溴甲酚紫的液/液界面离子传输过程研究*

汪尔康　　孙志胜
(中国科学院长春应用化学研究所)

摘　　要

本文研究酸性染料溴甲酚紫的液/液界面离子传输过程. 详细研究了两相基础电解质对传输过程的影响，用离子缔合的观点解释了传输电位与有机相基础电解质浓度的关系. 探讨了有机相溶剂性质对传输电位的影响，讨论了传输机理，并用光谱方法进行了验证. 实验所测半波电位 $\Delta_0^w\varphi_{1/2}$-pH 曲线与根据传输机理推导的方程式相符合，计算了传输离子的标准传输电位 $\Delta_0^w\varphi^\circ$ 和标准 Gibbs 传输能 $\Delta_0^wG^\circ$.

关键词：溴甲酚紫，离子传输，液/液界面，循环伏安法

近年来，液/液 (L/L) 界面上的离子传输过程引起了电化学和电分析化学工作者的密切关注[1-3]. 寻找新的界面电活性物质，对于 L/L 界面离子传输过程的理论和应用研究具有重要的意义，也是该领域中的重要研究课题. 我们提出分析上广泛应用的染料类有机试剂可能具有 L/L 界面电活性，溴甲酚紫 (Bromocresol Purple 简称 BCP) 是一种广泛使用的酸碱指示剂和吸附指示剂[4]，还未有文献研究过它的 L/L 界面离子传输过程. 本文报道用四电极循环伏安法 (CV)、循环电流扫描计时电位法 (CLC)、恒电位电解法和紫外可见光谱法研究 BCP 在水/硝基苯 (W/NB)、水/1，2-二氯乙烷 (W/1,2-DCE) 和水/(硝基苯+氯苯) (W/NB + CB) 三种 L/L 界面上离子传输特性的工作，讨论了传输机理，并进行了验证，本文结果对于开展 L/L 界面离子传输过程在染料等有机试剂方面的研究具有重要意义，所提出的传输机制和推导的半波电位方程式有推广到更一般情形的普遍意义.

一、试剂和方法

1. 试剂

溴甲酚紫 (BCP) 为指示剂. 氯苯 (CB) 为化学纯. 氯化锂 (LiCl)、氯化四丁铵 (TBACl)、四苯硼酸四丁铵 (TBATPB)、硝基苯 (NB)、1，2-二氯乙烷 (1，2-DCE) 及其它试剂均为分析纯，用 Britton-Robinson (B-R) 缓冲液，水为二次蒸馏水.

BCP 的标准水溶液先用 5ml 0.2N NaOH 溶解后配制，直接把 BCP 溶于 NB 中配制其标准 NB 溶液.

2. 测试装置

L/L 界面的循环伏安 (CV) 和循环电流扫描计时电位 (CLC) 法测定采用四电极系统，测

本文 1986 年 10 月 3 日收到，1987 年 11 月 30 日收到修改稿.
* 国家自然科学基金资助项目.

试装置系本实验室自制[5,6],参比电极 (RE) 用 Ag/AgCl 电极,采用盐桥把参比液和测试液隔开[7],以消除由于溶液 Cl^- 浓度变化对电位的影响,水相 (W) 盐桥内充 0.01mol/L LiCl,有机相 (O) 盐桥内充 0.01mol/L TBACl. 水相支持电解质用 LiCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CuSO_4$ 等,有机相支持电解质用 TBATPB. 对电极为大面积铂电极,电解池面积为 1.2cm². 测量电池为:

$$\underset{RE_1}{Ag/AgCl,\ 0.01mol/L\ LiCl} \Vert \underset{W\text{相}}{测试液} \mid \underset{O\text{相}}{测试液} \mid \underset{W\text{相}}{0.01mol/L\ TBACl} \Vert \underset{RE_2}{0.01mol/L\ TBACl,\ AgCl/Ag}$$

上式参比电极 RE_2 为 TBA^+ 离子选择电极 (TBA^+ISE), 所测界面电位均相对于 TBA^+ISE 给出.

二、实 验 结 果

1. 水相基础电解质对 BCP 传输特性的影响

测定了几种水相基础电解质对 BCP 传输过程的影响, 一些参数如表 1 所示. 实验表明, 用 LiCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CuSO_4$, NaF 作为基础电解质对 BCP 的传输性能无显著影响. 用 LiCl 作支持电解质时其浓度对传输特性影响也不大.

