

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 27/28

G01N 27/403

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01110304.3

[43] 公开日 2001 年 11 月 14 日

[11] 公开号 CN 1321885A

[22] 申请日 2001.4.2 [21] 申请号 01110304.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 邵元华 袁 艺 张志全

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用三电极体系进行液/液界面电化学研究的方法

[57] 摘要

本发明属于用三电极体系研究液/液界面电化学的方法。该方法将含有浓度比一定的氧化还原电对的水溶液滴在铂电极上,形成一种微滴电极,然后将该微滴电极插入有机相,与参比电极和对电极构成传统的三电极系统。该系统可以进行液/液界面电化学的研究。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种用三电极体系对液/液界面电学研究的方法, 其特征在于选用 1、0.3、0.05 μm 的 Al_2O_3 微粉依次抛制直径为 2 mm 的铂电极, 超声 1-5 min 后, 依次用丙酮、二次水洗涤, 晾干备用; 配制摩尔比为 0.5-1 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.05-0.1 M 支持电解质的水溶液; 配制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的硝基苯溶液及 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液, 将 0.5 mL 硝基苯溶液加入 1.5 cm^3 的带有支管的圆柱形玻璃电解池中, 将 0.4 mL 氯化四丁基铵水溶液加入支管, 与硝基苯溶液相连; 用 5 μL 的微量注射器将 2 μL 摩尔比为 0.5-1 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.05-0.1 M 支持电解质的水溶液滴到处理后的干燥铂电极表面, 然后将带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M TBATPBCl 支持电解质的硝基苯溶液中, 将直径为 1 mm 的铂丝插入硝基苯溶液中作为对电极, 银/氯化银电极作为参比电极, 插入氯化四丁基铵水溶液中, 电化学实验在 CHI 660 A 电化学工作站上进行; 离子转移, 主要针对锂离子、钠离子、氢离子、铵离子、钾离子的半波电位均以四甲基铵离子 TMA^+ 为内参比, 实验在室温 22 ± 1 $^\circ\text{C}$ 下进行; 假设 Walden 规则 $D^\circ/D^* = \eta^*/\eta^\circ$ 适用于水相支持电解质的阳离子和四甲基铵离子, 可以利用方程(1)和(2)计算水相支持电解质阳离子的标准转移式电位, $\Delta_\circ^* \phi_i^{0'}$ 和标准吉布斯转移能, $\Delta_\circ^* G_{\text{tr}, i}^{0' \text{ } \nu \rightarrow 0}$; TATB 假设得到的四甲基铵阳离子 TMA^+ 的标准转移式电位为 35 mV:

$$\Delta_o^w \phi_i^{0'} - \Delta_o^w \phi_i^{1/2} = \Delta_o^w \phi_{TMA}^{0'+} - \Delta_o^w \phi_{TMA}^{1/2+} \quad (1)$$

$$\Delta_o^w G_{cr, i}^{0' \rightarrow 0} = Z_i F \Delta_o^w \phi_i^{0'} \quad (2)$$

研究界面电子转移反应采用等摩尔比的铁氰化钾和亚铁氰化钾作为氧化还原电对和 0.1 M 的氯化锂水溶液作为水相，0.01 M 氯代四苯硼四丁基铵和 1 mM 二茂铁的 1, 2-二氯乙烷溶液作为有机相，将直径为 1mm 的铂丝作为对电极，银/氯代四苯硼银 Ag/AgTPBCl 插入有机相溶液中，电化学实验在 CHI 900 电化学工作站上进行；实验在室温 22 ± 1 °C 下进行。

说 明 书

用三电极体系进行液/液界面电化学研究的方法

本发明属于用三电极体系进行液/液界面电化学研究的方法。

液/液界面，又称两互不相溶电解质溶液界面或油/水界面，是七十年代中期发展起来的电化学领域，其主要的研究对象是两互不相溶溶液界面上的电荷转移反应以及伴随发生的相关化学反应。电荷在液/液界面的转移反应过程是最基本的物理化学过程之一，是介于经典电化学和化学传感器之间的新的电化学及电分析化学分支。可应用于许多重要的化学和生物医学体系。如相转移催化、受电流控制的萃取、离子选择电极及传感器、药物传输与释放以及模拟生物膜等方面。目前，大液/液界面电化学研究所采用的仪器是带有 iR 降补偿的四电极恒电位仪。目前仅英国生产商品化的仪器 four-electrode superstat (Sycopel, UK)，且价格昂贵。从而限制了液/液界面电化学的发展和普及。

