

碳纤维汞膜电极制备、性质及应用

张玉涛 张寿松 (东北工学院化学系)

碳纤维电极已引起越来越多人们的注意^(1,2,3),在电分析中的应用,特别是在生理现象研究和活体组织检测中的应用很有潜力。近年来,关于碳纤维电极的制备和性质的研究国外已有许多报导⁽⁴⁻¹³⁾,国内尚未见到报导。

本文介绍一种简易可行的制备方法,并对其电化行为进行了某些探讨。实验结果表明,由于制备方法简单,处理方便,灵敏度和精密度均较好,可用于阳极溶出伏安法测定饮用水和纯盐中某些重金属元素。

实验部分

一、仪器与试剂 实验采用XJP-821新极谱仪,LZ3-104X-Y函数记录仪,J-50测量显微钟,GSP-77-03磁力搅拌器和DT830数字万用表。 0.05M I_3^- 溶液及其余试剂均为分析纯,所用水为去离子水。实验采用三电极系统,碳纤维汞膜电极为工作电极,222型饱和甘汞电极为参比电极,直径3mm的玻璃碳石墨棒为对极。

二、碳纤维电极的制备

文献中关于碳纤维电极的制备方法已有许多报导⁽⁴⁻¹³⁾。由于它的直径很小($5\sim 10\mu\text{m}$),很脆且易折断,其电阻率很大($2\sim 7\text{K}\Omega/\text{cm}$)⁽⁵⁾,给电极制备带来许多困难。制备一个优良的碳纤维电极的关键问题有:使用尽可能短的碳纤维,使电极电阻小;碳纤维与引线间应接触良好;它与引线连接处绝缘良好。由于制备上的困难,使其应用受到了限制。文献中报导的引线与碳纤维连接方式,概括起来大体分为三类:由不同粘接剂制成碳糊^(4,5,9),导电胶⁽⁷⁾和汞^(3,8,11)。我们设计一种简易可行的制备方法,性能较好,成功率达90%以上。

采用文献⁽⁶⁾的方法测定碳纤维的电阻率为 $6.2\text{K}\Omega/\text{cm}$ 。具体制法:截取长15cm的单股或多股塑料绝缘铜导线,在一端剥去0.5cm的塑料绝缘层,用砂纸(0号)擦除氧化膜,将一根(或一束)碳纤维平行置于铜导线上,用细铜线(直径0.2mm)将其与铜导线紧紧缠绕在一起,用HY-914快速粘接剂将其封于内径2mm长10mm的玻璃管中(封入碳纤维长为0.5~1.0mm),在室温下固化二小时后,再于烘箱($60\sim 70^\circ\text{C}$)固化二小时备用。

三、实验方法 碳纤维电极预镀汞膜:将其置于 0.05M I_3^- 溶液中浸洗一分钟,经氨水、乙醇和水清洗后,在 $2.5\times 10^{-3}\text{M Hg}^{2+}$ 、 0.1M KSCN 和 0.1M KNO_3 ($\text{pH}=2$)溶液中,于-0.5伏(vs. SCE)镀汞5分钟,反扫至-0.1伏,重复三次,置于去离子水中陈化30分钟。

取一定体积含Pb和Cd的试液,用 0.1M KNO_3 稀至10ml,调整 $\text{pH}=2$,插入电极,接通

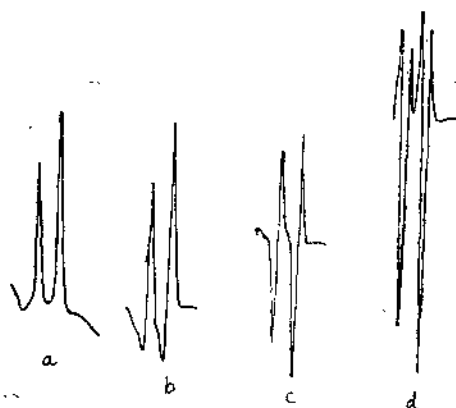


图1 各种类型的阳极溶出伏安曲线

a. $i-E$ 曲线; b. 0.5次微分($i-E$)曲线;

c. 1.5次微分($i-E$)曲线;

d. 2.5次微分($i-E$)曲线; Pd, Cd为0.5ppm,

扫描速率100mV/s, Y分别为0.5, 1, 1.1V/cm,

灵敏度分别为2, 20, 50和200

电源,用磁力搅拌器搅动,于-1.2伏下,预电解富集一分钟,静止30秒后溶出,记录各种阳极溶出伏安曲线(见图1)。

结果与讨论

一、底液的选择:实验分别于0.1M KNO_3 、 KSCN 、 KCl 、 HCl 和 KI 溶液中进行 $e''-E$ 测定,结果表明,0.1M KNO_3 适合于同时测定Pb和Cd。

二、预电解电位的影响:在-0.7~-1.4伏范围内改变电位,记录阳极溶出伏安曲线,结果表明,同时测定Pb和Cd的最佳电位范围为-1.1~-1.2伏。

三、扫描速度(ν)的影响:在10~800mV/S范围内改变扫速,记录阳极溶出伏安曲线。结果表明,在200~400mV/S范围内,Pb和Cd的阳极溶出峰部分重叠,大于400mV/S两峰完全重叠;一般为100mV/S为宜。在10~400mV/S范围内, $i_p = K\nu^b$ 。实验测得 b 为0.81~0.85。介于薄汞膜玻璃碳电极($b=1$)和悬汞电极($b=0.5$)之间。

四、预电解时间的影响:在一至五分钟范围内, i_p 与预电解时间成正比。

五、电极的电活性:预镀汞膜30分钟后,电极性能趋于稳定。因此预镀汞膜后需陈化30分钟,才能得到较好的重现性。

六、电极处理对电极性能的影响:实验发现长时间连续使用,在电极表面结瘤,性能下降,必须更新电极表面。实验结果表明,不能采取较正电位下溶出或在1:1 HNO_3 中处理,否则电极报废;在0.05M I_2^- 溶液中浸洗1分钟左右为宜。

七、碳纤维长度对电极性能的影响。结果表明,碳纤维的最佳长度为2mm。

八、电极的重现性:对0.5ppm Pb和Cd,平行测定11次,对 $i-E$ 、 $m-E$ 、 $e-E$ 、 $e'-E$ 和 $e''-E$ 阳极溶出,变异系数,对于Pb分别为2.0、2.5、2.0、0.4和0.06,对于Cd分别为1.9、2.5、1.5、0.1和0.1。

九、溶出信号与Pb和Cd浓度的关系:在ppm和ppb级内,均有良好线性关系,相关系数为0.998。

十、检测下限:对0.1M KNO_3 空白溶液,平行测定11次($e''-E$ 曲线),按三倍标准偏差计算Cd的检出限为0.2ppb($1.0 \times 10^{-9}\text{M}$)。

应用

对基准 KCl 和自来水中Pb和Cd的测定,获得令人满意的结果。此外还对几类不同的电极过程进行循环伏安研究,结果与文献^[14,15]基本相符。可见,它还可用于循环伏安法鉴别各类电极过程。

参考文献

- [1] 张寿松《电化学分析中的固,体电极》待发表。
- [2] Dennis C. Johanson, et al Anal. Chem., 58(2), 36R(1986).
- [3] R.M. Wightman, Anal. Chem., 53, 1125A(1981).
- [4] Jean-Lue Donchon, et al, Anal. chem., 51(9), 1483(1979).
- [5] M.A. Dayton, et al, Anal. chem., 52, 946(1980).
- [6] M.A. Dayton, et al, Anal. chem. 52, 2392(1980).
- [7] M.R. Cushman, et al, Anal. chim. Acta, 130, 323(1981).
- [8] Henry Ouon et al, Anal. chem., 58(2), 407(1986).