2. 有机相 TBATPB 浓度对 BCP 传输电位的影响

在所测条件下, 有机相基础电解质浓度对 BCP 的传输峰电位有影响. 峰电位 $\Delta_0^w\varphi_{Pa}$ 与 $\log C_{TBATPB}(o)$ 成如下线性关系 (pH4.81):

$$\Delta_0^w\varphi_{pa}(mV) = 219.4 - 35.1\log C_{TBATPB}(o) \tag{1}$$

表 1 水相基础电解质对 BCP 传输性能的影响*

电 解 质	浓度 (mol/L)	$\Delta_0^w\varphi_{Pa}$(mV)	i_{Pa}(μA)
Na_2SO_4	0.005	280	25
$MgSO_4$	0.005	280	27
$CuSO_4$	0.005	275	28
NaF	0.01	277	28
LiCl	0.01	275	28

* W 相: 0.4mmol/L BCP, B-R 缓冲液 pH = 4.81.
NB 相: 0.01mol/L TBATPB, 扫速 20mV/s.

相关系数 $\gamma = -0.9999$. 由所测电池知,相对于 TBA^+ISE 的界面电位差:

$$\Delta_0^w\varphi(\text{vs. } TBA^+ISE) = \Delta_0^w\varphi - \Delta_0^w\varphi_{TBA^+} \tag{2}$$

其中, $\Delta_0^w\varphi$ 为界面电位差, $\Delta_0^w\varphi_{TBA^+}$ 为参比 TBA^+ISE 的电位:

$$\Delta_0^w\varphi_{TBA^+} = \Delta_0^w\varphi^0_{TBA^+} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[TBA^+]_o}{[TBA^+]_w} \tag{3}$$

其中 $\Delta_0^w\varphi^0_{TBA^+}$ 为两相 TBA^+ 浓度相等时 TBA^+ISE 的电位[1]:

$$\Delta_0^w\varphi_{TBA^+} = \Delta_0^w\varphi^0_{TBA^+} = -248(mV), \tag{4}$$

其它符号具有通常表示的意义. 当改变有机相基础电解质 TBATPB 浓度时,由 (2) 和 (3) 式可得:

$$\Delta_0^w\varphi(\text{vs. TBA}^+\text{ISE}) = \Delta_0^w\varphi - \Delta_0^w\varphi_{\text{TBA}^+}$$
$$= \Delta_0^w\varphi - \Delta_0^w\varphi^{\ominus}_{\text{TBA}^+} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\text{TBA}^+]_o}{[\text{TBA}^+]_w}$$
$$= \text{常数} - \frac{RT}{nF}\ln[\text{TBA}^+]_o. \quad (5)$$

即当有机相 TBATPB 浓度变化时，斜率应为 59mV，实际所测值为 35.1mV，我们认为二者的差异可能由于有机相中 TBATPB 的未完全解离所致. 考虑基础电解质 TBATPB 在有机相中有如下离解平衡:

$$\text{TBATPB(o)} \overset{K}{\rightleftharpoons} \text{TBA}^+\text{(o)} + \text{TPB}^-\text{(o)}$$
$$K = \frac{[\text{TBA}^+]_o[\text{TPB}^-]_o}{[\text{TBATPB}]_o}, \quad (6)$$

其中K为 TBATPB 在有机相的离解常数，由上述平衡关系式可以求出 TBA^+ 的解离浓度 $[\text{TBA}^+]_o$，设 TBATPB 的分析浓度为 $C_{\text{TBATBP}}(o)$，则有[8]:

$$[\text{TBA}^+]_o = [\text{TPB}^-]_o \quad (7)$$
$$[\text{TBATPB}]_o = C_{\text{TBATPB}}(o) - [\text{TBA}^+]_o \quad (8)$$
$$\frac{[\text{TBA}^+]_o[\text{TPB}^-]_o}{[\text{TBATPB}]_o} = \frac{[\text{TBA}^+]_o^2}{C_{\text{TBATPB}}(o) - [\text{TBA}^+]_o} = K, \quad (9)$$

可得:

$$[\text{TBA}^+]_o = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC_{\text{TBAPB}}(o)}}{2}, \quad (10)$$

