

二价阳离子电极的研制及其应用

宣 家 祥

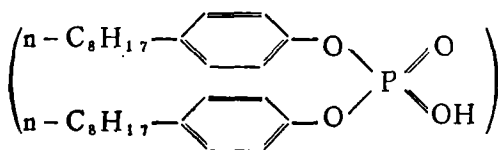
(中国科学院南京土壤研究所)

二价阳离子电极主要用于水的硬度测定,是水质分析中很有用的一种分析工具,但市售的火棉胶膜二价阳离子电极其工作寿命太短,大多只能用上几周到一个多月。为了制成长寿命的二价阳离子电极,近年有人对PVC膜二价阳离子电极^[1]和聚乙烯异丁醚聚合物膜二价阳离子电极^[2]进行了研究,但这些聚合物膜电极也只有几周的工作寿命。本工作中选用二正辛基苯基磷酸为电活性物质,癸醇为溶剂和聚偏氟乙烯作多孔膜制成了一种工作寿命可长达一年的液体膜二价阳离子电极。本文报导这种电极的制造及其在土壤农化、水质分析中的应用。

一、实验部份

(一)电极的制造

1. 火棉胶膜二价阳离子电极:称取按1:10重量比配制成的二正辛基苯基磷酸



一癸醇有机溶液0.4克和5%胶棉液4克共置于直径39毫米的平底小铝盒中,充分混匀,盖上一片滤纸,置于通风橱中任其自然挥发48小时即得乳白色的敏感膜。将此膜浸泡于蒸馏水中一夜使其溶胀,然后用滤纸吸干,用打孔器切割成小圆片,用南大704胶粘封于中孔的有机玻璃杆的顶端面上,孔内灌入用AgCl饱和的0.1MMgCl₂溶液数毫升,插入一支Ag/AgCl电极,即成火棉胶膜二价阳离子电极。

2. PVC膜二价阳离子电极:分别称取聚氯乙烯(PVC)粉末0.17克,癸醇0.36克和选定的电活性物质0.04克,共置于直径39毫米的平底小铝盒中,加入6毫升四氢呋喃,充分搅拌使完全溶解,上盖一滤纸片,置于通风橱中48小时即得厚约0.4毫米左右的薄膜,将薄膜表面析出的一部分癸醇用滤纸吸干并切割成小圆

片,用5%PVC四氢呋喃胶液粘封于中孔的有机玻璃杆的顶端面上,孔内充以0.1MMgCl₂溶液,插入Ag/AgCl电极即成。

3. 液体膜二价阳离子电极:

(1) 多孔膜 称取经60℃烘过的聚偏氟乙烯粉末0.45克,加5毫升二甲基甲酰胺,共置于10毫升的小烧杯中在50~60℃烘箱中充分搅拌溶解,倒在洁净的玻璃板上,铺成直径约9厘米的液层,继续在50~60℃烘箱中烘至边缘稍干,注入室温的自来水中即得乳白色的多孔膜。

(2) 腔体 采用聚四氟乙烯棒材车成的挤压式腔体,装配时多孔膜朝空气的一面向外。在多孔膜与腔体间加一硅橡胶填圈并借螺钉扣紧紧压住。

(3) 有机液 称取二正辛基苯基磷酸2克加癸醇18.2克混匀之。

(4) 内导体 为AgCl—0.01MMgCl₂—多孔陶瓷芯液络部。

取上述有机液1~2毫升注入腔体中,插入内导体,焊上带有金属屏蔽网的话筒线即成二价阳离子液体膜电极。

(二)性能测试

以33B-2型振动电容静电计为阻抗转换器和示零器,以UJ-25型电位差计读数。测量时构成下述电化学电池:

二价阳离子电极 | 试液 | 1MNH₄NO₃ 盐桥液 | 饱和甘汞电极, 得到了表1—6的结果。

二、结果讨论

(一)电活性物质的选择

G.J.穆迪指出^[3]对二价阳离子电极至今还没有肯定下特定的液体离子交换剂。所以我们选择了六种酸性磷酸酯进行了对比试验,以期找出较好的电活性物质。试验结果示于表1。由表1可见,供试的六种电活性物质它们在癸醇溶液中对碱金属Na⁺几乎表现出相同的选择性,但制成电极后它们的稳定性则是不

