

低浓度下离子选择电极的非Nernst响应方程

张润建 莫金垣

(化学系)

摘 要

本文提出离子选择电极在非Nernst响应区间符合经验方程 $E = E_0 \pm \frac{KC^{\frac{1}{n}}}{1 + KC^{\frac{1}{n}}}$ 或

$\frac{E - E_0}{1 \mp (E - E_0)} = \pm KC^{\frac{1}{n}}$ 。通过对 F^- 、 I^- 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的测定,证明方程是正确的。用本方程可使离子选择电极的检测下限降低1至2个数量级。用于测定低浓度 F^- ,得到满意的结果。

在低浓度下,离子选择电极约有1至3个数量级非Nernst响应,利用这区间进行测定,可扩展离子选择电极的检测下限,有利于痕量分析,已引起人们的兴趣⁽¹⁻⁴⁾。Marshall等⁽¹⁾和Tomlinson等⁽²⁾曾推导得该区的方程式 $E = q + rC \dots (1)$ (C 为被测离子浓度, E 为电极电位)。这方程仅描述接近空白的极稀浓度的响应情况,此时的电极电位响应相差甚小,在实际应用上意义不大。Liteanu等⁽³⁾对 NO_3^- 电极响应曲线的弯曲部份提出一经验方程 $\log |E - E_0| = K \pm mpC \dots (2)$,本文作者曾测定 F^- 、 I^- 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 时也得到Liteanu等所提的方程,并提出了用二次等倍稀释法求得 E_0 ,从而使实际应用方程(2)进行测定成为可能,但测定一个样品需经四次测量。最近Frazer等⁽⁴⁾采用三根离子选择电极和三根参比电极用计算机控制进行测定,方法颇为不便。

本文提出非Nernst响应区间符合下列经验方程: $E = E_0 \pm \frac{KC^{\frac{1}{n}}}{1 + KC^{\frac{1}{n}}} \dots (3)$ 或

$\frac{E - E_0}{1 \mp (E - E_0)} = \pm KC^{\frac{1}{n}} \dots (4)$ 。 E 为在浓度 C 测得的电动势, E_0 为在空白溶液测得的电动势,对 E_0 后的±号,阴离子用“+”、阳离子用“-”, K 为常数,在一般情况下 n 与被测离子的价数有关,如对于 I^- 、 F^- 等一价阴离子, $n = 1$;则(3)式中 $\frac{KC^{\frac{1}{n}}}{1 + KC^{\frac{1}{n}}}$ 与

本文1984年7月收到

Langmuir 吸附等温式⁽⁶⁾中的表面被复盖百分数相当; 对于 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等二价阳离子, $n=2$, 则(3)式中 $\frac{KC^{\frac{1}{2}}}{1+KC^{\frac{1}{2}}}$ 与一个粒子吸附时离解为两个粒子的公式中的表面被复盖百分数相当。应用(4)式时, 只需用一次稀释法即可求得 E_0 , 较之用(2)式求 E_0 的方法简便。测定 F^- 、 I^- 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 时用方程(4), 以 $\frac{E-E_0}{1-(E-E_0)} \pm C^{\frac{1}{n}}$ 或这两者对数作图得一直线, 其相关系数在 0.990~0.999。方程(4)在极稀浓度时可变为方程(1)。应用本方程测定实际样品, 得到满意结果。

一、主要仪器与试剂

1. 821型袖珍数字 pH/离子计 (中山大学生产)
2. 氟、碘、铅离子选择电极 (江苏泰县分析仪器厂), 铜离子选择电极 (自制)。
3. 双液接饱和和甘汞电极。
4. 所用试剂均为优级纯或分析纯 (硝酸钾经重结晶); 所用水为二次石英蒸馏水。

二、方程(4)的验证

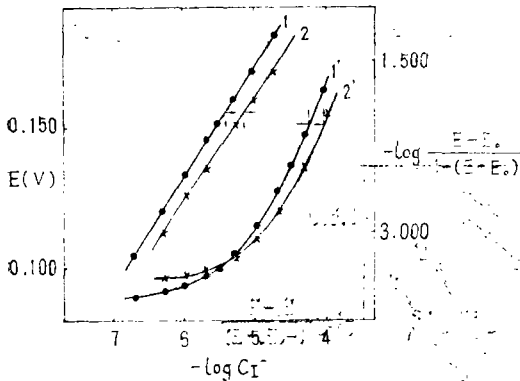


图1 碘离子选择电极响应曲线
 1. 以 0.1M KNO_3 为底液, 线性相关系数等于 0.999。
 2. 以 0.05M $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 0.09\text{M}$ KNO_3 为底液, 线性相关系数等于 0.998。
 1'、2' 为相应 1、2 的 $E - \log C_{\text{I}^-}$ 曲线 76-01 型碘电极。