本发明的目的是提供一种用三电极体系对液/液界面电化学研究的方法。该方法将含有浓度比一定的氧化还原电对的水溶液滴在铂电极上，形成一种微滴电极，然后将该微滴电极插入有机相，与参比电极和对电极构成传统的三电极系统。该系统可以进行液/液界面电化学的研究。

由于铂电极的亲水性，液滴在电极表面自动分散形成半球形；浓度比一定的氧化还原电对的作用是控制铂电极与水相之间的电位恒定，从而可以研究水相微滴与有机相之间即液/液界面上的电荷转移反应，包括离子转移反应和电子转移反应。

本发明选用 1、0.3、0.05 μm 的 Al_2O_3 微粉依次抛制直径为 2 mm 的铂电极，超声 1-5 min 后，依次用丙酮、二次水洗涤，晾干备用；配制摩尔比为 0.5-1 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.05-0.1 M 支持电解质的水溶液。配制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的硝基苯溶液及 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液。将 0.5 mL 硝基苯溶液加入 1.5 cm^3 的带有支管的圆柱形玻璃电解池中，将 0.4 mL 氯化四丁基铵水溶液加入支管，与硝基苯溶液相连；用 5 μL 的微量注射器将 2 μL 摩尔比为 0.5-1 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.05-0.1 M 支持电解质的水溶液滴到处理后的干燥铂电极表面，然后将带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M TBATPBCl 支持电解质的硝基苯溶液中，将直径为 1 mm 的铂丝插入硝基苯溶液中作为对电极，银/氯化银电极作为参比电极，插入氯化四丁基铵水溶液中，电化学实验在 CHI 660 A 电化学工作站上进行；离子转移，主要针对锂离子、钠离子、氢离子、铵离子、钾离子的半波电位均以四甲基铵离子 TMA^+ 为内参比，实验在室温 22 ± 1 $^\circ\text{C}$ 下进行；假设 Walden 规则 $D^\circ/D^* = \eta^*/\eta^\circ$ 适用于水相支持电解质的阳离子和四甲基铵离子，可以利用方程 (1) 和 (2) 计算水相支持电解质阳离子的标准转移式电位， $\Delta_i^* \phi_i^\circ$ 和标准吉布斯转移能，

$\Delta_o^*G_{tr, i}^{0'} \rightarrow 0$; TATB 假设得到的四甲基铵阳离子 TMA^+ 的标准转移式电位为 35 mV:

$$\Delta_o^*\phi_i^{0'} - \Delta_o^*\phi_i^{1/2} = \Delta_o^*\phi_{TMA^+}^{0'} - \Delta_o^*\phi_{TMA^+}^{1/2} \quad (1)$$

$$\Delta_o^*G_{tr, i}^{0'} \rightarrow 0 = Z_i F \Delta_o^*\phi_i^{0'} \quad (2)$$

研究界面电子转移反应采用等摩尔比的铁氰化钾和亚铁氰化钾作为氧化还原电对和 0.1 M 的氯化锂水溶液作为水相, 0.01 M 氯代四苯硼四丁基铵和 1 mM 二茂铁的 1, 2-二氯乙烷溶液作为有机相。将直径为 1 mm 的铂丝作为对电极, 银/氯代四苯硼银作为参比电极, 二者均插入有机相溶液中。电化学实验在 CHI 900 电化学工作站上进行。实验在室温 22 ± 1 °C 下进行。

本发明的研究方法可以简化仪器, 使液/液界面电化学的研究得到更为广泛的普及。特别是该方法可观察到某些强亲水性阳离子在水/硝基苯界面的直接转移, 并计算离子的标准转移式电位和标准吉布斯转移能。通过这种方法还可以研究界面电子转移反应。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1: 测定锂离子在水/硝基苯界面的标准转移式电位, $\Delta_o^*\phi_i^{0'}$ 和标准吉布斯转移能, $\Delta_o^*G_{tr, i}^{0'} \rightarrow 0$