表1 不同电活性物质在癸醇(介质)中的选择性

溶 剂	电活性物质的种类	$K_{Mg Na}$	$K_{Ca Mg}$
癸 醇	双-2-乙己基磷酸	1.4×10^{-2}	1.0
	二-(癸基)磷酸	1.1×10^{-2}	1.0
	二-(正辛基)苯基磷酸	9.1×10^{-3}	1.0
	二-(异辛基)苯基磷酸	1.1×10^{-2}	1.0
醇	二-(十二烷基)苯基磷酸	1.6×10^{-2}	1.0
	苯基磷酸	2.9×10^{-2}	0.27

相同的,以二正辛基苯基磷酸的电位漂移值最小(表2)。所以我们选择了二正辛基苯基磷酸为二价阳离子电极的电活性物质。

(二)溶剂的选择

表2 不同电活性物质制成的电极稳定性比较

电极敏感物质	二个月内 $10^{-2}M CaCl_2$ 或 $10^{-2}M MgCl_2$ 溶液中的电位变动(mv)
双-2-乙己基磷酸钙-癸醇	54.6
二异辛基苯基磷酸钙-癸醇	52.5
二癸基磷酸-癸醇	10.0
二正辛基苯基磷酸-癸醇	2.7

对于二价阳离子电极,要求溶剂和电活性物质配合后组成的电活性有机相,对钙、镁离子表现出相同的响应性,但仍能对一价阳离子有较好的选择性[4]。由表3可见,供试的五种溶剂本身的 $K_{Ca Mg}$ 是不相同的,只有癸醇的 $K_{Ca Mg}$ 接近于1.0;癸醇与二正辛基苯基磷酸混和后的电活性溶液的抗钠性能是增大的($K_{Ca Na}$ 从 5.6×10^{-1} 变为 9.1×10^{-3})(表1),使电活性物质对一价阳离子保持了一定的抗干扰能力,因此我们选择了癸醇为溶剂。

(三)电极的工作寿命

三种型式的二价阳离子电极相比较,以液体膜电极的工作寿命最长(表4),一次添加液体离子交换剂在溶液中连续浸泡七个月仍有较好的钙、镁离子功能(表5),故较文献上报导的液体膜二价阳离子电极的工作寿命长得多。此种液体电极工作寿命较长,可能是由于我们所采用的多孔膜聚偏氟乙烯对供试的电活性溶液(二正辛基苯基磷酸-癸醇)吸附性较强,以及多孔膜孔径比较合适而使电活性溶液不易从膜相逸失之故。

三、应 用

(一)测定方法

1. 用0.05N HCl提取土壤中钙镁的测定:称取风干土5.0克加50毫升0.05N HCl,平衡过夜,过滤,吸取20毫升滤液,加4滴1:1二乙醇胺,定容至50毫升。插入二价阳离子电极和带1M NH_4NO_3 盐桥的饱和甘汞电极,先测得 E_1 ,后添加0.1000M $CaCl_2$ 溶液0.5毫升,搅匀,再测得 E_2 ,按下式计算。

$$C_x = \frac{10^{-3}M}{(\text{anti } \log \Delta E/S) - 1}$$

式中S为29mv。

2. 土壤中代换性钙、镁的测定:称取10.0克土样加100毫升1N NH_4AC 提取。取此土壤提取液在电炉上蒸干破铵,至闻不到酸味为止。加25毫升0.05N HCl溶解残渣,定容至50毫升,用移液管吸取25毫升溶液,加二乙醇胺(1:1)2~3滴,使试液PH为8~8.5定容至50毫升,全部倾至干净烧杯中,按上述标准添加法测定。

3. 植株中钙镁总量的测定[5]:称取0.5000克烘干磨细的植株样品于30毫升瓷坩埚中,先于酒精灯上干灰化,后在电炉中于550℃加热1小时。用0.05N HCl浸泡过夜,过滤,定容至100毫升。吸取20毫升溶液加1:1二乙醇胺5滴,定容至50毫升,全部倾出,

表3 溶剂和电活性物质本身 的电位选择性常数

溶 剂	种 类	$K_{Ca Na}$	$K_{Ca K}$	$K_{Ca Mg}$
溶 剂	癸 醇	1.8	4.0	1.1
	磷酸苯基辛酯	2.04	5×10^3	7.2×10^{-2}
	磷酸二甲酸二丁酯	1.36	1.52	1.7×10^{-1}
	甲基磷酸二甲庚酯	9.8×10^{-2}	8.4×10^{-2}	4.9×10^{-1}
	苯基磷酸二乙酯	0.95	0.85	9.7×10^{-1}
电 活 性 物 质	二正辛基磷酸	5.6×10^{-1}	3.3×10^{-1}	1.86
	二正十二烷基苯基磷酸	5.6×10^{-2}	6.0×10^{-3}	0.49
	二-乙己基磷酸	1.2×10^{-1}	—	0.66
	二癸基磷酸	3.4×10^{-2}	1.34×10^{-2}	3.0×10^{-2}

