

① 511-516

卤化银选择电极对干扰离子的动力学响应

史生华, 王仲文, 索志荣, 郭艳丽, 高 鸿

(西北大学分析科学研究所, 陕西 西安 710069)

0613.4
0657.15

摘要: 用活度阶梯法研究了 AgI 和 AgBr 电极对干扰离子的瞬时响应信号。对于非单一瞬时信号, 所测定的平衡电位选择性系数符合相应化合物的溶度积比值, 证实瞬时信号产生的机理是离子交换反应。离子交换产物的溶度积越小, 离子水合焓差越小, 瞬时信号负峰高度越大, 水合焓差还可以解释正负峰高度比, 这些都证明瞬时信号峰电位是决定于离子交换速度而不是离子扩散速度。瞬时信号是非单一型还是单一型决定于平衡时离子交换产物的摩尔分数和干扰离子浓度, 也与两离子的水合焓差有关。

关键词: 碘离子选择电极; 溴离子选择电极; 瞬时电位信号; 选择性系数; 水合焓

中图分类号: O657.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X(1999)06-0511-06

动力学响应 卤化银 干扰离子

用活度阶梯法研究沉淀基离子选择性电极对干扰离子的动力学响应仅见到 AgI 电极对 Br⁻ 响应非单一瞬时信号的报道^[1]。然而, 针对这一发现却有一系列理论研究, 提出了吸附/解吸附模式^[1~3]和混合相形成模式^[4~6]。两个模式定性地解释了非单一瞬时信号的产生, 但试图模拟瞬时信号的轮廓都未取得成功。本实验室在研究铂电极响应非电对离子的瞬时信号机理^[7]时, 也曾发现它们不能定量描述瞬时信号的峰高度 ΔE_p 。由于电极的瞬时响应对揭示电极响应机理及在流动分析的实际应用上都有很重要的意义, 本文进一步研究了 AgI 和 AgBr 电极响应一系列干扰离子的瞬时信号。实验结果证实电极的这种瞬时响应是来源于干扰离子与电极活性组分的离子交换反应, 瞬时信号的峰电位是受离子交换速度所控制而不是受离子扩散速度控制。同时, 初步证明瞬时信号的类型决定于离子交换产物的摩尔分数 s_{eq} 值和干扰离子浓度等因素。

1 理论基础

文献[1~6]所提出的两种模式都是假设离子扩散比离子交换更慢的条件下建立的。本文以混合相形成模式为例^[4~6]进行讨论。该模式描述瞬时信号轮廓的公式为

$$E = E^0 - 2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{K_{xy} [a_x + (D_y/D_x)a_y]}{K_{xy}(1-s) + (D_y/D_x)s} \quad (1)$$

式中 a_x 和 a_y 为主要离子和干扰离子的活度, D_x 和 D_y 为它们的扩散系数, K_{xy} 为电极的理论选择性系数, 其值等于电极活性组分与离子交换产物的溶度积比值。s 为电极表面层离子交换产物的摩尔分数, 它是电极响应时间的函数。在 $t = 0$ 时, $s = 0$, 由式(1)得到正活度阶梯瞬时信号的峰电位 E_p , 它与调理溶液平衡电位 E_1 之差为混合相形成模式^[4]所表示的正活度阶梯瞬时信号的峰高度

$$\Delta E_p = E_p - E_1 = -2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_x + (D_y/D_x)a_y}{a_x} \quad (2)$$

在一定时间 t 时, $s = s_{eq}$, s_{eq} 值为离子交换反应达到平衡时离子交换产物的摩尔分数, 以下式计算

$$s_{eq} = \frac{K_{xy}a_y}{a_x + K_{xy}a_y} \quad (3)$$

文献[1~6]都是研究二离子体系下的瞬时响应, 但是当溶液中不含主要离子时, a_x 应以电极活性组分的溶解度计算。将式(3)代入式(1)得到正活度阶梯瞬时信号衰减所达到的平衡电位 E_s , 它与 E_1 之差为

$$\Delta E_s = E_s - E_1 = -2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_x + K'_{xy}a_y}{a_x} \quad (4)$$

收稿日期: 1998-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(29775018)和陕西省自然科学基金(98H07)资助项目

作者简介: 史生华(1934-), 男, 陕西蓝田人, 西北大学教授, 从事分析科学研究。

同样,瞬时信号的实测峰高度 ΔE_p 可以下式表示

$$\Delta E_p = E_p - E_1 = -2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{a_x + K_{xy}^p a_y}{a_x} \quad (5)$$

