

# 硫屬陶瓷薄膜全固态銅离子选择性电极\*

莫金垣 林文如 区兆文  
周良鋒 王江南 阮燕萍\*\*  
(化学系)

硫属铜离子选择性电极的各种制备方法国内外已有不少报导,<sup>[1-15]</sup>其中陶瓷薄膜铜离子选择性电极具有灵敏度高,响应时间快和膜的机械强度好等优点,很受人们的重视。国外制备该电极薄膜的方法<sup>[1-5]</sup>手续欠简化,而国内曾用短铜丝与硫在高温下直接作用生成复盖硫化亚铜层<sup>[6]</sup>,方法虽简便,但灵敏度较差,仅在 $10^{-1} \sim 10^{-4.5} \text{M Cu(I)}$ 成线性,且其成型不易一致。本文提出了一既简单又灵敏的制备方法,获得 $10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7} \text{M}$ 的线性范围,电极电位响应时间短。

本文还对硫、硒和碲与铜银合金所成的薄膜进行了比较和评价;改进了Smith等<sup>[17]</sup>的络合抗氧缓冲剂,用还原法研究了消除银离子的干扰方法,并用于天然水中痕量铜的测定,不须分离和富集手续,测定方法简便、灵敏,结果满意。

## 实验部份

### 一、仪器

1. pHHS-2型酸度计;并与10mv的XWC-100A型自动平衡记录仪相接。
2. 217型饱和甘汞电极。
3. 电磁搅拌器。

### 二、试剂

所用试剂皆为分析纯。

### 三、电极制备

把纯铜和纯银(重量比1:1)预先在用光谱纯的石墨棒制成的模(见图1)中熔成合金,冷却后置于另一稍大的石墨模中,加入适量的硫属元素(S, Se, Te),并在其上复盖一些石墨粉,然后在高温下加热(煤气

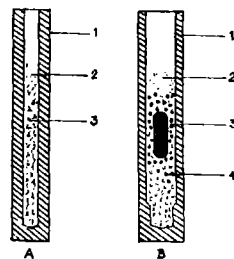


图1 石墨模

- A 1. 石墨模  
2. 石墨粉  
3. 金属铜和银
- B 1. 石墨模  
2. 石墨粉  
3. 铜银合金  
4. 硫属元素

\* 1979年2月3日收到

\*\* 周良鋒、王江南、阮燕萍是化学系78届毕业生

灯、酒精喷灯或坩埚电炉), 5分钟左右, 制成一定体积的强度好的陶瓷膜。用砂纸磨其表层后, 用导电胶与石墨棒联接并装入玻璃管内, 用环氧树脂粘结好, 即成铜离子选择性电极(见图2)。

该电极用4/0号金刚砂纸抛光后, 在  $10^{-3}M$  硝酸铜溶液中活化二小时, 然后用去离子水洗至一定电位后即可使用。

## 结果与讨论

### 一、电极性能

#### 1. 电极电位

以  $0.1M$  硝酸钾溶液 ( $pH=5$ ) 作底液, 测定  $Cu_2S-Ag_2S$ 、 $Cu_2Se-Ag_2Se$ 、 $Cu_2Te-Ag_2Te$  三种硫属电极在各种浓度的硝酸铜(II)溶液中的电极电位, 结果见图3。实验表明, 这三种电极的电位响应未见有明显差别, 其线性范围皆为  $10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}M Cu(II)$ , 铜离子浓度每改变一个数量级电极, 电位改变  $30mV(29^\circ C)$ , 符合Nernst响应。

#### 2. 响应时间

电极电位的响应速度是随着铜离子浓度的增加而增加。当铜离子浓度大于  $10^{-5}M$  时, 电极电位只需五秒钟即达一稳定值, 铜离子浓度小于  $10^{-5}M$ , 电极电位的响应时间为  $1 \sim 1.5$  分钟可达到稳定。