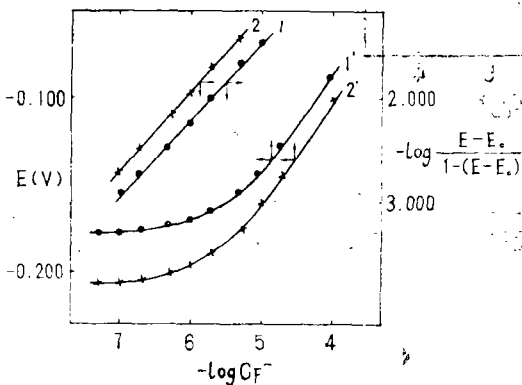


图2 氟离子选择电极响应曲线
 1. C-78-01 型氟电极, 以 TISAB 为底液, 线性相关系数等于 0.992。
 2. 201 型氟电极, 以 0.05M $\text{NaCl} + 0.13\text{M}$ $\text{HAc} + 0.38\text{M}$ NaAc 为底液, 线性相系数等于 0.999。 1'、2' 为相应 1、2 的 $E - \log C_{\text{F}^-}$ 曲线。

将经处理好的 I^- 、 F^- 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 选择电极分别与饱和甘汞电极一起插在 25 毫升底液中测定电动势 E_0 , 用微量注射器相应加入 I^- 、 F^- 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 标准液, 每次加入一次测定电动势 E 。对于 I^- 和 F^- 作 $-\log \frac{E-E_0}{1-(E-E_0)} - \log C$ 图 (见图 1 和图 2),

对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 作 $-\log \frac{E_0 - E}{1 - (E_0 - E)}$ — $-\log C$ 图 (见图3和图4)。

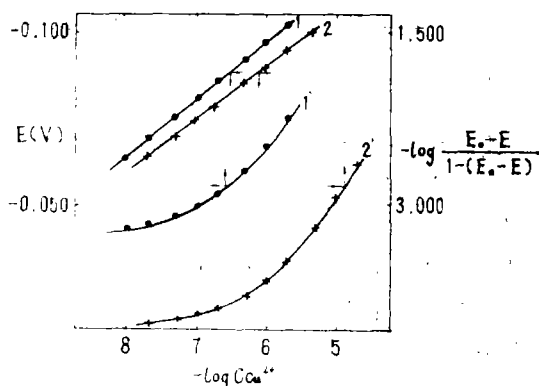


图3 铜离子选择电极响应曲线

1. 以 0.1M KNO_3 为底液, 线性相关系数等于 0.999 .
 2. 以 $0.1\text{M KNO}_3 + 0.13\text{M HAc} + 0.38\text{M NaAc}$ 为底液, 线性相关系数等于 0.999 .
- 1'、2'为相应1、2的 $E - \log C_{\text{Cu}^{2+}}$ 曲线。自制铜离子电极。

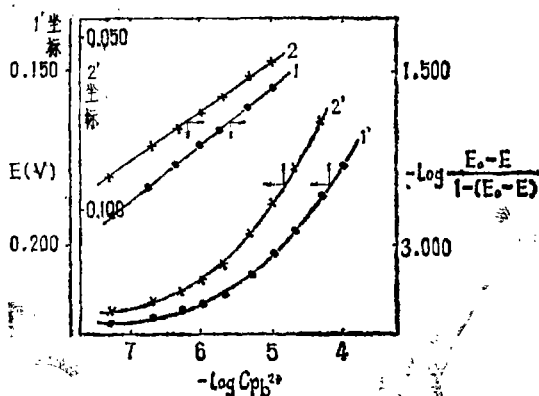


图4 铅离子选择电极响应曲线

1. 以 0.05M 六次甲基四胺 + 0.1M KNO_3 为底液, 线性相关系数等于 0.999 , 76—01型铅电极(I)。
 2. 底液同1, 线性相关系数等于 0.999 , 76—01型铅电极(II)。
- 1'、2'为相应1、2的 $E - \log C_{\text{Pb}^{2+}}$ 曲线。

