

1. 极谱分析法编审组: 长春应用化学研究所汪尔康同志主持;
2. 催化极谱法编审组: 北京大学高小霞同志主持;
3. 溶出伏安法编审组: 钢铁研究总院张月霞同志主持;
4. 离子选择电极编审组: 上海冶金所汪厚基同志主持;
5. 库仑分析编审组: 环境化学研究所严辉宇同志主持;
6. 电化学滴定法编审组: 贵金属研究所赵多仲同志主持。

二、编辑出版:

中国化学会、中国金属学会《1981年电分析化学学术会议论文集》编委会。

三、编辑原则:

1. 凡评选为本学术会议交流的论文均编入本文集;
2. 凡未在国内公开发行的刊物发表的论文, 本文集全文发表;
3. 已(将)在国内公开发行的刊物发表的论文, 本文集只刊载题目、作者姓名及单位、刊物名称、年代等;
4. 凡在本文集上刊登的论文, 作者仍可送国内外公开发行的刊物发表。

四、印刷发行:

江苏电分析仪器厂沈子琛同志主持。

本文集分上、下二册出版。

上册包括极谱分析法、催化极谱法、溶出伏安法三个部分;

下册包括离子选择电极、库仑分析、电化学滴定法三个部分。



江苏省优质名牌著名商标

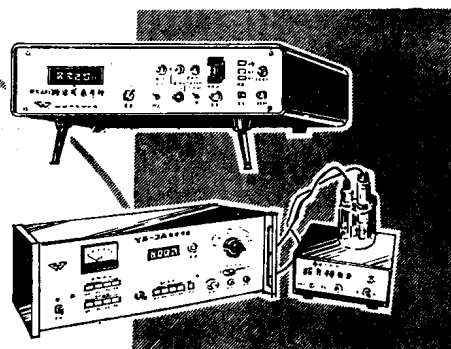
向您提供： 离子选择电极和库仑、 电导、极谱分析系列产品

离子选择电极成套分析设备

离子选择电极系列

氟、氯、溴、碘、高灵敏氯、
氰、汞、硫、银、铅、铜、镉、钾、
钙、硝酸根、氟硼酸根、硬度、高
氯酸根、微型钾、氨、二氧化碳、
银氯化银、铂、石墨、甘汞（双液
接单液接）、甘汞（弯形单液接）、
电导（镀铂黑、光亮、玻璃）PH
（平板、锥状、球状、复合铈）。

离子选择电极荣获 1979 年江
苏省优质产品证书。



最新产品：电导仪

XJP—821 型新极谱仪

ATA—1A 型旋转圆盘电极

离子计系列

便携式：DD—2B 型电极电位仪

精密数字式：PXJ—1B 型数字式离子计

PHD—11 型数字式酸度计

FIA 型直读数字式流动注射分析仪

PXD—12 数字式离子计

反对数转换式：PXD—3 型数字式离子计

普及通用式：PXD—2 型通用离子计

WKF—1 型离子电极自动分析仪

辅助设备：

磁力搅拌器、万向电极
架、通用蠕动泵、通用升降
架、固体样品粉碎机。

系列化库仑分析仪器

YS—3 型微库仑仪

WK—1 型综合微库仑仪

KLY—1 型卤素微库仑仪

HH—1 型化学需氧量测定仪

附件：各种滴定池、样品转化炉、流量
控制器及精密控温设备。可分析样品中微量
水、氯、溴、碘、硫、氮及油品的溴价、溴
指数，并可分析水中化学需氧量（COD）
值。适用于微量、常规或工业流程分析。

江苏电分析仪器厂

通信处：江苏泰县八二二信箱 电话：2224 2520 电报挂号：2477

本厂产品配套性好，实行
三包。定期举办技术训练班，
供给用户各种技术资料，特殊
需要可登门服务。

1981年电分析化学学术会议论文集(下)

目 录

《1981年电分析化学学术会议》纪要	(V)
关于出版《1981年电分析化学学术会议论文集》的决定(会议《纪要》附件)摘要	(VII)