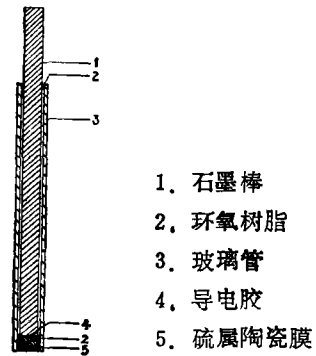


图2 铜离子选择性电极

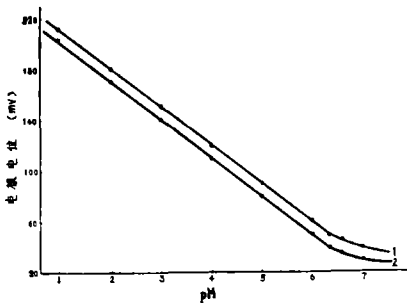


图3 铜离子选择性电极电位与铜(II)离子浓度的关系

1.  $Cu_2Te-Ag_2Te$  电极和  $Cu_2Se-Ag_2Se$  电极
2.  $Cu_2S-Ag_2S$  电极

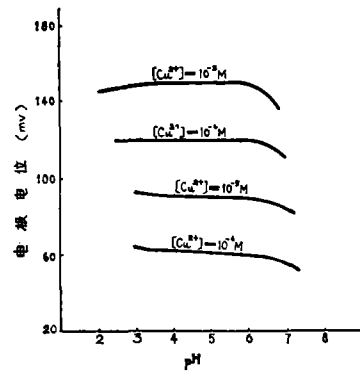
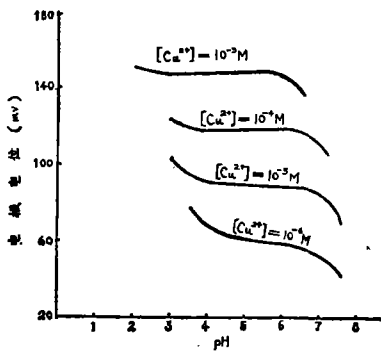
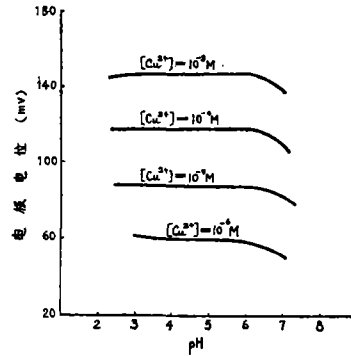


图4a pH对  $Cu_2S-Ag_2S$  电极电位的影响

#### 3. pH影响

三种硫属铜离子选择性电极在不同的铜离子浓度和不同pH溶液中进行电位测量, 结果见图4(a、b、c)。

实验表明, 电极电位稳定的pH范围较宽, 而  $Cu_2S-Ag_2S$  电极和  $Cu_2Te-Ag_2Te$  电极较  $Cu_2Se-Ag_2Se$  电极好。电极电位适应的pH范围随铜离子浓度的减少而变窄。

图 4 b pH对Cu<sub>2</sub>Se-Ag<sub>2</sub>S电极电位的影响图 4 c pH对Cu<sub>2</sub>Te-Ag<sub>2</sub>Te电极电位的影响

#### 4. 选择性系数

用混合溶液法测定选择性系数,结果见表一。

表一 选择性系数

干扰离子	干扰离子 浓度(M)	pH	选 择 性 系 数		
			Cu <sub>2</sub> Se-Ag <sub>2</sub> Se电极	Cu <sub>2</sub> Te-Ag <sub>2</sub> Te电极	Cu <sub>2</sub> S-Ag <sub>2</sub> S电极
Zn <sup>2+</sup>	0.1	4.5	$1 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$
Cr <sup>3+</sup>	0.1	4.0	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
Co <sup>2+</sup>	0.1	5.0	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$
Ni <sup>2+</sup>	0.1	5.0	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$
Ca <sup>2+</sup>	0.1	4.5	$6 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$
Cd <sup>2+</sup>	0.1	4.5	$8 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$
Be <sup>2+</sup>	0.1	4.7	$3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$
Ba <sup>2+</sup>	0.1	5.0	$9 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$
Mg <sup>2+</sup>	0.1	4.5	$3 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$
Al <sup>3+</sup>	0.1	3.0	$9 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.1	5.0	$8 \times 10^{-5}$	$8 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$
Mn <sup>2+</sup>	0.1	4.5	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
Pb <sup>2+</sup>	$10^{-2}$	4.5	$3 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^3$
Fe <sup>3+</sup>	$10^{-4}$	4.0	$6 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	
Hg <sup>2+</sup>	$5 \times 10^{-6}$	5.0	40	16	20
Ag <sup>+</sup>	$10^{-6}$	5.0	$8 \times 10^5$	$8 \times 10^5$	$8 \times 10^5$

实验表明,这三种电极都有较高的选择性,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}$  电极稍差,  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$  电极和  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Te}$  较好,但差别都不大明显。

## 二、干扰的消除

### 1. 银离子干扰的消除

在有  $\text{Ag}^+$  离子存在的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,加入甲醛,用氢氧化钠溶液调至 pH 为 8 左右,30 秒~2 分钟后,再用硝酸调至 pH 为 5,酸化 2 分钟左右测定其电极电位,结果见表二,基本消除了银离子的干扰。

