

用粘土薄膜电极测定单独离子活度的研究*

吕 殿 青

(陕西省农科院土肥所, 陕西杨陵·712100)

摘 要 根据动力学观点讨论了应用薄膜电位测定单独离子的活度问题,并用钾粘土薄膜电极在一定浓度范围内测定了单纯 KCl 溶液和混合溶液中钾离子活度;测定结果与 Debye-Hückel 极限公式计算值符合,证明了钾粘土薄膜电位确能反映单独离子的活度。

关键词 粘土薄膜电极,膜电位,动力学,单独离子活度

中图分类号 S151.2, S153.3

离子活度在研究电解质溶液的理论方面占有重要的地位,在其他科学领域内,为研究土壤肥力的发生与演变、土壤改良、土壤养分化学与作物营养、生物体中营养物质的转化等等,也愈来愈广泛地被应用,因此测定单独离子活度的问题,具有十分重要的理论和实际意义。但是单独离子活度是否客观存在以及能否用实验方法测定,现在还是一个争论的问题。Taylor^[1]、Guggenheim^[2]曾用严格的热力学方法讨论过这个问题。由于在热力学上单独离子不作为体系的独立组份,对它的存在就得不到验证,因而有关它的一切性质如比容、活度等都只能算是虚构的数量。但是从物质结构出发,通过某些有关离子独立活动的现象,单独离子的客观存在是无可怀疑的,因此一切有关它的性质也应该是真实的。这种看法虽然超出了经典热力学讨论的界限,但似乎比较现实。根据一切客观存在的事物都是可知的辩证唯物主义观点,则单独离子活度的测定应该是方法的问题而不是原则的问题了。应用薄膜电极作为测定单独离子活度方法之一很早就引起人们的注意^[3~6],后又得到迅速的发展和广泛的应用^[7~13]。这个方法的主要依据是盐桥作用和薄膜电位公式:

$$E_m = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_{i(2)}}{a_{i(1)}} \quad (1)$$

式中 E_m —薄膜电位; Z_i —离子的原子价; $a_{i(1)}, a_{i(2)}$ —膜两边溶液中 i 离子的活度; R, F , T —气体常数、法拉第常数和绝对温度

式(1)虽然是由热力学关系导出,但因其中含有单独离子活度,在热力学上只能算是虚构的,要测定这种客观上不存在的物质肯定没有任何现实意义的。此外,这种浓差电池附带有不可逆的扩散过程,也不能满足严格的热力学要求。综合以上理由,有人对这个方法便抱着怀疑甚至否定的态度。其实从动力学角度来理解,问题似乎就不是那样严重了。现在将我们的意见和实验简述于此。

1 薄膜电位的动力学理论基础

将不同浓度的电解质溶液用一个离子可以透过的薄膜隔开,则离子即由浓度大的方

收稿日期:1993-03-10.

* 本研究是在西北生物土壤研究所[虞宏正]教授指导下进行的。

面浓度小的方面扩散。开始时由于离子透过的速度不同,在溶液与薄膜界面上就形成了所谓 Donnan 电位,同时离子通量也逐渐达到稳定状态。首先假设溶液是理想的,略去对流,则离子的通量便可使用 Nernst-planck 方程式表达。电中性原则要求没有电流通过的薄膜。我们即可列出以下方程组:

$$\left. \begin{aligned} J_i &= -D_i C_i (\text{grad} \ln C_i + \frac{Z_i F}{RT} \text{grad} \psi) \\ \sum_i Z_i J_i &= 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \dots \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 i —指各种离子的符号, J_i —为顺着电场 ψ 方向离子的通量

D_i 和 C_i —为离子扩散系数和浓度,其他符号与前同。

方程组(2)的通解是十分复杂的,好在仅限于只有一种离子可以透过的专属性薄膜,问题就简化了。现在即以 i 代表唯一可以透过的薄膜离子,在这个极限下,其他离子的通量全部都等于零,因此 J_i 亦必然等于零,但是 D 和 C 都不等于零,所以

$$\text{grad} \psi = - \frac{RT}{Z_i F} \text{grad} \ln C \quad (3)$$

如果以左下角加圈作为膜内记号,并以(1)和(2)代表膜的两边,在界面上积分得 Donnan 电位 E_D :

$$E_D = - \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{C_i}{C_i} \quad (4)$$

在膜内由(1)积分到(2),即得膜内扩散电位 E_K :

$$E_K = - \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{C_{i(2)}}{C_{i(1)}} \quad (5)$$

薄膜电位 E_m 与 E_D 和 E_K 的关系为:

$$E_m = E_{D(1)} + E_K - E_{D(2)}$$

代入公式(4)和(5)即得

$$E_m = - \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{C_{i(2)}}{C_{i(1)}} \quad (6)$$