利用式(4)和式(5)可以分别计算电极的平衡电位选择性系数 K'_{xy} 和峰电位选择性系数 K^p_{xy} 。

2 实验

2.1 主要仪器

活度阶梯切换装置(自制)。Orion 9453BN 碘离子选择电极。Orion 9435BN 溴离子选择电极。DRB-I 型智能数字记录仪(西安星源新技术公司)。实验装置如图 1 所示。

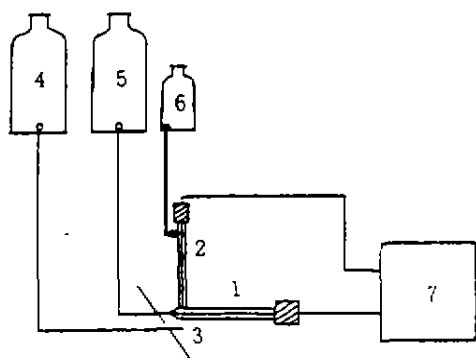


图 1 活度阶梯切换和瞬时信号测量装置

Fig. 1 Setup of switching activity step and measuring transient signal

- 1 离子选择性电极 2 Ag/AgCl 参比电极
- 3 切换喷嘴 4 调理溶液 5 试液
- 6 盐桥溶液 7 智能数字记录仪

2.2 主要试剂溶液

Br^- , Cl^- , I^- 和 SCN^- 试液及其相应的调理溶液均用 KNO_3 调离子强度 $I=0.10$ 。所有试剂为 A. R 级, 溶液用二次蒸馏水配制。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

在 $10^{-5} \text{ mol/L I}^-$ 存在下 AgI 电极对 Br^- , Cl^- 和 SCN^- 响应的瞬时信号连续记录图如图 2 所示; 图 3 为在不同浓度 Br^- 存在下 AgBr 电极对 Cl^- 和 SCN^- 响应的瞬时信号连续记录图。以图 2A(c) 为例, 实验得到这些非单一瞬时信号的过程为: 首先向电极表面喷射调理溶液, 达到平衡电位 E_1 后切换为含 $10^{-1} \text{ mol/L Br}^-$ 的试液, 电位迅速负向突变得到负峰 E_p ; 然后, 负峰衰减达到试液的平衡电位 E_r 时再切换为

调理溶液, 电位又正向突变得瞬时信号的正峰; 此后, 正峰衰减到调理溶液的平衡电位 E_1 , 得到该试液完整的非单一瞬时信号。

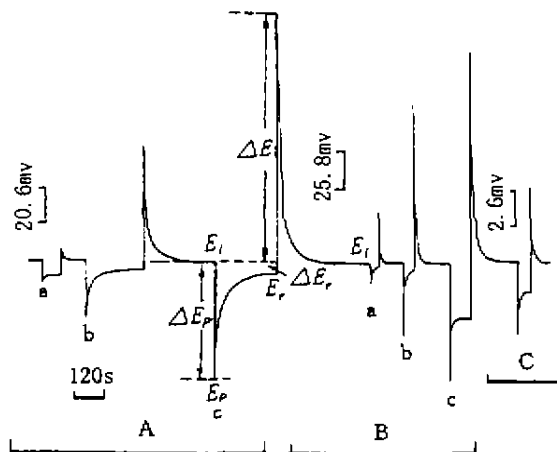


图 2 AgI 电极对干扰离子活度阶梯响应的非单一瞬时信号

Fig. 2 The nonmonotonic overshoot-type transient signals of AgI electrode due to interfering ion activity step in the two ion range

- $10^{-5} \text{ mol/L KI} + 10^{-1} \text{ mol/L KNO}_3 \rightleftharpoons 10^{-5} \text{ mol/L KI} +$
- A; a, $10^{-3} \text{ mol/L KBr}$; b, $10^{-2} \text{ mol/L KBr}$; c, $10^{-1} \text{ mol/L KBr}$;
- B; a, $10^{-4} \text{ mol/L KSCN}$; b, $10^{-2} \text{ mol/L KSCN}$;
- c, $10^{-1} \text{ mol/L KSCN}$;
- C; $10^{-1} \text{ mol/L KCl}$. (均用 KNO_3 调 $I=0.10$)

