

氯电极性能的微机检测

夏树屏 李青凤 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 采用自己设计、组装的多参数跟踪仪和自编软件进行程控测定电位 E , 研究了三种不同氯电极对浓度和时间的响应性能, 实现微机数据采集、打印、计算和作图, 获得了满意结果。

关键词 微机检测 多参数跟踪 氯电极 电动势法

前 言

物理化学研究中, 早已广泛地采用 Ag/AgCl 电极与氢电极电池的电动势测定法, 来研究含氯离子电解质溶液的活度系数, 计算平衡常数和热力学函数。近年来离子选择性电极的迅速发展, 使电动势法研究非水溶液化学十分活跃, 同时也扩大了电动势法在化学中的应用。

通常使用的氯电极有三种: 一种是热电解法制备的氯化银电极。第二种是电镀的氯化银电极。第三种是离子选择性膜电极。它们的制备方法和结构不完全相同。但都是用 Ag/AgCl 作为指示电极与参比电极(甘汞电极或氢电极)组成一个可逆电池, 当电极在工作范围内符合 Nernst 方程时, 氯离子电位与活度系数之间有如下关系:

$$E = E^0 - (2.303RT/nF) \text{Log} a_{\text{Cl}} \quad (1)$$

氯作为一价离子则 $n=1$ 。

根据工作范围内电位与离子活度的对数关系来测定溶液中离子浓度。要用活度对 E 的关系。需要用活度系数来计算^[1]。稀溶液活度系数与浓度可用 Debye-Hückel 公式确定。或者仔细绘制所需测定浓度体系的电极“校正曲线”。实际分析中往往采用校正曲线的方法用测定的电位值计算浓度^[2]。

对于无限稀的溶液中离子间作用可以不予考虑, 但是对离子浓度较高时, 由于离子间相互作用, 溶液的活度与浓度之间产生偏差, 路易斯(Lewis)提出溶液中离子强度用 I 来衡量^[3]时, 有如下公式:

$$I = (1/2) \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (2)$$

(2)式中 I 代表存在于溶液中的各种离子的浓度(m_i)乘以该离子的价数 z_i 的平方加和的一半。德拜-休克尔(Debye-Hückel)导出电介质稀释定律, 他提出活度系数将浓度校正为活度 a , 溶液中离子的活度系数 γ_i 与离子强度 I 、离子所带电荷 z_i 和溶剂性质有关。

$$\text{Log} \gamma_i = - A Z_i^2 I^{1/2} \quad (3)$$

(3)式中 A 在一定温度下对某溶剂是一定值, 25°C 时水溶液的 A 值为 $0.509 (\text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$ 。当离子强度数值较大时, 式(3)还需作适当修正。这正是现在溶液化学中 Pitzer 理论对浓溶液中离子间作用计算问题的较大发展, 因此电动势的方法已经扩展来测定浓溶液中的热力学数据。

一般采用指示电极时, 首先需要对自制或购买的电极性能进行校正和筛选, 要测定不同介质条件下, 不同温度和不同浓度, 不同时间电极响应电动势值。来确定电极的灵敏度, 重现性和

干扰离子的影响.同时测量数只电极时,通常用人工转换电极,这样既费时,费力又作不到同步及时测定.我们采用电子自动转换电极微机跟踪装置^[5-6],对三种氯电极的稳定性,重现性和应用范围进行研究,获得一些未见报导的结果.

实验部分

仪器和试剂

1 氯电极

1.1 电解法制 Ag/AgCl 电极:取直径为 1mm,长度为 100mm 的银丝(纯度为 99.99%以上),用金相砂纸擦去氧化层,用高纯水洗净,以银丝为阳极,铂丝为阴极,在高纯的 0.1M 的 HCl 溶液中,在 $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下电解氧化约 1 小时后,取出用水清洗即制成 Ag/AgCl 电极.

1.2 热电解法制 Ag/AgCl 电极:在玻璃上封焊一层约 10~50mm 长的铂丝,丝上绕 2~3 匝小螺旋.逐次涂敷糊状的 Ag_2O (用 $0.6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液强烈搅拌下,滴加 20% 的 NaOH.沉淀出 Ag_2O ,洗净),每涂一次 Ag_2O 在马沸炉中先在 100°C 下预干半小时,再缓慢升温至 450°C ,热解 15 分钟让 Ag_2O 全部分解为 Ag.涂至 Ag 粒直径为 5mm.表面均匀,白洁,在玻璃管内装入少量汞,再用铜丝为导线,将此电极在 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中. $15\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下电解一刻钟.约 10~20% 的 Ag 变为 AgCl.银柱为棕色.将它浸入 0.1M 的 HCl 溶液中老化一昼夜后即可使用.