以上是就理想溶液而言,如果溶液不是理想的,则用活度代替浓度,公式(6)即转变为公式(1)。

Helfferrich^[14]曾用所谓简化的不可逆过程热力学方法,将离子化学势的梯度作为推动力引入 Nernst-Planck 通量方程式,推导出同样的公式。在研究将程序倒转过来,从理想溶液入手,以活度作为校正的浓度在最后引入,这样就明显地指出,薄膜电位公式可以完全不依赖于热力学的关系而成立,因此也就可以不受热力学界限所束缚。

在薄膜电位的测定中,过程可逆的要求,从动力学上说不是必要的条件,关键是在盐桥作用的完善到达什么程度。溶液接头电位的严格数学计算,目前还不能解决,有待于以后的发展。一般来讲,薄膜特性和盐桥作用都有它们自己的局限性。实验资料指出, KCl 盐桥可使电解质溶液的接头电位降低到约 1mV,各种专属性薄膜由于制备方法和材料选择的不同,也都有他们独特的适用范围,因此在实际应用和精度上就不能不受到一定的限制。但是无论如何,这与测定不存在的事物显然是两回事情。

2 实验与结果

在“粘土薄膜电极试制与改进简报”一文中^[15],作者曾用锦西班牙脱土制成钾功能的薄膜电极,并测定了各种溶液中钾离子的活度,同时与 Debye—Hiickel 的极限公式计算值作比较,结果良好,现将部分有关数据列入表1与表2,以资参考。

表1 不同钾盐溶液中钾离子活度

钾盐	钾盐试液浓度 (mol/L)	钾离子活度 计算值	钾离子活度 测定值
KCl	0.0005	0.000492	0.000506
	0.001	0.000965	0.000964
	0.005	0.00463	0.00453
	0.01	0.00889	0.00891
	0.05	0.0433	0.0412
K ₂ SO ₄	0.0001	0.000196	0.000214
	0.001	0.00188	0.00189
	0.005	0.00882	0.00855
	0.01	0.0169	0.0168
	0.05	0.0722	0.0718
K ₃ F ₆ (CN) ₆	0.000667	0.00190	0.00190
	0.00333	0.00901	0.00885
	0.00667	0.0165	0.0165
	0.0333	0.0695	0.0695
K ₄ Fe(CN) ₆	0.0001	0.000394	0.000418
	0.001	0.00360	0.00350
	0.01	0.0302	0.0291
	0.05	0.122	0.120

(在25±0.1℃,KCl 试液时, $a_{(1)K^+}=0.0769$;测其余试液时 $a_{(1)K^+}=0.08$)

表2 混合液中钾离子活度测定结果

混合液试验浓度 (mol/L)			钾离子活度 计算值	钾离子活度 测定值	
KCl	0.01	NaCl	0.0005	0.00897	0.00892
	0.01		0.001	0.00895	0.00881
	0.01		0.0005	0.00880	0.00851
	0.01		0.01	0.00865	0.00888
	0.02		0.001	0.0172	0.0169
	0.02		0.005	0.0170	0.0167
	0.02		0.01	0.0168	0.0163
	0.02		0.02	0.0164	0.0160
KCl	0.01	MgSO ₄	0.0001	0.000975	0.00102
	0.01		0.0005	0.00895	0.00869
	0.01		0.001	0.00890	0.00871
	0.01		0.0025	0.00865	0.00843
	0.01		0.005	0.00841	0.00834
	0.01		0.01	0.00807	0.00803
	0.02		0.0005	0.0170	0.0170
	0.02		0.005	0.0164	0.0161
KCl	0.01	CaCl ₂	0.0005	0.00892	0.00879
	0.01		0.001	0.00886	0.00875
	0.01		0.005	0.00851	0.00865
	0.01		0.01	0.00807	0.00882
	0.02		0.0005	0.0170	0.0168
	0.02		0.005	0.0166	0.0165
	0.02		0.01	0.0161	0.0162

25±0.1℃, $a_{(1)K^+}=0.0769$

此外,为了更进一步证明薄膜电位能反映离子的活度,作者又测定了两种不同构造的浓差电池的电动势。

第一种电池为:

Hg|Hg₂Cl₂|饱和 KCl:C₍₁₎KCl|薄膜|C₍₂₎供试液:饱和 KCl|Hg₂Cl₂|Hg,这种电池的电动势完全适用公式(1)。

第二种电池为:

Ag,AgCl|C₍₁₎KCl|薄膜|C₍₂₎供试液|AgCl,Ag,其电池电动势运用以下公式:

$$E = -\frac{RT}{ZF} \ln \frac{Cl_{\pm(2)}}{Cl_{\pm(1)}} \quad (7)$$

用不同浓度的 KCl 溶液或混合溶液所测定的电动势作为测定值,应用 Debye—Hiickel 的

极限公式：

$$-\log r_{\pm} = \frac{0.509 \cdot Z_+ Z_- \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

