

733型碘离子选择电极的制备、 分析性能和应用

上海第二分析仪器厂
中国科学院青海盐湖研究所三室

前言

E. Pungor 等人^[1]首先制成了碘(离子选择)电极。G. A. Rechnitz 和 Pungor 等人^[2-5]比较详细地研究了卤素电极的性能与应用。J. D. Czaban^[6]等人研制了微探头碘电极。S. Mesaric^[7]等人试制了碳糊状碘电极。在国外,碘电极已制成商品出售。国内,有些单位也试制了碘电极^[8]。我们试制的733型碘电极经长期试用,表明电极性能良好,能用于一些常规分析工作。

实验部分

一、仪器和试剂

电位粗测用日本 HM-8 型数字显示 pH 计,细测用英国 W. G. Pye 产精度 0.1 毫伏的零点平衡式 pH 计。参考电极用上海电光仪器厂 217 型饱和甘汞电极。盐桥外套管充入与测定溶液(除去碘)一样的溶液,或充以饱和 KCl 溶液,并经常更换。

所用试剂均为分析纯。所用水为去离子水, Ag^+ 溶液和 I^- 溶液贮于棕色瓶中。

测定电极电位均在电磁搅拌下进行。

二、电极的制备

733 型碘离子选择电极是 $AgI-Ag_2S$ 混晶晶片电极。在 AgI 中混入少量 Ag_2S 的好处是:降低膜内阻;减少光敏作用;改善膜的机械性能。

$AgI-Ag_2S$ 的比例,就响应曲线来说, AgI 含量 $> 68\%$ 的均类似。我们采用的是 $95\% AgI, 5\% Ag_2S$ (克分子比)。

1. $AgI-Ag_2S$ 混晶的制备:将热的 475 毫升 $0.1 M KI$ 和 25 毫升 $0.1 M Na_2S$ 的混合液缓慢地加到剧烈搅拌下的近沸的 525 毫升 $0.1 M AgNO_3$ 加 15 毫升浓 HNO_3 的溶液中,置沉淀于暗处过夜。以热水倾泻法多次洗涤沉淀,抽滤,并以热水洗到无 NO_3^- 。真空干燥,于玛瑙研钵中磨成细粉,贮于干燥器中,成品可得 10 克左右。

2. 膜片的制备:称取 $AgI-Ag_2S$ 粉末 1 克置于 $\phi 11$ 毫米的模子中(如模子 ϕ 为 8 毫米,称取 0.5 克),在 10 吨压力下压制成厚 1.5 毫米左右的圆片,抛光,分别以丙酮和水洗净,以滤纸吸去片上的水珠后备用。

3. 电极的组装: $\phi 11$ 毫米的膜片两边置“0”形硅橡胶圈,夹于电极架上,拧紧螺丝,如图 1 所示。 $\phi 8$ 毫米的膜片以胶粘剂粘合于电极架上,如图 2 所示。注入内充溶液,拧入内参考电极,校正后即成。抗有机溶剂的电极架以聚四氟乙烯制成,一般是以有机玻璃制作。下述电极性能的测试均以图 1 所示的夹片电极进行。

内充溶液和内参考电极的选择:实验表明,内充液和内参考电极分别用 $Ag, 10^{-3} M AgNO_3$; $Ag/AgI, 10^{-3} M KI$; $Ag/AgI, 10^{-3} M KI + 0.1 M Na_2SO_3$; $Ag/AgCl$, 以

AgI, AgCl 饱和的不同浓度的 KCl, 或将比溶液加入琼脂制成内盐桥, 电极对 I⁻ 溶液的响应类似。经简单的极化试验, 即将碘电极与外参考电极 (S. C. E.) 短路一下, 除了 Ag/AgI, 10⁻² M KI + 0.1 M Na₂SO₃ 与混有琼脂的内盐桥外, 别的均能很快恢复原电位值。有大量 Na₂SO₃ 的, 极化后电位恢复缓慢, 数值偏低, 有琼脂的恢复较慢。我们采

用较多的是 Ag/AgCl, 以 AgI, AgCl 饱和的 1 M KCl 液。Ag/AgCl 电极的制备是: ~1 毫米的银丝经退火, 稀 HNO₃ 洗涤, 于 0.1 M HCl 中阳极氧化, 控制电流在 0.2 毫安, 电解半小时, 到银丝外复有棕色的均匀的 AgCl 膜即可。

三、分析性能测试

1. 响应曲线

碘电极与饱和甘汞电极 (S. C. E.) 在 I⁻ 液中构成的电池电位符合 Nernst 方程, 即

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{I^{-}} - E_{S.C.E.} + E_j \quad (1)$$

式中, E 为电池电动势; E^o 为标准电位, 25°C 时为 -0.151^[9]; R 为气体常数; T 为绝对温度; F 为法拉第常数; a_{I⁻} 为溶液中 I⁻ 的活度; E_{S.C.E.} 为饱和甘汞电极电位, 25°C 时为 0.2415^[9]; E_j 为液接电位。如不考虑液接电位, 25°C 时测定的电位是:

$$\begin{aligned} E &= -0.151 - 0.059 \lg a_{I^{-}} - 0.242 \\ &= -0.393 - 0.059 \lg a_{I^{-}} \\ &= -0.393 - 0.059 \lg C_{I^{-}} \gamma_{I^{-}} \quad (2) \end{aligned}$$

式中, C_{I⁻} 为溶液中 I⁻ 的浓度, γ_{I⁻} 为其活度系数。

如将待测液的总离子强度 μ 保持一定值, 就可免除活度系数的校正, 能直接以浓度来表示活度; 同时由于液接电位等保持了稳定, 也可提高测量的精度。为此, 最好能在选择比很小, 不与膜片的活性组份起反应 (络合或沉淀) 的电解质底液中进行测定。此种电解质仅仅起总离子强度调节缓冲剂的作用。我们选用的是硫酸钾或硝酸钾。以 733 型碘电极测定了水或这些总离子强度调节缓冲液中的 KI 液的响应曲线, 结果如表 1 和图 3。

