经验交流

离子选择电极流动注射分析
——装配式固膜氯离子选择电极土壤水浸液中氯离子的测定

高　瞻　卢明远*
（中国科学院林业土壤研究所）

前　言

流动注射分析（Flow Injection Analysis: FIA）是 1975 年前后 J. Růžička[1] 在 L. T. Skeggs[2] 提出的连续流动分析（Continuous Flow Analysis）基础上创立的一门新的高速分析技术. 这种方法废弃了原方法中用汽泡间隔样品以及必须使化学反应达到平衡状态的要求，从而使分析速度得到大幅度地提高（120—240 样/小时）. 其次 FIA 方法尚有试样用量少（几十至几百微升），再现性好（平行试验一般在 ±0.5mV 以下），测定精度高（相对偏差 1—2%），操作简便（自动吸样自动冲洗电极）和不需要昂贵仪器配套等特点，测定程序也更为简化. 近年来，在国外 FIA 方法已开始应用于比色、比浊、离子选择电极和电位滴定等分析方法中.

我们在进行流动注射比色、比浊分析方法研究的同时，对离子选择电极流动注射分析技术也进行了初步研究，在参照有关文献的基础上，我们除设计出离子选择电极流动注射分析的实验装置外，还对目前普遍应用的固膜、液膜（离子交换膜）、气敏电极结构进行了改进，使其能更加适用了 FIA 系统. 本文先就装配式固膜离子选择电极 FIA 系统做一简要介绍. 对液膜、气敏电极的 FIA 系统也将陆续发表，以期使这一新的测试技术能在各个分析领域中得到广泛应用.

实　验　部　分

一、实验装置

1. 装置及装置流程见图 1，2.

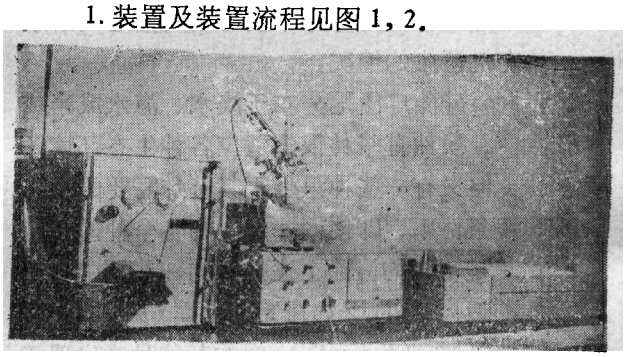

图 1　离子选择电极流动注射分析装置

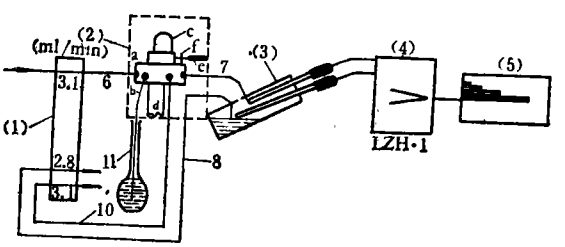

图 2　实验装置流程示意图

(1)——比例泵；(2)——定量进样阀；(3)——流动液槽；(4)——LZH-1 型电极电位仪；(5)——记录仪.

2. 部件结构

（1）比例泵　为八通道六滚筒型. 转速为40 转/分[4]. （本项实验用三通道其流速分别为 3.1、2.8 和 3.1 毫升/分）

（2）定量进样阀　为单接面八通道型.

* 参加此项工作的还有夏权、练宜男、单美玲、张志学、苏海燕同志.

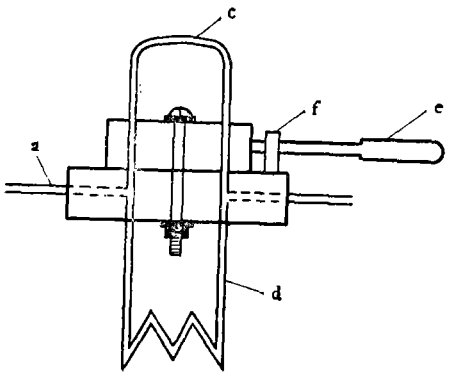

图 3-1　定量进样阀结构俯视图

a——载流管；b——吸样管；c——定量取样管；d——阻尼管；e——手柄；f——限位柱.

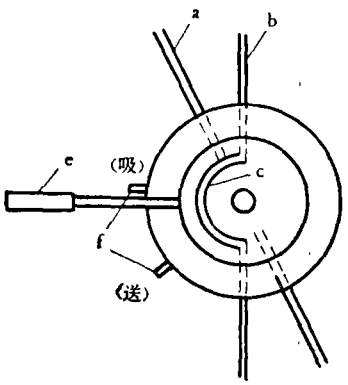

图 3-2　定量进样阀结构剖视图

a——载流管；b——吸样管　c——定量取样管　d——阻尼管　e——手柄　f——限位柱

部结构见图 3-1、3-2.