第 四 部 分

141. 离子选择性电极发展近况	章咏华 (1)
142. 氟离子选择性电极测定重水中微量氟	朱国斌 华惠珍 (1)
143. 钙离子选择电极对人体胆汁中钙离子浓度的测定	江子伟 付贤波等 (1)
144. 离子选择场效应管 (ISFETs)	吕文英 (1)
145. 硅酸及其盐的研究 VII 氟离子和硅酸的反应及平衡常数	陈荣三等 (1)
146. 以乙基紫—过碘酸根离子缔合物为活性材料的 PVC 膜过碘酸根离子选择电极的研制	潘景浩 郝富文 (1)
147. 以乙基紫—SCN ⁻ 缔合物为活性物质的 PVC 膜 SCN ⁻ 选择电极	潘景浩 刘雁鸣 (1)
148. 离子选择电极在有机定量元素微量分析中的应用	王昌益 (2)
149. 用氟钼酸根指示电极电位测定钼的新方法	张国雄 王素芳 汪厚基 (2)
150. 用离子选择电极指示终点四苯硼酸钠直接电位法测定钾	张国雄 尹杏娟 汪厚基 (2)
151. 漆酚冠醚中性载体膜离子选择电极的研究 (I) 3,3'-二正十五烷基二苯并 30-王冠-10PVC膜钾电极	喻宗源 黄载福 张明玉 周性尧 (2)
152. 离子选择电极法测定纯溴中的微量氯	游春梅 吴北洋 李 培 周性尧 (2)
153. 用高灵敏度氯电极测定金属钛中氯	陈诚之 丰达明 (2)
154. 离子选择性电极流动注射分析 (I) 装配式固膜 pCl 土壤水浸液中 Cl ⁻ 的测定	高 瞻 卢明远 (2)
155. 碳酸氢根离子选择性电极的试制	吕文英 章咏华 李文红 (3)
156. Igepal CO880PVC膜钡离子选择电极的性能与应用	殷学峰 张国雄 汪厚基 (7)
157. 用茜素 S 离子选择电极作铈与稀土的测定	俞薇华 张国雄 汪厚基 (12)
158. 酸性金属螯合物染料茜素 S 为基 PVC 膜离子选择电极的研制	俞薇华 张国雄 汪厚基 (15)

169. 络阳离子型铀电极的研究和应用..... 殷晋尧 孙珠芳 (19)
160. 离子敏感场效应晶体管..... 傅敏恭 (23)
161. Cu—CuI极化膜与场效应晶体管的联合应用..... 傅敏恭 (27)
162. 氧离子固体电解质电池在分析上的应用..... 张仲生 (29)
163. 几种新型高氯酸根离子选择电极的研制——长链季铵化合物结构与电极性能
关系的研究..... 高芷芳 袁 群 罗家珍 盛怀禹 (33)
164. 长碳链季铵盐用于制备银氰离子电极的研究..... 黄杉生 俞汝勤 (38)
165. 缬氨霉素微钾电极的研制..... 宣家祥 (44)
166. 全固态铅离子选择电极的制备及应用
..... 莫金垣 区兆文 汤风庆 傅桂芬 曾浓绥 (48)
167. 硫属铅化物电极的表面性状与电极性能的关系..... 苏渝生 (55)
168. 新型PVC涂铂铁电极的研制..... 王海舟 张之果 余定志 赵淑荣 (62)
169. 离子选择电极分析法的电子计算机解法 (多次标准加入法) 夏紫明 (65)
170. 测定金属应力腐蚀裂纹顶端溶液pH的铈微电极研究..... 骆巨新 林中鹏 (68)
171. 高铁离子选择电极的研制及其在矿石分析中的应用..... 王国伟 李 铸 (72)
172. 离子选择电极法测定人体血糖及蜂蜜、苹果酱中还原糖含量
..... 阎宏涛 李 铸 曾子文 李汉杰 崔文升 (75)
173. 离子选择电极电位法中二次标准加入法的计算方法
..... 庄云龙 应太林 漆德瑶 (80)
174. 氟硼酸根电极测定钛及钛合金中硼..... 陈德芳 王德龙 (86)
175. 应用Ag₂S电极电位法测定铜浮选矿浆中剩余丁基黄原酸钾..... 冯德音 (90)
176. 氨气敏电极某些影响因素的探讨及其在钛合金、钛铌合金中的应用
..... 侯惠田 (95)
177. 远红外消煮——氨气敏电极法测定土壤全氮量..... 葛致远 (99)
178. PVC膜六价铬离子选择电极的研制..... 丰达明 陈诚之 (100)
179. 碘离子选择电极测定微量单矿物中硫..... 陈超五 (111)
180. 高氯酸根离子选择电极的研制及其在推进剂分析中的应用
..... 杨家玉 高芷芳 袁 群 罗家珍 (115)
181. 7258型溶氧仪的氧传感器的研制
..... 郭晓光 席全美 于世才 王文温 孙毅良 (119)
182. 硫离子选择电极的响应性能及其应用研究 I. 用硫电极测定高温合金、合金
钢及其某些纯金属中痕量硫..... 郭鼎力 隆雅琴 (123)
183. 硫离子选择电极的响应性能及其应用研究 II. 硫电极法测定硫化氢的离解常
数初探..... 郭鼎力 (128)
184. PVC膜钙离子选择电极测地下水中钙..... 房素娟 李金英 (132)
185. 钙电极快速测定石灰土中的石灰剂量..... 刘书套 (136)
186. 气体检测仪的研制..... 杨方馨 席德勋 朱世民 刘明辉 彭慈贞 (139)
187. 直读浓度数字离子计..... 周泰锦 何健玲 (143)
188. 氟离子选择电极的应用..... 宿广裕 (147)

