

· 专论与综述 ·

液/液界面电化学法在环境监测中的应用进展

陈 恺, 谢少艾, 贾金平

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要:介绍了液/液界面电化学的原理、实验方法和研究进展,综述了液/液界面离子转移反应基础上的电化学分析方法在环境监测中的应用。作为一种新方法测定离子载体及能与其形成络合物的金属离子组分的浓度,它具有简便、快捷、经济实用等特点。

关键词:液/液界面;电化学;环境监测

中图分类号: O657.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2005)03-0010-04

Application of Liquid/Liquid Interface Electrochemistry in Environmental Monitoring

CHEN Kai, XIE Shao-ai, JIA Jin-ping

(Environmental Science and Engineering School of Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The principle, experiment method and research development of liquid/liquid interface electrochemistry was introduced, and its application in environmental monitoring was discussed. As a kind of new method to determine concentration of ion carrier and metal ion, it is simple and fast.

Key words: Liquid/liquid interface; Electrochemistry; Environmental monitoring

随着工业的发展,生态环境受重金属的污染越来越严重。对重金属离子的定量检测一般使用光谱分析技术,例如原子吸收分光光度法和双硫腙分光光度法,也可以使用阳极溶出伏安法和示波极谱法^[1]。光谱分析方法需要贵重的仪器,不利于携带,不适合现场检测;电化学方法例如极谱法,不需要复杂的仪器,很适合现场监测,但其主要缺点是使用了汞,而汞本身有毒。采用有机相和水相液/液界面的电化学分析法,可以利用峰电流和金属离子浓度成比例这一性质监测一些重金属离子。另外,液/液电解池代表了传感器最基础的形式,可以用来发展重金属离子的电流检测。

1 液/液界面电化学

1.1 原理

液/液界面电化学是电化学分析的一个较新的分支,它利用物质的电学及电学性质进行分析,以测定电解池中的电流-电压特性曲线为基础。

现在人们对两种不相混溶电解质间界面(液/

液或 L/L 界面)的兴趣,起源于 Koryta(1976 年)的思想,他首先使用了 ITIES (Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions)即两种不相混溶电解质溶液间界面的概念。1977 年,Samec 等引入了四电极恒电位方法,使得界面电势差的恒电位控制成为可能,同时他们还提出用正反馈回路来补偿 IR 降效应。1984 年,汪尔康等发展了循环线性电流扫描计时电势法等方法,为分析应用打下了基础^[2]。

在两种不相混溶的电解质溶液的界面,可以发现类似于金属电极的性质。ITIES 体系一般由水相/有机相和基底电解质组成,如采用水(基底电解质为 LiCl) 硝基苯(基底电解质为四苯硼酸四丁基铵 TPA TPB) 体系^[3]、1,2-二氯乙烷/水(DCE/W)体系等。

在电位窗口内,极化液/液界面具有理想极化

收稿日期:2004-11-17;修订日期:2005-03-22

作者简介:陈 恺(1981—),女,上海人,在读硕士生,研究方向为电化学技术在环境中的应用。

电极的性质, 即其电位由电极上的电荷决定, 而不依赖于溶液的组成, 在这个电位窗电位范围内的相界面没有离子通过。图 1 说明了理想极化界面的充电过程, 包括电极/电解质和 L/L 荷电的情况。在这种情况下, 穿过界面的离子转移起了电极反应的作用, 而界面本身则起着电极的作用。

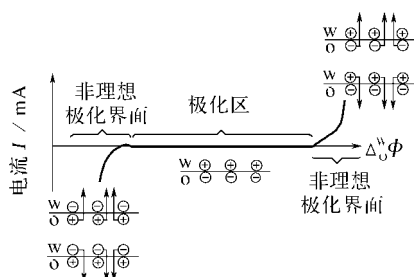


图 1 电位窗口内的界面过程

在液-液界面体系中, 如果离子载体过量, 极限电流则与金属离子浓度成正比, 反之则与离子载体浓度成正比。因此, 这种方法可以用来快速测定金属离子的浓度。

1.2 实验方法

最广泛应用的电化学实验方法包括计时电位法、电解质溶液滴极谱法、循环伏安法、电流扫描极谱法、积分脉冲溶出伏安法和阻抗测量法。由于研究工作开展得越来越多, 液-液界面领域的其他实验方法也在逐渐形成。例如 Conboy 等^[4]应用 SHG (二次谐波产生) 表面技术研究液-液界面分子的定向; Dryfe 等^[5]和 Solomont 等^[6]应用光电化学和 SECM (扫描电化学显微镜) 研究液-液界面光诱导电子迁移的动力学。