- [9] M.F.Suaud-Chagny, et al, Anal. Chem., 58(2), 412(1986).
 [10] J.Golas, et al, Anal. Chim. Acta, 181, 211(1986).
 [11] G.Schulze, et al, Anal.Chim. Acta, 159, 95(1984).
 [12] F.Belet, et al, The analyst, 110(12), 1494(1985).
 [13] Knecht, et al, Anal. Chem., 56, 479(1984).
 [14] 董绍俊, 汪尔康, 化学通报, 2, 38(1965)
 [15] 董绍俊, 汪尔康, 化学通报, 2, 46(1965)

阴离子的氧化电位溶出法

——理论推导和验证

滕久委 冯德雄 周端赐

(暨南大学化学系)

摘 要

对金属离子的电位溶出理论方面的研究已有大量报导^{[1][2][3]}, 但迄今未见关于阴离子的电位溶出法理论研究的报导。本文推导了阴离子氧化电位溶出的溶出时间公式: 1. 溶出速度由氧化剂的扩散控制时, $\tau = f^{-1}(C_A^0/C_{Ox}^0) \cdot (D_A/D_{Ox})^{2/3} t_d$; 2. 溶出速度由溶出化学反应速度控制时, 得到 $\tau = 0.62 A D_A^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_A t_d / k C_{Ox}^0$ 还导出阴离子氧化电位溶出过程中的电位时间公式为: (1) 对于薄膜有 $E(t) = E^{0'} + (RT/nF) \ln[C_{Cu(II)}^0/\beta r] + (RT/nF) \ln[t/(\tau - t)]$; (2) 对于厚膜有: $E(t) = E^{0'} + (RT/nF) \ln[C_{Cu(II)}^0/\beta] + (RT/nF) \ln t$ 。并以硫氰根的氧化电位溶出进行了验证, 理论公式与实验结果基本一致。

理 论 部 分

阴离子 A^- 的氧化电位溶出过程为

富集 $Cu(I) + A^- + e = CuA \downarrow$, 溶出 $CuA + Ox = Cu(I) + A^- + Red$.

富集过程中待测阴离子 A^- 生成难溶化合物沉积在电极表面, 为一个电化学反应。在极限电流条件下, 电极上富集的沉淀量为 (对RDE)。

$$Q = 0.62 A D_A^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_A^0 t_d \quad (1)$$

式中 C_A^0 为待测阴离子 A^- 的主体浓度, t_d 为富集时间, ω 为电极转速, A 为电极面积。

电位溶出过程为一化学反应。影响溶出速度的因素比较复杂, 溶出反应速度和溶液与电极之间的扩散为两个主要因素。在搅拌溶出时, 当搅拌速度、氧化剂浓度等实验条件恒定时, 溶出速度 K 亦恒定, 那么溶出时间: $\tau = Q/K$ (2)

1. 如果溶出速度由氧化剂 O_x 向电极表面的扩散控制, 有 (对于RDE)

$$K = fAD_{O_x}C_{O_x}/\delta_{O_x} \quad (3)$$

$$\tau = f^{-1}(C_A^0/C_{O_x}^0) \cdot (D_A/D_{O_x})^{2/3}t_d \quad (4)$$

式中 f 为比例系数, 其它参数意义同前。

2. 如果溶出速度由溶出反应的反应速度控制, 则有 (对于RDE)

$$K = k[C_{O_x}^0] \quad (5)$$

$$\tau = 0.62AD_A^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_A^0t_d/kC_{O_x}^0 \quad (6)$$

$CuA(A^- = SCN^-, I^-)$ 被氧化溶出时, 溶出电位在 $+0.1V$ (VS. 饱和 $Ag/AgCl$ 电极)附近。溶出的阴离子 A^- 因静电作用在电极表面强烈吸附, 为简便起见, 我们考虑一种极限情况: 假定溶出过程中阴离子向主体溶液中的扩散可以忽略不计, 则有

$$d\Gamma_A/dt = K' \quad (7)$$

式中 Γ_A 为 A^- 在电极上的吸附量, $K' = K/A$ 。

实验中被测阴离子 A^- 浓度很低($<10^{-5}M$), 那么

$$\Gamma_A(t) = \beta C_A(0, t) \quad (8)$$

$$\text{且 } \Gamma_A(0) = 0 \quad (9)$$

式中 β 为线性吸附的比例常数。

由式(8)、(9)解方程(7)得

$$C_A(0, t) = K't/\beta \quad (10)$$

电极表面电沉积固相的活度不能进行简单的表述^[4], 在此我们引入Брайчикова提出的薄膜 (Thin Film) 和厚膜 (thick Film) 概念: 1) 薄膜时电极表面被电沉积物部分覆盖。沉淀活度 a_{CuA} 与沉淀量成正比。那么在恒速溶出过程中有

$$a_{CuA} = rK(\tau - t) \quad (11)$$

这里 r 为比例系数。2) 当电极表面被沉淀完全覆盖 (厚膜), 溶出过程中活度恒为1, 即

$$a_{CuA} = 1 \quad (12)$$

对于可逆电极过程有Nernst方程

$$E(t) = E^0 + RT/nF \ln[C_A(0, t)C_{Cu(II)}^0/a_{MA}] \quad (13)$$

因而: 对于薄膜沉淀有

$$E(t) = E^0 + RT/nF \ln[C_{Cu(II)}^0/\beta r] + RT/nF \ln[t/(\tau - t)] \quad (14)$$

对于厚膜沉淀有

$$E(t) = E^0 + RT/nF \ln[C_{Cu(II)}^0/\beta] + RT/nF \ln t \quad (15)$$

实 验 部 分

以75—4B型快速极谱仪为恒电位器进行富集, 玻璃碳ATA—1A型旋转圆盘电极为工作电极, 饱和 $Ag/AgCl$ 电极为参比。实验方法与前文^{[2][5]}相同, 试剂均按常规方法配制。水浴恒温 $30^\circ C$ 。

1. 溶出时间公式的验证

溶出时间 τ 与 C_A^0 的线性关系是建立分析测定方法的基础, 实验结果见另文^[6]。 τ 与富集时间 t_d 成正比, 而与氧化剂浓度 C_{O_x} 成反比。结果与溶出时间公式(4), (6)一致。 t_d 太大时, 饱和层的形成阻止了富集的进行。 τ 与电极转速 ω 的关系复杂, 表明电极表面的沉积物的电位溶出过程为一个复杂的过程。

2. 电位时间公式的验证

将实验条件代入式(14)(15)得

$$E_{(t)} = E^{0'} + A + 0.060 \lg [t/(\tau - t)]$$

及
$$E_{(t)} = E^{0'} + \beta + 0.060 \lg t$$

这里A、B为常数与时间t无关。

由实验数据处理所得到的结果与理论推导一致。斜率的偏高是由于电极过程不是完全可逆的。

参 考 献 文

- [1] D. Jagner, Anal. Chem., 50(13), 1924(1978)
- [2] 周端赐、李德玉、吴应亮, Talanta, 29, 1082(1982)
- [3] 张祖训、周琦, 化学学报, 4(5), 403(1983)
- [4] Kh. Z. Brainina and V.M. Vdovina, Zavodsk. Lab., 38, 1043(1972)
- [5] 滕久委、冯德雄、周端赐, 研究报告(待发表)

碘的氧化电位溶出法测定

滕久委 冯德雄 周端赐

(暨南大学化学系)

摘 要 在有过的Cu(Ⅱ)存在时, 将痕量的碘离子I⁻以难溶化合物CuI形式电沉积在汞膜电极上, 然后以Fe(Ⅲ)或Hg(Ⅱ)为氧化剂进行氧化电位溶出法测定, 可检出 $1.0 \times 10^{-10} \text{MI}^-$ 。同时对食用紫菜中碘的含量进行了测定。