189. PVC膜钠离子选择电极的研制和应用(简报)

..... 吴国梁 吕翠美

高绍文 薛效贤 杜秀月 谭干祖 徐浚哲 姚钟麒 张复升 阎志宏(153)

190. 硫化银电极测定痕量游离氰应用研究..... 庄灿甫 薛惠佳 曾润莲 周浩汉(157)

191. 双高输入阻抗毫伏计的试制及其应用

..... 阎宏涛 李 铸 曾子文 李汉杰(162)

192. 用钾电极测定含有碱金属及碱土金属氯化物体系中KCl含量的研究

..... 刘淑兰 陈丽娟(166)

163. 藉钾钠复合电极测定血清中的钾钠

..... 吴国梁 薛效贤 吕翠美 高绍文 曹履诚 李淑葵(171)

194. 氟硼酸根离子选择电极的应用(一)

用氟化氢铵氟化硼条件的探讨..... 陈进生 张春煦(176)

195. 氟硼酸根离子选择电极的应用(二) 盐湖水中硼的测定..... 陈进生 张春煦(180)

196. 适用于化探分析的新手段——快速注入续流电极法测定..... 谭开燮 王真光(184)

197. 电化学法检测有机磷化合物 I. 苯酰胆硷选择性电极的研制 荀中坤(187)

198. 电化学法检测有机磷化合物

II. 苯酰胆硷电极法检定几种有机磷农药..... 荀中坤(190)

199. 钼离子选择电极直接电位法测定矿石(土壤)中的钼..... 许水清 陈月华(194)

200. 用离子缔合物沉淀反应电位滴定钡..... 殷学锋 张国雄 汪厚基(197)

201. 用四苯硼酸钠反滴钡测定镀铬液中硫酸根..... 殷学锋 张国雄 汪厚基(202)

202. 铝离子选择电极自动电位滴定法测定莫来石纤维中磷..... 李露明(206)

203. Gran滴定增量法——微量氯的测定..... 孙炳耀 仰蜀熏(210)

204. 离子选择电极法测定铁、钴、镍基合金粉末中的硼..... 汪其敏 欧阳可运(215)

205. 离子选择电极互为参比电位法的原理与测定方法..... 曾斌礼(218)

206. 离子选择电极测定造矿废水中微量丁基黄原酸盐..... 俞永庆(223)

第 五 部 分

207. EDTA二钠盐的高精密库仑滴定..... 沈 迂 李正东(227)

208. 库仑银量法测定氰化物..... 严辉宇 张宏图(231)

209. 碘离子作库仑滴定剂的研究——银的滴定..... 董守安(237)

210. 用电生碘离子库仑滴定微量钯和钯银混合物..... 董守安(242)

211. 库仑滴定剂三价铈的应用——铈的测定..... 力虎林 李 湘 何 英(246)

212. 库仑分析在有机元素微量分析中的应用..... 向丽娟等(251)

213. 微库仑法连续测定重整循环氢中痕量氯化氢..... 张金锐 周佩珊 魏月萍(257)

214. 利用微库仑分析技术测定液体有机化合物中小于1 ppm的含硫量

..... 张金锐 吕玉霞 刘祥仁(263)

215. 库仑法水份分析方法的研究..... 王天明(271)

216. 电生Fe(II)—DTPA和Fe(II)—EDTA库仑络合滴定稀土元素

..... 吕敬慈等(280)

- 217.精密库仑滴定装置..... 黄思义 严顺康 (290)
218. SKD—2 型数字库仑滴定仪的研制简介..... 李玉书 征治中 (293)
- 219.微库仑法测定石油产品中的酸度..... 郭秀荣 李玉书 (297)
- 220.微库仑法测定石油及其产品中的总氮..... 李树人等 (300)
- 221.微库仑法测定石油中的总硫..... 李玉书等 (305)
- 222.微库仑法测定石油产品的溴价或溴指数..... 李玉书等 (309)
- 223.用微库仑法校准渗透管制备的硫化氢浓度..... 李兰芬 李玉书 (312)
- 224.用带微库仑检测器的气相色谱法研究催化柴油及其加氢生成
油中氮化物类型和分布..... 李树人 李文珍 (315)
- 225.控制电位库仑法测定钪..... 聂秀珍 张文尧 李蓉华 (320)
- 226.薄层流动叠层电极微库仑法的研究..... 张荣坤 罗颖华 朱海坤 (324)