1.3 研究进展

目前国际上液-液界面电化学研究存在的主要问题是界面结构不确定、可供选择作为有机相的有机溶剂数目有限、没有很好的获取转移反应动力学的实验手段、 iR 降及充电电流较常规电化学更加严重等。为了解决液-液界面电化学固有的电化学测量方面的问题, 国内外的研究者作了很多尝试。

(1) 利用带有 iR 降补偿的四电极恒电位仪进行研究。

为了消除液-液界面的 iR 降, Samec 等研制的四电极系统或类四电极系统是目前最常用的实验装置。图 2 和图 3 为常见的四电极系统。

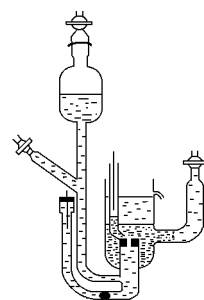


图 2 滴液升水系统

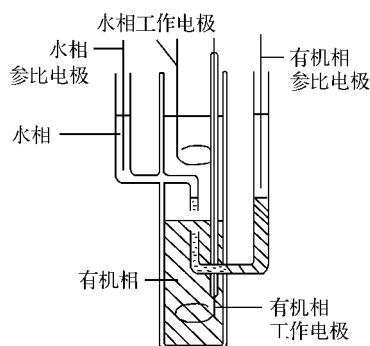


图 3 稳态的四电极系统

例如, 徐忠等^[7]和狄俊伟等^[8]曾使用四电极恒电位仪, 用循环伏安法分别研究了 8-羟基喹啉配合质子在水/1,2-二氯乙烷界面的转移过程和钆离子在油/水界面迁移的电化学行为。

(2) 将液-液界面支撑在玻璃微、纳米管的尖端或聚酯膜的微孔上, 形成微、纳米级液-液界面, 利用两电极体系进行研究。

该法具有许多优点, 如可以克服充电电流和 iR 降, 数据分析相对简单, 传质速率较高等。另外, 与金属超微电极相比, 微、纳米管很容易制备。

对于一个简单离子转移反应, 若用微米管进行循环伏安研究, 由于其独特的结构使其具有不对称的扩散场, 可以观察到一个不对称的循环伏安图。这是因为电荷从管外转移到管内是球形扩散, 而电荷从管内转移到管外由于受管子大小的限制是线性扩散, 前者对应的伏安曲线是稳态曲线, 而后者产生峰形伏安曲线^[9]。

例如, 佟月红等^[10]研究了端烯基液晶冠醚推动钠离子在微液-液界面的转移; 詹东平等^[11]研制出一种用于构造互不相溶电解质界面 (ITIES) 的两亲性微孔电极, 并对发生于该界面的二苯并 18 冠 6 (DB18C6) 促进钾离子的迁移反应进行了研究。

(3) 利用常规的三电极系统进行研究。

上述两种方法都需要特殊的仪器,如四电极恒电位仪和激光控制机等。最近, Shi 等^[12]将微量的有机相吸附在石墨电极上,研究了有机相中电对与水相氧化还原电对之间的异相电子转移反应,其主要问题在于无法准确地控制界面电位。袁芝等^[13]将含有摩尔比一定的氧化还原电对的水溶液滴涂到铂电极表面,然后将该电极插入有机相溶液,由于氧化还原电对的浓度比一定,所以铂电极与水相之间的电位恒定,铂电极可以作为一种参比电极,从而可以采用常规的三电极系统研究水相与有机相之间界面(液-液界面)上的电荷转移反应。这种方法是一种全新的研究液-液界面电化学的方法,对于扩展和普及该领域的研究具有重要的意义。

2 液-液界面电化学法在环境监测中的应用

目前液-液界面电化学在环境中的应用还比较少。国内液-液界面电化学的研究主要集中在对药物化学和一些酸碱指示剂的研究上,因为其测定数据对研究药物在生物膜上的转移有很大的意义^[7,14-18]。作为一种用来测定离子载体及能与其形成络合物的金属离子组分浓度的新方法,液-液界面电化学法具有简便、快捷、经济实用等特点。