前 言

近年来, 关于金属离子的电位溶出法(Potentiometric Stripping Analysis)测定已有大量而广泛的报导^{[1][2]}。但以电位溶出法测定阴离子的研究报导尚不多见^[3]。当溶液中存在过的Cu(Ⅱ)时, 硫氰根离子SCN⁻可以在汞膜电极上被电解富集, 富集形式为CuSCN^[4], 然后进行氧化溶出测定, 有很高的灵敏度。用相类似的方法可以测定半胱氨酸^[4]。在上述研究的基础上, 我们进一步发现碘离子有与硫氰根相同的性质。在酸性介质中, 当二价铜离子Cu(Ⅱ)过量存在时, 取富集电位-0.10V(vs.饱和银-氯化银电极, 下同), 可以将碘离子以碘化亚铜沉淀形式富集在汞膜电极上。碘化亚铜在溶液中的Fe(Ⅲ)或Hg(Ⅱ)作用下氧化溶出, 在+0.1V附近产生溶出信号。我们因此对碘离子进行了测定。

实验、方法与结果

以75-4B型快速极谱仪(厦门第二分析仪器厂)为恒电位器进行富集。工作电极为ATA-1A型旋转圆盘电极(江苏电分析仪器厂,上海工业大学),自制大面积饱和银-氯化银电极为参比电极,以XWK-2042型自动平衡记录仪(上海自动化仪器二厂)记录溶出曲线。新配制的碘标准溶液存入冰箱中备用。 KNO_3 溶液经汞池阴极电解提纯。实验方法与前文相同^{[2][3]}。恒温 30°C 。电位溶出法过程如下:

富集过程 $\text{I}^- + \text{Cu}^{2+} + e = \text{CuI} \downarrow$ 溶出过程 $\text{CuI} + \text{Ox} = \text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{Red}$

1. 溶出氧化剂的影响 KNO_3 , NaClO_4 , Na_2SO_4 , NH_4NO_3 均可用作本实验的支持电解质。选用 KNO_3 溶液可获得很好的溶出曲线,并且 KNO_3 容易提纯。

$\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 均适宜做溶出测定的氧化剂。 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化能力较 $\text{Hg}(\text{II})$ 弱。溶解氧不干扰本实验。溶出时间与氧化剂浓度有反比关系。

2. 溶液酸度的影响 溶出时间随pH值增加而增大。但 $\text{pH} > 4$ 时会导致汞膜电极被破坏,实验中观察到,在 $\text{pH} = 5$ 时,汞膜呈黄褐色,并且有部分汞膜开始脱落。而当 $\text{pH} < 1.5$ 时,溶出时间小且溶出波形差。故本文选择 $\text{pH} = 3$ 为实验酸度。

3. 富集电位的影响 当富集电位(E_d)正于 -0.05V 时,没有溶出信号出现,可认为在此实验条件下,富集过程没有进行;而当 E_d 负于 -0.30V 时,溶出时间随 E_d 负移而增大转变为随 E_d 负移而减小,并在 0V 附近的溶出曲线上出现另一溶出信号,这是形成汞齐的Cu的溶出所致。若富集电位太负时, CuI 被进一步还原成 $\text{Cu}(\text{Hg})$,或者 $\text{Cu}(\text{II})$ 直接还原为铜汞齐,因此引起富集效率降低,溶出信号减小。故本研究的 E_d 选择在 $-0.10 \sim -0.30\text{V}$ 之间。

4. $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度的影响 当溶液中 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度较小($< 1 \times 10^{-5}\text{M}$)时,溶出时间 τ 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度成正比。当 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度大于 $2 \times 10^{-5}\text{M}$ (I^- 浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{M}$)时 τ 基本趋于恒定。为了消除 $\text{Cu}(\text{II})$ 浓度变化对溶液溶出时间 τ 的影响,应使其相对于被测物碘离子浓度为过量。故实验中取其浓度范围为 $1 \times 10^{-5}\text{M} \sim 2 \times 10^{-5}\text{M}$ 。

5. 干扰影响 阴离子的干扰主要来自与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的作用,能与 $\text{Cu}(\text{II})$ 生成难溶盐或稳定的络合物的阴离子将产生干扰;等量的 SCN^- 有干扰,而 10^3 倍的 Cl^- 、 Br^- 及 10^2 倍的 S^{2-} 没有干扰。

阳离子的干扰来自两个方面:(1)能与 I^- 生成难溶化合物;(2)有强的氧化性,能使 CuI 氧化。这些离子是: Ag^+ 、 Hg_2^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 和 Ce^{4+} 。后三种离子可作为溶出时的氧化剂,测定时应控制其浓度恒定。

6. I^- 的浓度与溶出时间的关系 实验测得的 I^- 浓度与溶出时间(τ)的关系见图1, I^- 在本实验条件下的溶出曲线见图2。由图可见,在所研究的实验条件下, I^- 的浓度在低于 $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 时与溶出时间 τ 有线性关系。检出极限可达到 $1 \times 10^{-10}\text{M}$ 。实验中需注意防止溶液被污染及分析成份 I^- 在容器壁上的吸附。

7. 紫菜中碘的测定 准确称取1.00克市售的干紫菜,按文献方法^[9]处理后,取相当于10毫克紫菜样品的试液,用前面所述方法进行测定碘,得紫菜中碘的含量为3.7%(g/g)。与对照实验结果一致。

结 语

本文研究了在酸性条件下,将 I^- 以难溶化合物 CuI 形式富集在汞膜电极上,然后以 Fe

(II) 或 Hg(II) 为氧化剂进行氧化电位溶出法测定, 方法简便, 灵敏度高, 干扰少。汞膜电极在实验中只起吸附 CuI 作用, 本身并不参加反应, 选用适当的氧化剂, 控制氧化剂浓度可避免汞膜电极的氧化, 并且减少了其它阳离子与汞离子作用的干扰。溶解氧不会使 CuI 及汞电极氧化, 可使实验简便。本测定方法在理论和实际应用方面有较高价值。

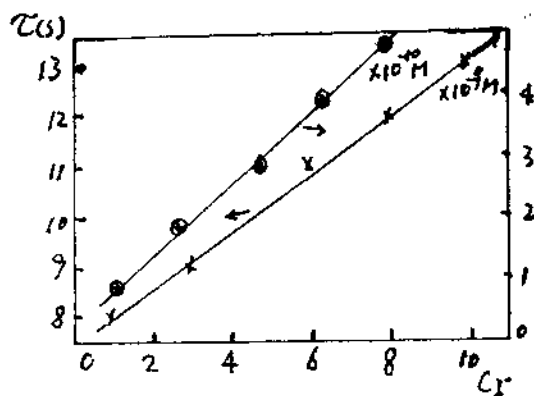
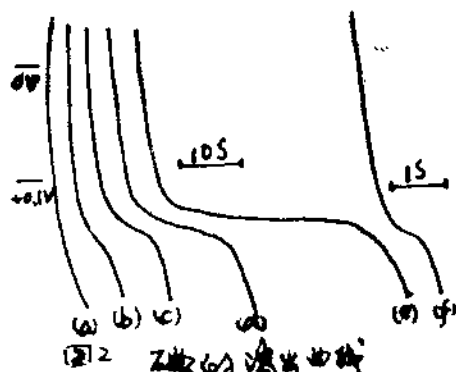


图1 溶出时间 t_d 与浓度的关系

实验条件: 0.5 M KNO_3 $\text{pH}=3$

$E_d = -0.10 \text{ V}$, $t_d = 10 \text{ min}$, $1 \times 10^{-5} \text{ M Cu(II)}$