若当解离很小时，有如下近似方程式:

$$[\text{TBA}^+]_o = \sqrt{KC_{\text{TBATPB}}(o)}, \quad (11)$$

把 (11) 式代入 (5) 式，可得:

$$\Delta_0^w\varphi(\text{vs. TBA}^+\text{ISE}) = \Delta_0^w\varphi - \Delta_0^w\varphi^{\ominus}_{\text{TBA}^+} + \frac{RT}{nF}\ln[\text{TBA}^+]_w$$
$$- \frac{RT}{nF}\ln(KC_{\text{TBATPB}}(o))^{1/2}$$
$$= \text{常数} - 0.029\log C_{\text{TBATPB}}(o). \quad (12)$$

即当 TBATPB 主要以缔合态存在时，斜率应为 29mV，这是一种极限情况，否则当完全缔合时，就不能起到基础电解质的作用. 当完全解离时，如 (5) 式表示，斜率应为 59mV，实际的情况是介于 29—59mV 之间.

3. 有机相溶剂性质对 BCP 传输性质的影响

图 1 为 BCP 在 W/NB 和 W/1, 2-DCE 二种界面上传输的 CV 图. 在相同条件下，在 W/NB 界面上呈现一良好的 CV 峰，而在 W/1, 2-DCE 界面上，峰电位显著负移，并与基础电解质峰重叠.

在 W/(NB + CB)界面上，传输峰电位随 CB 体积比的增加而负移. 这是由于溶剂极性的影响所致，即传输峰电位随溶剂极性的增加而正移. 传输峰电位 $\Delta_0^w\varphi_p$ 与混合溶剂介电常数 ε 之间的关系如图 2 所示:

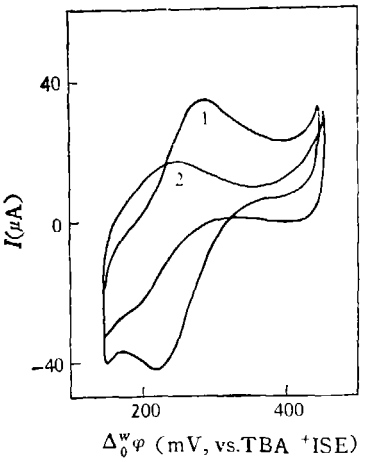


图 1 BCP 在 W/NB, W/1, 2-DCE 界面上传输的 CV 图

(W相: 0.01mol/L LiCl, 0.4mmol/L BCP, pH = 4.81; O 相: 0.01mol/L TBATPB; 1——NB; 2——1, 2-DCE, 扫速 40mV/s)

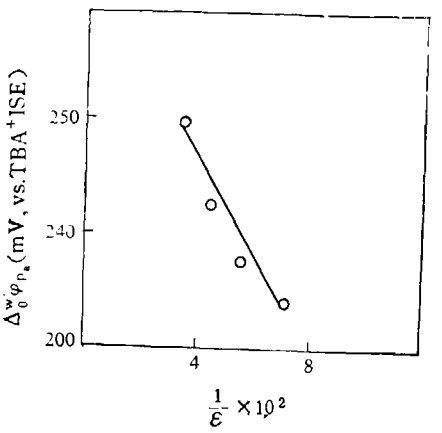


图 2 BCP 传输电位与有机相溶剂介电常数的关系 (pH 4.81)

4. BCP 在 W/NB 界面上传输的 CV 特性

图 3 为 BCP 在 W/NB 界面上不同扫速时的 CV 图，在所测"电位窗"范围内，溶液中的阴离子 Ac^-, BO_3^{3-}, $HPO_4^{=}$, $H_2PO_4^-$, PO_4^{3-}, Cl^- 和阳离子 Na^+, K^+ 等均不发生传输反应，表明传输峰系由 BCP 所致.

比较从不同相中加入 BCP 后的伏安行为，CV 特性列于表 2. 由表 2 可见，BCP 在 W/NB 界面上的传输 CV 峰间距 $\Delta(\Delta_0^w\varphi)$ 和峰电位 $\Delta_0^w\varphi_p$ 均与扫速 ν 无关，约为 55—60mV，峰电流 i_p 分别与加入两相的 BCP 浓度成正比，与扫速的平方根成正比，这表明 BCP 的传输为受扩散控制的一价离子可逆传输过程. 峰电位 $\Delta_0^w\varphi_p$ 与水相 pH 值有关，与 BCP 的加入方式无关.