第 六 部 分

- 227.示波极谱滴定的研究 X、钼和钨的测定..... 高 鸿 翁筠蓉 张 琴 (335)
- 228.钾的示波极谱滴定..... 潘胜天 高 鸿 (335)
- 229.示波极谱滴定法..... 高 鸿 (335)
- 230.环境气中硫化氢的电化学测量方法..... 朱世民 刘明辉 彭慈贞 (335)
- 231.铋的不同状态对安培滴定的影响及处理方法..... 赵多仲 赵丽莎 (336)
- 232.电位滴定中的对称反应..... 赵清泉 (340)
- 233.用 ΔE 表示的格氏计算图确定氧化还原滴定终点的研究——二茂铁的电位滴定
..... 陆 地 易九香 (343)
- 234.电位滴定法快速测定矿石中高含量硫..... 铁安年 张学华 张梅生 (346)
- 235.电位滴定法测定二茂铁..... 陆雅琴 (350)
- 236.钨膜电极在电位滴定中的广泛应用研究..... 徐兆瑜 李朝珍 (354)
- 237.用电化学分析法连续测定制碘工艺中的最佳氧化电位
..... 刘德益 王长明 王多才 吴莉莉 (363)
- 238.弱平衡 (poising) 体系中氧化还原电位 (E_h) 的测定..... 刘志光 (366)
- 239.氯化氢中微量游离氯的连续测定..... 郭绩群 崔京淑 (369)
- 240.碳氮共渗层中不稳定氮化物的提取——固溶氮的测定..... 聂常绅 刘宏凯 (373)
- 241.电化学分析法在金属组织结构研究中的应用..... 王景韞 (377)
242. DG—2 型电位光度全自动滴定仪的研制
..... 谢兴梅 张汉敏 郑国荣 邓时集 (382)
243. 79—2 型数字自动滴定管..... 方建安 张宗候 杨坤玺 李 郁 (389)
- 244.电位法测定水质中的“三氮”初步总结..... 田 斌 李增文 (397)

第四部分 离子选择电极

离子选择电极发展近况

章咏华 (中国科学院长春应用化学研究所)
分析化学, 待发表

氟离子选择电极测定重水中微量氟

朱国斌 华惠珍 (北京大学化学系)
北京大学学报, 待发表

钙离子选择电极对人体胆汁中钙离子浓度的测定

江子伟 傅贤波等 (北京大学化学系) (北京医学院
第三附属医院外科) 北京大学学报,
1982年第1期55页

离子选择场效应管 (ISFETs)

吕文英 (中国科学院长春应用化学研究所)
离子选择电极通讯, 1(4), 11(1981)

硅酸及其盐的研究 VII 氟离子和硅酸的反应及平衡常数

陈荣三等 (南京大学化学系)
高等学校化学学报, 待发表

以乙基紫—过碘酸根离子缔合物为活性材料的 PVC 膜过碘酸根离子选择电极的研制

潘景浩 郝富文 (山西大学化学系)
山西大学学报, 待发表

以乙基紫— SCN^- 缔合物为活性物质的 PVC 膜 SCN^- 选择电极

潘景浩 刘雁鸣 (山西大学化学系)
离子选择电极通讯, 1(3), 16(1981)

离子选择电极在有机定量元素微量分析中的应用

王昌益 (云南大学化学系)

离子选择电极通讯, 1(3), 10 (1981)

用氟钽酸根指示电极电位测定钽的新方法

张国雄 王素芳 汪厚基 (中国科学院上海冶金研究所)
分析化学, 待发表

用离子选择电极指示终点四苯硼酸钠直接电位滴定钾

张国雄 尹杏娟 汪厚基 (中国科学院上海冶金研究所)
分析化学, 1982年待发表

漆酚冠醚中性载体膜离子选择电极的研究(I) 3,3'-正十五烷基二苯并 30-王冠-10PVC膜钾电极

喻宗源 黄载福 张明玉 周性尧 (武汉大学化学系)
化学学报, 待发表

离子选择电极法测定纯溴中的微量氯

游春梅 吴北洋 李 培 周性尧 (武汉大学化学系)
理化检验, 待发表

用高灵敏氯电极测定金属钛中氯

陈诚之 丰达明 (冶金部广州有色金属研究院)
分析化学, 待发表

离子选择电极流动注射分析(II)