$5 \times 10^{-6} \text{ M Fe(III)}$, $N=1500$, 30°C



实验条件: 0.5 M KNO_3 $\text{pH}=3$, $1 \times 10^{-5} \text{ M Cu(II)}$
 $5 \times 10^{-6} \text{ M Hg(II)}$, $E_d = -0.10 \text{ V}$, $t_d = (a)(b) 10 \text{ min}$
 $(c) 4 \text{ min}$ $(d) 2 \text{ min}$ $(e) 1 \text{ min}$ $(f) 20 \text{ min}$
 I^- 浓度, $(a) 0 \text{ M}$, $(b) 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, $(c) 1 \times 10^{-6} \text{ M}$,
 $(d) 10 \times 10^{-7} \text{ M}$, $(e) 10 \times 10^{-6} \text{ M}$, $(f) 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ $N=2000$

参 考 文 献

- [1] D. Jagner and A. Graneli, Anal. Chim. Acta, 83, 19(1976).
- [2] 周端赐、李德玉、吴应亮, Talanta, 29, 1082(1982).
- [3] 滕久委、冯德雄、周端赐, 暨南大学研究生毕业论文(1986).
- [4] 白燕、周端赐, 暨南大学研究生毕业论文(1985).
- [5] J.K. Christensen, L. Kryger, J. Mortesen and J. Rasmussen, Anal. Chim. Acta, 121, 71(1980).
- [6] R.E.D. Moxon et al., Analyst, 105, 344(1980).

电位溶出分析法同时测定葡萄糖中的铅镉铜

周 菊 周鸿文 胡艳萍 李德玉

(暨南大学化学系)

摘 要 本文应用电位溶出法对葡萄糖中的铅、镉、铜进行了连续测定。其测定介质为 $1\text{MNaCl}-0.04\text{MHCl}$ $\text{pH}=1$ ，以溶液中溶解的氧为氧化剂 ($3.7 \times 10^{-5}\text{M}$)。方法简便快速。所得铜及铅的结果分别与光度法〔5〕和原子吸收法相对照。

目前，国内对食品中的重金属元素普遍使用光度法和AAS法测定。前者操作繁杂，后者仪器昂贵。本法采用由D. Jagner建立的电位溶出分析法〔1〕，对葡萄糖中的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 进行连续测定。结果表明，灵敏度和准确度可以和AAS法、分光光度法媲美。

实 验 部 份

一、仪器与试剂 电位溶出分析仪器参见〔2〕及〔3〕、 pH 值测定用ZD-2型自动电位滴定计（上海自动仪表二厂）、测定溶液中含氧量用CY-2型测氧仪（新华仪表厂）光度法用721型分光光度计、AAS法用日立170-70型无火焰原子吸收分光光度计。

所用化学试剂除 HCl 、 HNO_3 为MOS级以外，其它化学试剂均为A.R级、贮备液分别为 2MNaCl 、 1MHCl ， Pb(II) 、 Cd(II) 、 Cu(II) 均为 10^{-1}M 。所用水为去离子水。

二、实验操作 工作电极的准备按文献〔1〕进行。

电位溶出分析操作：采取50ml含 $1\text{MNaCl}-0.04\text{MHCl}$ 介质的试液于50ml干烧杯中，浸入事先已镀好汞膜的工作电极，并以饱和 KCl 琼脂盐桥与 Ag/AgCl 参比电极相连。在工作电极旋转速度为2000转/分、电压为-1.1伏下，富集四分钟。于达到规定富集时间前15秒时停止旋转工作电极，让溶液静止。达到规定富集时间，立即切断富集电路，并同时与记录仪相连，调节适当纸速，记录 $E-t$ 曲线。使用溶液中溶解的氧为氧化剂，经测定〔4〕，其浓度为 $3.7 \times 10^{-5}\text{M}$ 。

三、试样的处理：准确称取约15克葡萄糖于烧杯中，加入25ml 2MNaCl ，待溶解后，移入50ml容量瓶中，加入2ml 1MHCl ，用水稀释至刻度，摇匀。然后用标准加入法进行测定。

结 果 与 讨 论

一、称样量的确定 当固定介质为 $1\text{MNaCl}-0.04\text{MHCl}$ 最终测定体积为50ml时，改变葡萄糖的称样量，所得结果见图1。由图1可见，随着称样量的增加， Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的浓度与消失时间 τ 成线性关系。我们选用15克葡萄糖为测定称样量。

图2示出葡萄糖中 Pb 、 Cd 、 Cu 的溶出曲线。（其中 Cd 为外加，在葡萄糖样中不含 Cd ）。

二、介质浓度的影响 在其他条件固定下，我们对 NaCl 浓度的影响进行了测定，结果如图3所示。由图3可见，当 NaCl 浓度在 $0.7 \sim 1.2\text{M}$ 范围内时，测定 Pb 、 Cu 可得到稳定的结果。本文选用 NaCl 浓度为 1M 。

三、 pH 值的影响 在介质为 1MNaCl 下，改变 pH 值，对测定结果的影响见图4。由图4可见 pH 在 $0.6 \sim 1.4$ 范围内，对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 的测定均得到稳定的结果。我们选取 $\text{pH} \approx 1$ 的组成为 $1\text{MNaCl}-0.04\text{MHCl}$ 介质。

在以上所选择的条件下，我们对葡萄糖样品进行了 Pb 、 Cd 、 Cu 的含量及回收率的测定，均得到较满意的结果。并将结果分别与分光光度法及AAS法进行了对照，结果见表1。

表 1。

方法 结果 离子	电位溶出分析法					光度法	AAS法
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	回收率 (%)			Cu ²⁺	Pb ²⁺
	(ppm)	(ppm)	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	(ppm)	(ppm)
I	0.035	0.088	97.60	98.74	100.05	0.067	0.036
II	0.025	0.104				0.121	0.030
III	0.029	0.088				0.102	0.030

从表 1 可知, 电位溶出法能较好的用于葡萄糖中铅、镉、铜的测定。方法准确、快速简便、灵敏度高。所需试剂甚少, 仪器价廉。因此, 电位溶出分析法也是对食品中重金属测定的一个极有发展前景的新途径。