电极的测定下限是构成膜片的活性物质的溶度积的函数。Covington^{[10][11]} 根据溶度积的一个简单公式估算了卤化银电

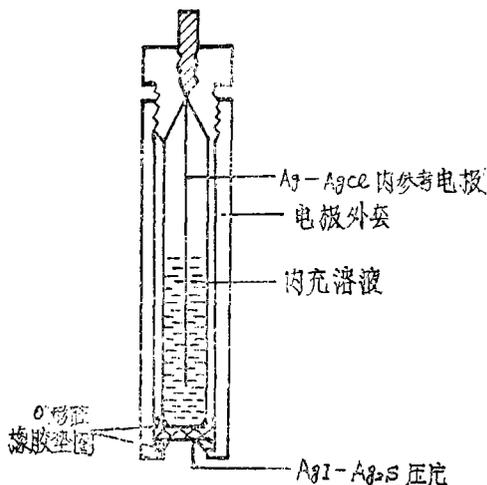


图 1 夹片电极

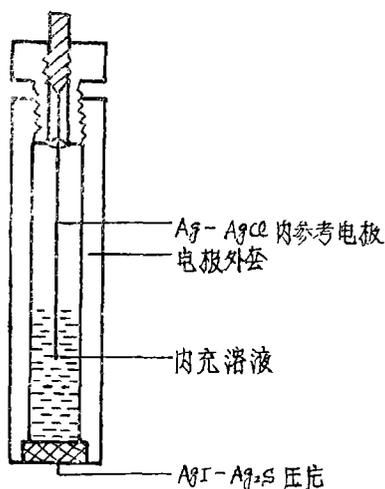


图 2 胶接电极

表 1

733 型碘电极对 KI 溶液的响应*

碘离子浓度 (M)	水 溶 液 中			KNO ₃ 溶液中 $\mu = 0.1$ ¹⁾		K ₂ SO ₄ 溶液中, $\mu = 0.3$
	相应活度	电 位 值 (毫 伏)		电 位 值 (毫 伏)**		
			理论计算	实际测得	理论计算	实际测得
1×10^{-1}	0.80×10^{-1}	-327	-331	-327	-331.0	-323.4
1×10^{-2}	0.92×10^{-2}	-272	-268	-263	-264.1	-265.7
1×10^{-3}	0.98×10^{-3}	-215	-205	-209	-200.9	-206.2
1×10^{-4}	1×10^{-4}	-157	-141	-150	-139.9	-143.4
1×10^{-5}	1×10^{-5}	-98	-78	-91	-74.4	-83.7
1×10^{-6}	1×10^{-6}	-39	-28	-32	-14.8	-26.2
1×10^{-7}	1×10^{-7}	+20	+7	+27	+33.5	+27.9

1) μ 为总离子强度(下同)

* 前二者为 25℃ 时测定, K₂SO₄ 中的为 20℃ 时测定值。

** 以中性电解质保持总离子强度一定时, 电位读数显著稳定, 故测到 0.1 毫伏。

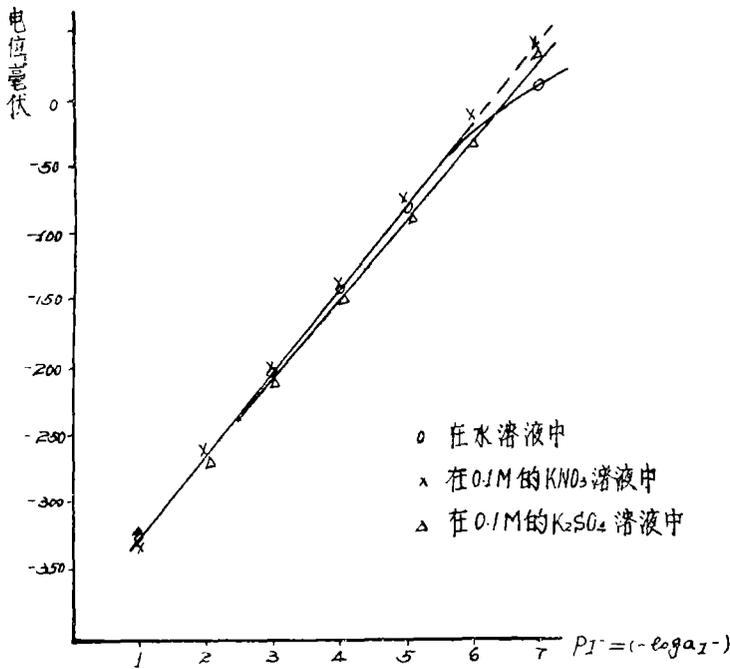


图 3 733 型碘电极响应曲线

极的测定下限的理论值, 对碘电极是 3.8×10^{-8} M。朱祥岩等同志^[8]试制的碘电极线性响应下限达到 10^{-5} M, J.D. Czaban 等^[6]制作的达到 10^{-6} M; Pungor 型和 S. Mesaric

的碳糊状电极达到 5×10^{-7} M; 日本堀场, 东亚各自生产的 8004—05 T 和 I 125 型碘电极达到 10^{-7} M; 美国 Orion 商品电极则到 5×10^{-8} M (根据产品说明书)。当然, 线

性响应的低限与待测液的组份、温度因素密切相关。如在有机相中进行测定或测定时降温均有可能降低检出的低限。据表 1 可知, 在 20°C 时, 733 型碘电极对 KI (以 K_2SO_4 保持 $\mu = 0.3$) 的响应线性范围是 $10^{-1} - 10^{-7}$ M。如以 KNO_3 保持 $\mu = 0.1$, 25°C 时线性响应范围是 $10^{-1} - 5 \times 10^{-7}$ M; 15°C 时是 $10^{-1} - 10^{-7}$ M。高浓度的 I^- 液溶解电极膜, 如 1M KI 液能很快损坏膜片, 故对大于 10^{-1} M I^- 液应慎用。