装配式固膜pCl土壤水浸液中Cl⁻的测定

高 瞻 卢明远 (中国科学院林业土壤研究所)
环境科学, 5, (1981)

碳酸氢根离子选择电极的试制

吕文英 章咏华 李文红

(中国科学院长春应用化学研究所)

测定溶液中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_2 的离子选择电极有气敏电极和液膜电极^[1-3]。前者基于气态 CO_2 穿过透气膜进入内溶液薄层中,引起pH值改变,由响应pH的内电极测出;后者是基于液体离子交换膜(如5%的碳酸氢型的Aliquate336S溶于三氟乙酰正丁基苯中)直接对溶液中碳酸根离子的活度变化产生响应。

在水溶液中碳酸氢盐有:



在达到平衡状态时:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot f_{\text{H}^+}} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (3)$$

$K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ (碳酸盐的二级解离常数), $f_{\text{HCO}_3^-}$ 、 $f_{\text{HCO}_3^-}$ 和 f_{H^+} 分别为相应的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 H^+ 的活度系数。由式(3)可看出:在恒定条件下,当溶液的pH值和离子强度不变时, $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 值是一常数。因此如能测出溶液的pH值和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ (或 $[\text{HCO}_3^-]$)值,便可从式(3)算出另一种处于平衡状态的碳酸盐(HCO_3^-)(或 $[\text{CO}_3^{2-}]$)的值,故可用碳酸根离子选择电极测溶液中 $a_{\text{HCO}_3^-}$ 。但在实测中或因碳酸根离子选择电极的稳定性不够好,或因溶液中pH值测定不够精确,往往难以得到一个准确的 $a_{\text{HCO}_3^-}$ 值。

根据任务需要,我们对碳酸氢根离子选择电极进行了一些试探工作,提出用长链季铵盐为活性物质,邻苯二甲酸二辛酯为溶剂制成的PVC膜碳酸氢根离子选择电极。

实 验

一、仪器和药品

精密pH计:可读0.1毫伏(0.001pH单位)

pH玻璃电极:211型

甘汞电极:232型

盐桥:0.5M Na_2SO_4 -3%琼脂制成。

四(十二)烷基溴代季铵盐:自制。

三庚基十二烷基碘代季铵盐:上海有机所合成。

十六烷基三丁基溴化季磷盐:本所十七室提供。

邻苯二甲酸二辛脂 (DOP): 化学试剂。

聚氯乙烯 (PVC): 上海燎原化工厂。

碳酸氢钠: 分析纯, 在 105°C 烘四小时。

配制溶液用新煮过的去离子水; 其余药品为分析纯。

二、电极制备

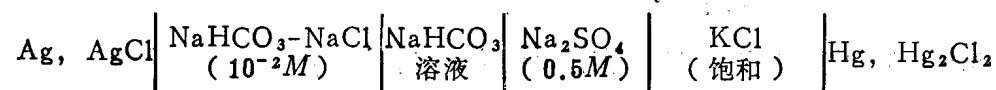
(一) 活性物质的转型: 取一定量活性物质溶于适当体积氯仿中, 待完全溶解, 加入等体积 1MNaHCO_3 溶液, 在分液漏斗中萃取5分钟, 静止分层, 去水相, 重复数次, 直到水相无卤化银沉淀 (用稀硝酸银检查), 此时转型完全, 然后用去离子水萃洗数次, 直到水相无碳酸盐沉淀出现。蒸去氯仿, 将此转型过的活性物质在真空烘箱中烘干 (在 730 毫米水银柱、 60°C 烘四小时)。

(二) 制膜: 取一定量活性物质溶于一定量DOP中, 加入一定量5%PVC—四氢呋喃溶液, 混匀, 放入有平滑底面玻璃皿中, 挥发成膜 (其组成比为季铵盐: PVC: DOP=4: 29: 67) 膜厚约0.2毫米。

(三) 电极安装: 从膜上取一直径约0.8厘米圆片, 用3%PVC—四氢呋喃溶液粘在内径0.7厘米PVC圆管的一端, 干后充入 10^{-2}MNaHCO_3 —NaCl 内溶液, 并加上 Ag/AgCl 内参比电极。

三、电极性能测试

为了避免甘汞电极盐桥饱和KCl的干扰采用下面测量电池:



(一) 响应曲线: 配制一系列 NaHCO_3 标准溶液 ($1 \times 10^{-1}\text{M}$ — $1 \times 10^{-4}\text{M}$) 利用上述测量电池测定电位, 作 E — $-\lg a_{\text{HCO}_3^-}$ (图1)。

由图1可见 $a_{\text{HCO}_3^-}$ 在 $1 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-4}\text{M}$ 范围内有线性关系, 斜率为32 (毫伏/10倍活度变化)。