1.3 离子选择性膜电极:这种氯电极是采用 AgCl 和 Ag_2S 固体混合后压成薄片制成膜电极.我们采用离子选择性(ISE)膜电极一支是 Orion-94-017,一支是江苏电分析仪器厂生产的 301 氯离子膜电极.

2 甘汞电极:(232 型江苏电分析仪器厂生产)用 5%LiAc 和 2%琼胶制成盐桥.把电极和盐桥插入饱和 KCl 溶液的小瓶中.

3 标准 MgCl_2 溶液:用已标定过的 MgCl_2 溶液,稀释成为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ 系列不同浓度的溶液.

4 JW-0.001 型恒温水浴(江苏泰县分析仪器厂生产),控温 $\pm 0.02^\circ\text{C}$. PHS-10A 离子计(肃山科学仪器厂生产),微机跟踪仪(自制).

实验方法和步骤

把盛有待测溶液的容器置于 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,插入带盐桥的甘汞电极(作为公用参比电极),将 4 只电极(固定在容器盖板上)与微机接口接通,再与测量离子计连通.启动微机采集系统和测量仪器,从微机中调入采集程序,设置所需采集时间和方式,把带有电极的盖板放在容器上.到采集时间时,计算机鸣叫,逐次对每组电极的电动势值采集七次的平均值作为微机记录值,同时在离子计上依次显示 mV 值.若需改变采集时间和方式可随时进行.测定了 8 只(分二次进行)三种不同氯电极在 25°C 时,不同浓度,不同时间的 MgCl_2 系列浓度的电极响应 mV 值,比较它们的响应性能和应用范围.

实验结果和讨论

本研究是应用自己设计研制的多参数跟踪仪,电极可以自动转换测量,仅用一台离子计同

时检测 4 只电极(也可测 8 只)与饱和 MgCl_2 电极的电池电动势. 40 秒钟内完成数据的储存和打印,同时可以记录离子计显示的面值并进行比较或校正,这样测量多组电池电动势的方法要比带有多点人工转动附件的 Orion 901 离子计自动,省力,同步,快速. 而且准确性和精度较高,本实验中首次利用该装置研究不同氯电极获得满意的结果如下:

1 浓度的响应

采用 4 只电解法制成的电极($\text{No}4^\# - \text{No}7^\#$), Orion 94-017 膜电极($\text{No}1^\#$), 国产 301 膜电极($\text{No}2^\#$), 和 2 只热电解法制成的 Ag/AgCl 电极($\text{No}3^\#$ 和 $\text{No}8^\#$), 对不同 MgCl_2 溶液的响应结果见表 1 和表 2.

表 1 电解法制备电极检测不同 Cl^- 浓度的结果

No. *	浓 度 $\times (10^{-4})\text{Mol. dm}^{-3}$	时间 时分秒	4 [#] * (mV)	5 [#] (mV)	6 [#] (mV)	7 [#] (mV)
3	1	9:26:09	176.5	158.8	161.2	165.6
6	1	9:28:15	160	166.7	169.9	168.9
8	1	9:29:40	174.7	166.9	167.4	167.1
10	1	9:31:05	175.3	168.2	170	168
13	1	9:33:11	167.1	160	163.6	163.3
14	1	9:33:53	167	160.9	163.8	163.3
30	10	9:38:46	169.6	133.3	138.7	137.3
35	10	9:42:16	134.6	133.3	133.7	132.8
40	10	9:45:46	133.3	131.3	132.7	132.2
44	10	9:48:34	133.6	132.2	133	132.4
74	50	10:02:33	99	97	96.5	97.1
96	100	10:07:59	83.4	81.7	82.8	81.9
126	500	10:16:45	55.4	53.2	53.7	53.4
156	1000	10:24:05	42.6	41.7	42.1	41.7

* 注:为了查找数据方便,采用微机采集序号.

从跟踪记录的大量数据可以看出电极对浓度的响应情况,在 1×10^{-4} 和 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 的 MgCl_2 溶液中, $\text{No}4^\#$ 电极 mV 值与 $\text{No}5^\# - \text{No}7^\#$ 相差大,而 $\text{No}5^\# - \text{No}7^\#$ 电极的测定结果相近,但浓度在 10^{-2}M 以上时 4 只电极对浓度的响应仅差 $\pm 1\text{mV}$. 表明响应情况良好.

表 2 热电解电极和膜电极检测不同 Cl^- 浓度的结果

No. *	浓 度 $\times (10^{-4})\text{Mol. dm}^{-3}$	时间 时分秒	1 [#] (mV)	2 [#] (mV)	3 [#] (mV)	8 [#] (mV)
10	1	8:46:36	164.7	167.5	110.8	116.2
42	10	8:59:44	130.2	131.5	107.4	108.4
70	50	9:10:35	96.4	98.4	97.2	95.3
99	100	9:21:56	81.1	82	87.4	87.7
126	500	9:30:44	52.5	52.2	66.5	69.6
159	1000	9:40:14	39.8	40	52.4	58.1

No* 为微机记录号.