2. 温度的影响

待测定溶液的温度不仅影响响应曲线的斜率, 而且也影响标准电位 E 。(其中包括参考电极电位和液接电位)。以 K_2SO_4 保持 $\mu = 0.3$ 时, 733 型碘电极测定不同温度 (0—50°C) 时的响应曲线如图 4 所示。测得的数据以最小二乘法计算的斜率与理论值的比较列于表 2。温度较高时 (如 40°C 和 50°C) 10^{-7} M 相应电位偏低, 显然是膜片中碘化银的溶解度增大导致的。

表 2 不同温度时 733 型碘电极的响应

碘离子浓度 (M)	以 K_2SO_4 保持总离子强度为 0.3 测得电动势 (毫伏)					
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
10^{-7}	+ 17.0	+ 30.6	+ 45.0	+ 50.3	+ 66.5	+ 76.0
10^{-6}	- 39.5	- 35.8	- 20.5	- 7.4	+ 10.3	+ 22.5
10^{-5}	- 104.8	- 96.1	- 80.9	- 69.4	- 51.3	- 38.2
10^{-4}	- 167.4	- 156.4	- 141.3	- 131.0	- 113.8	- 103.2
10^{-3}	- 224.5	- 215.9	- 202.5	- 192.9	- 179.1	- 170.0
10^{-2}	- 230.5	- 273.7	- 263.2	- 255.5	- 245.2	- 236.1
10^{-1}	- 336.8	- 331.3	- 323.8	- 315.6	- 307.4	- 301.8
斜率 $S_{理论}$	54.2	56.2	58.2	60.1	62.1	64.1
实测 $S_{计算}$	59.4	59.9	60.3	61.3	63.8	65.2

$S_{计算}$ 是以最小二乘法计算实验数据获得。

3. pH 值的影响

在硫酸钾保持 $\mu = 0.3$ 的 10^{-4} 和 10^{-1} M 的 KI 溶液中, 小心滴加稀硫酸和氢氧化钾, 调节待测液的 pH 值 (pH = 0 和 pH = 14 是含 10^{-4} M KI 的 1N H_2SO_4 和 1N KOH 作为待测液), 然后在不同的 pH 值下测定电位, 结果如图 5 所示, 表明了 pH 值在 2 ~ 12 的范围内, 该电极较为稳定。酸度过高时, I^- 易为空气中的氧氧化成游离碘析出, 使溶液发黄, 结果偏低。

4. 响应时间

电极的响应时间就是电极与待测液接触后与待检离子到达平衡, 也就是电位到达稳定时所需的时间。它和膜片的性能 (物理的与化学的), 待检离子的浓度, 样液的组成与搅拌的效率等因素有关。733 型碘电极的

响应时间, 对高浓度的碘液、电位稳定在 ± 0.1 毫伏以内需时几秒到几分; 对低浓度碘液 (如 $10^{-7} - 10^{-8}$ M), 电位稳定在 ± 0.2 毫伏以内需时可长达 30 分钟以上。

5. 选择比 —— 共存离子的影响

共存离子对电极电位的影响, 通常用选择比 (或称选择常数) K_{MN} 表示。它的测定方法很多, 目前也不统一, 尚有争议。我们采用 G. Eisenman 提出的同活度不同溶液 (分别溶液) 法测定^[11-13], 按下式计算:

$$\lg K_{IN} = \frac{E_1 - E_2}{2.3RT/F} \quad (3)$$

式中 E_1 为电极对 10^{-1} M I^- 液的响应电位
 E_2 为电极对 10^{-1} M 干扰离子 N 的响应电位

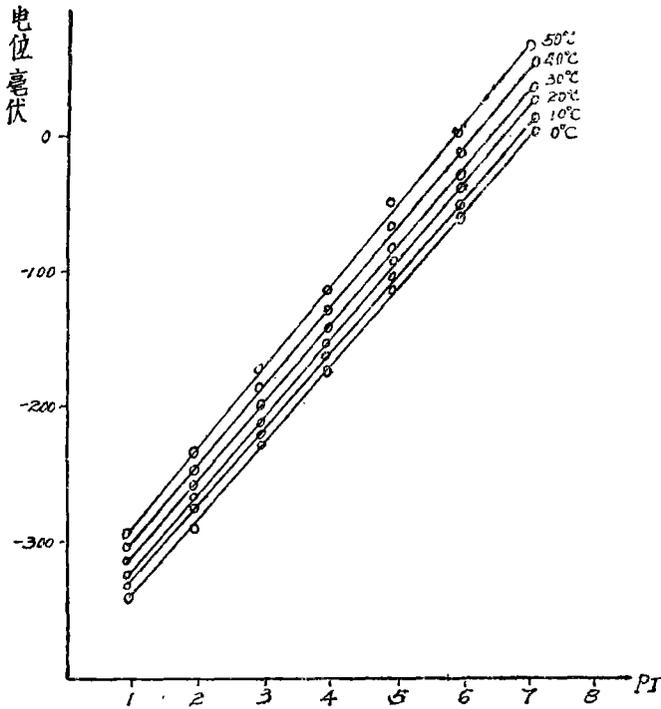


图4 不同温度时733型碘电极响应曲线

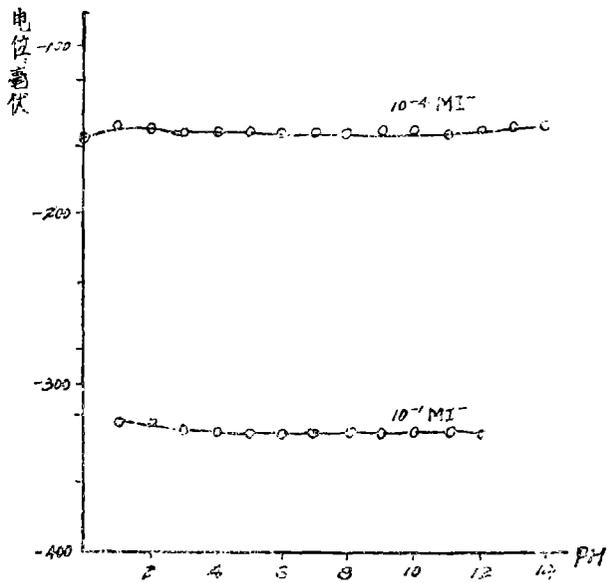


图5 733型碘电极在不同值时响应曲线

可以预计到, 实验也表明了, 能与 Ag^+ 生成难溶盐的或形成难解离的络合物的阴离子对电极产生较大的正向干扰。而与 I^- 或 S^{2-} 起作用的阳离子则有负向影响。实验测得的选择比如表3所示。 S^{2-} 强烈干扰, 因而必须完全除去, CN^- 与 I^- 的响应一样, 故在测定 I^- 时也必须完全除去, 其他影响严重的有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 稍有影响的有 SCN^- , Br^- 等。大部分阴离子不干扰。