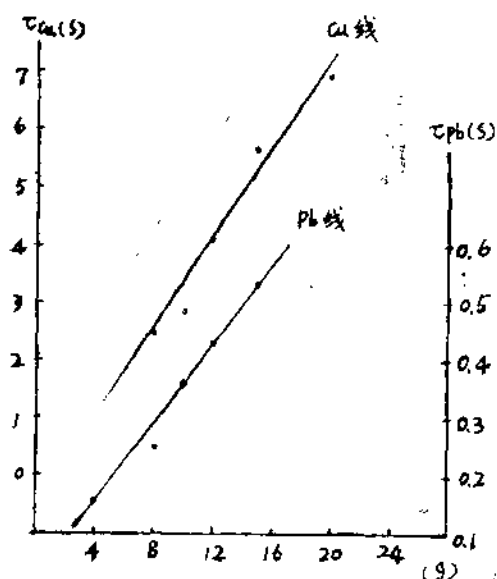


图 1. 称样量的确定

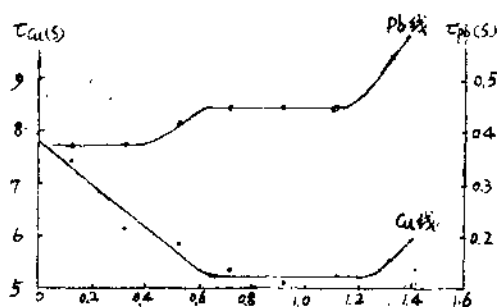


图 3. 介质浓度的影响

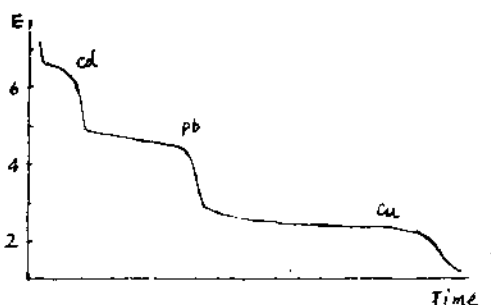


图 2 葡萄糖中 Pb、Cd、Cu 的溶出曲线

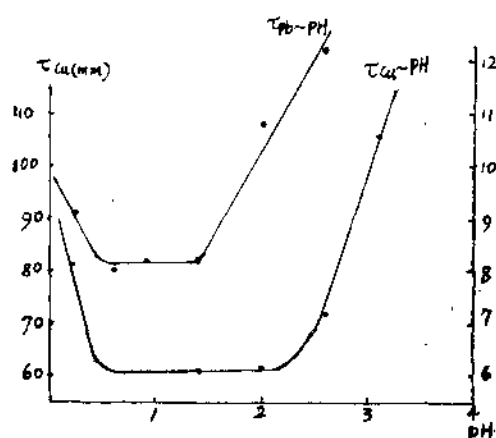


图 4. PH 值的影响

* I 样为干法处理〔5〕〔6〕, II、III 样为湿法处理。

** 试样中不含镉, 镉为外加。

*** AAS 法结果 I 由广州石化总厂中心实验室湛申美工程师提供, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] D. Jagner, Anal. Chem. 50(13), 1924(1978)
- [2] 周端赐, 李德玉, 吴应亮, 暨南大学学报(自然科学版) 1, 43(1981)
- [3] 同上, 2, 102(1980)
- [4] 上海新华仪表厂产CY—2型测氧仪说明书。
- [5] 《食品化学分析》上海商检局编
- [6] 无锡轻工学院 天津轻工业学院编《食品分析》
- [7] 郭学文, 分析化学, 11(5), 362(1983)

电位溶出法测定商品鱼中的微量汞

王少妹 刘青 周菊 冯德雄 李德玉

(暨南大学化学系)

鱼体中一般均含汞^[1], 其食用容许含量为0.3mg/kg以下, 常规分析中多采用光度法及AAS法, 本文采用电位溶出法^{[2][3][4][5][6]}, 对商品鱼进行了测定。其方法回收率为100.00%。鱼试样结果与光度法^[7]相一致。实验表明, 鱼中汞亦可用Wall—Jet电极电化学检测器^[8]的流动注射分析法测定, 结果与上述常规电位溶出法结果基本一致。每小时可分析试样30—40个。

实 验 部 分

一、仪器与试剂 ATA—1A型旋转圆盘电极, 75—3A型快速极谱仪, XWX-2042型自动平衡记录仪、FIA—2型流动注射分析仪, LX3—104函数记录仪, 721型分光光度计。所用化学试剂均为分析纯。贮备液为25M NaCl、2mg/l Cu(Ⅱ)、 1.002×10^{-2} M Hg(Ⅱ)、pH=5.0及pH=5.6的0.25M NaAc—HAc缓冲液、0.050M KMnO₄。所用水均为去离子水。

二、实验操作 在容量瓶中加入规定量的电解质NaCl, 敏化剂Cu(Ⅱ), 缓冲液NaAc—HAc, 标准Hg(Ⅱ)液或试液和KMnO₄溶液。使50ml测定液中含有0.075M NaCl、pH=5.0, 0.04mg/l Cu(Ⅱ)、 3.00×10^{-4} M KMnO₄。然后置于50ml烧杯中, 浸入玻碳电极, 以饱和KCl琼脂盐桥与Ag/AgCl参比电极相连, 电极转速为2000转/分, 富集电压-0.5V, 富集4分钟(其中最后55秒停止旋转玻碳电极), 然后立即切断富集电路, 并同时与记录仪相连, 在适当纸速下, 记录E—t曲线。

三、样品处理 准确称取适当量鱼样, 置于250ml烧杯中, 按HNO₃:H₂SO₄=3:1的比例, 先加浓HNO₃摇匀, 后加浓H₂SO₄, 所加酸总量(按毫升计)为样品量(按克计)的6—8倍, 盖上表面皿。待剧烈反应平息后, 于低温加热, 然后慢慢升温, 待试液变黑后,

于高温驱除过量的酸,至试液2—5 ml即可。在消化过程中,若酸不够,等稍冷后补加入少许 HNO_3 或 H_2SO_4 ,继续消化。冷却后,移入容量瓶中定容。

结果和讨论

一、pH的影响 pH升高 τ 增大, pH为2.83—5.02时, τ 基本不变,本实验取pH=5.0。

二、氧化剂浓度的影响 在固定的pH值下,氧化剂浓度增加,则 τ 减少。

本实验选定 $[\text{KMnO}_4]=1.00 \times 10^{-4}\text{M}$,但在测定中,试液会消耗一定量的 KMnO_4 ,因此测定时所用的实际浓度为 $3.00 \times 10^{-4}\text{M}$ 。

三、电解质浓度的影响 曾试验用 NaCl 及 NaNO_3 做为电解质,结果显示以0.075M NaCl 为佳。

四、敏化剂浓度的影响 敏化剂浓度由实验可知其最佳浓度为0.04mg/l Cu(II) ,低于或高于此值皆有使 τ 减少趋势。

五、停止旋转玻碳电极的影响 当其他条件恒定不变时,溶出前停止旋转玻碳电极的影响如图1所示,图1表明溶出前停止旋转玻碳电极灵敏度高。本实验采用停止电极旋转时间为55秒,(包含在总富集时间4分钟之内)。

六、温度的影响 其他条件固定时,温度对测定有影响,因此在测定时要恒温或试样及标准在同一室温下测定,本文采用后者。

七、过渡时间与 Hg(II) 浓度($\tau-\text{Hg(II)}$)之间的关系。

在 $C_{\text{Hg(II)}}$ 为 10^{-5}M 数量级内测定了 $\tau-C_{\text{Hg(II)}}$ 之间的关系,当其他条件不变时, $\tau-C_{\text{Hg(II)}}$ 之间显出良好的线性关系。

八、食用商品鱼样品的分析 本实验测定了鱼样品消化过程的回收率为97.18%,电位溶出法的回收率为100.00%,FIA—电位溶出分析的回收率为100.50%。光度法回收率为100.00%。

在此基础上,我们对数种商品鱼样进行了常规电位溶出分析及FIA—电位溶出分析,并与光度法相对照,所得结果基本一致。

FIA的实验条件是:进样量250ml,进样时间15秒,测量时间20秒,富集时间15+20秒,载流速度3.53ml/分,载流为pH=5.0, NaCl 0.075M, Cu(II) 0.04mg/l, KMnO_4 $3.00 \times 10^{-4}\text{M}$ 的混和液。

*流动注射分析法的测定得到何广平同志的帮助,谨致谢意!

