

空白值的标准差计算为 $0.9 \mu\text{g/L}$ 。若增加甲苯的进样量,检出限还可以进一步得到改善。

参 考 文 献

- [1] 俞永庆,化学通报,10(3),148,(1982).
- [2] 建筑工程部建筑科学研究院市政工程研究所编,给排水水质物理化学分析法,276—279页,中国工业出版社,1962.
- [3] 兰州大学化学系 中国科学院上海药物研究所编著,有机微量定量分析,442—443页,科学出版社,

- 1978.
- [4] Babayan F. A., *Biol. Zh. Arm.*, **31** (4), 425 (1978).
- [5] Roa A. L., *J. Electrochem. Soc. India*, **27** (3), 169 (1978).
- [6] Siegfried Klinger, *Chem. Abstr.*, **64**, 6296c (1966).
- [7] Zarubina, Z. S., *Zavad. Lab.*, **47**(8), 17 (1981).
- [8] Summary Garcia-Vargas, Miguel Milla, *Analyst* (London), **108**, 1417 (1983).
- [9] Pohlandt, C. et al., *Talanta*, **16**(8), 1129 (1969).

(收稿日期: 1987 年 11 月 13 日)

二茂铁硫冠醚 PVC 膜汞 (II) 离子选择电极的研制

成昌梅 汪玉庭 黄载福

(武汉大学环境科学系)

汞及其化合物用途广泛,其污染危害也为人们所熟知,日本的水俣病是汞中毒事件中最引人注目的例子。因此,汞及其化合物是环境监测中的重要目标物之一。

分析汞的方法很多。1964 年以前,双硫腙比色法是国际上测量汞的标准方法。70 年代以来,冷原子吸收法已成为国际上通用的测汞方法。此外,还有中子活化法,气相色谱法, X 射线荧光光谱法等。由于离子选择电极具有设备简单,操作方便,易于普及推广等优点,因此,引起了人们浓厚的研究兴趣。已报道的汞(II)离子选择电极有:液态电极^[1], 固态膜电极^[2-4], 以及对 HgX_2 产生响应的 PVC 膜或液膜电极^[5-7]等,但这些电极或者是灵敏度达不到要求^[7];或者是重现性差,难以掌握^[8],都未能成功地运用于实际测汞工作。

近年来,人们对以冠醚为活性物质的 PVC 膜离子选择电极进行了广泛的研究,并取得了成功^[9]。不过,所用冠醚多为全氧单(或双)冠醚,测定的离子多限于碱金属和碱土金属。根据软硬酸碱理论,我们设计并合成了以硫原子部分代替冠醚环上的氧原子所

形成的氧硫冠醚,预期可提高其对重金属离子的配合能力和选择性,以便制作 PVC 膜离子选择电极,用于分析监测环境中的有毒重金属离子。

基于上述设想,我们先研究了两种二茂铁硫冠醚(I 和 II)对 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子的配合性能。结果表明,冠醚 I 和 II 均对 Hg^{2+} 显示较好的配合性能和选择性,可作为 Hg^{2+} 的离子选择电极的活性载体。在此实验的基础上,我们用冠醚 I 和冠醚 II 制作了 PVC 膜汞 (II) 离子选择电极 I 和 II。

本文报告电极 I 和电极 II 的制作及主要性能。其中电极 I 的响应速度、稳定性、重现性和可靠性都比较好。

一、实 验

1. 仪器和试剂

PXJ-1B 型数字式离子计; 801 型双液接饱和甘汞电极;日立公司 180-80 型偏光塞曼分光光度计。

四氢呋喃经过 LiAcH 回流干燥处理后

蒸馏制得;邻苯二甲酸二辛酯为色谱纯;无机盐均为分析纯;所用水为去离子水,其电阻率为 $1.1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

2. 冠醚的合成和结构

二茂铁硫冠醚 I 和 II 按文献[10]的方法合成,其主要反应如下:

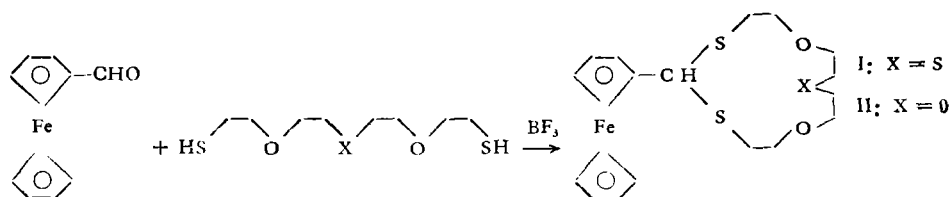


表 1 冠醚 I 和 II 对五种金属离子的萃取百分率 E(%)

冠醚 \ M^{2+}	Hg^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
I	74.03	3.51	49.63	5.31	19.87
II	66.67	2.51	43.63	1.83	13.46