6. 电极内阻和不对称电位

采用苏渝生^[14]同志介绍的测定电极的表3 碘电极的选择比

共存离子	Pungor OP-1-711型	733型碘电极
CN^-	1	1.0
Br^-	1.8×10^{-4}	1×10^{-4}
SCN^-	3×10^{-6}	3×10^{-4}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	3.5×10^{-6}	1×10^{-4}
SO_3^{2-}	5.5×10^{-7}	6×10^{-5}
Cl^-	3.7×10^{-7}	5×10^{-6}
SO_4^{2-}	1×10^{-7}	3×10^{-8}
OH^-	9.1×10^{-9}	4×10^{-5}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		3×10^{-6}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		6×10^{-8}
CrO_4^{2-}	6.6×10^{-11}	1×10^{-6}
PO_4^{3-}	2.5×10^{-11}	4×10^{-5}
NO_3^-	$< 10^{-8}$	1×10^{-7}
HPO_4^{2-}		3×10^{-6}
CO_3^{2-}		1×10^{-7}
BO_3^{3-}		2×10^{-8}
F^-		3×10^{-7}
ClO_4^-		3×10^{-7}
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		3×10^{-2}
H_2PO_4^-		3×10^{-7}
S^{2-}		严重干扰, 必须完全除去

内阻和不对称电位的方法进行, 测定结果如下:

733型碘电极内阻 $\leq 180 \text{ K}\Omega$

733型碘电极的不对称电位 ≤ 3.5 毫伏

7. 电极的稳定性与保存

就电极的质量来说, 稳定性是很重要的, 733型碘电极的稳定性尚好。对以 K_2SO_4 保持 μ 为0.3M的KI液, 同一电极在不同地区和时期测定结果表明重现性相差在5毫伏以内, 数据如表4所示。对一批电极来说, 对同一溶液的响应除了极稀的如 10^{-7} M I^- 液外, 也可控制在5毫伏以内。前述的 20°C 时响应电位值的差(表1, 2, 4)也就是采用不同的电极测定的结果。同一电极对同一溶液的响应, 实验表明, 对 10^{-4} M KI ($0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ 中)液, 保持恒温(实验时为 $20^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$), 搅动下连续测量4小时, 开始每5分钟测一次, 后每10分钟测一次, 总计30次读数最大偏差为 $\leq \pm 0.4$ 毫伏。

电极的性能与保存方法密切相关。如长期不用, 宜干放, 使用前在稀KI液(10^{-4} M)浸泡半小时后, 以水洗涤到相应电位低于 10^{-7} M ($> +50$ 毫伏)。经常使用的电极, 可贮于水或稀KI液(10^{-6} M)中, 用前以水洗到 $> +50$ 毫伏。电极表面避免沾污, 否则响应不正常。如有沾污, 可用稀 HNO_3 、水和乙醇洗涤, 如无效, 则电极表面应重新打磨抛光。

经常保持电极表面有新生态的 AgI , 对常用的电极是有益的, 似能保持良好的灵敏度和缩短响应时间。为此可将电极在稀的KI, AgNO_3 液中重复浸泡一会儿, KI液可稍浓些, 来回中间以水洗涤, 最后以稀

表4 733型碘电极的重现性

I^- 液浓度(M) ($0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
测定 1973年10月 上海二分厂测	-328.7	-268.5	-204.0	-139.5	-78.5	-18.5	+34.0
1974年8月 本所测	-327.7	-263.7	-204.4	-143.6	-83.1	-23.5	+34.9

HNO₃, 水洗到电位 > +50 毫伏除去吸附的 Ag⁺ 离子后即可使用。

四、应用

碘电极在分析化学上已得到广泛的应用, 前文^[15] 略有提及了。除了直接测定溶液中的碘的活度外, 尚用它来作指示电极间接测定 SO₂^[4]、Hg²⁺^[16]、Au³⁺^[17]、Mo 和 W^[18]、铈^[19] 和葡萄糖^[20] 等。

我们利用 733 型碘电极从事下述工作:

1. 作为电位滴定的指示电极

除直接用作容量法测定 I⁻ 的指示电极外, 尚可用于电位滴定卤素混合物, 分别测定 Cl⁻、Br⁻、I⁻ 的指示电极, 而且能在大量氯化物存在 (~0.1M) 时测定少量碘 (~10⁻⁵ M)。为了避免滴定卤素混合物时, 由于吸附引起的滴定终点的偏离, 可在过量的中性电解质如 KNO₃ 等溶液中进行。一些滴定的曲线如图 6 所示。