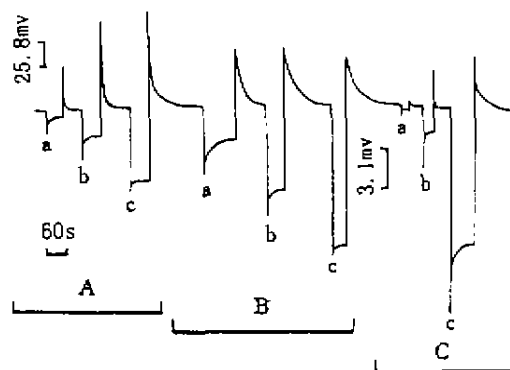


图 3 AgBr 电极对干扰离子活度阶梯响应的非单一瞬时信号

Fig. 3 The nonmonotonic overshoot-type transient signals of AgBr electrode due to interfering ion activity step

- A; $10^{-5} \text{ mol/L KBr} + 10^{-1} \text{ mol/L KNO}_3 \rightleftharpoons$
- $10^{-5} \text{ mol/L KBr} + \text{KCl}$; a, 10^{-5} ; b, 10^{-2} ; c, 10^{-1} mol/L
- (均用 KNO_3 调 $I=0.10$)
- B; $10^{-1} \text{ mol/L KNO}_3 \rightleftharpoons \text{KCl}$; a, 10^{-3} ; b, 10^{-2} ;
- c, 10^{-1} mol/L (均用 KNO_3 调 $I=0.10$);
- C; $10^{-5} \text{ mol/L KBr} + 10^{-1} \text{ mol/L KNO}_3 \rightleftharpoons$
- $10^{-5} \text{ mol/L KBr} + \text{KSCN}$; a, 10^{-4} ; b, 10^{-3} ;
- c, 10^{-2} mol/L (均用 KNO_3 调 $I=0.10$)

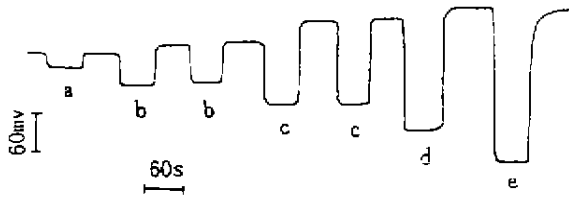


图 4 AgI 电极对 Br 活度阶梯响应的单一瞬时信号

Fig. 4 The monotonic-type transient signal of AgI electrode due to Br-activity step in the absence of I⁻

10⁻¹mol/L KNO₃ ⇌ KBr; a. 10⁻⁵, b. 10⁻⁴, c. 10⁻³, d. 10⁻², e. 10⁻¹mol/L. (均用 KNO₃ 调 I = 0.10)

图 4 为不存在 I⁻ 时, AgI 电极对 Br⁻ 响应的单一瞬时信号。在 10⁻⁴~10⁻¹mol/L Br 范围内, 瞬时信号峰高度 ΔE_p 对 lg a_{Br} 曲线的平均斜率为 60.8 mV。不存在 I⁻ 时, AgI 电极对 Cl⁻ 和 SCN⁻ 的响应也产生如图 4 所示的单一瞬时信号。在一定浓度范围内, 它们的 ΔE_p-lg a_y 曲线都具有 Nernst 斜率。

3.2 影响瞬时信号峰高度 ΔE_p 的因素

若瞬时信号的产生受离子扩散速度所控制, 从

表 1 离子的 D_i, pK_{sp(AgX)} 和 ΔH_{hyd}⁰ 值

Tab. 1 The D_i, pK_{sp(AgX)} and ΔH_{hyd}⁰ values of halide ions

| | I ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | SCN ⁻ |
|--|----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| D _i × 10 ⁵ cm ⁻² · s ^[5,9] | 2.05 | 2.04 | 2.09 | 1.78 |
| pK _{sp(AgX)} ^[10] | 16.08 | 9.75 | 12.31 | 11.97 |
| -ΔH _{hyd} ⁰ (X ⁻) × KJ ⁻¹ mol ^[11] | 308 | 378 | 348 | 310 |