冠醚 I 和 II 都经过元素分析、红外光谱、核磁共振谱和质谱确证了结构。

3. 冠醚 I 和 II 对 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的配合性能试验

将冠醚 I 和 II 配成一定浓度的氯仿溶液,分别萃取已知浓度的 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的水溶液(以纯氯仿在同样条件下做空白对比),并测定水溶液中剩余金属离子的浓度,其萃取百分率列如表 1:

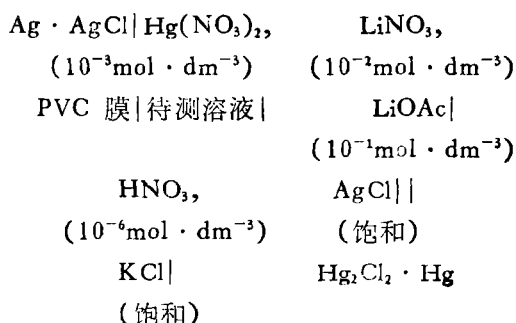
从表 1 所列数据可以看出,冠醚 I 和 II 对 Hg^{2+} 有较高的萃取百分率,显示出它们对 Hg^{2+} 有较强的配合性能,这为用它们做活性物质制作 PVC 膜汞(II)离子选择电极提供了有用的参数。

4. 电极制作和性能测试

称取 5—10mg 冠醚 I (或 II) 溶于 200 mg 左右的邻苯二甲酸二辛酯中,加入 5% 的 PVC 四氢呋喃溶液 3.5ml,搅拌均匀至透明后,倾入一内径为 5.7cm 的玻璃圆杯中,让四氢呋喃在室温下自行挥发至干,得到黄色半透明且富有弹性的薄膜。从膜上切下一直径为 1cm 的圆片,用 5% 的 PVC 四氢呋喃溶液粘贴在电极杆的管口上,待溶剂自然挥发

至干,即得 PVC 膜汞(II)离子选择电极 I 和 II。

测试前向膜电极中注入内充液,在 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Hg^{2+} 标准溶液中活化半小时,然后在去离子水中浸泡 12 小时,洗至空白值稳定(+200—+300mV)后,进行各项性能测试。测试时,电化学电池的组成如下:



二、结果与讨论

1. 响应功能

以 $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 LiNO_3 和 $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HNO_3 混合溶液为溶剂,将分析纯的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ 配成 10^{-3} —

$10^{-7} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Hg^{2+} 标准溶液, 用电极 I 和 II 分别测定其电位, 在 25°C 时, 电极的响应功能如图 1 和表 2 所示:

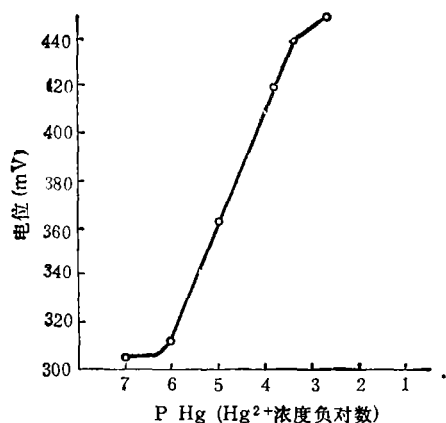


图 1 PVC 膜 Hg^{2+} 选择电极 I 的响应曲线(25°C)

表 2 PVC 膜 Hg^{2+} 选择电极 I 和 II 的响应功能

电极	检测下限 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	线性范围 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	斜率 ($\text{mV}/\lg \text{Hg}^{2+}$)
I	9.25×10^{-7}	$1.00 \times 10^{-6} \sim 3.16 \times 10^{-4}$	47
II	1.86×10^{-6}	$3.16 \times 10^{-6} \sim 3.16 \times 10^{-4}$	65

2. 阴离子的影响

电极 I、II 均不对 Hg_2Cl_2 标准溶液产

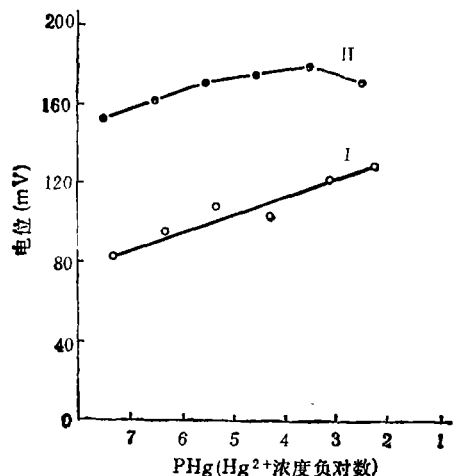


图 2 PVC 膜 Hg^{2+} 选择电极 I 和 II 对 HgCl_2 溶液的响应

生响应(见图 2), 这可能是 HgCl_2 在水中以分子状态存在, 或有少量离解又很快生成了络阴离子之故。

3. 维持离子强度的金属离子的影响

冠醚 I 和 II 均对其他金属离子有不同程度的配合作用, 因此必须选择干扰小的离子来维持离子强度。当用 LiNO_3 代替 KNO_3 时, 检测下限从 $6.30 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 降到 $9.25 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