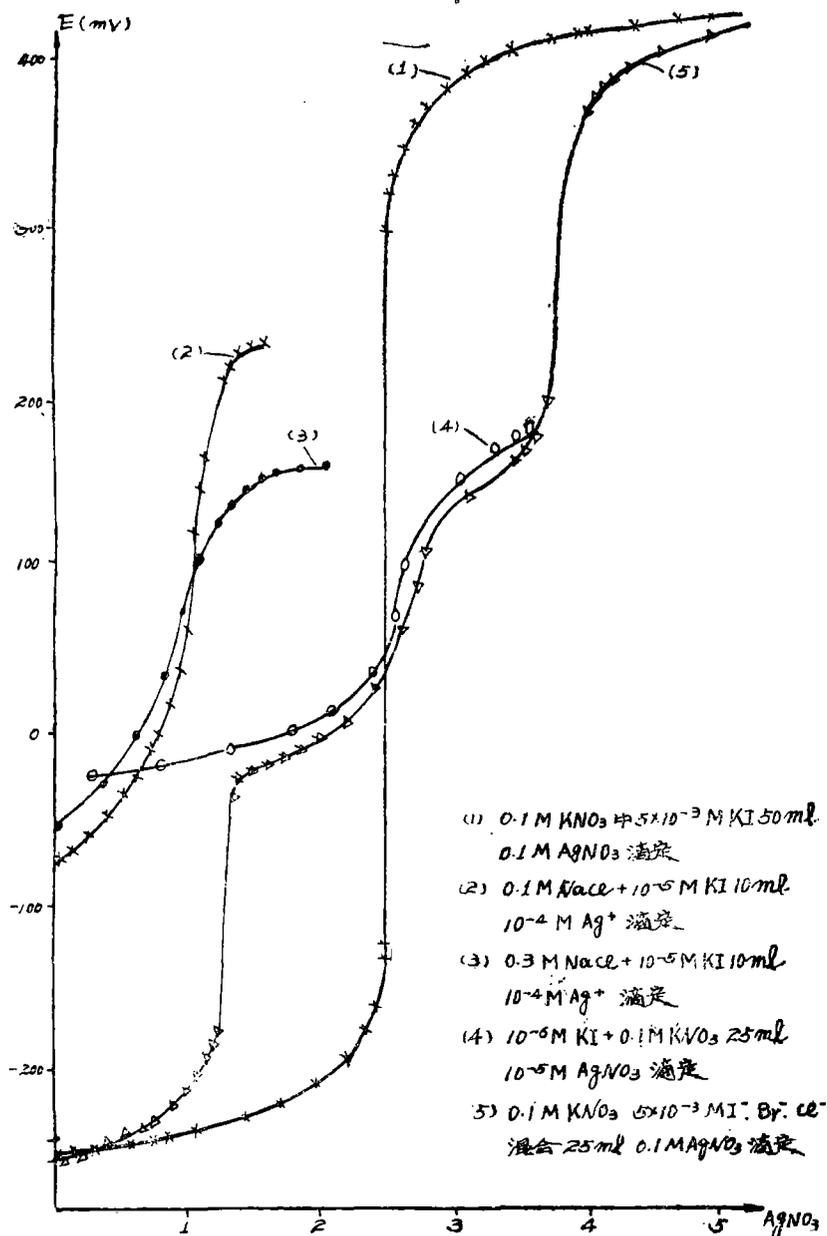


图 6 733 型碘电极作为指示电极的一些电位滴定曲线

2. 作为 Ag^+ 电极用

733 型碘电极对 Ag^+ 的响应曲线如图 7 所示。响应的线型范围是 $10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ M}$, (10^{-7} M 偏低数毫伏)。必要时可当 Ag^+ 电极用。

3. 作为 CN^- 电极用

733 型碘电极对 CN^- 的选择比为 1, 故可作为 CN^- 电极用。实验表明响应曲线如图 8 所示。线性范围是 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{ M}$, (10^{-6} M 偏低)。高浓度的氰化物将显著地腐

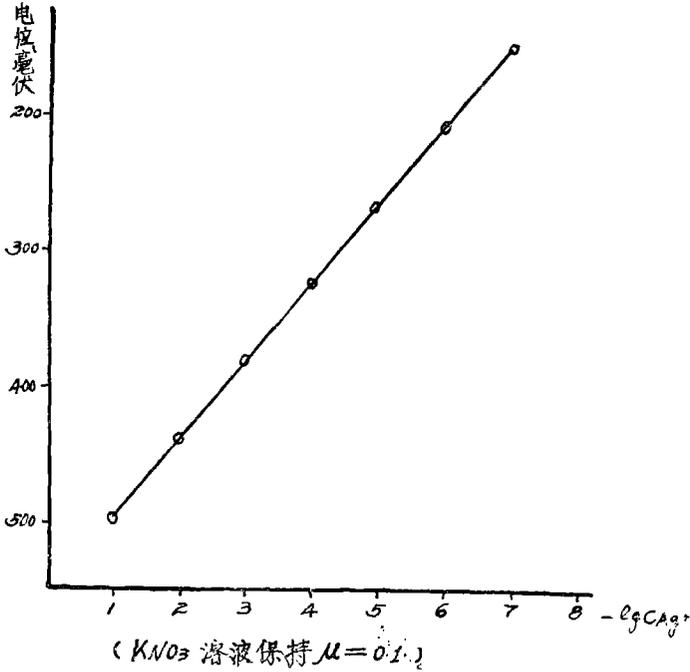


图 7 733 型电极作 Ag 电极用的响应曲线

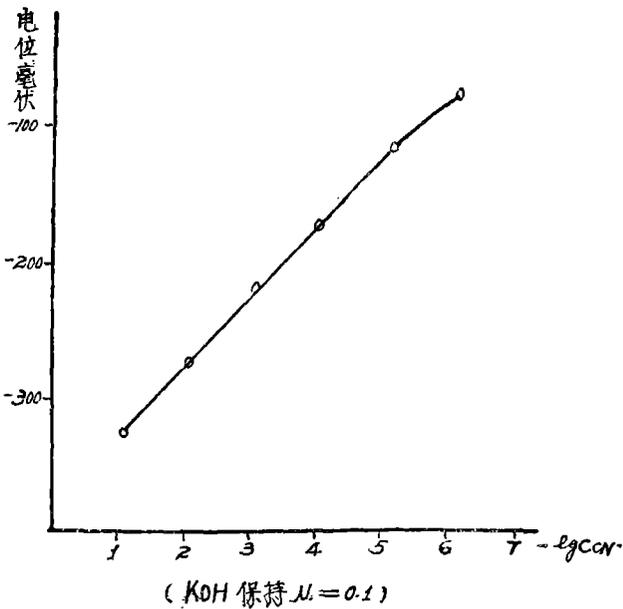


图 8 733 型电极作 CN^- 电极用的响应曲线

蚀电极，如 10^{-1} M KCN 液能很快地损坏电极，故对大于 10^{-2} M 的 CN^{-} 液应慎用。

4. 海带中 I^{-} 的测定

称取 1 克烘干研细的海带样品于 100 毫升烧杯中，加入 0.5 M KOH 20 毫升，加热，保持微沸 15 分钟。冷却后，以 1 M HNO_3 中和到 pH \sim 7，转移到 100 毫升容量瓶中，并稀释到刻度。吸取一定量的上层清液以 Ag^{+} 量法电位滴定，或以标准比较法测定。某海带样品测定结果见表 5。