由图1~4得知, 不论阴离子还是阳离子选择电极用 $E - \log C$ 作图时, 在曲线出现偏离Nernst响应区间(I^- 在 $2.00 \times 10^{-5} \sim 5.00 \times 10^{-7}\text{M}$ 、 F^- 在 $1.00 \times 10^{-5} \sim 1.00 \times 10^{-7}\text{M}$ 、 Cu^{2+} 在 $2.00 \times 10^{-8} \sim 2.00 \times 10^{-8}\text{M}$ 、 Pb^{2+} 在 $1.00 \times 10^{-5} \sim 5.00 \times 10^{-8}\text{M}$)改用 $-\log \frac{E - E_0}{1 - (E - E_0)}$ — $-\log C$ (对阴离子) 和 $-\log \frac{E_0 - E}{1 - (E_0 - E)}$ — $-\log C$ (对阳离子) 作图皆得到一直线, 其相关系数都很好 (为 0.99 以上), 使检测下限降低约2个

数量级。该直线的对数关系可由(4)式取对数而得,若直接用方程(4),以 $\frac{E - E_0}{1 - (E - E_0)}$

$\pm C^{\frac{1}{n}}$ 作用,也同样可得到一很好的直线。由此得知方程(4)是正确的,实验结果是与方程(4)符合的。

三、样品的测定

1. E_0 的测定原理

E_0 为在底液(空白)测得的电动势,在通常情况下被测样品溶液的 E_0 是未知的,对 E_0 能否测定决定了本法能否得到实用。作者用等倍稀释法使 E_0 为可求。

方程(4)中的 $n = 1$ 时(如 I^- 、 F^- 等),首先在样品溶液中测得 E_1 ,然后将样品稀释 m 倍,测得 E_2 ,则:

$$\frac{E_1 - E_0}{1 - (E_1 - E_0)} = KC \quad (5)$$

$$\frac{E_2 - E_0}{1 - (E_2 - E_0)} = \frac{KC}{m} \quad (6)$$

(5)式除以(6)式,得:

$$\frac{E_1 - E_0}{1 - (E_1 - E_0)} = \frac{m(E_2 - E_0)}{1 - (E_2 - E_0)}$$

$$(m - 1)E_0^2 - (m - 1)(E_1 + E_2 - 1)E_0 + [(m - 1)E_1E_2 + E_1 - mE_2] = 0 \quad (7)$$

解(7)式二次方程,得:

$$E_0 = \frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (8)$$

式中

$$a = (m - 1),$$

$$b = (m - 1)(E_1 + E_2 - 1),$$

$$C = (m - 1)E_1 \cdot E_2 - mE_2 + E_1.$$

当 $n = 2$ 时(如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等),同理可求得:

$$(\sqrt{m} - 1)E_0^2 - (\sqrt{m} - 1)(E_1 + E_2 + 1)E_0 + [(\sqrt{m} - 1)E_1 \cdot E_2 + \sqrt{m}E_2 - E_1] = 0 \quad (9)$$

解(9)式二次方程,得

$$E_0 = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (10)$$

式中

$$a = \sqrt{m} - 1,$$

$$b = (\sqrt{m} - 1)(E_1 + E_2 + 1),$$

$$C = (\sqrt{m} - 1)E_1 \cdot E_2 + \sqrt{m}E_2 - E_1.$$

用不同电极测得 E_1 和 E_2 , 根据(8)式计算得 E_0 (见表 1); 根据(10)式计算得 E_0 (见表 2)。

表1 氟和碘离子选择电极计算与实测的 E_0 值比较

电 极	原样品		稀释样品		稀 释 倍 数	E_0 (V)	
	$C \times 10^7$ (M)	E_1 (V)	$C \times 10^7$ (M)	E_2 (V)		计算值	实测值
氟	5.00	-0.1990	0.500	-0.205	10	-0.2057	-0.206
201	5.00	-0.1990	1.00	-0.204	5	-0.2053	-0.206
型	2.00	-0.202	1.00	-0.204	2	-0.2060	-0.206
(底液: 0.05M NaCl + 0.13M HAc + 0.38M NaAc)							
氟	5.00	-0.1721	0.500	-0.1743	10	-0.1746	-0.1754
C-78-01							
型	20.0	-0.1656	10.0	-0.1701	2	-0.1746	-0.1754
(底液: TISAB)							
碘	20.0	0.0964	10.0	0.0935	2	0.0906	0.0905
76-01	20.0	0.0964	5.00	0.0920	4	0.0905	0.0905
型	20.0	0.0964	2.00	0.0911	10	0.0905	0.0905
(底液: 0.1M KNO ₃)							
碘	50.0	0.1035	5.00	0.0963	10	0.0955	0.0953
76-01							
型	20.0	0.0988	5.00	0.0963	4	0.0955	0.0953
(底液: 0.05M Na ₂ SO ₃ + 0.09M KNO ₃)							