4. 膜浓度的影响

每张直径为 5.7cm 的膜内含冠醚 I (或 II) 的量从 5mg 增至 9mg 时, 对电极的响应功能无明显影响。

5. H^+ 对电极的影响

实验表明, pH 为 $2-4$ 范围内, H^+ 对电极的测试有干扰。为了消除 H^+ 的干扰和防止 Hg^{2+} 水解, 电极的工作条件以 $\text{pH} 5-7$ 为宜。

6. 选择系数

对 Li^+ 、 K^+ 的选择系数用混合溶液法测定, 此时, 固定干扰离子浓度为 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 对其他离子的选择系数用分别溶液法测定, 干扰离子与待测离子浓度均为 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。所用无机盐均为硝酸盐。所得结果列如表 3。

7. 电极 I 的响应时间

用静态法, 从插入电极到稳定电位值为 $\pm 1 \text{mV}$ 的时间:

$10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Hg}^{2+}$ 标准溶液 60s

$10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Hg}^{2+}$ 标准溶液 30s

8. 电极 I 的稳定性

将电极插入 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Hg^{2+} 溶液中, 连续测定 12 小时, 电位漂移为 2.0mV 。

9. 电极 I 的重现性

在 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Hg}^{2+}$ 标准溶液中重复测定三次, 结果列如表 4:

10. 电极 I 的可靠性

用电极 I 测定一已知浓度为 $1.25 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Hg^{2+} 标准溶液, 结果为 1.26

表 3 PVC 膜 Hg^{2+} 选择电极 I 的选择系数

干扰离子	NH_4^+	K^+	K^{++}	Na^+	Li^{++}	Ag^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
选择系数	1.00×10^{-1}	1.97×10^{-1}	5.89×10^{-2}	6.67×10^{-2}	1.00×10^{-2}	5.81×10^{-3}	1.27×10^{-4}	1.55×10^{-4}
干扰离子	Ba^{2+}	bP^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
选择系数	2.11×10^{-4}	1.97×10^{-3}	1.50×10^{-4}	1.90×10^{-4}	3.62×10^{-4}	4.42×10^{-2}	1.00×10^{-3}	1.00

* 表示用混合溶液法测定。

表 4 PVC 膜 Hg^{2+} 选择电极 I 的重现性

浓度 ($mol \cdot dm^{-3}$)	次数 电位 (mV)	1	2	3	平均
10^{-3}		441	442	444	442.3
10^{-4}		411	413	412	412

$\times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$, 而用日立公司 180-80 型偏光塞曼分光光度计测定结果为 $1.31 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$, 说明该电极准确可靠。

应用。

测定环境样品中汞含量的应用研究, 尚在进行之中。

三、结 论

本文报导以冠醚 I 和 II 为活性物质的 PVC 膜 Hg^{2+} 选择电极 I 和 II 的研制, 测定了它们的响应功能, 其中电极 I 优于电极 II。同时, 还研究了不同汞盐、 H^+ 浓度、维持离子强度的不同金属离子、冠醚在 PVC 膜内的含量等因素对电极 I 响应功能的影响。电极 I 和 II 的斜率均高于理论值, 原因尚待研究。电极 I 对二价离子的选择系数小于或接近于 10^{-3} , 对一价离子的选择系数较大, 其中 K^+ 的选择系数分别采用混合溶液法和分别溶液法测定, 用混合溶液法测得的结果要比分别溶液法好。电极 I 的响应速度快、稳定性好、重现性和可靠性俱佳, 可望获得实际

参 考 文 献

- [1] Růžička, J. and J. C. Tjell, *Anal. Chim. Acta.*, **51**, 1 (1970).
- [2] Liteanu, C. et al., *Talanta*, **19**, 985 (1972).
- [3] Hiio, K. et al., *Japan Analyst*, **22**, 1072 (1973).
- [4] Popescu, I. C. et al., *Revue, roum, Chim.*, **20**, 993 (1975); *Anal. Abstr.*, **30**, 3B59 (1976).
- [5] Catrall, R. W. and Chin-Poh Pui, *Anal. Chem.*, **48**, 552 (1976).
- [6] Ryan, D. E. and M. T. Cheung, *Anal. Chim. Acta.*, **82**, 409 (1976).
- [7] 杜秀月、张莉、朱彭龄, 化学通报, (3)22(1978).
- [8] 韩威、李士杰, 分析化学, **4**(2), 123(1976).
- [9] 喻宗源、黄载福、张明玉、周性尧, 化学学报, **40**, 1074 (1982).
- [10] 黄载福、R. A. Bartsch, 有机化学, 1988 年即将发表。

(收稿日期: 1987 年 12 月 20 日)