

用于非水介质分析的新型离子选择电极 ——水膜电极的设想及验证

陈方平 章咏华*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

液膜离子选择电极的研究发展迅速, 但迄今只是局限于用有机溶液作为液膜, 用来测定水溶液中的组分^[1]. 本文首次提出一种新型离子选择电极——水膜电极. 采用水溶液作为液膜, 可分析有机溶液中的组分. 这种电极用于非水介质中的分析, 有其独特的优点, 可直接测量非水溶液中某种离子的平衡活度(或浓度), 对理论研究有较大的意义^[2].

由于在低介电常数有机溶剂中, 容易形成离子对, 且电阻很大, 不利于离子选择电极的响应. 一般用于离子选择电极研究的非水体系, 均为介电常数较大的有机溶剂体系及水与有机溶剂的混合溶液体系^[3-5]. 未见离子选择电极在不能与水混溶的低介电常数有机溶剂中进行分析的报道. 本文提出的水膜电极能应用于不与水相混溶的低介电常数有机溶剂, 扩展了离子选择电极在非水介质中的研究与应用.

有机溶剂对离子选择电极膜和电极体及其连接处的腐蚀作用, 长期以来严重阻碍非水介质离子选择电极的研究和应用. 在有机溶剂中, 玻璃电极膜表面不能有效形成水合层, 因而影响电极的正常响应. PVC膜、硅橡胶膜和液膜电极的敏感膜和电极体往往受有机溶剂的腐蚀甚至溶解, 电极遭到破坏. 水膜离子选择电极可以做到完全不受有机溶剂的腐蚀. 解决了这样一个关键障碍.

水膜离子选择电极的理论根据

当水相(I)与有机相(II)接触, 而界面两侧对一种离子*i*具有选择性交换功能, 则在界面的电位差 φ 可用下式表示^[6]:

$$\varphi = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^{(I)}}{a_i^{(II)}} \quad (1)$$

$a_i^{(I)}$ 和 $a_i^{(II)}$ 分别为水相与有机相中*i*离子活度, Z_i 为*i*离子的电荷数.

两相中各插入适当的电极, 测得的电位差可表示为:

$$E = K_1 + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^{(I)}}{a_i^{(II)}} \quad (2)$$

将 $a_i^{(II)}$ 保持恒定, 则式(2)变为:

$$E = K_2 + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i^{(I)} \quad (3)$$

若将式(2)中 $a_i^{(I)}$ 保持恒定, 则式(2)变为:

$$E = K_3 - \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i^{(II)} \quad (4)$$

K_1 , K_2 , K_3 为与温度、压力、参比电极、 $a_i^{(II)}$ 有关的常数. 式(2)与式(4)的斜率绝对值相同. 这是本文研制水膜离子选择电极的理论根据.

实 验

仪器、试剂和材料 PXJ-1B 数字式离子计(江苏电分析仪器厂), 231 型 pH 玻璃电极(上海电光器件厂), 饱和甘汞电极(上海电光器件厂), Nd_2O_3 99.95%(上海化学试剂厂), 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰-5-吡唑酮(PMBP), 按照文献[7]方法制备, 其余试剂均为分析纯, 水为去离子水. 微孔砂芯由上海电光器件厂和江苏电分析仪器厂提供. 参比电极采用自制的 Ag-AgCl-KCl(aq.) . 将微孔砂芯封接于玻璃管一端, 内充饱和 KCl 水溶液, 插入 Ag-AgCl 电极.

电解池体系的电阻 水膜离子选择电极的内充溶液为水溶液, 电极内阻不大. 由于电解质在介电常数较小的有机溶剂中不易离解, 使溶液中载流子的数目很少, 所以溶液的电阻将会很大. 电解池体系的电阻主要决定于样品溶液的组成及水膜离子选择电极与参比电极之间的距离. 为了保证电极测量的准确性, 应使电解池体系电阻与仪器的输入阻抗相匹配. 否则将在测量中观察到不稳现象, 仪器指示跳动或漂移.