2.1 采用的技术

ITIES 上的电荷转移过程被分为 4 类,即离子转移、加速离子转移、电子转移和光诱导电子转移。对于电化学应用而言,主要考虑离子转移和加速离子转移。

考虑到离子转移和加速离子转移反应都是可逆的,这些电化学电荷转移反应可以用于设计电流传感器。主要优点在于通过选择离子载体和极化电势而具有选择性,但也存在两个阻碍因素,一个是界面的机械不稳定性,另一个是有机相的欧姆降较大。

解决欧姆降的方法,一个是设计合适的电解池,另一个是微界面,电解池可以设计成有机相薄膜。解决界面机械不稳定性的是用凝胶电解质。Senda 等首先使用了有机聚合电解质相,即在硝基苯电解质溶液中添加聚氯乙烯(PVC),还有很多工作者使用液-聚合物-凝胶和琼脂-凝胶-液界面^[19]。虽然固化有机相能更好地处理液-液系统,但是由于不能补偿阻抗,凝胶化有机相的电阻

率会导致伏安曲线变形。

Girault 等将 Senda 提供的有机凝胶膜和微液面结合,最后得到了电流检测离子转移反应的满意结果^[20],同一研究小组也尝试了在加速转移过程基础上的离子电流检测。

2.2 金属离子的检测

利用直接的离子转移可以检测单价阳离子,如 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ ,其中有机相通过 PVC-NPOE(聚氯乙烯-2 硝基苯辛醚)凝胶化,做成聚合膜^[20]。

2.3 重金属离子的检测

发展重金属离子传感器的主要目的就是和极谱法竞争,在此目标下,系统的检测限必须低。通过液-液或液-凝胶界面,检测限范围为 $20 \mu\text{mol/L}$ ~ $50 \mu\text{mol/L}$ 。20 世纪 80 年代初, Marecek 和 Samec 首先提出了在 ITIES 界面的溶出伏安法概念。1991 年, Senda 研究了乙酰胆碱的溶出伏安法,使用了包含有机相(硝基苯)的微管,并得到了与不用聚集方法相比低 1 个数量级的检测限。Lee 在微水-凝胶界面上胆碱的转移研究中也报道了同样的结果。

Katano 等^[21]用 2-氟-2-硝基二苯醚(FNDPE)作为凝胶的增塑剂,1,4,7,10,13,16-六硫代环癸烷(HTCO)作为离子载体分析 Hg^{2+} 和 Pb^{2+} ,分别得到了 7.9 nmol/L 和 4.8 nmol/L 的检测限。

3 展望

总之,在液-液界面离子转移反应基础上的电化学分析方法将得到很大的发展,可以用于重金属离子检测等方面。但是满足液-液界面电化学分析的有机溶剂不是很多,现在主要使用硝基苯、1,2-二氯乙烷等,它们都有较高的毒性,在环境友好方面与使用汞没有很大的差别。因此,发展液-液界面电化学分析的首要问题就是找到低毒性的有机溶剂。另外,现在的研究还局限在 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等金属离子上,对重金属离子如铜、铅的研究并不多,这是因为 Pb^{2+} 等离子的加速转移电信号部分会被干扰曲线覆盖,而干扰曲线的机理尚未得到合理解释,使得通过观察加速转移形成的络合物电流曲线来检测重金属离子浓度不容易实现。而 pH 的变化也会使峰电流的电压值发生偏移,重金属离子和金属载体的络合形式也会随之不同。随着汞

的用量越来越受限制,一旦在上述方面的研究有所突破,液-液界面电化学法将取代滴汞极谱分析,用于金属离子的现场或在线监测。

[参考文献]