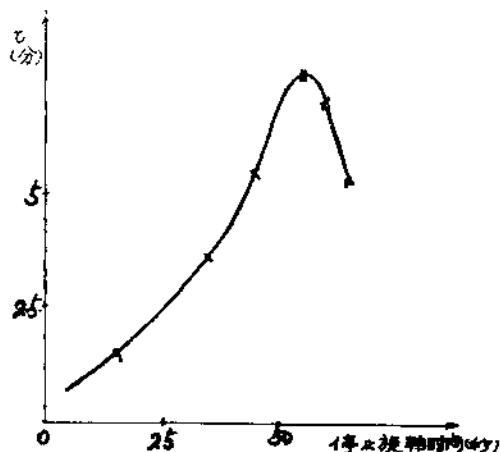


图1 停止旋转玻碳电极的影响

pH=5.0, NaCl 0.075M, Hg(II) $1.00 \times 10^{-5}\text{M}$, KMnO_4 $1.00 \times 10^{-4}\text{M}$, Cu(II) 0.04mg/l, 富集电位-0.5V(vs. AgCl), 富集时间4分钟, 纸速200mm/分

参考文献

[1] 邓冠强, 官子和, 丘昌强 《环境生物学》(文集第六集)1986。

- [2] D. Jagner and Graneli Anal. Chim. Acta, 83, 19 (1976).
- [3] D. Jagner, Anal. Chem, 50, 13, 1924 (1978).
- [4] D. Jagner, Anal. Chim. Acta 105, 33 (1979).
- [5] D. Jagner et al, Anal. Chim. Acta 117, 165—169 (1980).
- [6] D. Jagner et al. Anal. Chim. Acta 141, 147—156 (1982).
- [7] 《食品分析》P.52—58, 轻工业出版社.
- [8] 何广平, 李德玉, 喷壁电极电化学检测器(自制).

间接电位溶出分析法测定Sc

杨培慧 李德玉

(暨南大学化学系)

电位溶出分析由D. Jagner^[1]提出后已有十年历史。目前, 该方法主要用于测定较常见的金属离子。近年有数篇论文报导了有关络合置换反应用于极谱测定及铈的络合吸附波的研究^[2-4]。D. Jagner等人将络合置换反应引入到电位溶出分析中, 测定了某些离子的络合稳定常数^[5]。本工作对利用络合物稳定性的差异间接电位溶出法测定铈的可行性进行了探讨, 获得比较满意的结果。

间接电位溶出法测定铈的研究表明, 在1.2M NaCl, 0.06M NaAc+0.02M HAc缓冲介质中(pH=5.2), 铈能很好地被测定。其原理是基于 Sc^{3+} 能与EDTA形成稳定的络合物 $K_{\text{Sc-EDTA}} = 10^{23.1}$, Sc-EDTA的稳定性远大于Cd-EDTA络合物的稳定性 $K_{\text{Cd-EDTA}} = 10^{16.5}$ 。因此有可能利用这一性质, 首先制备一个Cd-EDTA络合等当溶液, 然后加入含铈试液, 令 Sc^{3+} 定量地置换出Cd-EDTA中的 Cd^{2+} , 后者能方便地被电位溶出法检测。

实 验 部 分

主要仪器有75—3A型快速极谱仪, XWX—2042型自动平衡记录仪, ATA—1A型旋转圆盘电极, 电极表面直径4.5mm, 转速2400转/分。CY—2型测氧仪。

化学试剂有盐酸(MOS级)。氯化钠, 无水乙酸钠, 冰乙酸, EDTA, 硫酸镉均为分析纯。 Sc^{3+} 储备液 $1 \times 10^{-2}\text{M}$, 所需更稀浓度当场配制。 Cd^{2+} 储备液0.1M, EDTA 0.05M, HCl储备液2M。用于配制镀汞溶液的 Hg^{2+} 储备液 $1 \times 10^{-2}\text{M}$ 。所用水为电阻率5兆欧以上经反渗透及离子交换处理的水。

工作电极的准备和操作手续见^[6]。

结 果 与 讨 论

一、直接电位溶出法制备Cd-EDTA等当溶液 分别对不停止旋转电极和停止旋转电极情况下确定EDTA滴定 Cd^{2+} 的曲线如图1。实验结果表明在停止旋转和不停止旋转时的

等当点基本相同。但测定时停止旋转电极时的灵敏度比不停止旋转电极时要高很多,因此在以后的测定中均停止旋转电极。在本工作实际测定中,为了方便观察加入 Sc^{3+} 后 Cd^{2+} 消失时间的增长,使用的是 Cd^{2+} 稍过量的 $\text{Cd}-\text{EDTA}$ 置换液,其消失时间令其为 $\tau_{\text{Cd}-\text{EDTA}}$ 。工作中的空白值均为零。

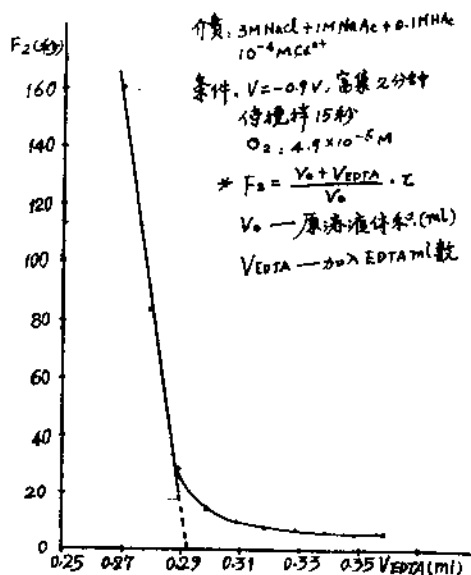


图1 Cd 与 EDTA 络合滴定曲线

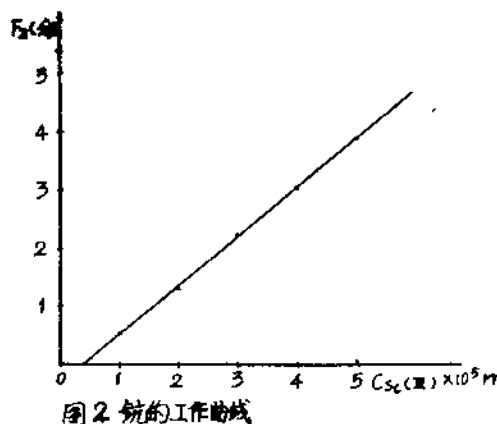


图2 铈的工作曲线

二、支持电解质浓度的选择 通过对电解质浓度的选择,确定最佳浓度为 1.2M NaCl 见图2。

三、 pH 值的影响 当介质,络合物浓度, Sc^{3+} 浓度,氧化剂浓度及其他条件固定时,实验结果表明最佳的 pH 为 5.2 。

四、溶液放置时间的影响 实验证明,消失时间 τ 随试液放置时间增长而减小。因此在实验中溶液一经配制,需在半小时之内测定完毕。

五、 Cd^{2+} 与 EDTA 络合前后电位移动情况 当 M^{n+} 形成络合物后,电极电位一般向负的方向移动。但 Cd^{2+} 几乎不发生移动。本实验采用富集电位 -0.9V ,这时能很好地观察到游离 Cd^{2+} 及被 Sc^{3+} 置换的 Cd^{2+} 的溶出平台。

六、停止旋转电极时间的影响 溶出时停止旋转电极时间 t 对 $\text{Sc}^{3+}-\text{Cd}^{2+}-\text{EDTA}$ 消失时间 τ 有影响。低于 20 秒时 τ 随 t 增加而增加,大于 45 秒, τ 随 t 增加而减小。 t 为 $25-40$ 秒时, τ 与 t 无关。本实验选择停止旋转电极时间为 30 秒。

七、富集时间的影响 其它条件不变时,富集时间愈长 τ 愈大。本实验选择富集时间为 2 分钟。

八、汞膜厚度的影响 当其他条件不变时,改变预镀汞膜的时间 t_p ,结果 t_p 低于或高于

表1 共存离子的影响^{*} (共存离子, $\text{Sc}^{3+}=1:1$)