表 2 BCP 在 W/NB 界面上离子传输的 CV 特性

性 质	在水相加入 BCP	在 NB 相加入 BCP
$\Delta(\Delta_0^w\varphi_p)$	55—60mV	55—60mV
	与扫速 ν 无关	与扫速 ν 无关
$\Delta_0^w\varphi_p$	与 ν 无关	与 ν 无关
	与 W 相 pH 有关	与 W 相 pH 有关
i_p	与 $\nu^{1/2}$ 成线性	与 $\nu^{1/2}$ 成线性
	与 W 相 BCP 浓度成线性	与 NB 相 BCP 浓度成线性

5. BCP 在 W/NB 界面上传输的 CLC 特性

图 4 为 BCP 在 W/NB 界面上传输的 CLC 图. 由实验得到 BCP 在 W/NB 界面上传输的 CLC 性质: $I_r \propto C^{2/3}$; $I_r \propto \nu^{1/3}$, $\Delta_0^w\varphi_{1/2}$ 与 pH 有关，这符合可逆离子传输的公式[6]:

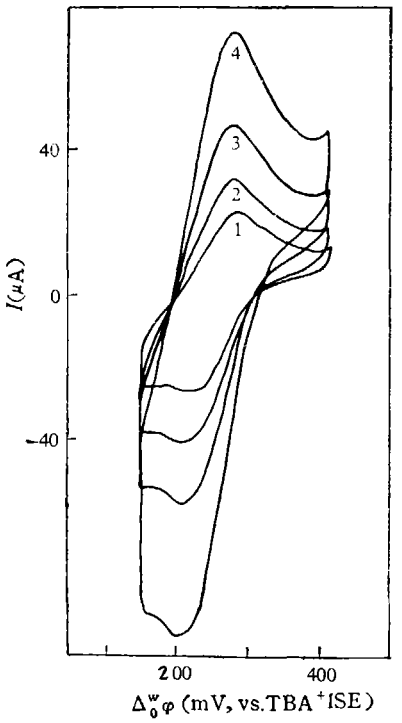


图 3　BCP 在 W/NB 界面上传输的 CV 图
(W相: 0.01mol/L LiCl + 0.6mmol/L BCP, pH = 4.81; NB 相: 0.01mol/L TBATPB; 扫速 (mV/s): 1——10; 2——20; 3——40; 4——100)

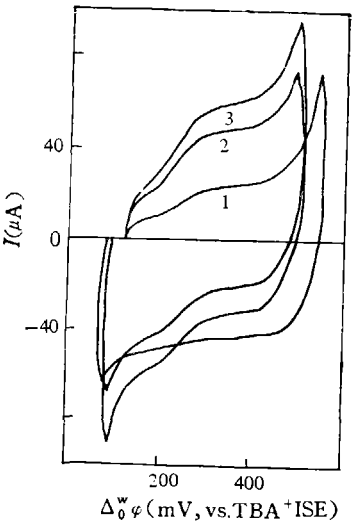


图 4　BCP 在 W/NB 界面上传输的 CLC 图
(W相: 0.01mol/L LiCl + 0.4mmol/L BCP. pH = 4.81; NB 相: 0.01mol/L TBATPB; 扫速 (μA/s): 1——1; 2——5; 3——10)

$$I_r = \left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} v^{1/3} z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} \pi^{1/3} D^{1/3} (C^\circ)^{2/3}$$

$$= k v^{1/3} (C^\circ)^{2/3}. \qquad (13)$$

三、讨　论

根据上述 BCP 的传输电化学性质，按照前文[7]我们提出的讨论多元酸界面离子传输过程的方法，讨论 BCP 的传输机制如下：

当在未通电以前，BCP 在两相中达到如下平衡：

W相　$\mathrm{BCP(w)} \overset{-H^+, K_{1w}}{\rightleftharpoons} \mathrm{BCP^-(w)} \overset{-H^+, K_{2w}}{\rightleftharpoons} \mathrm{BCP^{=}(w)}$

界面　$\cdots\cdots \| K_{D_1} \| K_{D_2} \| K_{D_3} \| \cdots\cdots$

O相　$\mathrm{BCP(o)} \overset{-H^+, K_{10}}{\rightleftharpoons} \mathrm{BCP^-(o)} \overset{-H^+, K_{20}}{\rightleftharpoons} \mathrm{BCP^{=}(o)}$

其中，K_{1w}，K_{2w} 和 K_{10}，K_{20} 分别是 BCP 在水相和有机相的各级解离常数；K_{D_1}，K_{D_2} 和 K_{D_3} 分别是不同形态 BCP 在两相的分配常数.