表二. 甲醛消除  $\text{Ag}^+$  的干扰

$E_1(\text{mv})$	$E_2$		$E_3(\text{mv})$	$E_3 - E_1$ (mv)
	$[\text{Ag}^+]$	mv		
-83.0	$10^{-5}\text{M}$	-96.5	-84.0	-1.0
-83.0	$10^{-6}\text{M}$	-86.0	-83.5	-0.5

注:  $E_1$ ——含甲醛 0.1% 的标准  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 ( $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-5}\text{M}$ ) 在 pH = 5 时的电极电位。

$E_2$ ——测得  $E_1$  后的溶液中加入标准  $\text{Ag}^+$  使  $\text{Ag}^+$  的浓度为  $10^{-5}\text{M}$  (或  $10^{-6}\text{M}$ ) 再测其电极电位 (pH = 5)

$E_3$ ——经酸性甲醛除  $\text{Ag}^+$  后测得的电位 (pH = 5)。

本法所用甲醛的量对电极电位的影响见图 5。实验得知,甲醛的用量在 0.01~0.08% 的范围内,电极电位稍有升高(约 3mv),而在 0.08~0.2% 的范围内则有一个电位稳定不变区域。本实验确定甲醛的用量为 0.1%。

### 2. 三价铁离子干扰的消除

在一般样品测定中,三价铁的干扰是不可忽略的。我们采用了加入氟离子使三价铁生成较稳定的络合物<sup>[17]</sup>的方法。并试验了其络合能力和对电极电位的影响,结果见图 6。我们选用  $\text{F}^-$  的加入量为  $10^{-3}\text{M}$  (19 毫克/升)。其加入量稍有变化对测定结果无影响。

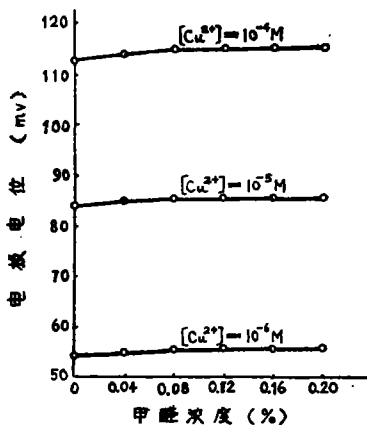


图 5 甲醛对电极电位的影响

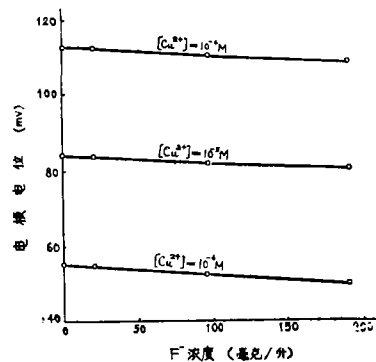


图 6  $\text{F}^-$  对电极电位的影响

### 3. 缓冲剂的影响

为了消除酸度的改变所引起的误差,我们选用六次甲基四胺为缓冲剂,将pH控制在5左右,实验证明,六次甲基四胺用量对电极电位响应的线性范围及斜率均无影响。

### 4. 氯离子的影响

氯离子对于铜离子选择性电极有特殊的影响<sup>[8,18~20]</sup>,在不同的铜离子浓度下,氯离子浓度对电极电位的影响见图7,实验结果表明,氯离子浓度在一定范围内不影响电极电位,对于 $10^{-6}$ M的铜,氯离子允许的最高量为200毫克/升,超过该值则电极响应的斜率随着氯离子浓度的增加而明显增大,偏离Nernst响应,但不影响同一氯离子浓度下不同铜离子浓度的对数线性关系,因此对于含氯的天然水样品中铜的测定可采用标准加入法。

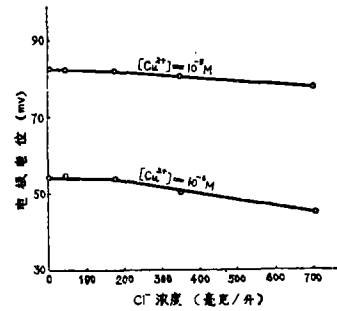


图7 Cl<sup>-</sup>对电极电位的影响

## 三. 天然水中痕量铜的测定

### 1. 测定步骤

取水样25毫升,置于50毫升烧杯中,在电磁搅拌器上,边搅拌边加入1M氟化钾溶液1滴,再加入36%甲醛溶液3滴(相当0.1%),而后用3M氢氧化钠将样品溶液的pH调至8左右,30秒钟后,再用2M硝酸中和至pH为4,酸化两分钟,加入1M(pH=5)的六次甲基四胺缓冲剂0.1毫升,在均速搅拌下,用铜离子选择性电极测得电位 $E_1$ 后,加入标准铜溶液0.25毫升,再测得电位 $E_2$ 。(对不含 $Ag^+$ 的水样可省去加甲醛和氢氧化钠步骤)。