(3)流动液槽　内部结构见图 4

(4) LZH-1 型电极电位仪　设置五阶量程分选器及正、负极性转换开关.　输入阻抗为 $10^{11}\Omega$，仪表设有 10mV 记录仪输出插口.

(5)记录仪　XWT 型. 满程 10—20mV，全程扫描时间 1 秒，纸速为 2.5—5 毫米/分.

二、离子选择电极流动注射分析程序原理

仪器以比例泵（图 2）为动力，使载流液（离子强度调节剂或 pH 缓冲溶液）连续由载流管流入进样阀经阻尼管（一般用内径 1 毫米，长 500 毫米四氟乙烯管）. 此管主要作用

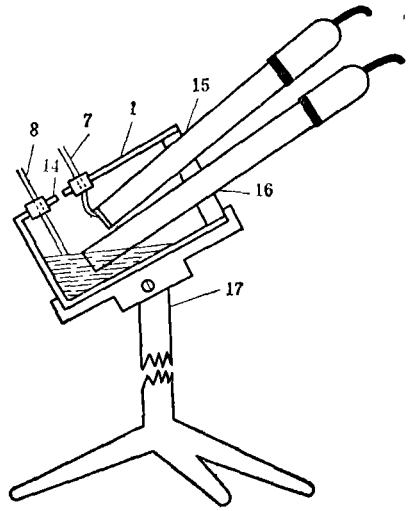

图 4　流动液槽结构

1——为有机玻璃电极槽（内径 3.0 厘米，高 6.0 厘米的圆柱体）；7——进液口；8——排液口；14——排气孔；15——离子选择电极插孔；16——参比电极插孔；17——万向支持架.

是对溶液形成较大的阻力，从而使定量环中溶液以较高速度进入流动液槽入口，载流液流经指示电极表面，并以液络形式同参比电极形成空白溶液电位. 残存溶液经限位管出口排出弃去. 在上述步骤进行的同时，定量进样阀中的定量环吸存一定量试样溶液于定量管中（此管容量随被测离子浓度选取，一般为 100 微升左右），多余部分经管 10 排出弃去. 取样步骤完成之后，将进样阀手柄旋至[送]样位置，则吸存于定量环中的待测溶液被载流带入流动液槽入口，流经电极表面同时产生相应离子浓度电位值经 LZH-1 放大器后，由记录仪绘出相应的峰高.

三、固膜氯离子选择电极流动注射分析（土壤水浸液中氯离子的测定）

1. 试剂与装置

(1)载流液：1*M* KNO_3（用分析纯试剂制备）.

(2) 氯离子标准液：1*M* KCl（用分析纯试剂制备）再根据需要逐级稀释成不同浓度.

（3）301 型氯离子选择电极（江苏泰县无线电厂制）.

（4）参比电极 217 型双盐桥电极，外盐桥为 10% KNO_3 加 3% 琼脂.

（5）进样管内径2.0毫米、长 300 毫米.

（6）吸样时间 5 秒，送样清洗时间25秒，分析速度 120 样/小时.

2. 测定步骤

将内径 2.3 毫米泵管两条和内径 2.8 毫米泵管一条，参照图 2 接法分别接入比例泵、定量取样阀和流动液槽上. 再将氯离子选择电极和参比电极分别接入 LZH-1 型仪表相应插口，并连接记录仪. 首先接通仪表和记录仪电源，预热，再开动比例泵使载流液（1M KNO_3 流速 3.1 毫升/分）连续输入管道同时排尽管道中残存汽泡. 此时定量取样阀手柄应置于[送]样位置. 调整两支电极位置，使液流形成连续线形流动状态. 按下仪表读数钮并接通记录仪，调整零点选取适当量程（10—20mV），绘制载流空白值电位基线（±0.2mV）. 此时如出现基线抖动绘制不出平滑直线则应反复调整电极表面液流状态及排液管深度，直至绘出平直基线.

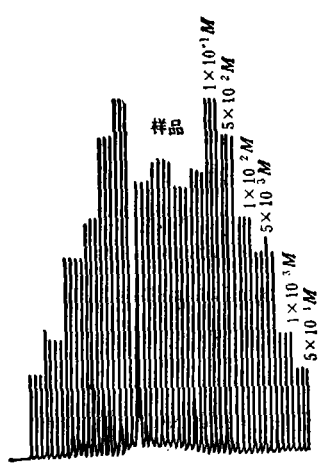

图 5 氯离子标准曲线及样品测定谱图

标准曲线浓度为：1×10^{-4}、5×10^{-4}、1×10^{-3}、5×10^{-3}、1×10^{-2}、5×10^{-2}、1×10^{-1}（M）样品为 1:5 水浸液的滤液. 每次测定重复 3—4 次.