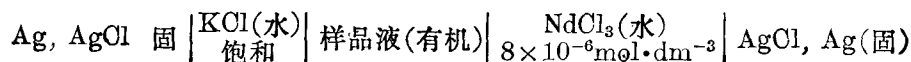
本实验所用仪器的输入阻抗高于 $10^{11}\Omega$. 所用水膜电极和参比电极的外径为 5mm. 而电极紧靠一起, 即两电极中心距离亦为 5mm. 在 $1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Nd(PMBP)}_3 + 1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{PMBP}$ /环己酮中电解池电阻为 $2 \times 10^6\Omega$. 在 $1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Nd(PMBP)}_3 + 1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{PMBP} + 1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{-NClO}_4$ /环己酮体系中的电阻约为 $4 \times 10^5\Omega$. 仪器输入阻抗比电解池电阻高 6 个数量级, 可满足要求.

电极制备与电解池

电极制备方法 将微孔砂芯封接在玻璃管一端, 内充 NdCl_3 水溶液, 其浓度(c)按实验情况决定, 插入 Ag/AgCl 电极.

样品溶液的配制 用 0.5% PMBP/苯从 NdCl_3 水溶液中萃取钕(III). 用过量的 NdCl_3 反复多次萃取, 分层. 有机相自然挥发至干, 得 Nd(PMBP)_3 螯合物与少量 PMBP 的固体混合物[其中 Nd(PMBP)_3 的重量百分含量达 93% 以上]. 称取固体混合物适量, 溶于 $1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{PMBP}$ /环己酮溶液中, 并用 $1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{PMBP}$ /环己酮溶液逐级稀释.

电解池组成



结 果 与 讨 论

水膜组成的选择

水膜中 pH 值对电极响应的影响 以 pH 值不同的 NdCl_3 浓度为 $7.9 \times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的水溶液作为液膜, 并以 Ag-AgCl-KCl (饱和水溶液)电极作为参比电极, 测定水膜电极对 $\text{Nd(PMBP)}_3 + 1 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{PMBP}$ /环己酮中 Nd(PMBP)_3 的响应. 以电极电位对 Nd(PMBP)_3 浓度的负对数作图(图 1). 水膜中 pH 在 5.0—5.7 时, 响应曲线呈良好线性. pH 等于或低于 3.6, 响应曲线发生弯曲.

水膜中钕(III)离子浓度对电极响应的影响 以浓度各不相同的 NdCl_3 水溶液作为液膜, Ag-AgCl-KCl(aq.) 电极作为参比电极, 测定水膜电极对 $\text{Nd(PMBP)}_3 + 1.0 \times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

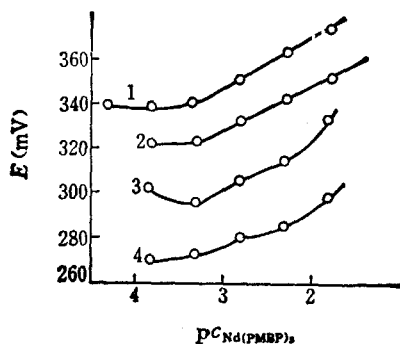


图1 水膜中 pH 值对电极响应的影响

1. pH=5.7, 2. pH=5.0, 3. pH=3.6, 4. pH=2.9

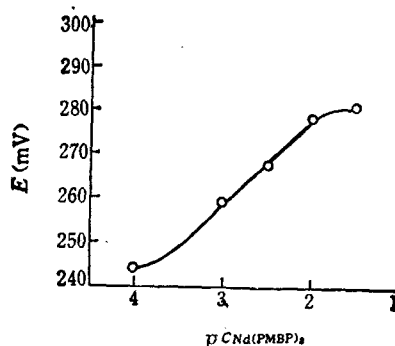


图2 电极响应曲线

 $c_{\text{Nd}^{3+}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH=5.5

PMBP/环己酮中 Nd(PMBP)_3 的响应。当水膜中钕(III)离子浓度在 $1.0 \times 10^{-6} - 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 电极呈现良好的线性关系。

水膜离子选择电极的实验验证

水膜离子选择电极的响应功能 测量 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PMBP/环己酮中的 Nd(PMBP)_3 , 则在 Nd(PMBP)_3 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} - 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围内呈 Nernst 响应(图2)。室温下, 斜率为 $19.3 \text{ mV}/pC_{\text{Nd(PMBP)}_3}$, 响应时间为 2 min。