(二) 电极的重现性: 重复作测量电极的响应曲线, 其结果见图2。

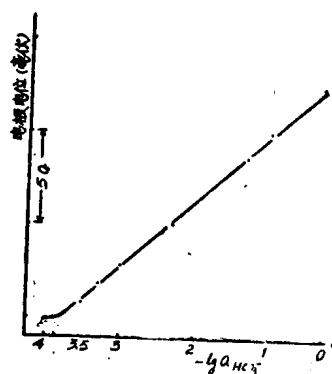


图1 电极响应曲线

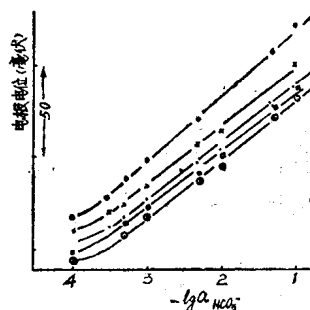


图2 不同时间测量的结果

图2表明,重复测得的电极响应曲线斜率在51—32(毫伏/10倍活度变化)之间。

(三)选择系数的测定:用通常测量选择系数方法,分别测其他离子的选择系数列于表1。可见 ClO_4^- 、 I^- 、 NO_3^- 对 HCO_3^- 测定有干扰。少量 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 存在时,对 HCO_3^- 的测量无干扰。

(四)pH范围:按照响应曲线的测定条件,固定 NaHCO_3 的浓度为 $10^{-3}M$,改变溶液的pH值,测电极响应电位的变化,以E—pH作图,见图3。

表1 碳酸氢根离子选择电极的选择系数

干扰离子及浓度(M)	选择系数
SO_4^{2-} 10^{-2}	3×10^{-2}
HPO_4^{2-} 10^{-2}	2×10^{-2}
Mg^{2+} 10^{-2}	3×10^{-2}
Ca^{2+} 10^{-2}	6×10^{-2}
Fe^{2+} 10^{-2}	2×10^{-2}
NO_3^- 10^{-2}	> 1
I^- 10^{-2}	> 1
ClO_4^- 10^{-2}	> 1

图3表明溶液的pH在7.2~8.5之间有利于 HCO_3^- 活度的测定。

(五)电极的响应时间:把电极从一种浓度的溶液转放到另一种浓度的溶液(相差9倍)时,记录电极电位达平衡的时间。实验表明 NaHCO_3 的浓度在 $1 \times 10^{-1}M \sim 5 \times 10^{-3}M$

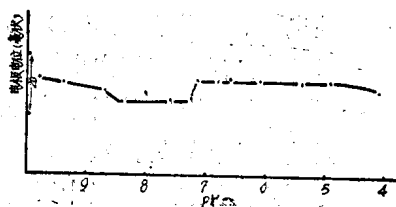


图3 电极的pH范围

之间时2分钟内达平衡。在 NaHCO_3 的浓度小于 $5 \times 10^{-3}M$ 时,平衡时间大于2分钟。

(六)电极内阻:以常规方法测得电极内阻在 $6M\Omega$ 左右。

(七)电极寿命:五十天内测量结果表明电极性能无明显变化。

四、讨论

(一)活性物质的比较:几种不同活性物质制备的电极测试结果(图4),表明较长链的季铵盐性能较好。

(二)电极膜的厚度:保持适当的膜厚对电极寿命和稳定性均是有益的。由于同样厚度的碳酸氢根电极膜较硝酸根电极膜电阻大,因此需要适当的减小碳酸氢根电极膜的厚度,以减小其电阻,取0.2毫米厚便可。

(三) $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 计算公式:视一价离子 HCO_3^- 和 H^+ 的活度系数相等: $f_{\text{HCO}_3^-} = f_{\text{H}^+}$,式(3)写成:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2}{f_{\text{CO}_3^{2-}}} \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (4)$$

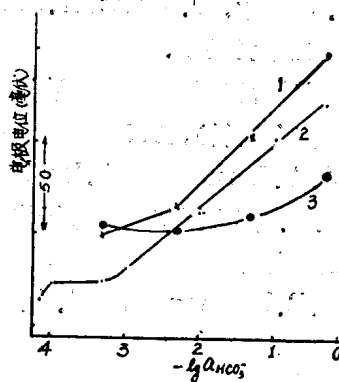


图4 活性材料的比较

1.一三庚基十二烷基碘代季铵盐, 2.四(十二)烷基溴代季铵盐, 3.季膦盐

式(4)计算 $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 比较简单。Herman^[5]提出一个较为复杂的计算公式:

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = (K_1)_a \cdot (K_2)_a \cdot v_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot C_T / (a_{\text{H}^+} \cdot v_{\text{CO}_3^{2-}} + (K_1)_a \cdot a_{\text{H}^+} \cdot v_{\text{CO}_3^{2-}} / v_{\text{HCO}_3^-} + (K_1)_a \cdot (K_2)_a) \quad (5)$$

$(K_1)_a$ 和 $(K_2)_a$ 分别为碳酸盐的一级和二级解离常数。 $v_{\text{CO}_3^{2-}}$ 和 $v_{\text{CO}_3^{2-}}$ 为 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的活度系数。 C_T 为碳酸盐的总浓度。

若已知溶液中 $a_{\text{HCO}_3^-}$ 和 pH 值 (用 电极可测出) 用式(4)和式(5)计算得到 $a_{\text{CO}_3^{2-}}$, 用 $E \sim -\lg a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 作图 5, 表明二者趋势是一致的。

结 论

利用长链季铵盐 (转为碳酸氢型) 为活性物质, DOP 为溶剂制成了 PVC 膜碳酸氢根离子选择性电极。实验表明在 $1 \times 10^{-1} \text{M} \sim 2 \times 10^{-4} \text{M}$ HCO_3^- 活度范围内电极电位 E 对 $-\lg a_{\text{HCO}_3^-}$ 作图呈一直线, 其斜率为 32。少量硫酸盐、磷酸氢盐、镁、钙、铁 (Fe^{2+}) 离子存在时对测定无干扰。在五十天内的测定中未发现电极性能上的改变。

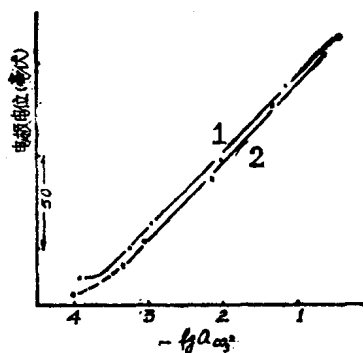


图 5 两个 $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ 计算公式计算结果的比较

1—式(5)计算结果, 2—式(4)计算结果

参 考 文 献

- (1) J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik, 《Analysis With Ion-Selective Electrodes》, p172 (1978).
- (2) 北京第五研究所, “碳酸根电极的研制”, (全国离子选择电极和离子活度计技术交流会资料), 1976.
- (3) M. A. Jensen, G. A. Rechnitz, Anal. Chem., 51, 1972 (1979).
- (4) Б. П. 那金斯基, 《分析化学引论》, 高等教育出版社, 155 (1957), 董维宪、刘毓贤译。
- (5) H. B. Herman and G. A. Rechnitz, Anal. Chim. Acta, 76, 155 (1975).

Igepal CO 880PVC膜钡离子 选择电极的性能与应用

殷学锋 张国雄 汪厚基

(中国科学院上海冶金研究所)

Levins^[1]用Igepal CO-880制成钡离子液膜电极, Jaber^[2]用Antarox CO-880为活性物质, 邻硝基二苯醚为介体溶剂制得PVC膜电极; 后来, M. Giiggi^[3]等以活性物质N, N, N', N'-四苯基-3, 6, 9三氧十一烷联胺制得PVC钡电极, 但中性载体制备复杂; 黄德培^[4]等又以三(苯乙基)苯基聚乙烯基醚等非离子型表面活性剂为基, 制备了非均态膜钡电极, 迄未实际应用。

我们按Jaber^[2]方法制得Igepal CO-880PVC膜钡电极, 线性范围 $8 \times 10^{-6} - 10^{-1} M$, 检测可达 $3 \times 10^{-6} M$, 电极斜率28-29.5mV, 选择性、重现性、稳定性尚好。作为指示电极、在30%异丙醇溶液中, 用氯化钡滴定可测定 $5 \times 10^{-6} M$ 硫酸根, 用于黄铁矿中测定硫, 结果与重量法相同。

实 验

一、试 剂

(一) Igepal CO-880 (西德Macherey-Nagel气相色谱固定液)。

(二) 介体溶剂: 苯基磷酸二辛酯、邻硝基苯辛醚(中科院有机所供给), 邻硝基二苯醚, 照文献^[5]制备, 有机所协助用色谱柱分离提纯。其余为上海试剂一厂产品、化学纯。

(三) 1M氯化钡溶液: 用 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (E. Merck) 配制。

