

经验交流

关于溶解氧薄膜电极的改进

余 瑞 宝 方 禹 之

(上海第二分析仪器厂) (华东师范大学化学系)

溶解氧是指溶解于水中或液相中分子态氧,其含量是衡量水质优劣的重要指标之一。因此溶解氧的测量是水产、养殖、水源保护、污水处理等部门不可缺少的监测项目。

目前,溶解氧的测定多采用 Winkler 修正法^[1] 和 Clark 薄膜电极法。为了克服 Clark 薄膜电极法的边缘效应,响应时间长及电解液 pH 值的变化对灵敏度的影响,本文改进了电极结构并选择适当的 pH 值电解液,以提高测定的灵敏度。

一、电极的改进

电极结构见图 1

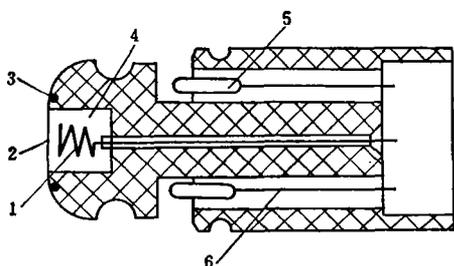


图 1 电极结构

1. 银-氯化银阳极 2. 聚乙烯薄膜 3. 环状黄金阴极
4. 氯化钾-硼酸钠溶液 5. 热敏电阻 6. 热敏电阻。

阴极外径为 11 毫米,内径 9 毫米,厚度 0.15 毫米,纯度 99.99% 环状黄金。参比电极为直径 1 毫米,纯度 99.99% 银丝绕成多螺旋状的银-氯化银电极,电解液为 pH 9.18 的

0.5M 氯化钾溶液,并预先用氯化银饱和。将环状黄金电极平整地嵌入有机玻璃的凹槽中,即使电极的内外侧边缘不与电解液接触。

表 1 电极响应时间

电极编号	响应时间 s(90%)	完全平衡时间 s	试验方法
1	7.5	116	电极在空气中平衡后,浸入亚硫酸钠溶液
	7.0	113	
	6.0	109	
2	7.0	161	亚硫酸钠溶液
	7.5	131	
	7.5	145	

注:日期 1982 年 4 月 4 日, $t = 18^{\circ}\text{C}$, 湿度 80%,
电解液 0.5M 氯化钾, 0.02M 硼砂。

电极从 4 月 4 日连续使用至 5 月 16 日,若响应时间延长后去掉薄膜,将黄金电极抛光重新安装,电极响应时间如下

表 2 电极重新安装后响应时间

电极编号	响应时间 s(90%)	完全平衡时间 s
1	9	129
	9	133
	9.5	180

注:日期 1982 年 5 月 16 日 $t = 21.5^{\circ}\text{C}$ 。

表 3 电极在空气中的稳定性

时间 (0'C)	8:30	8:40	8:50	9:00	9:10	9:20	9:30	9:40
	29.7	29.5	29.4	29.5	29.4	29.4	29.3	29.4
时间 (0'C)	9:50	10:00	10:10	10:20	10:30	10:40	10:50	11:00
	29.3	29.4	29.4	29.4	29.5	29.3	29.3	29.3

注: 日期 1983年5月19日, $t = 26^{\circ}\text{C}$, 电报编号 3号。

表 4 扩散电流与 pH 值的关系

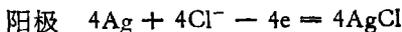
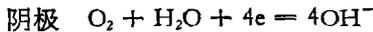
pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
电流 (μA)	159	130	77.4	55.4	34.6	30.4	26.0	24.4	24.0	23.0	22.9	22.8

由以上数据可知, 电极经上述改进后 90% 响应时间小于 10 秒, 达到完全平衡时间约为 3 分钟, 电极响应速度提高, 新安装电极耗氧时间缩短, 电极经空气校正技术^[2]校正跨度后在较长时间内漂移甚微。

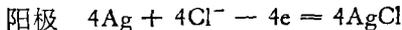
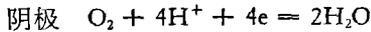
为进一步证实上述改进是合理的, 于含氧量不同的电解液中分别通氮气和纯氧数十分钟, 结果表明电解液中氧浓度不同, 不影响响应速度和电极稳定性。

二、电解液的选择

氧在中性、碱性介质中发生如下反应



在酸性介质中



随着氧在阴极表面不断还原, 阴极表面电解液的 pH 逐渐增高。用上述方法安装的氧电极连续使用一个月后, 电极表面的电解液 pH 值从 9 变为 12, 表明电极长期连续使用, 电解液的 pH 值变化很大。为搞清电解液 pH 值变化对灵敏度的影响, 本文测定了氧电极在三种不同 pH 值 (pH 4.01, 6.88, 9.18) 电解液中 $V-i$ 曲线及 pH 值由 1 增加到 12 时对扩散电流的影响。