将定量取样阀取样管先插入载流液中，将手柄旋于[吸]样位置，此时可见载流液经定量环 C 及管 10 再经泵管排弃. 再将手柄旋回[送]样位置，把进样管插入标准溶液中（一般由稀 ⟶ 浓的顺序测定），将手柄再旋至[吸]样位置，吸取定量标准溶液，5 秒钟后将手柄旋回[送]样位置，此时记录仪立即绘出相应标准溶液电位值. 25 秒后再重复上述操作，则可绘制出如图 5 标准曲线谱图. 再依此图取电位值和相应浓度绘制标准工作曲线图 6. 从图 6 中则可查取待测液相应浓度. 固膜电极测定速度一般为 120 样/分至 240 样/分.

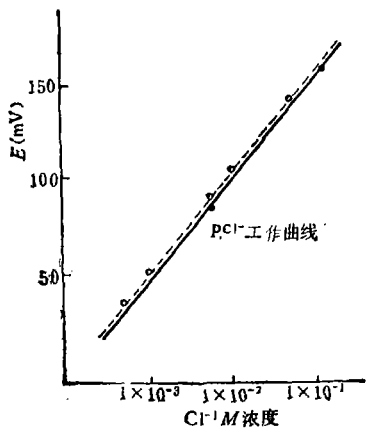

图 6 由图 5 转绘的工作曲线

（两条工作线依样品测定前后数值绘制）

3. 分析结果：见表 1.

表 1 土壤水浸液氯离子分析结果

试样号	Cl⁻(%)	
	$Hg(NO_3)_2$ 容量法	pCl^- 流动注射分析
1	0.33	0.28
2	0.48	0.46
3	0.61	0.64
4	0.91	0.92
5	0.29	0.21
6	0.13	0.11
7	0.19	0.17
8	0.04	0.03

四、装配型流动固膜离子选择电极

为适应 FIA 分析系统的特点，我们设计了装配型流动固膜离子选择电极（GL-1 P^{Cl^-} 电极），其结构见图 7

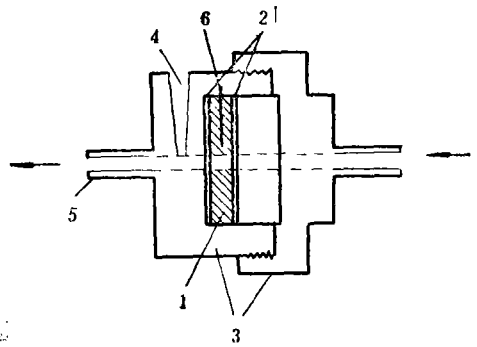

图 7　GL-1 型氯离子选择电极结构

(1)——电极膜片（$AgCl/Ag_2S$）；(2)——橡胶薄膜垫片；(3)——有机玻璃固定外壳；(4)——锥形参比电极外盐桥插口；(5)——载流溶液出口接管；(6)——电极导线.

在压制固膜氯离子选择性电极活性材料时，将“δ”形银丝（$\phi = 1$ 毫米），压于电极膜片中心位置．稍许加压后，再覆盖一层活性材料粉末，最后加压至 10 吨，保持 10 分钟，脱模即成为直径13毫米的电极膜片（厚度为 5 毫米）．置于玻璃板上，于其侧面挑出银丝并接上导线．取 $\phi = 2$ 毫米钻头，用手轻轻地将膜片中心钻一圆孔，同时用不锈钢丝将孔抛光见图 8．

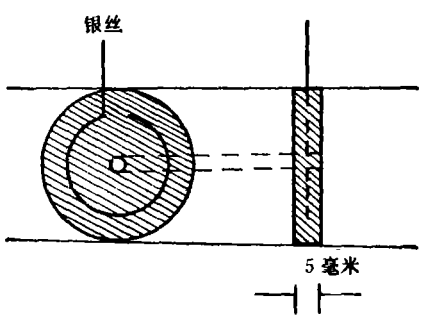

图 8　GL-1 型电极膜片示意图

将电极膜片两面垫好橡胶薄膜固定于外壳中，调节位置以不漏溶液为宜．于插口插入锥形外盐桥参比电极．接好溶液进、出管道，即可进行测定．GL-1 型电极装置适合于各种固膜电极．此结构除省去流动液槽外还省去了调整液槽进出管道位置的手续．该结构完全消除了流动液槽中的“死体积”．实验证明其性能同一般常用固膜电极相同．见图 9 和表 2．