共存离子	τ (秒)	共存离子	τ (秒)	共存离子	τ (秒)
Hg^{2+}	—	Sn^{2+}	+3.1	Cu^{2+}	+2.4
Mn^{2+}	+1.4	Fe^{3+}	+1.3	Yb^{3+}	+5.6
La^{3+}	+3.0	Dy^{3+}	+3.8	Fe^{2+}	+15.8
Al^{3+}	+1.5	Y^{3+}	+3.8	Zr^{4+}	—
Pr^{3+}	+2.5	Ho^{3+}	+0.7	Cr^{6+}	-4.2
Nd^{3+}	+7.2	Er^{3+}	+8.6	Sm^{3+}	—

* 共存离子使 τ 增加者为“+”,使 τ 降低者为“-”。

4分钟时,有使 τ 偏低趋势。本文选用 $t_F=4$ 分钟。

九、工作曲线的制作 当 $\text{NaCl}=1.2\text{M}$, $\text{pH}=5.2(\text{NaAc}-\text{HAc})$, 10^{-4}M Cd-EDTA 富集电压 $=-0.9\text{V}$, $t_F=2$ 分钟,溶出时停止旋转电极30秒, O_2 浓度 $4.94 \times 10^{-5}\text{M}$ 时,由 1×10^{-5} — $5 \times 10^{-5}\text{M}$ 增加 Sc^{3+} 的浓度,测得 $\Delta\tau_{\text{置换}}$ 与 $C_{\text{Sc}^{3+}}$ 有良好的线性关系。

十、方法的回收率为99.5—100.0%。

十一、共存离子的影响 共存离子对 Sc^{3+} 测定的影响见表1。

十二、测定了混合稀土试液(珠冶华取液)中的钪 Sc^{3+} ,其回收率为106—110%。

参 考 文 献

- [1] D. Jagner and A. Graneli, Anal. Chim. Acta, 83, 19(1976)
- [2] 叶宪曾、关福玉、赵长明《北京大学学报》(自然科学版) 4, 41—48(1985)
- [3] 黎拯难、赵藻藩《分析化学》12(8), 669—671(1984)
- [4] 黎拯难、赵藻藩、邢风玲《武汉大学学报》(自然科学版)(3), 91—97(1985)
- [5] D. Jagner and Kerstin Aren, Anal. Chim. Acta, 134, 201—209(1982)
- [6] 周端赐、李德玉、吴应亮《暨南大学学报》(自然科学版) 1, 43(1981)及 2, 102(1980)

电位溶出分析和流动注射—电位溶出 分析测定Re-EDTA络合稳定常数

何广平 李德玉

(暨南大学化学系)

电位溶出分析(P.S.A)法测定络合物稳定常数已见报道^[1]。Jagner等人利用 Ca^{++} 、 Mn^{++} 、 La^{+++} 三种离子与Pb-EDTA络合物的置换反应测定了 Ca^{++} 、 Mn^{++} 、 La^{+++} 这三种非电活性离子的EDTA络合稳定常数。大部分稀土元素还原电位非常之负,往往采用间接法测定。因此, Jagner的间接P.S.A测定络合稳定常数方法应适宜于稀土络合物的研究。

本文根据这一方法采用双通道FIA传递系统,分别用流动注射—电位溶出分析(FIPSA)法和PSA法测定了五种Re-EDTA的 K'_{ML} 。通过比较两种方法的测定结果,讨论了以PSA法和FIPSA法测定 K'_{ML} 的适用性和方法特点。

一、理 论

1 常规间接PSA法测定 $K'_{M_{II}L}$

若 $V_0\text{ml}$ 含有电活性物质 M_I (M_I 可用PSA法测定)的溶液用浓度为 t_M 的络合剂L滴定,直至等当点。再加入已知浓度的 M_{II} 溶液,当达到反应平衡时

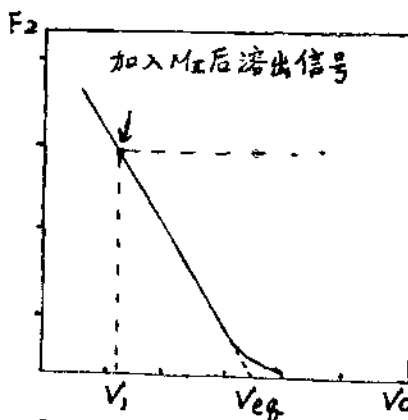


图1. PSA法测定 $K'_{M_{II}L}$ 示意图

$$M_I L + M'_{II} \rightleftharpoons M'_I + M_{II} L \quad [M_I L] = V_I t / (V_0 + V) \quad (1)$$

加入的 M_{II} 将增加 M_I 的过度时间 τ 。由(1) - (5)式可计算 M_{II} 与 L 的 $K'_{M_{II}L}$ (M_{II} 为不可直接以PSA法测定的离子)。

$$[M'_I] = t(V_{eq} - V_I) / (V_0 + V) \quad (2) \quad [M_{II} L] = t(V_{eq} - V_I) / (V_0 + V) \quad (3)$$

$$[M'_{II}] = [M_{II}] t_0 t - t(V_{eq} - V_I) / (V_0 + V) \quad (4)$$

$$[M_I L][M'_{II}] / [M'_{II}][M_{II} L] = K'_{M_I L} / K'_{M_{II} L} (K'_{M_{II} L} < K'_{M_I L}) \quad (5)$$

V_I 为加入 M_I 使溶出信号增至一定值时相应的 L 的体积 (ml)。

2 间接FIPSA法测定 $K'_{M_{II}L}$

由于FIPSA法不能象常规PSA逐量加 L 测定相应的 τ 值, 我们采用改变 L 浓度及测定相应 τ 值绘制FIPSA“滴定”曲线。

依图2, 不同浓度 (L + 底液) 作为载流, 在管道中与注入样 M_I 络合, 游离 M_I 由检测器检出。作出 $C_L - \tau$ 关系图则可



图2. FIPSA滴定曲线实验框图

知 $\tau = 0$ 时所需载流中 L 的浓度。

由于FIPSA中置换反应不完全, C_L 不等于形成的 $M_I - L$ 的浓度。 $C_{M_I-L} = C^0_{M_I} - C'_{M_I}$ $C^0_{M_I}$ 为注射样原始浓度, C'_{M_I} 为游离 M_I 浓度, 可从测得的 τ 值由标准曲线中查得。根据 $\tau - C_{M_I-L}$ 图可查得 M_{II} 置换络合反应后 $[M_I - L]$ 。

依图2, ($C_{L(EQ)} +$ 底液) 为载流A, 与 M_I 在点(1)混合并反应, 经管长 l_1 到达“等当点” ($\tau = 0$)。在混合点(2)与 M_{II} 混合, 经管长 l_2 发生置换反应, 生成的游离 M_I 由检测器检出。溶出信号为 τ_2 。根据(1') - (5')即可计算 $M_{II} - L$ 络合稳定常数。

$$[M_I L] = (C_{M_I L})_{\tau_2} \quad (1') \quad [M'_I] = (C_{M_I L})_{\tau_1} - (C_{M_I L})_{\tau_2} + [M'_I]_{\tau_1} \quad (2')$$

$$[M_{II} L] = (C_{M_I L})_{\tau_1} - (C_{M_I L})_{\tau_2} + [C'_L]_{\tau_1} \quad (3') \quad [M'_{II}] = C^0_{M_{II}} - [(C_{M_I L})_{\tau_1} - (C_{M_I L})_{\tau_2} + [C'_L]_{\tau_1}] \quad (4')$$

$$K'_{M_I L} / K'_{M_{II} L} = [M_I L][M'_{II}] / [M'_I][M_{II} L] \quad (5')$$

二、实 验

1. 仪器与试剂: E-524恒电位仪; LE3-204X-Y记录仪; ATA-1A型旋转圆盘电极; PH-S₄酸度计; FIA-2型流动注射分析仪; Wall-jet电极电化学检测器(自制); Ag/AgCl参比电极。

