

# 基于膜电极法的土壤铜离子检测方法设计

邝颖聪

东莞市环境科学学会

DOI:10.32629/eep.v2i6.300

**[摘要]** 现有的重金属离子检测设备规格大、操作复杂、检测耗时长,为提高重金属铜离子检测的便捷性与降低操作难度,本文基于膜电极、电化学反应原理以及能斯特方程设计一种新型的铜离子检测方法,以用于即时检测土壤的重金属铜离子含量。

**[关键词]** 土壤; 重金属; 膜电极; 铜离子; 检测

## 前言

现有的检测设备大多采用原子荧光光度法<sup>[1]</sup>或液相色谱法检测土壤重金属离子,主要存在设备规格大、操作复杂、检测耗时长、成本较高的不足,难以适用周期性较短的随机性土壤调研活动等一些即时检测需求。

膜电极法是一种基于电极与浓度不同的重金属离子溶液接触后发生化学反应,离子汇聚到达反应平衡,导致膜电位变化的方法。由于膜电位与离子浓度存在能斯特方程<sup>[2]</sup>的数学关系,因此借助该数学关系可计算得到离子浓度。如此基于膜电极法检测重金属离子将回扣到电化学方法的检测,其优势将能使操作便捷、检测速度快。

## 1 实验方法

### 1.1 总方案设计

本文的目标是建立可引起测量反应中膜电位变化的电化学电池——原电池<sup>[3]</sup>。构成原电池需要满足两个电极活动性不同且导电、两电极与电解质溶液接触、两电极之间需形成闭合回路;满足三个条件时其会发生氧化还原反应产生电流。土壤样液含有多种离子,本文以土壤样液作为电解质溶液,并与膜电极、参比电极组成原电池,如图1所示,通过测量两电极之间的电势差即可进一步计算得到待测离子的浓度。

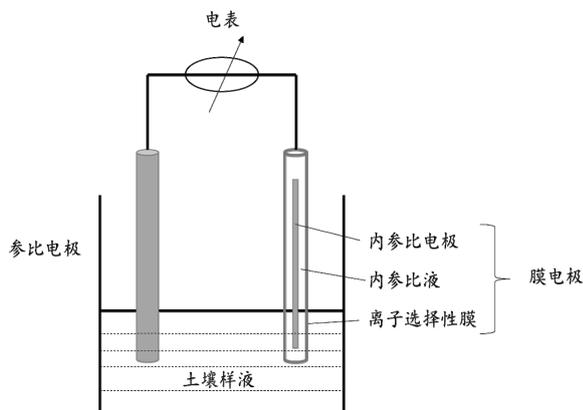


图1 土壤样液原电池组成示意图

### 1.2 膜电极

如图1所示,膜电极包含三个部分,本文选用上海雷磁PCu-1铜离子电极作为膜电极(图2),表1为该电极的参数,离

子选择性膜主要材料是硫化铜、硫化银,以该两者为敏感膜,能针对铜离子产生化学平衡,引起膜电位变化,从而用于测量溶液中的Cu<sup>2+</sup>离子的浓度。与内参比液接触的敏感膜的电信号需要通过内参比电极引到外部电路,从而通过导线连接另一电极(参比电极<sup>[4]</sup>)。



图2 上海雷磁PCu-1铜离子电极产品图

表1 PCu-1铜离子电极参数

测量范围	温度范围	外壳材料	pH 范围	内阻	配套参比电极
1×10 <sup>-1</sup> ~ 5×10 <sup>-5</sup> mol/L	5~60℃	玻璃	3~5	<100K Ω	217 甘汞参比 电极

### 1.3 参比电极

如上文所述,膜电极是由特殊材料制作而成,其与普通的其他电极使用不一定能成功获得膜电位变化的信息,这因为普通电极难以获知其自身电位,而需要与指定的参比电极配套使用才能获得良好的测量效果,这种指定的参比电极与待测离子、膜电极相对应着。如表1所示,本文使用配套的参比电极是上海康仪217型甘汞参比电极。217型甘汞参比电极与PCu-1铜离子电极结合使用,共同浸泡在土壤样液中,并且外部有导线连接构成回路,如此组成测量电池。参比电极将会进行以下反应:

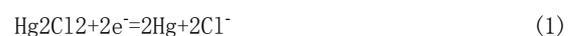


表2 217型甘汞参比电极参数

内阻	比对电位 MV	液络部流通	盐桥溶液
≤10KΩ	±3	≤0.05	饱和 KCL



图3 上海康仪217型甘汞参比电极

#### 1.4铜离子浓度计算

测量土壤中的铜离子含量需要先将土壤样品中的有机物全部转化为无机物,本文采用的方式是使用盐酸与硝酸进行预处理30min,然后过滤残渣,分离的残渣还会携带一些铜离子,因此有必要加入蒸馏水处理后进行第二次过滤,两次滤液混合,然后根据表1调节液体温度 $T=25^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}\approx 4$ ,如此获得土壤样液。按照图1固定两个电极与连通回路,使用电位差计测出土壤样液的电动势 $E_x$ ;另外,配制一个铜离子浓度为 $c_s$ 的标准溶液,以用于跟土壤样液作对比,再使用电位差计测出标准溶液的电动势为 $E_s$ ,基于能斯特方程建立电动势与浓度的关系,再结合标准比较法可得土壤样液与标准溶液之间的电动势差为:

$$E_x - E_s = \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{C_x}{C_s} \quad (2)$$

式中, $R$ 为气体常数 $8.31441\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ;  $n$ 为电极反应中电子转移数;  $F$ 为法拉第常数 $96.487\text{kJ}/(\text{V}\cdot\text{mol})$ ; 经过逆运算,即可求得铜离子浓度 $c_x$ 。

#### 2 结语

即时检测追求的是便携性、短时性,现有的重金属检测设备规格大、检测周期长,目前难以适用于即时检测。本文基于膜电极、电化学反应原理以及能斯特方程设计一种新型的铜离子检测方法,虽然经测量与计算所得的结果达不到重金属专业检测设备的精度,但其结果的误差范围仍可以在即时检测中被接受。基于本文操作便捷的方法进行计算,结合对比专业设备的偏差,从而可以得到金属离子大致的浓度值,该法能有效提高检测效率,并且检测成本低,期望能对本行业提供有效的借鉴。

#### [参考文献]

[1]杜晶.原子荧光光谱法测定表层土壤样品中可提取态砷[J].新疆有色金属,2018,41(1):52+54.

[2]张朔,李建,薛京州.氨气敏电极测值与能斯特方程关系的应用[J].广州化工,2016,44(02):134-135+155.

[3]陶子懿.原电池与蓄电池的区别与应用[J].化工管理,2018,(01):15-16.

[4]程仲平,何辉,林如山,等.氧化物电还原体系银/氯化银参比电极性能研究[J].无机盐工业,2019,51(05):49-52+96.

#### 作者简介:

邝颖聪(1993--),女,广东东莞人,汉族,硕士学位,研究方向:环境保护工程。