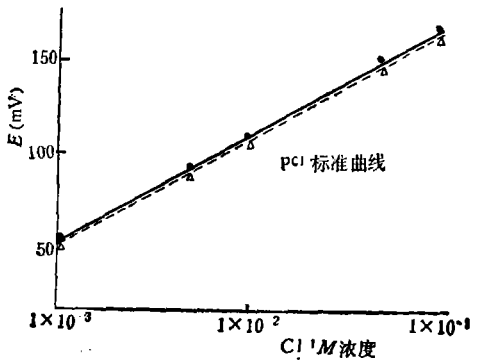

图 9　GL-1 型氯离子选择电极标准曲线

一·一·一为样品测定前标准曲线
一△一△一为样品测定后标准曲线

表 2　土壤水浸液氯离子分析结果

试样号	Cl⁻%	
	$Hg(NO_3)$ 容量法	P^{Cl^-} GL-1 型流动注射分析
1	0.92	0.98
2	0.47	0.47
3	0.61	0.61
4	0.16	0.17
5	0.14	0.12
6	0.28	0.20
7	0.46	0.45
8	0.20	0.18

结　论

FIA 技术是一种微量“分秒领域”测试方法．以离子选择电极为检测器时，由于被测试样以高速间歇式流经电极表面，进样量和进样时间都在严格、一致的条件下进行，因而测定结果的再现性为一般常规分析难以达到的．其次固膜电极表面同被测溶液在测定过程中，始终处于不平衡状态的瞬间即被载流液清洗回空白电位，从而相应地延长了电极

的使用寿命，并使电位仪直流放大器"零漂"对分析结果造成的影响也有所改善．流动液槽或GL-型结构，对电极可起到保护作用，减少了电极损耗，此点对玻璃电极尤为重要．

为配合 FIA 快速分析的需要，对某些样品处理可采用远红外辐射材料制成的消化器（目前已有商品出售），可加快试样消化速度．如对分析数据的处理实现小型计算机打印记录形式，则能使这一分析技术更为完善．

参 考 文 献

[1] Růžička, J. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **79**, 79 (1975).
[2] Skeggs, L.T., *Am. J. Clin. pathol*, **13**, 451 (1957).
[3] Hansen, E.H. *et al.*, *Aralyst*, Vol. 102 (1977).
[4] J. Růžička and E. H. Hansen, *Anal., Chim. Acta*, 99 (1978).

电感耦合高频等离子焰炬发射光谱法在地面水及工业排放废水监测中的应用

刘虎生 冯斌

为了对水质进行普查，发挥光谱分析能同时测定多种有害金属杂质元素的优点，我们采用 GP6-DL_2 型高频发生器产生的高频等离子焰炬（简称 ICP）新光源，对地面水及工业排放废水进行了直接进样光谱定量分析的研究．

实 验

一、气动雾化器参数的选择

ICP 光源是当今较为理想的光源，要想得到较好的检出限，还必须具有较为理想的雾化器来配合．

经过 10 个雾化器的比较实验证明，在我们目前采用 GP6-DL_2 型高频发生器和 ϕ30 毫米等离子炬管条件下，较为理想的气动雾化器的参数为，压力：1.0—2.0 公斤/厘米^2；载气流量：0.95—1.1 升/分；溶液提升量：0.8—1.5 毫升/分；压差：>50 毫米/水柱．

二、等离子气（辅助气）对谱线强度的影响

在同样的工作条件下，在同一块照相干板上，分别采用 N_4、N_5 标准溶液，在开通与关闭等离子气的情况下进行摄谱，测量其元素黑度，算出 $\lg\frac{I_A}{I_\phi}$．结果是，在进样的情况下，谱线强度在关闭等离子气比开通等离子气时显然增加了．因此，在以后的实验中，进样时关闭了等离子气，节约了氩气．

三、等离子焰炬"通道"对谱线强度的影响

光谱样品是通过等离子焰炬的"通道中心"而被激发的．因此，焰炬的进样"通道中心"必须对准摄谱仪的入射狭缝．我们对此进行了考查，分别采用 N_3、N_4 标准溶液，同摄谱于一块相板上进行比较．

根据实验结果，在以后的实验中，进样前均预先用自来水作样品找好"通道"，并使其中心对准入射狭缝．

四、工作溶液介质及其酸度的选择

ICP 光源所采用的工作溶液介质同化学光谱分析一样，可采用硝酸或盐酸介质．我们做了不同浓度的硝酸和盐酸对 Fe、Mo、