表 5 某海带样品的含碘量

测定方法	测定次数	含碘量 (%)	最大偏差 (%)
标准比较法	12	0.097	± 4
电位滴定法	6	0.103	± 1

5. 水样中 I^{-} 的测定

水样中 I^{-} 的测定一般是借氧化或催化，用容量法或光度法测定^[21] 需一定技巧。碘电极的出现给碘的分析工作开创了一条新途径。我们利用 733 型碘电极测定了高矿化度水样（油田水和地下卤水）中的 I^{-} ，与化学

法结果一致。

天然水中的 I^{-} 测定，可用各种方法进行。以 K_2SO_4 控制总离子强度，标准比较法的操作如同一般的用 pH 玻璃电极测定溶液的 pH，或以 F^{-} 电极测定天然水中的 F^{-} ^[22] 一样，稍有不同就是 I^{-} 标准液也以 K_2SO_4 控制相同的离子强度。操作较为简单，不再多述。

卤水样中 Cl^{-} 含量有的可达饱和状态， Br^{-} 含量也不低。就我们遇到的样品来看，主要干扰来自 Cl^{-} ，如果适当稀释，控制了 Cl^{-} 的影响， Br^{-} 的干扰也接近消除。733 型碘电极对不同浓度 Cl^{-} 存在时的 I^{-} 的响应如图 9 所示。随着 Cl^{-} 浓度的增加 (>1 M) 它导致的干扰大增，因而如水样含 Cl^{-} 量高，须适当稀释，一般使待检样的 Cl^{-} 含量 ≤ 1 M。

有 Cl^{-} 时温度的影响类似以 K_2SO_4 控制总离子强度的。以 NaCl 保持总离子强度为 1。电极在不同温度时的影响如表 6 所示。

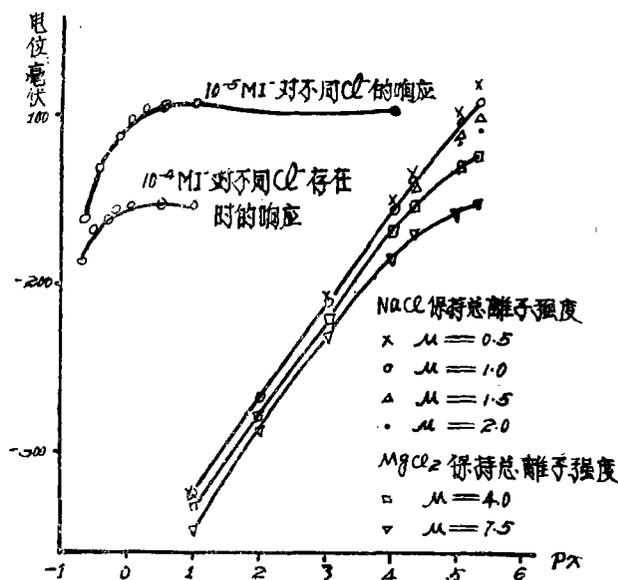


图 9 溶液中 Cl^{-} 浓度不同时，733 型碘电极的响应

表 6

不同温度对 733 型碘电极的影响

碘 离 子 浓 度 (M)	以 NaCl 保持总离子强度为 1.0 时 电 位 值		
	10℃	20℃	30℃
5×10^{-6}	-100	-90	-82
1×10^{-5}	-116	-104	-92
5×10^{-5}	-147	-135	-123
1×10^{-4}	-163	-152	-140
5×10^{-4}	-202	-192	-180
1×10^{-3}	-219	-208	-197
1×10^{-2}	-276	-266	-257
1×10^{-1}	-334	-326	-319
斜率 $S_{\text{理论}}$	56.2	58.2	60.1
实测 $S_{\text{计算}}$	56.8	58.6	59.9
K_2SO_4 保持 $\mu = 0.3$ 时, $S_{\text{计算}}$	59.9	60.3	61.3

有 Cl^- 时, pH 的影响与以 K_2SO_4 控制总离子强度的稍有差异。1 M NaCl 中的 $10^{-4} MI^-$, pH 2~12 范围内响应电位稳定, pH 接近 1 时的电位值正向增加, pH 接近 13 时往负向增加。样品分析中, 除特殊情况外, 一般未控制 pH。

卤水成份复杂时, 响应时间有所增加。待检液首次平衡, 达到 ± 0.1 毫伏有时要超过半小时。

共存离子的影响如表 7 所示。常见的阳离子对测定无影响; Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} 则有负偏差。它们的影响很有趣, 随着其含量的增加, 负偏差均增大。但以标准加入法的测定结果来看, 形成干扰的原因是不一致的。干扰离子与溶液中 I^- 的反应(氧化还原或络合)是主要的, 但也有可能是由于电极片中所含硫化物的影响所致。 Cd^{2+} 使电极的响应斜率减少情况不稳定, 可能是 Cd^{2+} 与 I^- 生成不稳定的络合物之故。一般的水样中, 这些离子的含量均较低, 不会引起显著影响, 如果含量较高, 则应加入适当的掩蔽剂。常见的阴离子也不干扰测定。少数选择比大的影响较大, 强氧化剂负的偏差多, 强还原剂又多正的偏差。磷酸根随着其含 H^+ 量不同, 影响是不一致的, 以 PO_4^{3-} 的影响