结果计算如下:

$$Cu \text{ 含量(微克/升)} = \left[ \frac{1}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1} \right] C_{\Delta} \cdot m \cdot 10^6$$

式中:

$$\Delta E = E_2 - E_1,$$

S——实验测得的电极响应斜率;

C——加入标准铜溶液后,溶液铜离子浓度的变化值;

m——铜的原子量

### 2. 对海水及河水中痕量铜的测定

结果见表三。

表三 天然水中痕量铜测定结果

水样	$C_d$ (M)	$S^{**}$	$\Delta F$ (mv)	Cu含量(微克/升)	
				个别值	平均值
河水	$10^{-7}$	23	9.0	4.4	$4.9 \pm 0.3$
			8.5	4.7	
			8.0	5.2	
			8.0	5.2	
			8.0	5.2	
			9.0	4.4	
			8.0	5.2	
73*号海水	$2 \times 10^{-7}$	28	13.0	6.6	$7.0 \pm 0.6$
			12.5	7.1	
			11.5	8.1	
			13.5	6.2	

注: ●73号海水是南海海洋研究所提供, 该所用比色法测得铜含量为7.0微克/升

●●铜的浓度低于 $5 \times 10^{-7}$ M时其斜率偏离 $5 \times 10^{-7}$ M铜以上浓度的斜率, 而且氯离子对斜率有影响, 因此需要根据样品情况进行实测。

## 参 考 文 献

- [1] H. Hirata, K. Higashiyama, K. Date, *Anal. Chim. Acta*, 51 (1970), 209.
- [2] H. Hirata, K. Higashiyama, *Talanta*, 19 (1972), 391.
- [3] T. Nepel, M. Nepel, M. Leśzko, *Analyst*, 102 (1977), 132.
- [4] A. Ф. Жуков, A. В. Вишняков, Ю. И. Урусов, A. В. Гордиевский, Ж. Аналит. Химии, 30 (1975), 1614.
- [5] R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 48 (1976), 23R.
- [6] 广州市测试分析研究所, 理化检验, 1976, 4—5, 50.
- [7] A. Hulamicki, M. Trojanowicz, M. Cichy, *Talanta*, 23 (1976), 47.
- [8] 韩英敏, 金瑞宝, 分析化学, 2 (1974), 6, 467.
- [9] E. H. Hansen, C. G. Lamm, J. Růžička, *Anal. Chim. Acta*, 59 (1972), 403.
- [10] G. J. M. Heijne, W. E. Van der Linden, G. den Boef, *Anal. Chim. Acta*, 89 (1977), 287.
- [11] H. Hirata, K. Date, *Talanta*, 17 (1970), 883.
- [12] J. Pick, K. Toth, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, 61 (1972), 169.
- [13] M. Mascini, A. Liberti, *Anal. Chim. Acta*, 53 (1971), 202.

- [14] T. Anfalt, D. Jagner, *Anal. Chim. Acta*, 56 (1971), 477.  
[15] J. Růžička, C. G. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, 53 (1971), 206.  
[16] R. E. Van de Leest, *Analyst*, 102 (1977), 509.  
[17] M. J. Smith, S. E. Manahan, *Anal. Chem.*, 45 (1973), 836.  
[18] R. Jasimaki, I. Trachtenberg, D. Andrychuk, *Anal. Chem.*, 46 (1974), 364.  
[19] D. J. Grombie, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Talanta*, 21 (1974), 1094.  
[20] G. B. Oglesby, W. C. Duer, F. J. Millero, *Anal. Chem.*, 49 (1977), 877.

## Chalcogenide Ceramic Membrane as Solid-state Copper-selective Electrode

*Mo Jinyuan*

*Lin Wenru*

*Ou Zhaowen*

*Zhou Liangduo*

*Wang Jiangnan*

*Ruan Yangping*

### Abstract

Chalcogenide ceramic membrane prepared by a new method of fusing the mixture of a solid copper-silver alloy and elemental sulphur (selenium or tellurium) in the molb of a graphite rod with a hole at coal-gas burner for 5 min. has been developed as selective electrode for copper (II) ion. The Nernst equation was satisfied in the concentration range from  $10^{-1}$  to  $5 \times 10^{-7}$  M copper (II). The selectivity coefficients of copper (II) ion over other metal ions were determined and many metal ions did not interfere.

The effect of  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ , pH and the buffer have also been investigated.

This copper-selective electrode has been used for the determination of copper ion in nature water.