从表 2 可以看出两只膜电极在 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ MgCl_2 以上时,它们的电动势值相近,在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ 时,热电解电极对浓度响应不好,当浓度大于 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 时两只膜电极电位相近.

用电动势 E 值对 C 计算出 Nernst 方程,实验 E 值即可校正为浓度. 调用作图程序将不同浓度,用 E 对 C_{Cl} 作图得图 1,2,从图 1,2 可见电解氯电极在 $2 \times 10^{-1} \text{mol}$ 浓度灵敏度已降低,离子选择性膜电极 94-017 和 301 在 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{M}$ 时的线性关系良好. 热电解电极在 10^{-2}M 以下灵敏度较低,用热解电极平衡电位 E 对高浓度范围作图 3,线性关系很好. 已应用于浓盐溶液物化性质—活度系数研究中.

表 3 不同时间 4# 的测定结果 (10^{-2}mol)

No. *	时 间			(mV)
	月	日	时 分 秒	
181	1	6	17:47:00	79.1
182	1	6	18:17:00	79.8
183	1	6	18:47:00	80.5
184	1	6	19:17:00	80.6
185	1	6	19:47:00	80.7
186	1	6	20:17:00	80.9
187	1	6	21:17:00	80.9
190	1	6	22:17:00	80.9
194	1	7	00:17:00	81
198	1	7	02:17:00	81
202	1	7	04:17:00	81
206	1	7	06:17:00	80.9
208	1	7	07:17:00	80.8

No* 为微机记录号.