Pb²⁺液(高纯); EDTA、NaCl、HAc(A.R.)、Ca²⁺、Mn²⁺及五种稀土离子溶液。(全部以二次蒸馏水配制)。

2. 操作手续: a. 工作电极制备PSA法: 用阶梯镀膜法, 镀汞后在0.00V下清洗2分钟, 浸入清水中备用。FIPSA法: 以Hg²⁺/HCl作载流, 工作电极置-1.0伏VS/Ag/AgCl镀膜10分钟, 余同PSA法处理。b. 测定方法: PSA法、逐次向50.00ml 1.0000 × 10⁻⁴ MPb²⁺ (底液为1.4M NaCl + HAc + NaAc (pH5.0)) 中加入0.10000M EDTA, 测定各加入EDTA后 τ 值, 以换算因子 F_2 ($F_2 = (V_0 + V_{EDTA})\tau / V_0$) 与相应的EDTA体积作图, 绘制Pb²⁺ - EDTA滴定曲线。根据滴定结果配制Pb²⁺ - EDTA等当溶液并加入 $V_{ml} M_{II}$ 。由测得的 τ 值从Pb - EDTA滴定曲线上查得相应的EDTA体积, 按(1) - (5)式计算 $K'_{M_{II}L}$ 。FIPSA法、

所用试剂与PSA法相同,按图2从载流中通入不同浓度的EDTA,绘制 $\tau-C_{EDTA}$ 曲线,找出 $\tau=0$ 时EDTA浓度并依 Pb^{2+} 标准曲线绘制 $\tau-C_{Pb-EDTA}$ 图。测定 M_{II} 置换络合反应后 τ_2 值。在 $\tau-C_{Pb-EDTA}$ 图上找出相应 $(C_{Pb-EDTA})_{\tau_2}$,由(1')-(5')计算 K'_{MIIY} 。

三、实验结果与讨论

1. Pb-EDTA滴定曲线 以EDTA滴定 Pb^{2+} 结果。
2. Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 和五种Re-EDTA K'_{MIIY} 的测定

表一

方 法 元 素	Log K'_{MIIY} (测定值)		Log K'_{MIIY} 文献值 ⁽³⁾
	PSA	FIPSA	
Ca^{2+}	4.09	—	4.10
Mn^{2+}	7.40	7.61	7.40

表二

方 法 元 素	Log K'_{MIIY} (值测定)		Log K'_{MIIY} 理论值 ⁽⁴⁾
	PSA	FIPSA	
Pr^{3+}	9.57	9.82	9.80
Ce^{3+}	8.80	9.75	9.40
Sm^{3+}	9.70	9.84	10.50
Er^{3+}	—	10.77	11.40
Y^{3+}	—	11.07	11.50

从表一结果可见,测定Log K'_{MIIY} 与文献值相符。两种方法的测定结果相符合。说明从FIPSA测定 K'_{MIIY} 是可行的。从表二可见,Log K'_{ReY} 测定值与理论值基本吻合,且两种方法所测结果相同,这证明以间接PSA和FIPSA法测定Re-EDTA K'_{MIIY} 是可行的。这为研究稀土络合物提供了新方法。从表二还可看出常规间接PSA法难以测定 Er^{3+} 、 Y^{3+} EDTA络合稳定常数,这是由(4)式的限制造成的。而对于FIPSA,由于置换络合反应不完全及可精确控制其反应程度,使其能优于传统PSA法。

参 考 文 献

- [1] D.Jagner, et al., Anal. Chim. Acta 134(1982) 201
- [2] W.Frenzel, et al., Anal. Chim. Acta 179(1986) 389
- [3] 《简明分析化学手册》北京大学出版社
- [4] 《稀土手册》冶金出版社

流动注射—电位溶出分析法的理论和验证

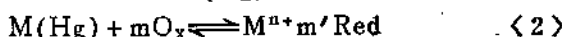
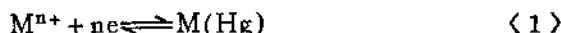
何广平 李德玉

(暨南大学化学系)

流动注射分析是七十年代中期由 Ruzicka 首次提出的。它与电位溶出分析相结合 (FIPSA)^[1] 已见报道。本文从理论上推导了其过渡时间和电位—时间方程式, 并采用自制的壁喷式电极 (W.J.E) 检测器^[2] 进行实验验证, 理论和实验结果十分相符。

理论推导

反应式 (1) < 2 > 分别为预电解和电位溶出过程



设 (1) 汞膜有一定厚度 (见图 1), 在进行电位溶出分析前, 汞齐的浓度均匀; (2) 在整个分析过程中, 电极表面的流体动力学特性符合层流理论, 具有稳定的扩散边界层; (3) 在电极表面 (图 1, $x=0$) M 的浓度梯度为零。 M 在汞膜中的扩散符合费克第二定律, 则

$$\partial C_M(x,t)/\partial t = D_M \partial^2 C_M(x,t)/\partial x^2 \quad (3)$$

$$t=0, 0 \leq x < l, C_M(x,t) = C_M^* \quad (4)$$

$$t > 0, x=1, D_M(\partial C_M/\partial x) = -f \quad (5) \quad t > 0, x=0, D_M(\partial C_M/\partial x) = 0 \quad (6)$$

$-f$ 表示金属由汞齐内部向表面方向扩散, C_M^* 为金属在汞齐中的浓度, l 为汞膜厚度。利用 Laplace 变换 (3) 式后求 Laplace 反变换得

$$\bar{C}_M(1,s) = -\frac{f}{S^{3/2}D_M^{1/2}} \coth\left(\frac{S^{1/2}}{D_M^{1/2}} l\right) + \frac{C_M^*}{S} \quad (7) \quad C_M(x=1) = C_M^* - ft/l \quad (8)$$

当 $C_M(x=1) = 0$ 时, t 为过渡时间, 以 τ 表示, $\tau = lC_M^*/f \quad (9)$

电极表面的单位流量 (f) 与氧化剂的单位流量 (f_{ox}) 应有关系, $f = mf_{ox} \quad (10)$

根据 Yamada 得到 W.J.E 上的结果^[3]

$$f_{ox} = 1.38 D_0^{2/3} L^{-5/12} V_2^{3/4} a^{-1/2} R^{3/4} [C_0^* - Co(1,t)]/A \quad (11)$$

V_2 为溶出时溶液流速 ml/s; C_0^* , $Co(1,t)$ 分别为氧化剂在载流中和在电极表面的浓度。在通常实验条件下, C_M^* 足以使 $Co(1,t) = 0$ 。因此

$$f_{ox} = 1.38 D_0^{2/3} L^{-5/12} V_2^{3/4} a^{-1/2} R^{3/4} C_0^*/A \quad (12)$$

从 (9) < (10) < (12) 可得

$$\tau = lC_M^*A/1.38 D_0^{2/3} L^{-5/12} V_2^{3/4} a^{-1/2} R^{3/4} C_0^* \quad (13)$$

$$C_M^* = 1.38 D_M^{2/3} L^{-5/12} V_1^{3/4} a^{-1/2} R^{3/4} C_{M+}^* \tau p/A \quad (14)$$

V_1 为富集时溶液流速 (ml/s); C_{M+}^* 为到达电极表面 M^{n+} 浓度。 $C_{M+}^* = C^{max} = C^0/D$, 其中 C^0 为注射样品原始浓度, D 为扩散度^[4]。合并 (13) < (14) 式得 FIPSA 过渡时间方程式

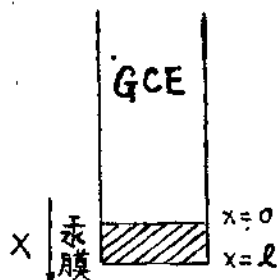


图 1 玻璃碳汞膜电极