- [1] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测[M]. 北京:高等教育出版社,1995. 58
- [2] 蒲国刚,袁倬斌,吴守国. 电分析化学[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1993. 292
- [3] 阎恭喜,朱自强,俞泽穆,等. 液液界面电化学分析在双水相萃取中的应用[J]. 分析化学,1995,23(5): 517 - 521.
- [4] CONBOY, JOHN C, RICHMOND, *et al* Total internal reflection second harmonic generation from the interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40: 2881 - 2886
- [5] DRYFE W, DING Z F, WELLINGTON R G, *et al* Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence study of photoinduced electron transfer at the water/1, 2 - Dichloroethane interface[J]. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 2519 - 2524.
- [6] SOLOMONT T, BARD A J. Scanning Electrochemical Microscopy 30. Application of glass micropipet tips and electron transfer at the interface between two immiscible electrolyte solutions for SECM imaging[J]. *Anal Chem*, 1995, 67: 2787 - 2790.
- [7] 徐 忠,韩玉洁,陈 平. 8-羟基喹啉的液-液界面电化学研究[J]. 黑龙江商学院学报(自然科学版), 1997, 13(1): 23 - 27.
- [8] 狄俊伟,徐肖邢,吴 莹,等. 钐离子在油/水界面迁移的电化学行为[J]. 电化学,1998,4(1): 103 - 107.
- [9] 苏 彬,袁 艺. 玻璃微、纳米管及其在电分析化学中的应用[J]. 分析科学学报,2001,17(6): 520 - 526.
- [10] 佟月红,黄载福,邵元华,等. 端烯基液晶冠醚推动钠离子在微液-液界面的转移[J]. 高等学校化学学报,2001, 11(22): 1803 - 1806.
- [11] 詹东平,吴秉亮,二苯并 18 冠 6 促进钾离子在微液-液界面上的迁移反应[J]. 电化学,2002,8(3): 252 - 257.
- [12] SHIC, ANSON F C. Electron transfer between reactants located on opposite sides of liquid/liquid interfaces[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(30): 6283 - 6289.
- [13] 袁 艺,高 臻,张美芹,等. 用三电极系统研究水-硝基苯界面上的电荷转移反应[J]. 中国科学(B 辑), 2002, 32(3): 271 - 277.
- [14] 韩玉洁,徐 忠,陈 平. 琥乙红霉素的液-液界面电化学研究[J]. 现代应用药学,1997, 14(1): 21 - 23.
- [15] 徐 忠,韩玉杰,陈 平. 生物碱类药物的液-液界面电化学研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报,1997, 14(1): 108 - 112.
- [16] 徐 忠,韩玉洁,陈 平. 乙酰螺旋霉素的液-液界面电化学研究[J]. 中国抗生素杂志,1997,22(2): 96 - 100.
- [17] 徐 忠,韩玉杰. 克林霉素的液-液界面电化学研究[J]. 中国现代应用药学杂志,1998, 15(4): 38 - 41.
- [18] 王 遂,李 洁. 麝香草酚蓝的液液界面离子转移过程[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报,2000, 16(1): 65 - 69.
- [19] REYMOND F, FERMIND, LEE H J, *et al* Electrochemistry at liquid: liquid interfaces: methodology and potential applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2647 - 2662.
- [20] LEE H J, BEATTIE P D, SEDDON B J, *et al* Amperometric ion sensors based on laser-patterned composite polymer membranes [J]. *J Electroanal Chem*, 1997, 440: 73.
- [21] KATANNO H, SENDA M. Stripping voltammetry of Mercury (II) and Lead (II) ions at liquid/liquid interface [J]. *Anal Sci*, 1998, 14: 63.

本栏目责任编辑 姚朝英

· 简讯 ·

2005 年 4 月 47 个环境保护重点城市空气质量分析

据中国环境监测总站对 47 个环境保护重点城市 4 月空气质量结果分析表明:与 2004 年同期相比,空气质量总体略有下降;二级及好于二级天数增加的城市有 13 个,天数相同的城市有 15 个,天数减少的城市有 19 个。空气质量全都为二级及好于二级的城市有 13 个,90% 以上天数空气质量为二级及好于二级的城市有 24 个,占总数的 51.1%,而 2004 年同期为 53.2%。二级及好于二级空气质量天数比 2004 年同期增加 20% 以上的城市有 4 个,为重庆、西安、兰州和温州。二级及好于二级空气质量天数比 2004 年同期减少 20% 以上的城市有 3 个,为郑州、青岛和大连。

安徽省环境监测中心站开展全省大气和水环境中持久性有机污染物的污染调查

近日,安徽省环境监测中心站开展了“2005 年安徽省大气和水环境中的杀虫剂类持久性有机污染物的污染调查”工作。此次调查针对合肥、蚌埠、淮南、马鞍山、芜湖、铜陵、池州、安庆、巢湖 9 个地市的持久性有机污染物的排放源及其污染现状进行定量筛查,对仍在生产的持久性有机污染物进行补充调查和典型排放源筛查,调查的有机污染物主要有滴滴涕类、六氯苯、氯丹和二恶英类。此次调查,安徽省环境监测中心站主要承担全省境内大气和水样品的采集以及水样品的固相萃取前处理。通过此次调查,将有助于研究安徽省持久性有机污染物的主要排放模式和特征,为全省生态省建设和深层次的环境管理提供有力的技术支撑。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2005 年第 4 期