X(g)⁻ 必须水合为 X(H₂O)_n⁻。-ΔH_{hyd}⁰(y⁻) 值越小, 说明 y(H₂O)_n⁻ 越容易脱水。两离子水合焓差值越小, 离子交换速度越大, 电极界面瞬时积累的主要离子浓度越高, ΔE_p 必然越大。相反, 若离子交换速度很小, 由于离子离开电极界面的扩散速度更大, 电极界面瞬时积累的主要离子也不会高, ΔE_p 必然小。对于不存在 I⁻ 时 AgI 电极分别响应 Cl⁻, Br⁻ 和 SCN⁻ 的单一瞬时信号, 相同离子浓度下, ΔE_{p(Cl)}} < ΔE_{p(Br)}} < ΔE_{p(SCN)}} 也说明了离子水合焓差的显著影响。这些结果与我们研究铂电极瞬时响应 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 时^[7] 所发现的事实完全相符。这说明对离子交换产物的 pK_{sp(AgX)} 越大, ΔH_{hyd}⁰(x⁻) - ΔH_{hyd}⁰(y⁻) 越小的离子, 电极响应瞬时信号的 ΔE_p 越大。另一方面, 水合焓差还可以解释一个瞬时信号正负峰相对大小的问题, 因为负活度阶梯离子交换反应实际是正活度阶梯离子交换反应的逆反应。从图 2, 3 看出, AgI 响应 Cl⁻, Br⁻ 和 SCN⁻ 与 AgBr 电极相应 Cl⁻ 都是

表 1 可见, 所有离子的扩散系数 D 近似相等, 由此 D_y/D_x ≈ 1。按式(2)计算得 AgI 电极对 10⁻¹mol/L Br⁻, SCN⁻ 和 Cl⁻ 瞬时信号的负峰高度 ΔE_p 都是 236 mV, 显然与图 2 不符。其他浓度的离子和图 3 AgBr 电极响应的所有瞬时信号峰高度 ΔE_p 均与式(2)计算值相差悬殊。这说明式(2)不能定量描述瞬时信号的峰高度。根据离子交换反应可以判断, 对一系列干扰离子, 若离子交换产物的溶度积越小, 由于离子交换在电极界面瞬时积累的主要离子浓度越高, 瞬时信号峰高度 ΔE_p 必然越大。图 2 基本反映了这个情况, 但例外的是在相同浓度下 ΔE_{p(SCN)}} 显著大于 ΔE_{p(Br)} (pK_{sp(AgSCN)} ≈ pK_{sp(AgBr)})。这个例外显然与交换离子水合焓之差有关。根据表 1 ΔH_{hyd}⁰(x⁻) 数据可以看出, 正活度阶梯时 ΔH_{hyd}⁰(I⁻) - ΔH_{hyd}⁰(SCN⁻) < ΔH_{hyd}⁰(I⁻) - ΔH_{hyd}⁰(Br⁻), 因此使 ΔE_{p(I)}} < ΔE_{p(SCN)}。因为当试液喷向电极表面, 干扰离子 y(H₂O)_n⁻ 进入电极膜晶格时必须脱水, 被交换出来的气态主要离子

ΔE > ΔE_p。正是由于 ΔH_{hyd}⁰(y⁻) - ΔH_{hyd}⁰(x⁻) < ΔH_{hyd}⁰(x⁻) - ΔH_{hyd}⁰(y⁻), 即离子交换逆反应速度(电极界面主要离子瞬时减小的速度) 大于正反应速度(电极界面主要离子积累的速度)。相反, 由于 ΔH_{hyd}⁰(SCN⁻) - ΔH_{hyd}⁰(Br⁻) > ΔH_{hyd}⁰(Br⁻) - ΔH_{hyd}⁰(SCN⁻), 因此图 3c 中 ΔE_p > ΔE。据文献[2]“吸附/解吸附”模式能模拟 AgI/Br⁻ 非单一瞬时信号的 ΔE > ΔE_p 也说明这个模式是不完善的。离子水合焓差对瞬时信号 ΔE_p 和 ΔE 的影响说明瞬时信号的峰电位是决定于离子交换速度而不是离子扩散速度。“吸附/解吸附”模式的创立者早期用活度阶梯法研究 AgI 电极响应 Ag⁺ 和 I⁻ 时^[12] 也曾证实 E-t 曲线的上升部分应当用离子脱水的一级动力学方程式描述, 离子扩散速度不是决定因素。