在电扰动情况下，实验结果表明，BCP 的界面传输行为表现为一价离子的可逆界面传输特征，其机制可表示为：

w相 $\mathrm{BCP(w)} \underset{}{\overset{-\mathrm{H^+},K_{1w}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{BCP^-(w)} \overset{-\mathrm{H^+},K_{2w}}{\rightleftharpoons} \mathrm{BCP^{=}w)}$

界面 ……

O相 $\mathrm{BCP(o)} \overset{-\mathrm{H^+},K_{1o}}{\rightleftharpoons} \mathrm{BCP^-(o)} \overset{-\mathrm{H^+},K_{2o}}{\rightleftharpoons} \mathrm{BCP^{=}(o)}$

BCP 的界面浓度:

$$C^\circ(\mathrm{w}) = [\mathrm{BCP^-}]_\mathrm{w}^\circ \left[\frac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}^\circ}{K_{1w}} + 1 + \frac{K_{2w}}{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}^\circ}\right], \tag{14a}$$

$$C^\circ(0) = [\mathrm{BCP^-}]_0^\circ \left[\frac{[\mathrm{H^+}]_0^\circ}{K_{1}} + 1 + \frac{K_{20}}{[\mathrm{H^+}]_0^\circ}\right]. \tag{14b}$$

其中上标°表示界面浓度,对于受扩散控制的可逆传输反应,由 Nernst 方程可得:

$$\Delta_0^\mathrm{w}\varphi = \Delta_0^\mathrm{w}\varphi_{\mathrm{BCP^-}}^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\mathrm{BCP^-}]_\mathrm{w}^\circ}{[\mathrm{BCP^-}]_0^\circ}$$

$$= \Delta_0^\mathrm{w}\varphi_{\mathrm{BCP^-}}^\circ + \frac{RT}{nF}\ln\frac{C^\circ(w)}{C^\circ(o)} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{\left[\dfrac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}^\circ}{K_{1w}} + 1 + \dfrac{K_{2w}}{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}^\circ}\right]}{\left[\dfrac{[\mathrm{H^+}]_0^\circ}{K_{1}} + 1 + \dfrac{K_{20}}{[\mathrm{H^+}]_0^\circ}\right]}. \tag{15}$$

当传输离子均存在于两相中时,与滴汞电极上氧化态与还原态同时存在时并在溶液中扩散的情形[9]类似,界面上的传输电流为:

$$I = \mathscr{H}(\mathrm{o})(C(\mathrm{o}) - C^\circ(\mathrm{o})), \tag{16a}$$

$$I = \mathscr{H}(\mathrm{w})(C^\circ(\mathrm{w}) - C(\mathrm{w})). \tag{16b}$$

同时,定义阳极极限扩散电流 $(I_1)_a$ 和阴极极限扩散电流 $(I_1)_c$ 分别为:

$$(I_1)_a = \mathscr{H}(\mathrm{o})C(\mathrm{o}), \tag{16c}$$

$$(I_1)_c = -\mathscr{H}(\mathrm{w})C(\mathrm{w}). \tag{16d}$$

把 (16) 式代入 (15) 式中,且在使用缓冲溶液的情况下,得到 BCP 在界面上传输的电流-电压公式

$$\Delta_0^\mathrm{w}\varphi = \Delta_0^\mathrm{w}\varphi^\circ - \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{\mathrm{BCP}}(\mathrm{w})}{D_{\mathrm{BCP}}(\mathrm{o})} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{\left[\dfrac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}}{K_{1w}} + 1 + \dfrac{K_{2w}}{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}}\right]}{\left[\dfrac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{o}}{K_{1o}} + 1 + \dfrac{K_{2o}}{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{o}}\right]}$$