表 4

三种型式的二价阳离子电极的比较

电极型式	选 择 性	一周内在 $10^{-2}M$ CaCl ₂ 中电位漂移	工作寿命
液体电极	Zn ²⁺ (2.6), Pb ²⁺ (4.3) Fe ²⁺ (16.7), Ca ²⁺ (1.0) Mg ²⁺ (1.0), Mn ²⁺ (1.1) Na ⁺ (1.1×10^{-2}), K ⁺ (9.6×10^{-3})	2 ~ 3 mv	一年
火棉胶膜电极	Zn ²⁺ (0.34), Ca ²⁺ (0.65) Pb ²⁺ (0.65), Fe ²⁺ (3.1) Mg ²⁺ (1.0), Ca ²⁺ (0.6) Na ⁺ (1.6×10^{-2})	10~11mv	4 ~ 6 周
PVC 膜电极	Ca ²⁺ (1.0), Mg ²⁺ (0.97) Na ⁺ (1.6×10^{-2})	6 ~ 7 mv	2 ~ 3 周

表 5

在氯化镁溶液中浸泡七个月后的钙镁离子功能

(单位: mv)

氯化钙溶液									氯化镁溶液				
$10^{-1}M$	ΔE_{2-1}	$10^{-2}M$	ΔE_{3-2}	$10^{-3}M$	ΔE_{4-3}	$10^{-4}M$	ΔE_{5-4}	$10^{-5}M$	$10^{-1}M$	ΔE_{2-1}	$10^{-3}M$	ΔE_{4-3}	$10^{-4}M$
20.0	30	-10.0	26.8	-36.8	28.2	-65.0	29.0	-94.0	19.6	57.1	-38.5	25.7	-64.2

表 6

二价阳离子电极在土壤植株
和自来水分析中的应用

样 品		钙镁总量 ($\times 10^{-3}M$)	
		电极法	EDTA 滴定法
南京自来水		1.350	1.290
土 ₁₆	土壤 0.05N	1.140	0.930
土 ₁₃	HCl 提取液	1.451	1.350
土 ₁₇	土壤 1N	4.100	4.300
	NH ₄ AC 提取液		
植株 ₁	干法灰化	1.580	1.500
植株 ₂		2.650	2.370
植株 ₃	湿法灰化	3.940	1.550

按标准添加法测定之。

4. 自来水中钙镁总量的测定: 量取水样 50 毫升, 按标准添加法测定。

(二) 测定结果

由表 6 可见, 电极法的结果与 EDTA 法基本吻合, 测定的相对误差一般 $< 10\%$, 这说明二价阳离子电极可用于水质、土壤与植株中钙镁总量的测定。用二价阳离子电极测定湿法灰化的植株试样, 电极法测定结果偏高, 可能是由于植株消化液中剩余的硫酸含量太高 (为 0.5N), 因而产生干扰所致。

小 结

选择了六种电活性物质 (均为酸性磷酸酯) 和五种溶剂 (介质) 进行试验, 并比较了三种型式的二价阳离子电极, 即 PVC 膜型、火棉胶膜型与液体膜电极。试验结果表明: 当采用癸醇作溶剂时, 不同的酸性磷酸酯对钙、镁、钠离子的选择性趋于一致, 但相互间的电极电位稳定性不同, 以二正辛基苯基磷酸作电活性物质时最稳定; 三种型式的电极相比较, 以聚偏氟乙烯作多孔膜的液体电极工作寿命最长, 可达一年左右。试验还表明: 此种液体膜二价阳离子电极可用于土壤、植株和自来水中钙镁总量的测定, 故具有一定的实用价值。

参 考 文 献

- [1] Craggs, A. et al., Talanta, 22:907—909, 1975.
- [2] Schafer, O. F., Anal. Chim. Acta, 87:495—498 1976.
- [3] G. J. 穆迪和 J. D. R. 托马斯著 (中国科学院南京土壤研究所电极组译), 选择性离子敏感电极, 108—109, 科学出版社, 1975.
- [4] R. A. 德斯特主编 (殷晋尧等译), 离子选择电极, 65—70, 科学出版社, 1976.
- [5] 中国科学院土壤研究所, 土壤理化分析, 360—361, 上海科技出版社, 1978.