3.3 影响瞬时信号类型的因素

从图 2, 3 看出, 所有二离子体系下 AgI 和 AgBr 电极对于干扰离子都响应非单一瞬时信号。不存在主

要离子时, AgI 电极对 Br^- , Cl^- , SCN^- 和 AgBr 电极对 SCN^- 均响应如图 4 所示的单一瞬时信号。但是, 不含 Br^- 时 AgBr 电极对 Cl^- 却响应非单一瞬时信号。铂电极对 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 响应非单一瞬时信号时溶液中也未加 Pt^{2+} 。因此, 二离子体系并不是电极对干扰离子响应非单一瞬时信号的必要条件。对于一个完整的瞬时信号产生过程相应 s 值的变化为 $s=0 \rightarrow s=s_{\infty} \rightarrow s=0$ 。所有实验结果表明, 如果这一过程较快, 无论主要离子存在与否, 都会产生非单一瞬时信号; 相反, 这一过程需要无限长的时间, 则产生单一瞬时信号。这一过程的速度与 s_{∞} 值、离子浓度及离子的水合焓差都有关。表 2 列出了根据式(3)所计算的 s_{∞} 值。从表 2, 图 2, 3 可以看出二

离子体系 s_{∞} 值都很小, 信号衰减到平衡电位快, 都产生非单一瞬时信号。铂电极响应 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 虽然不存在主要离子, 也因为 $s_{\infty} \ll 1$, 都产生非单一瞬时信号。对卤素电极, 不存在主要离子的体系 s_{∞} 都较大, 绝大多数都是单一瞬时信号。以不存在 I^- 时 AgI 电极响应 Br^- 为例, 当 $C_{\text{Br}}=10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$, $s_{\infty} \approx 1$, 即离子交换达到平衡时电极表面完全为 AgBr 覆盖, 在 $C_{\text{Br}}=10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 虽然 s_{∞} 很小, 因为 Br^- 浓度又很小, 因此离子交换要达到平衡都需要无限长的时间(从图 4 峰信号衰减趋势可以看出)。不含主要离子 AgI 电极和 AgBr 电极响应 SCN^- 也是这种情况。因此, 如果 s_{∞} 小, 干扰离子

表 2 AgI 和 AgBr 电极对不同离子响应时的 s_{∞} 值

Tab. 2 The s_{∞} values of AgI and AgBr electrodes responding to various ions

| 电极/干扰离子(信号类型) | 相应干扰离子浓度 mol/L 的 s_{∞} 值 | | | | |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} |
| AgI/ Br^- (非单) | 0.613 | 0.137 | 0.015 6 | | |
| AgI/ Br^- (单) | 1.00 | 0.994 | 0.946 | 0.635 | 0.148 |
| AgI/ Cl^- (非单) | 4.7×10^{-3} | 4.7×10^{-4} | | | |
| AgI/ Cl^- (单) | 0.837 | 0.379 | 0.048 | | |
| AgI/ SCN^- (非单) | 0.437 | 0.072 | 0.0077 | | |
| AgI/ SCN^- (单) | | 0.988 | 0.895 | 0.460 | |
| AgBr/ Cl^- (非单) | 0.965 | 0.733 | 0.216 | | |
| AgBr/ Cl^- (非单) | 0.997 | 0.975 | 0.797 | | |
| AgBr/ SCN^- (非单) | | 0.820 | 0.314 | 0.044 | |
| AgBr/ SCN^- (单) | | 1.00 | 1.00 | 1.00 | |

* 含 10^{-5} mol/L 主要离子; ** 含 10^{-3} mol/L Br^- , 其他体系均不存在主要离子。“非单”为非单一瞬时信号, “单”为单一瞬时信号。

浓度大, 离子交换能很快达到平衡, 即使不存在主要离子, 电极对干扰离子都可能响应非单一瞬时信号。否则将是单一瞬时信号。主要离子和干扰离子水合焓之差值反映了离子交换速度的大小, 也影响瞬时信号的类型。例如不存在主要离子时 AgI 电极和 AgBr 电极响应 Cl^- 的情况。前者是单一瞬时信号而后者是非单一瞬时信号, 但前者 s_{∞} 值远小于后者(后者在 $C_{\text{Cl}}=10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时 $s_{\infty} \approx 1$)。这是因为 $\Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}(\text{Br}^-), \Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}(\text{Cl}^-) < \Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}(\text{I}^-) - \Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}(\text{Cl}^-)$, Cl^- 与 AgBr 离子交换速度大于与 AgI 的离子交换速度的原因。