$$+ \frac{RT}{nF}\ln\frac{(I_1)_c - I}{I - (I_1)_a}. \tag{17}$$

其中 $\mathscr{H}(\mathrm{o})$ 和 $\mathscr{H}(\mathrm{w})$ 分别为 BCP 在有机相和水相的扩散常数, $D(\mathrm{o})$ 和 $D(\mathrm{w})$ 为在有机相和水相的扩散系数,半波电位公式为:

$$\Delta_0^\mathrm{w}\varphi_{1/2} = \Delta_0^\mathrm{w}\varphi_{\mathrm{BCP^-}}^\circ - \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{\mathrm{BCP}}(\mathrm{w})}{D_{\mathrm{BCP}}(\mathrm{o})} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{\left[\dfrac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}}{K_{1w}} + 1 + \dfrac{K_{2w}}{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}}\right]}{\left[\dfrac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{o}}{K_{1o}} + 1 + \dfrac{K_{2o}}{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{o}}\right]}. \tag{18}$$

当有机相 pH 值不变时,界面半波电位公式可简化为:

$$\Delta_0^\mathrm{w}\varphi_{1/2} = \Delta_0^\mathrm{w}\varphi_{\mathrm{BCP^-}}^\circ - \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{\mathrm{BCP}}(\mathrm{w})}{D_{\mathrm{BCP}}(\mathrm{o})} - \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}}{K_{1w}} + 1 + \frac{K_{2w}}{[\mathrm{H^+}]_\mathrm{w}}\right], \tag{19}$$

由 (19) 式可以解释实际所测界面半波电位 $\Delta_0^w\varphi_{1/2}$ — pH 曲线. 当 $pK_1 < \mathrm{pH} < pK_2$ 时, (19) 式变为:

$$\Delta_0^w\varphi_{1/2} = \Delta_0^w\varphi^\circ - \frac{RT}{2nF}\ln\frac{D_{BCP(w)}}{D_{BCP(o)}}. \tag{20}$$

即传输半波电位不随 pH 变化,此时可以求出表观标准传输电位 $\Delta_0^w\varphi^\circ$. 于是可以求出 BCP^- 的表观标准 Gibbs 传输能 $\Delta_0^wG^\circ$:

$$\Delta_0^wG^\circ = -nF\Delta_0^w\varphi^\circ, \tag{21}$$

其中, n 为传输离子的电荷数, F 为 Faraday 常数. 当 $\mathrm{pH} < pK_1$ 时,半波电位随 pH 增加而正移:

$$\Delta_0^w\varphi_{1/2} = 常数 - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[H^+]_w}{K_{iw}}$$

$$= 常数 + 0.059\mathrm{pH}. \tag{22}$$

当 $\mathrm{pH} > pK_2$ 时,半波电位随 pH 增加而负移:

$$\Delta_0^w\varphi_{1/2} = 常数 - 0.059\mathrm{pH}. \tag{23}$$

实际所测半波电位 $\Delta_0^w\varphi_{1/2}$ — pH 曲线与上述变化规律基本相符, 如图 5 所示. 由 $\Delta_0^w\varphi_{1/2}$—pH 曲线的转折点,可求 BCP 的各级解离常数, 实际所求 BCP 的 $\Delta_0^w\varphi^\circ$, $\Delta_0^wG^\circ$ 和 pK 值均列于表 3 中.

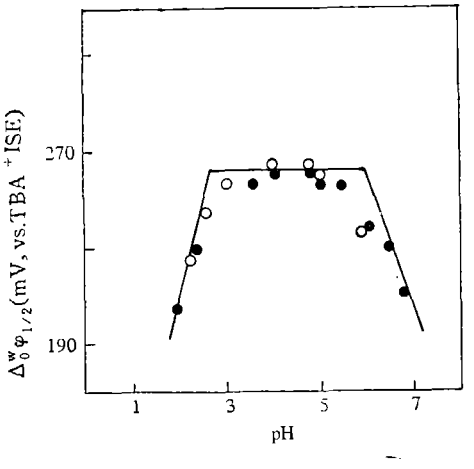


图 5　BCP 传输的 $\Delta_0^w\varphi_{1/2}$-PH 图

(●——从水相加入 BCP;　○——从 NB 相加入 BCP. W相: 0.01mol/LiCl, B-R 缓冲液; NB 相: 0.01mol/L TBATPB)