试样中游离 PMBP 的影响 测量水膜电极在 PMBP/环己酮中的电极电位(图3), 游离 PMBP 对电极电位影响不大。本实验所用的固体样品中所含游离 PMBP 不到 7% (w/w), 且采用 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ PMBP/环己酮溶样, 并逐级稀释, 所以各份样品溶液中游离 PMBP 的含量之差极微。可以确定水膜离子选择电极所响应的对象是 Nd(PMBP)_3 而不是游离 PMBP。

反向 PVC 膜钕离子选择电极 以 Nd(PMBP)_3 螯合物作电活性物质, 制作了 PVC 膜钕(III)离子选择电极, 并用于测定水溶液中 NdCl_3 。电极在钕(III)离子浓度为 $1.0 \times 10^{-5} - 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 范围内呈 Nernst 响应。将电极电位对钕离子活度的负对数作图(图4)。室温下斜率为 $21.8 \text{ mV}/p a_{\text{Nd}^{3+}}$ 。

PVC 膜电极是改进了的液膜电极, 所以图2与图4恰恰证明本文前述的式3与式4, 说明

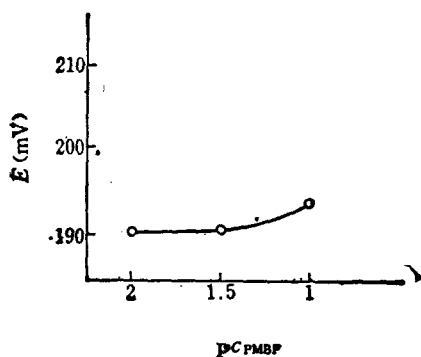
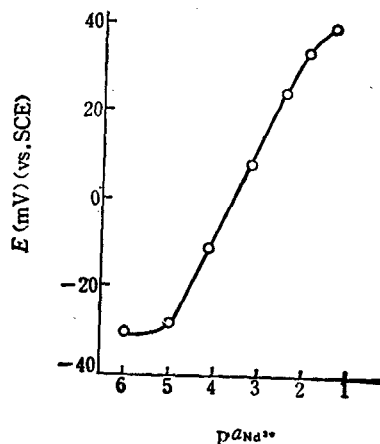


图3 游离 PMBP 对电极电位的影响

图4 反向 PVC 膜电极响应曲线
(体系的 pH=5.2—5.3)

两相界面的电位响应可以是双向的, 而且响应曲线斜率的绝对值基本相同。

结 论

本文首次提出一种新型离子选择电极—水膜电极, 并从理论和实验上加以证明, 为非水介质中的研究和分析开创了一条新路。这种电极适用于和水不溶混的有机溶液体系。在适当的条件下(掺入介电常数较大的极性溶剂并加入支持电解质), 也有可能用于非极性有机体系。水膜电极可以完全不受有机溶剂的腐蚀。

本所彭春霖同志热情提供 PMBP, 上海电光器件厂、江苏电分析仪器厂慨助微孔砂芯, 谨表谢忱。

本文为国家自然科学基金资助的项目。

参 考 文 献

- [1] Ross, J. W., *Science*, **1967**, *156*, 1378.
- [2] Stelting, K. M.; Manahan, S. E., *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 2118.
- [3] Pungor, E.; Toth, K.; Klatzmanyi, P. G.; Izutsu, K., *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 2029.
- [4] Kakabde, G. J., *Anal. Proc.*, **1981**, *18*, 255.
- [5] Kakabde, G. J., *Ion-Selective Electrode Rev.*, **1982**, *3*, 127.
- [6] 郭鹤桐, 刘淑兰, “理论电化学”, 宇航出版社, 北京, **1984**, 第 76 页。
- [7] Jansen, B. S., *Acta Chem. Scand.*, **1959**, *13*, 1668, 1890.

A New Type of Ion-Selective Electrode for Nonaqueous Solution

Chen Fang-Ping Zhang Yong-Hua*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

Abstract

A new type of ion-selective electrode-water membrane system is proposed and an assumption of water membrane is confirmed. A NdCl_3 water membrane electrode has been made to demonstrate its applicability to the determination of Nd(PMBP)_3 (PMBP = 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone) in cyclohexanone. Conditions for stabilizing potential of reference electrode in nonaqueous system are optimized. It is observed that the potential response on the surface of two immiscible solution is bidirectional and the absolute values of slopes are identical.