3.4 瞬时信号电位选择性系数

利用式(4)和式(5)分别计算 K_{xy}° 和 K_{xy}^{\prime} , 其结果

列于表 3。从表 3 可见, 所有体系计算的 K_{xy}° 接近于离子交换两化合物的溶度积比值 K_{xy} , 证明瞬时信号的产生是由于离子交换反应而不是吸附/解吸附。但是, 所有瞬时信号峰电位选择性系数 $K_{xy}^{\prime} \ll D_y/D_x$, 则证明瞬时信号的峰电位不是受离子扩散控制的。另一方面, 从 $K_{xy}^{\circ} > K_{xy}^{\prime}$ 看出在静态分析中不干扰的离子在流动分析中可能产生干扰。离子选择性电极响应的非单一瞬时信号或单一瞬时信号也可用于示波电位滴定^[13]终点的指示, 扩大了示波电位滴定的应用范围。单一瞬时信号, 由于其峰高度 $\Delta E_p - \lg a_y$ 的 Nernst 关系还可用于示波电位测定。因此, 离子选择性电极对干扰离子的瞬时响应研究在电极响应机理和实际分析应用中都有重要的意义。

表 3 电极对干扰离子瞬时响应的电位选择性系数 pK_{ij}^{pot} Tab. 3 The potential selectivity coefficients pK_{ij}^{pot} of electrodes responding to interfering ions

| 电极体系 | pK_{ij}^{pot} | 干扰离子浓度/mol · L ⁻¹ | | | | | $\frac{z_i}{z_j}$ |
|--------------------------|-------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | 10 ⁻¹ | |
| AgI/Cl ⁻ | pK_{iCl}^{pot} | | | | | 5.79 | 6.33 |
| | pK_{jCl}^{pot} | | | | | 4.53 | |
| AgI/Br ⁻ | pK_{iBr}^{pot} | | | 5.46 | 5.58 | 5.61 | 3.80 |
| | pK_{jBr}^{pot} | | | | 3.89 | 3.84 | |
| AgI/SCN ⁻ | pK_{iSCN}^{pot} | | | 3.29 | 3.65 | 3.51 | 4.13 |
| | pK_{jSCN}^{pot} | | | 1.83 | 2.19 | 2.57 | |
| AgBr/Cl ⁻ | pK_{iCl}^{pot} | | | 2.65 | 2.72 | 2.79 | 2.53 |
| | pK_{jCl}^{pot} | | | 1.75 | 2.18 | 2.51 | |
| AgBr/SCN ⁻ | pK_{iSCN}^{pot} | | 2.12 | 2.11 | 2.09 | | 0.36 |
| | pK_{jSCN}^{pot} | | 0.79 | 0.86 | 1.30 | | |
| AgBr/SCN ⁻ * | pK_{iSCN}^{pot} | | 0.79 | 0.86 | 1.30 | | 0.36 |
| | pK_{jSCN}^{pot} | | 0.54 | 0.68 | 1.07 | | |
| AgBr/SCN ⁻ ** | pK_{iSCN}^{pot} | | 0.88 | 0.84 | 0.79 | | |
| | pK_{jSCN}^{pot} | | | | | | |

* 含 10⁻⁶mol/L 主要离子; ** 含 10⁻³mol/L Br⁻, 其他体系均不存在主要离子; *** 理论值

参考文献:

- [1] Lindner E, Tóth K, Pungor E. Dynamic response of precipitate-based ion-selective electrodes in the presence of interfering ions[J]. Anal Chem, 1982, 54(2): 202-207.
- [2] Gratzl M, Lindner E, Pungor E. Theoretical interpretation of transient signals obtained with precipitate-based ion-selective electrodes in the presence of interfering ions[J]. Anal Chem, 1985, 57(8): 1506-1511.
- [3] Berube T R, Buck R P, Lindner E, et al. Comparison of proposed response mechanisms of precipitate-based ion-selective electrodes in the presence of interfering ions[J]. Anal Chem, 1989, 61(5): 453-458.
- [4] Hulanicki A, Lewenstam A. Model for treatment of selectivity coefficients for solid-state ion-selective electrodes[J]. Anal Chem, 1981, 53(9): 1401-1405.
- [5] Morf W E. Time-dependent selectivity behavior and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions[J]. Anal Chem, 1983, 55(7): 1165-1168.
- [6] Lewenstam A, Hulanicki A, Sokalski T. Response mechanism of solid-state ion-selective electrodes in the presence of interfering ions[J]. Anal Chem, 1987, 59(11): 1539-1544.
- [7] 史生华, 于书平, 刘 鹏. 铂电极响应非电对离子的机理研究—I. 铂电极对 Pb²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的响应[J]. 中国科学(B辑), 1996, 26(6): 516-521.
- [8] Antropov L I. Theoretical Electrochemistry[M]. Translated from the Russian by Beknazarov A. 2nd ed. Moscow: Mir Publishers, 1977. 159.
- [9] Dobos D. Electrochemical Data, A Handbook for Electrochemists in Industry and Universities[Z]. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. 88.
- [10] 耶菲莫夫 A I, 瓦西里科娃 I V, 别洛鲁科娃 L P, 等. 无机化合物性质手册[Z]. 高胜利, 宋俊峰, 过 玮译. 西安: 陕西科学技术出版社, 1987. 381.