为大。 Br^- 的容许量可达数百倍。 S^{2-} 即使极微量也强烈干扰测定, 与 CN^- 一样, 不仅有正误差, 还要使电极中毒, 必须完全除去。常用的加重金属(如 Pb^{2+})生成硫化物除 S^{2-} 法还不能满足需要, 实验表明, 下述处理方法能消除 S^{2-} 、 CN^- 的干扰。

大量的 S^{2-} 、 CN^- 干扰离子可用酸化加热法除去, 微量的可加入 $Pb(AC)_2$ 溶液或 $PbCO_3$ 固体搅动, 滤去生成的 PbS 沉淀后再加入 AgI 晶体搅拌数分钟, 可完全消除 S^{2-} 、 CN^- 的干扰。含 $10^{-4} M KI$ 、 $10^{-2} M Na_2S$ 、 $10^{-3} M KCN$ 的 1M NaCl 液 50 毫升于通风橱中以 HAC 酸化, 加热蒸发到 30 毫升左右, 滴入 0.1M $Pb(AC)_2$ 并搅动, 到上层清液不再发生黑色沉淀, 再多加数滴。冷却后以稀 NaOH 调 pH 到中性, 滤入 50 毫升容量瓶中, 加入少量 AgI 晶体, 摇动数分钟, 稀释到刻度。标准比较法测定, 连续 12 次结果最大偏差为 $\pm 8\%$ 。

卤水样成分复杂, 采用标准比较法存在一定困难, 因难于配制与待检液成份那么一致的标准液, 用标准加入法^[23]测定较好。一些水样的测定结果如表 8 所示。拟定的方法如下:

表7

共存离子的影响*1

共存离子	浓度 (M)	加入形式	最大偏差 %*2		备注
			$K_2SO_4 \mu = 0.3^{*3}$	$NaCl \mu = 1.0^{*4}$	
F^-	10^{-2}	NaF	1	4	
Cl^-	5×10^{-2}	NaCl	1		
Br^-	10^{-3}	KBr	+ 8		
	3×10^{-2}			+ 5	
NO_3^-	10^{-2}	KNO_3	1		
	2×10^{-2}			1	
ClO_4^-	10^{-3}	$KClO_4$	0	2	
$H_2PO_4^-$	2×10^{-3}	NaH_2PO_4	3	2	
HPO_4^{2-}	10^{-3}	Na_2HPO_4	+ 6	+ 4	
PO_4^{3-}	2×10^{-4}	Na_3PO_4	+ 9		
	10^{-3}			+ 8	
SO_3^{2-}	10^{-3}	Na_2SO_3	+ 4		
	2×10^{-3}			+ 2	
SO_4^{2-}	5×10^{-2}	K_2SO_7		0.5	
CO_3^{2-}	4×10^{-5}	Na_2CO_3	+ 4		
	10^{-2}			- 6	
CrO_7^{2-}	10^{-3}	$K_2Cr_2O_7$	- 6	- 8	
CrO_4^{2-}	10^{-3}	K_2CrO_4	- 4	- 7	
$S_2O_3^{2-}$	1.5×10^{-5}	$Na_2S_2O_3$	+ 8	+ 4	
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2×10^{-5}	$K_4Fe(CN)_6$	- 4		
	6×10^{-5}			- 4	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	10^{-4}	$K_3Fe(CN)_6$	- 9		
	2×10^{-4}			- 7	
BO_3^{3-}	10^{-2}	H_3BO_3	3	3	
S^{2-}	$< 10^{-14}$	PbS		$> +20$	
CN^-	10^{-5}	KCN		$> + 8$	
Li^+	10^{-2}	Li_2SO_4	3		
	10^{-1}			0.5	
NH_4^+	2×10^{-3}	$(NH_4)_2SO_4$	0		
	10^{-2}			3	

续表 7

共存离子	浓度 (M)	加入形式	最大偏差 %*2		备注
			K ₂ SO ₄ μ = 0.3**3	NaCl μ = 1.0**4	
Na ⁺	5 × 10 ⁻²	NaCl	1		
K ⁺	1	KCl		+ 6	1M KCl 代替 1M NaCl
Ca ²⁺	10 ⁻²	CaCl ₂	3		
	0.5			5	0.5M CaCl ₂ 代替 1M NaCl
Mg ²⁺	10 ⁻²	MgCl ₂	- 2		
	0.2			- 5	
Pb ²⁺	5 × 10 ⁻³	Pb(AC) ₂	- 4	2	
Zn ²⁺	5 × 10 ⁻³	ZnCl ₂	- 3		
	10 ⁻²			- 6	
Cu ²⁺	10 ⁻⁵	CuSO ₄	- 9	- 8	
	10 ⁻³			- 21	{一次标准加入法 - 15% (S = 57) 连续标准加入法 - 21% (S = 55)}
Cd ²⁺	2 × 10 ⁻⁴	Cd(NO ₃) ₂	- 5		
	6 × 10 ⁻⁴			- 11	
	10 ⁻³			- 5	
	5 × 10 ⁻³			- 28	{一次标准加入法 + 42% (S = 57) 二次标准加入法 - 8% (S = 44.5)}
Fe ³⁺	2 × 10 ⁻⁵	FeCl ₃	- 4		
	6 × 10 ⁻⁵			- 6	
	2 × 10 ⁻³			- 38	{一次标准加入法 - 1% (S = 57) 连续标准加入法 + 2% (S = 57)}

*1 室温时测定, 没有特别注明均为标准比较法测定

*2 标有“+”或“-”符号的, 为多次测定结果, 误差偏正或负; 不标的误差有正负。

*3 5 × 10⁻⁶ KI, 以 K₂SO₄ 控制总离子强度 μ = 0.3

*4 10⁻⁴ M KI, 以 NaCl 控制总离子强度 μ = 1.0

(一) 一次标准加入法

1. 取一定量水样稀释到一定体积 (使其 Cl⁻ 含量 ≤ 1M), 浸入碘电极和 217 型甘汞电极 (外套管充以饱和 KCl 液), 恒温, 电磁搅拌下准确测定电位值 E_x 后, 再加入一定量的标准 KI 液测定平衡后的电位 E₂, 使电位差值 ΔE = E₂ - E_x ≤ 40 毫伏 (由 E_x 值按图 9 可估量 I⁻ 的大概值, 从而使加入的标准 I⁻ 产生 ≤ 40 毫伏的 ΔE)。按下式计算:

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1} \quad (3)$$

式中 V_x, C_x 为待检液的体积和 I⁻ 浓度; C_s, V_s 为标准 KI 液的浓度和体积; S 为响应斜率, 可代入理论值, 最好用类似待检液

成份的标准液实测值。如加入的标准 KI 液体积 V_s 与待检液体积 V_x 相比可忽略, 即 $V_s \ll V_x$, 则可按下式计算:

$$C_x = \Delta C (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1} \quad (4)$$

式中 $\Delta C = C_s V_s / V_x$

2. 在两个同体积的容量瓶中分别加入同体积的待检液, 于一个容量瓶中加入一定量标准 KI 液, 稀释到刻度, 测定它们的电位, 测定顺序由稀到浓。按式(4)计算。

(二)连续标准加入法

1. 如同(一)中 1 (一次标准加入法), 测定了第一次加入的标准液后的电位, 又加入定量标准 KI 液, 再测定平衡电位, 如此连

续操作。为使体系的总离子强度不变和便于简化计算, 加入的标准 KI 液总体积不宜过大, 与 V_x 比较可予忽略, 总的电位变化 $\Delta E_n \leq 40$ 毫伏为好。

2. 如同(一)中 2, 取一组同体积容量瓶, 分别加入相同量的待检液, 再分别加入不同量的标准 KI 液 (体积从 0 到 V_{sn} , 预计 $\Delta E_n \leq 40$ 毫伏), 稀释到刻度, 由稀到浓测定电位。

连续标准加入法的计算, 如用预定程序以电子计算机运算是简单快速的, 如以手工计算则很麻烦^[23]。

如水样中含有 S^{2-} 或 CN^- , 则应预先按前述除去 S^{2-} 、 CN^- 后再测定。

表 8 一些水样的测定结果

水 样 名 称	测 定 结 果 含 I^- 毫克/升		
	一次标准加入法	连续标准加入法	化 学 法
四川蓬菜旦水	234.80 (S = 57)	252.08 (S = 61)	247.01
莱一井水	33.63 (S = 57)		34.93
栏一井水	28.21 (S = 57)		25.55
基井水	30.55 (S = 57)		27.65
自贡黄卤	49.11 (S = 57)	48.92 (S = 57)	49.08
自贡旦水	118.02 (S = 57)		114.4
青海冷湖油田水	28.60 (S = 57)		29.92
江汉高二井水	17.58 (S = 52)	17.76 (S = 52)	18.27
山西运城原卤	18.53 (S = 52)		19.75

注: 表中 S 为斜率。

参 考 文 献

- [1] E. Pungor & E. Hollos-Rokosinyi, Acta Chim. Hung. 27, 63 (1961)
- [2] G. A. Rechnitz, M. R. Kresz & S. B. Zamochnick, Anal. Chem., 38, 974 (1966)
- [3] John Bagg & G. A. Rechnitz, ibid. 45, 271 (1973)
- [4] E. Pungor, ibid. 39:13, 28A (1967)
- [5] E. Pungor & Klorá Toth, Analyt., 95, 625 (1970)
- [6] J. D. Czaban & G. A. Rechnitz, Anal. chem., 45, 471 (1973)
- [7] Š. Mesarić & E. A. M. F. Dahmen. Anal. Chim. Acta, 64, 431 (1973)
- [8] 朱祥岩、孙景芳、严辉宇, 化学通报 1, 18 (1973)
- [9] Fischer & Peters. Quantitative

- Chemical Analysis p.468.(1968)
Third Edition.
- [10] A. K. Covington, Heterogenous Membrane Electrodes, Chapter 3.
- [11] J. Tenygl, "Physical Chemistry Series one Vol. 12, Analytical Chemistry - Part 1" Ion - Selective electrode analysis p. 123
- [12] G. J. Moody & J. D. R. Thomas, "Selective Ion Sensitive Electrodes". 1971
- [13] G. Eisenman, Ann. N.Y. Acad. Sei., 148,5 (1968)
- [14] 苏渝生, 化学通报, 10, 620(1964)
- [15] 中国科学院青海盐湖所, "离子选择电极及其在水分析中的应用" 本刊 1974, (3,4), 65.
- [16] Rebert E. Qverman. Anal. Chem., 43. 616 (1971)
- [17] D. Weiss, Z. Anal. Chem., 262, 28 (1972)
- [18] A. Altinata & B. Pekins, Anal. Letters, 6, 667 (1973)
- [19] Janosova, Jarmila; Senkyr, Jaroslav 和 Batusek, Milos «Chemicke Listy» 1973.67 (8) 836—842.
- [20] R. A Llenado & G. A Rechnitz, Anal. Chem., 45,2165 (1973)
- [21] 中国科学院青海盐湖研究所 "卤水和盐的分析方法" 科学出版社 1973
- [22] 中国科学院青海盐湖研究所资料 "天然水中 F⁻ 的测定"
- [23] 中国科学院青海盐湖研究所资料 "离子选择电极分析中的标准加入法", 本刊, 本期, 49页。

本辑勘误表

页 数	图 数	误	正
45	图 9 中	……对不同 Cl ⁻ 的响应	……不同 Cl ⁻ 存在时的响应
81	图 1 中	$h\nu_4$	$h\nu_L$
82	图 2 中	SA*	SA*
84	图 4 中	$X'\Sigma+4.47\text{ev}$	$X'\Sigma+4.97\text{ev}$
84	图 4 中	$h\nu_2 = 4.7\text{ev}$	$h\nu_2 = 4.68\text{ev}$
86	图 7 中	离子求	离子束
86	图 7 中	四级质谱分析器	四级质量分析器
90	图 1 中	总出率	总产率
93	图 7 中	胺分子量层数 n	胺分子层数 n