(8)

$$-\log r_{\pm} = \frac{0.509 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

(9)

所计算的电池电动势作为理论值,均分别列入表3与表4,以作比较。

表3 用 KCl 溶液时不同电池电动势(EMF)测定结果

试液浓度 (mol/L)	第一种电池		第二种电池	
	计算值	测定值	计算值	测定值
0.0005	129.91	129.30	259.82	257.80
0.001	112.37	111.85	224.74	222.20
0.002	94.95	94.65	189.90	188.10
0.005	72.10	72.00	144.20	141.30
0.01	55.03	55.40	110.06	110.05
0.05	16.26	16.10	32.52	32.72
0.5	-36.97	-36.75	-73.92	-71.45

注：25±0.1℃, $a_{(1)K} + a_{(1)Cl} = 0.0796$

表4 用混合液时不同电池电动势(EMF)测定结果

混合液试验浓度 (mol/L)		第一种电池		第二种电池	
		计算值	测定值	计算值	测定值
KCl	CaCl				
0.0005	0.00025	130.33	128.60	242.76	241.40
0.001	0.0005	112.89	112.89	207.99	206.00
0.005	0.0025	73.18	73.45	129.58	129.00
0.01	0.005	57.17	56.47	95.14	95.50
0.05	0.025	19.42	18.85	19.99	20.00
0.5	0.25	-32.14	-33.60	-82.16	-82.92

注：25±0.1℃, $a_{(1)} = a_{(1)KCl} = 0.07698$

测定结果表明,测定的电池电动势均与公式(1)或(7)的理论计算值一致.这就证明在一定的浓度范围内,阴离子和其它阳离子对专属性的薄膜电位影响很小,可以忽略;粘土薄膜电位确能很好地反映单独离子活度,并与 Debye-Hückel 公式计算值符合。

参 考 文 献

1 Taylor P B. Electromotive force of the cell with transference and theory of interdiffusion of electrolytes. J Phys Chem,1927,31,1478~1560

2 Guggenheim E A. Conception of electric potential differences between two phases and the individual actives of ions J Phys Chem, 1929,33:842~849

3 Marshall C,E Bergman W E. The electrochemical properties of mineral membranes I the estimation of potassium-ion activities J Am chem Soc, 1941, 63:1911~1196

4 Sollen K. New potentiometric method to determine cations and anions with collodion and pootamine-collodion "Membrane electrodes"J Am Chem Soc,1943,65:2260~7261

5 Wyllie M R J, Patnode H W. The development of membranes prepared from artificial cation-exchange materials

- with particular reference to the determination of sodium-ion activities. J Phys and Collsid Chen 1950,50,200~227
- 6 Dole M. Glass—electrode measurements by means of a galvanomefer with condenser attachment. J Am Chem Soc, 1931,53,620~622
- 7 苏渝生,宜家祥. 离子活度的研究方法——离子选择性电极的原理、制造和离子活度的测量技术。见:于天仁等编著,土壤电化学性质及其研究方法,北京:科学出版社,1976,121~190
- 8 俞汝勤编著. 离子选择性电极分析法. 北京:人民教育出版社,1980
- 9 H. K. 科鲁普斯基,МЛ包里索娃等著;毕德义,张国珍译. 土壤中离子活度的电测法. 北京:农业出版社,1978
- 10 Morf W E, Simon W. Ion and Enzyme electrodes in biologg and medicine Ed M Kessler et al Urban and Schwarzenberg,1976,123~130
- 11 R A 德斯特主编;晋尧等译. 离子选择性电极,北京:科学出版社,1976
- 12 G. J. 穆迪,J. D. R. 托马斯著;中国科学院南京土壤研究所电极组译. 选择性离子敏感电极,北京:科学出版社,1975
- 13 黄德培,沈子深,吴国梁等编著. 离子选择性电极的原理和应用. 新时代出版社,1982
- 14 Helfferich F. Ion Exchange. Megrn Hill,1962,370
- 15 吕殿育. 粘土薄膜电极的试制与改进简报. 陕西土壤学会论文集,1963,1~10

Using the Clay Membrane Electrode to Measure Single Ion Activity

Lu Dianqing

(Shaanxi Institute of Soil and Fertilizers, SAAS, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract The Problems of single ion activity measurement by using the membrane potential were discussed from the kinetic point of view. The K^+ activity in pure KCl solution and the mixed solution with multiple ions were measured with a certain concentration by using K clay membrane electrode. The results obtained by which were identical with those obtained from the calculation by Debye — Hückel limited equation. It is proved that the K clay membrane potential really can reflect the response of simple ion activity.

Key words clay membrane electrode, membrane potential, kinetics, single ion activity