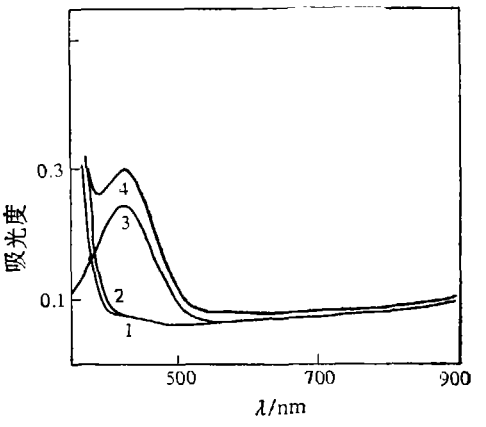


图 6　BCP 传输过程水相电解产物的紫外可见光谱图

(w 相: 0.01mol/L LiCl, pH = 4.13; NB 相: 0.01mol/L TBATPB, 0.4m mol/L BCP. 1——空白溶液(仅两相接触, 不电解); 2——电解电位 150mV, 电解 15min; 3——10^{-4}mol/L BCP 标准溶液; 4——电解电位 400mV, 电解 15min)

用恒电位电解实验可以观察到由于 BCP^- 离子传输而引起的界面颜色变化,并进而可判断传输离子的电荷符号.在实际恒电位电解实验中,由于 BCP 有较大的亲油性,加入一定量的 BCP 于 NB 相中,达到平衡后, 水相中的 BCP 量极少而无颜色变化,当在 150mV 处电解时, 水相界面无颜色变化, 因为在此电位下,传输方向为 BCP^- 由水相到有机相的阴极电流,由于

表 3 BCP 传输过程的 $\Delta_o^w\varphi^\circ$、$\Delta_o^wG^\circ$ 和 pK 值

界 面	方 法	$\Delta_o^w\varphi_{1/2}$/mV*	$\Delta_o^w\varphi^0$/mV	$\Delta_o^wG^0$/kJ/mol	pK_1	pK_1***
W/1,2-DCE	CV	220**	−20	1.93		
W/NB	CV	250	10	−0.96	2.7	6.1
	CLC	252	12	−1.15	2.7	6.1
W/(NB + CB)(2:1)	CV	220	−20	1.92		
W/(NB + CB)(1:1)	CV	200**	−40	3.83		
W/(NB + CB)(1:2)	CV	187**	−53	5.08		

* VS.TBA+ISE;

** 按 $\Delta_o^w\varphi_{pa}-30$mV 估算;

*** 文献值 6.40[4].

水相中无 BCP，故无颜色变化;而当在 400mV 处电解时,则为 BCP^- 从有机相到水相的传输，因此水相界面逐渐出现黄色,反映 BCP^- 逐渐由有机相进入水相的过程，这与前述讨论的机理相吻合。

在上述条件下电解产物的紫外可见光谱如图 6 所示，仅两相接触而不电解的空白溶液和在 150mV 处电解的水相产物均在 450nm 处无吸收峰,而在 400mV 处电解的产物出现明显的吸收峰，与相同 pH 条件下的 BCP 标准溶液的吸收光谱一致。

在实验过程中,滕秀娟工程师协助使用仪器，官秀芬同志帮助测试紫外可见光谱，特此致谢。

参 考 文 献

[1] Koryta, J., *Ion-Selective Electrode Rev.*, **5** (1983), 131.
[2] Vanýsek, P. and Buck, R.P., *J. Electroanal. Chem.*, **163**(1984), 1.
[3] Wang, E. (汪尔康) and Sun, Z. (孙志胜), *Tr. Anal. Chem.*, **7**(1988), 99.
[4] Bishop, E., *Indicators*, Pergamon Press, Oxford, 1972, 106.
[5] 滕秀娟、庞志成、郭渡、汪尔康,分析仪器，1985，3：9.
[6] Wang, E. (汪尔康) and Pang, Z. (庞志成), *J. Electroanal. Chem.*, **189**(1985), 1.
[7] Wang, E. (汪尔康) and Sun, Z. (孙志胜), *ibid.*, **220** (1987), 235.
[8] 武汉大学等校编,分析化学,人民教育出版社,北京，1979，114.
[9] J. 海洛夫斯基等著,汪尔康译,极谱学基础,科学出版社,北京，1966，132.