由图可见, 电极在 pH = 4.01 (图 2), 6.86 (图略) 电解液中, 曲线平坦区域狭窄, 在碱性介质中 (图 3), 曲线平坦, 扩散电流稳

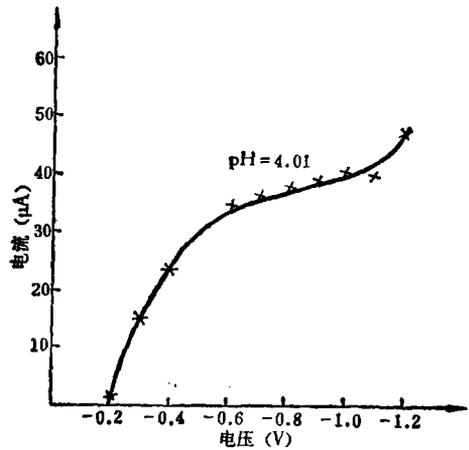


图 2 脱膜氧电极 $V-i$ 曲线 0.5M 氯化钾 pH = 4.01

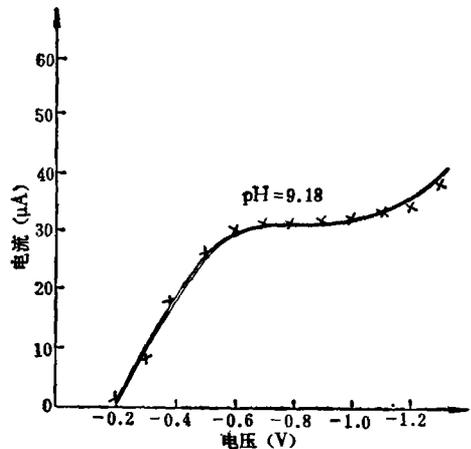


图 3 脱膜氧电极 $V-i$ 曲线 0.5MKCl, pH9.18

定。

三、小结

1. 本文改进了 Clark 薄膜电极的阴极结构,对克服边缘效应有明显的作用。

2. 电解液 pH 在 8—12 范围内变化,对电极灵敏度的影响较小,但考虑到氯化银电极在碱性溶液中的稳定性,经实验,本文采用 pH 为 9.18 的具有缓冲能力的硼砂-氯化钾溶

液为电解液。

参 考 文 献

[1] 美国公共卫生协会等编著,张曾谔等译,水和废水标准检验法,334—343,中国建筑工业出版社,第 13 版,1977 年。
[2] 余瑞宝等,分析仪器,3, 41(1980)。

三种分离测定苯并(a)芘方法的比较*

陈 秀 兰 朱 泽 玉

(北京市环境保护监测中心)

大气悬浮颗粒物中苯并(a)芘(简称BaP)的测定方法国内外均有大量报道^[1-3]。近年来,我们主要采用三种不同的方法测定大气样品中 BaP 的含量。方法 1: 咖啡因硅胶薄层层析(TLC)-小斑点窄基线荧光法;方法 2: 乙酰化滤纸层析(PC)-窄基线荧光法^[3];方法 3: TLC-大斑点硫酸萃取峰高荧光法。

为了更准确地为环境中 BaP 污染程度提供数据,我们对这三种方法分离 BaP 的能力做了初步的定性和定量研究,并就三种方法对大气样品加标准 BaP 回收率和对样品平行测定的精密度进行了比较,对三种方法所获得的一系列大气样品的 BaP 数据进行了回归分析,找出了不同方法测定结果间的相关关系。

表 1 1、2、3 法 BaP 加标回收率的比较

分 离 测 定 法	标准 BaP 加入量 (μg)	样品中 BaP 测定值 (μg)	加标样品中 BaP 测定值 (μg)	回收 BaP (μg)	BaP 回收率 (%)	
					单个值	平均值
1 法	0.100	0.107	0.214	0.107	107	116
	0.100	0.118	0.242	0.124	124	
	0.100	0.115	0.233	0.118	118	
	0.100	0.052	0.140	0.088	88	92
	0.100	0.054	0.160	0.106	106	
	0.100	0.060	0.142	0.082	82	
2 法	0.100	0.100	0.204	0.104	104	101
	0.100	0.098	0.197	0.099	99	
	0.100	0.102	0.203	0.101	101	
3 法	0.100	0.177	0.282	0.105	105	110
	0.100	0.158	0.285	0.127	127	
	0.100	0.169	0.267	0.098	98	

一、大气悬浮颗粒物环己烷提取液的 BaP 加标回收率及样品平行测定的精密度

* 孙辰同志参加了部分实验工作。