(四) 1M硫酸钠溶液与硫酸根标准溶液: 用分析纯无水硫酸钠配制。标准溶液硫酸根为0.5000mg/ml, 必要时用重量法校正。

二、仪 器

Radiometer PHM64型毫伏计, 精度0.1mV。

Radiometer DTS633型自动电位滴定仪, 使用2.500毫升滴定管。

PHS-2型酸度计

三、电极制备

活性物质Igepal CO-880·Ba·2TPB按文献^[7]制备; 取2毫克, 加入0.28克介体溶剂, 0.12克PVC粉和7毫升四氢呋喃, 按方法^[6]制膜, 装配电极, 内参溶液用0.1M $BaCl_2$, 内参比电极用Ag-AgCl。

四、实验操作

(一) EMF测量: 电极使用前在0.1M $BaCl_2$ 溶液中活化一天, 用去离子水洗到稳定电位, 于25℃时测量。校正溶液系通过逐级稀释1M $BaCl_2$ 溶液制得, 浓度转化为活度^[7],

其他离子选择系数用分别溶液法测定, 主要离子和干扰离子浓度都取 $0.1M$ 。

(二) 电位滴定: 取一定量 SO_4^{2-} 溶液根据实验需要加入不同试剂, 稀释至一定体积(异丙醇为30%), 用氯化钡溶液滴定, 滴定在室温下进行。

结 果 与 讨 论

一、介体溶剂对电极性能的影响

Jaber^[2]曾报道解体溶剂对电极性能的影响, 其中苯基磷酸二辛酯和邻苯二甲酸二壬酯不溶解电活性物质Antarox CO-880·Ba·2TPB, 因此不能作为钡电极的介体溶剂。我们使用了六种不同的介体溶剂, 结果与Jaber相同, 仅邻硝基苯辛醚和邻硝基二苯醚制得的膜性能较满意。后者更为理想。表 I 为该两种溶剂制成的电极性能。

表 I 介体溶剂对电极性能的影响

介体溶剂	电极斜率 (mV)	线性范围 (M)	响应时间 (分)	稳定性	pH 影 响	寿 命(天)
邻硝基 苯辛醚	25—28	10^{-1} — 10^{-5}	$>10^{-4}M$ 时 < 1 分	—	pH3—10变化 7mV	15天后斜率下降 至24mV, 30天 后下降至20mV
邻硝基 二苯醚	28—29.5	10^{-1} — 8×10^{-6}	$>10^{-4}M$ 时 < 1 分	8小时 漂移0.5mV	pH2—10 不变	10天斜率不变 以后略有下降

二、以邻硝基二苯醚为介体溶剂电极性能

(一) 响应范围和斜率 电极响应范围见表 I, 用最小二乘法计算斜率为28—29.5mV, 线性范围 8×10^{-6} — $10^{-1}M$, 可检测到 $3 \times 10^{-6}M$ 。

表 I 钡电极在纯溶液中响应特性

电极编号		1			2			3			4			5		
Ba ²⁺ 活动度																
Ba ²⁺ 浓度 (M)	相应活动度 系数	测得 电位 mV	校正 电位 mV	级差 mV	测得 电位 mV	校正 电位 mV	级差 mV	测得 电位 mV	校正 电位 mV	级差 mV	测得 电位 mV	校正 电位 mV	级差 mV	测得 电位 mV	校正 电位 mV	级差 mV
10^{-6}	0.992	-34.4	-34.4		-24.4	-24.4		-37.7	-37.7		-40.0	-40.0		-33.6	-33.6	
10^{-5}	0.975	-17.4	-17.1	17.3	-11.4	-11.1	13.1	-21.7	-21.4	16.3	-23.8	-23.5	16.5	-21.2	-20.9	12.7
10^{-4}	0.924	10.2	11.2	28.3	16.0	17.0	28.1	6.0	7.0	28.4	4.9	5.9	29.4	6.3	7.3	28.2
10^{-3}	0.791	37.0	39.9	28.7	42.0	44.9	27.9	32.5	35.4	28.4	32.3	35.2	29.3	33.5	36.4	29.1
10^{-2}	0.533	61.1	68.9	29.0	66.0	73.8	28.9	55.0	62.8	27.4	57.1	64.9	29.7	58.2	66.0	29.6
10^{-1}	0.261	81.7	98.8	29.8	88.5	105.2	31.4	77.6	91.3	31.5	80.7	91.4	32.5	81.1	97.8	31.8
电极斜率 mV		28.7			28.3			28.1			29.5			29.0		
线性响应范围M (M)		6.0×10^{-6} — 10^{-1}			10^{-5} — 10^{-1}			6.6×10^{-6} — 10^{-1}			6.8×10^{-6} — 10^{-1}			10^{-5} — 10^{-1}		
检测下限 (M)		2.5×10^{-6}			3.4×10^{-6}			2.5×10^{-6}			2.7×10^{-6}			3.8×10^{-6}		