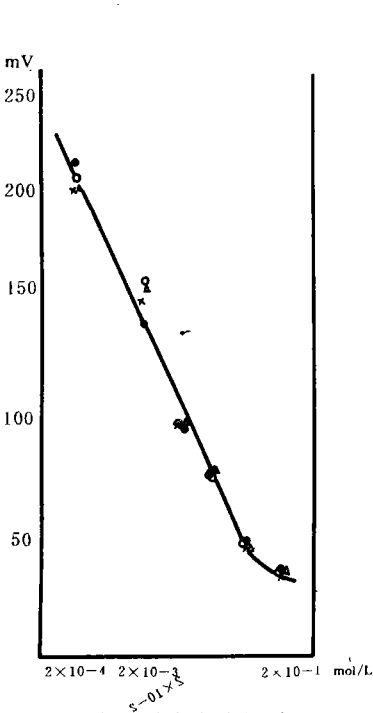


图 1 电解氯电极对浓度的响应曲线

• : 4# × : 5# ° : 6# △ : 7#

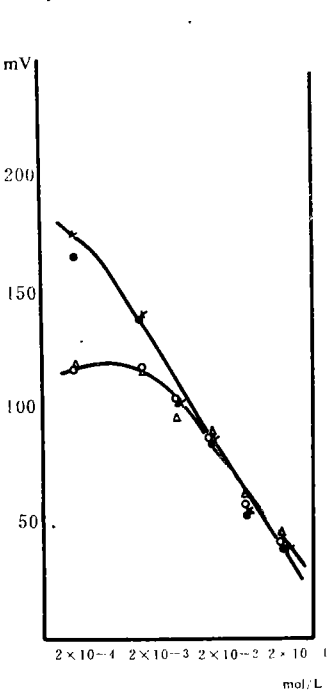


图 2 膜电极和热解氯电极对浓度的响应曲线

• : 1# × : 2# ° : 3# △ : 8#

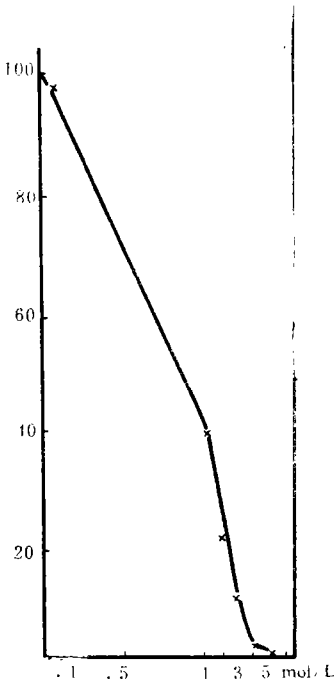


图 3 离子强度为 6 热解氯电极 E 与 Cl^- 浓度 (0.1~105M) 的曲线

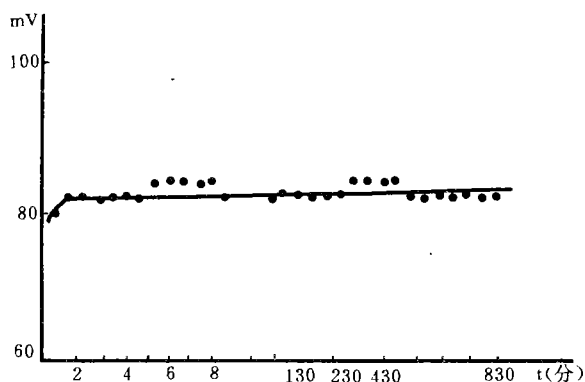


图 4 4#电极不同时间时的响应曲线

2 时间的响应

将 4# 电极浸于 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ MgCl_2 溶液中, 微机跟踪检测 15 小时记录值列于表 3. 调用储存的不同时间 t 集值 E 时, 打印出图形, 从图 4 可以看到 2 分钟后电极稳定. 15 小时内半小时采集一次 E 值基本上恒定.

3 重现性

用三种 8 只氯电极进行了浓度响应时间关系的测定后, 完全同样的条件又重复的作了系列实

验, 仅将 6#, 1#, 2# 电极的两次检测结果绘于图 5 和 6 中, 由图 5 看出 6# 电极在稀溶液中 (10^{-3}M 以下) 中的重现性差, 而 1# 和 2# 电极两次实验结果 (图 6) 表明重现性较好, 国产 301 电极与 Orion 94-017 结果相同, 说明国产 301 电极是稳定的, 可以代用进口电极.

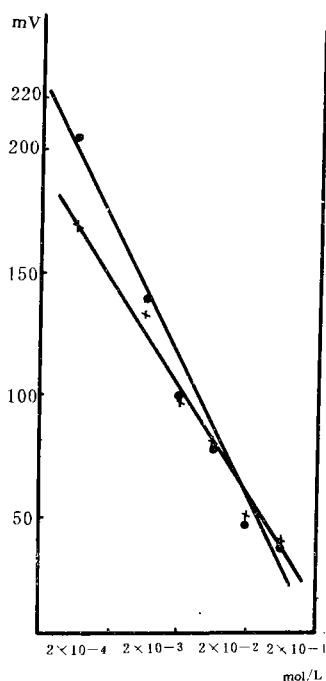


图 5 4#电极重复两次的实验曲线

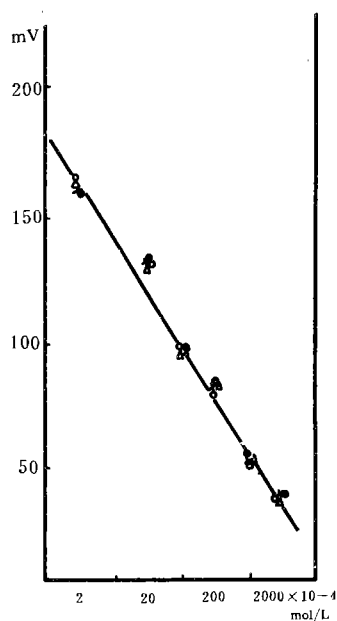


图 6 离子选择性膜电极重复两次实验曲线

1# 为 Orion 04-017 电极, $\times$ 两次测定值

2# 为国产 301 电极, $\circ$ 两次测定值

综上所述, 本文研究电极性质不是全面的, 如离子干扰, 温度响应范围, 离子强度影响等未详细进行, 从我们研究工作需要考虑, 只作了一些电极响应的重要性能, 为选用三种不同电极提供了数据, 该结果未见文献报导. 实验表明我们自己设计组装的多参数跟踪仪及软件可行而且采用这套装置, 仅用一台离子计完成了四台离子计的作用, 仪器面值上还能够适时观测 E

测定值,达到同步,快速,准确,为溶液中电动势 E 的测定提供了一种先进的手段和数据处理方法,可以推广在多方面使用.

致谢 王庆忠同志提供热电解电极和浓溶液中的数据,王凤琴同志提供电解电极,在此一并致谢.

参 考 文 献

- 1 杨文治主编“物理化学实验技术”,北京大学出版社,1992,11
- 2 G. J 穆迪著,中国科学院土壤研究所电极组译“选择性离子敏感电极”,科学出版社,1975,6
- 3 周日新编,“物理化学”,南京大学出版社,1991,238
- 4 王瑞陵,姚燕等,化学学报,1993,51,534
- 5 赵俊冲等,盐湖研究,1992,2

The Microcomputer Detect the Property of Chloric Electrode

Xia Shuping Li Qingfeng Gao Shiyang

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Acadmic Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

The potential E was measured by home-made mult-parameter tracing instrument which was designed and devoloped. The trichloride electrode respond properties on concentration and time was studied; the instrument experiment data were adopted. stored. printed, drawn by program control. The satisfactory results have been obtained.

Keywords Microcomputer detect. Mult-paramant tracing instrument, Chlroid electric, Electric potential method