表2 铜和铅离子选择电极计算与实测的 E_0 值比较

电 极	原样品		稀释样品		稀 释 倍 数	E_0 (V)	
	$C \times 10^7$ (M)	E_1 (V)	$C \times 10^7$ (M)	E_2 (V)		计算值	实测值
铜	20.0	-0.0345	5.00	-0.0241	4	-0.0135	-0.0137
(自制)	2.00	-0.0209	0.500	-0.0174	4	-0.0139	-0.0137
(底液: 0.1M KNO ₃ + 0.13M HAc + 0.38M NaAc)							
铜	5.00	-0.0597	1.00	-0.0499	5	-0.0418	-0.0416
(自制)	2.00	-0.0532	0.500	-0.0475	4	-0.0417	-0.0416
(底液: 0.1M KNO ₃)							
	20.0	0.214	5.00	0.219	4	0.2240	0.224
	50.0	0.208	10.0	0.217	5	0.2244	0.224
	10.0	0.217	5.00	0.219	2	0.2239	0.224
(底液: 0.05M 六次甲基四胺 + 0.1M KNO ₃)							

2. 氟离子的测定

吸取10毫升被测液于烧杯中, 加入15毫升TISAB(总体积V为25毫升), 按二中的步骤测定电动势 E_x , 用微量注射器注入体积为 V_s 、浓度为 C_s 的 F^- 标准液后测得 E_1 , 再用TISAB稀释溶液m倍后测定 E_2 , 根据(8)式求 E_0 , 按下列计算 C_x :

$$A = \frac{E_x - E_0}{1 - (E_x - E_0)} = KC$$

$$B = \frac{E_1 - E_0}{1 - (E_1 - E_0)} = K \left(\frac{VC}{V + V_s} + \frac{V_s C_s}{V + V_s} \right)$$

$$C = \frac{DV_s C_s}{V + V_s - DV} \qquad D = \frac{A}{B}$$

当加入标准液的体积可忽略即为原体积的 $\frac{1}{100}$ 时, 则:

$$C = \frac{DV_s C_s}{(1 - D)V} = \frac{D\Delta C}{1 - D}$$

$$C_x = \frac{25 \cdot C}{10}$$

测定结果见表3和表4.

表3 氟离子回收试验

序	E_0 (V)	$C_{加入}$ ($\times 10^{-6}M$)	$C_{回收}$ ($\times 10^{-6}M$)	平均回收率 (%)	标准偏差 (%)
1	-0.200		1.08		
2	-0.1939		1.05		
3	-0.201	1.00	0.913	98.5	7.3
4	-0.204		0.986		
5	-0.201		0.952		
6	-0.202		0.930		

表4 自来水中氟的测定

序	E_0 (V)	$C_{测定}$ ($\times 10^{-5}M$)	$C_{平均}$ ($\times 10^{-5}M$)	标准偏差 (%)
1	-0.202	1.16		
2	-0.201	1.05		
3	-0.201	1.06	1.09	5.0
4	-0.202	1.11		

参 考 文 献

- [1] G. B. Marshall, D. Midgley, *Analyst*, 104 (1979), 55.
- [2] K. Tomlinson, K. Torrance, *Analyst*, 102(1977), 1.
- [3] C. Liteanu, E. Hopirtean, I. C. Popescu, *Anal. Chem.*, 48(1976), 13, 2013.
- [4] J. W. Frazer, et al., *Anal. Chem.*, 55(1983), 6, 855.
- [5] 傅献彩等, 物理化学(下册), 人民教育出版社, 北京, 1980, 307.

Equation of Non-nernstian Response Region at Low Concentrations for Ion-selective Electrode

Zhang Runjian Mo Jinyuan

Abstract

The equation of Non-nernstian response region at low concentrations for ion-selective electrode has been described. It has been verified by our experiments to be available for data handling in quantitative analysis. The detection limit value thus estimated is nearly one hundred times smaller than that corresponding to the extreme value of nernstian response region.