- [11] 唐宗薰. 无机化学热力学[M]. 西安: 西北大学出版社, 1990. 125.
- [12] Lindner E, Tóth K, Pungor E. Response time curves of ion-selective electrodes[J]. Anal Chem, 1976, 48(7): 1 071-1 078.
- [13] 高 鸿. 示波滴定[M]. 南京: 南京大学出版社, 1990. 433-450.

(编辑 时亚丽)

A study on the dynamic response of silver halide ion-selective electrodes to interfering ions

SHI Sheng-hua, WANG Zhong-wen, SUO Zhi-rong, GUO Yan-li, GAO Hong

(Institute of Analytical Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: The transient signals of AgI and AgBr electrodes responding to a sudden step change in the activity of interfering ions is studied. For the nonmonotonic overshoot-type transient signal, the equilibrium potential selectivity coefficient K_{xy}^{\ominus} conformed to ratio of solubility products of correspondeds shows that the mechanism resulted in transient signal is ion exchange reaction. The smaller the solubility of ion-exchange product and difference of hydration enthalpies of ions are, the larger negative peak height of transient signal is. The difference of hydration enthalpies can also interpret the ratio between positive and negative peak heights. These show that the peak potential of transient signal is controlled by the velocity of ion exchange but not by velocity of ion diffusion. Whether the transient signal is nonmonotonic overshoot-type or monotonic-type is mainly determined by both the molar fraction value of ion exchange product at equilibrium and the concentration of interfering ion, and also related to difference of hydration enthalpies of ions.

Key words: silver iodide; ion-selective electrode; silver bromide; ion-selective electrode; transient signal; selectivity coefficient; hydration enthalpy

• 学术动态 •

舒德干教授被聘为日本“生命之海”科学馆名誉馆长

西北大学博士生导师、早期生命研究所所长舒德干教授,最近被日本蒲郡市聘请为该市“生命之海”科学馆名誉馆长。日本蒲郡市市长铃木克昌为舒德干教授颁发了委任状。

舒德干教授长期从事古生物学、高肌虫和云南澄江化石库的教学与研究,承担和参加了国家自然科学基金、国家教委基金项目 6 项,获省部级奖 5 项。他曾获德国洪堡基金和美国 Smithsonian 基金的资助,分别在德国、美国进行过研究。近年来,他以众多动物门类演化源头的澄江化石库为依托,探索一些主要体腔动物门类的起源与演化。1996 年,他先后两次在国际权威杂志《Nature》(自然)上发表了《早寒武纪已存在半索动物》和《中国发现脊椎动物的早期祖先——华夏鱼》的论文。1999 年 8 月又一次在该杂志发表了《中国发现早寒武世奇特“皮鱼”形动物化石——“西大动物”》的论文,在世界上引起了震动。

1999 年,日本斥资 32 亿日元在蒲郡市建成一座颇具特色的“生命之海”科学馆,该馆拥有世界上极珍稀的化石标本,包括地球上最古老的生命化石——35 亿年前的细菌、寒武纪大爆发的珍稀产物等,同时兼有最先进的传媒展示系统。该馆为了保持其先进的学术和科普标准,特聘请了由中、美、英、德等国 9 位地质学及古生物学专家组成的学术顾问团,并从中选聘舒德干教授为该馆唯一的名誉馆长。中国驻日本大使馆特派参事官邵宗富等 2 位官员专程从东京赶到蒲郡市参加了开馆典礼。

(高立勋)