将直径为 2 mm 的铂电极用 1 μm 的 Al_2O_3 微粉抛制, 超声 3 min、然后用 0.5 μm 的 Al_2O_3 微粉抛制, 超声 3 min、最后用 0.05 μm 的 Al_2O_3 微粉抛制, 超声 3 min; 然后用丙酮、二次水洗涤, 晾干备用; 配制摩尔比为 1:1 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.1M 氯化锂 LiCl 水溶液; 配

制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的硝基苯溶液及 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液, 将 0.5 mL 硝基苯溶液加入 1.5 cm³ 的带有支管的圆柱形玻璃电解池中, 将 0.5 mL 的氯化四丁基铵水溶液加入支管, 与硝基苯溶液相连。

用 5 μ L 的微量注射器将 2 μ L 摩尔比为 1:1 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.1 M LiCl 的水溶液滴到处理后的干燥铂电极表面, 由于铂电极的亲水性, 液滴在电极表面自动分散形成半球形。然后将带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 TBATPBCl 的有机相溶液中, 将直径为 1 mm 的铂丝插入有机相溶液中作为对电极, 银/氯化银电极作为参比电极, 插入 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液中。电化学实验在 CHI 660 A 电化学工作站上进行。离子转移的半波电位均以四甲基铵离子 TMA⁺ 为内参比, 实验在室温 22 \pm 1 $^{\circ}$ C 下进行。锂离子的标准转移式电位为 382 mV, 标准吉布斯转移能为 36.9 KJ/mol, TATB 假设得到的标准转移式电位和标准吉布斯转移能分别为 398 mV 和 38.4 KJ/mol。

实施例 2: 测定钠离子在水/硝基苯界面的标准转移式电位, $\Delta_e^{\circ}\phi_i^{0'}$ 和标准吉布斯转移能, $\Delta_e^{\circ}G_{tr, i}^{0' \rightarrow 0}$

将直径为 2 mm 的铂电极用 1 μ m 的 Al₂O₃ 微粉抛制, 超声 3 min、然后用 0.5 μ m 的 Al₂O₃ 微粉抛制, 超声 3 min、最后用 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 微粉抛制, 超声 3 min; 然后用丙酮、二次水洗涤, 晾干备用; 配制摩尔比为 0.5:0.5 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.08 M 氯化钠 NaCl 水溶

液。配制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的有机相溶液及 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液。将 0.5 mL 有机相溶液加入 1.5 cm³ 的带有支管的圆柱形玻璃电解池中, 将 0.4 mL 的氯化四丁基铵水溶液加入支管, 与有机相相连; 用 5 μ L 的微量注射器将 2 μ L 摩尔比为 0.5:0.5 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.08 M NaCl 的水溶液滴到处理后的干燥铂电极表面, 由于铂电极的亲水性, 液滴在电极表面自动分散形成半球形。然后将带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 TBATPBCl 的硝基苯溶液中, 将直径为 1 mm 的铂丝插入有机相溶液中作为对电极, 银/氯化银电极作为参比电极, 插入 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液中。电化学实验在 CHI 660 A 电化学工作站上进行。离子转移的半波电位均以四甲基铵离子 TMA⁺ 为内参比, 实验在室温 22 \pm 1 $^{\circ}$ C 下进行。钠离子的标准转移式电位为 342 mV, 标准吉布斯转移能为 33.0 KJ/mol, TATB 假设得到的标准转移式电位和标准吉布斯转移能分别为 358 mV 和 34.4 KJ/mol。

实施例 3: 测定氢离子在水/硝基苯界面的标准转移式电位, $\Delta_{\circ}^{\circ}\phi_i^{0^{\circ}}$ 和标准吉布斯转移能, $\Delta_{\circ}^{\circ}G_{tr, i}^{0^{\circ} \rightarrow 0}$

将直径为 2 mm 的铂电极用 1 μ m 的 Al₂O₃ 微粉抛制, 超声 3 min、然后用 0.5 μ m 的 Al₂O₃ 微粉抛制, 超声 3 min、最后用 0.05 μ m 的 Al₂O₃ 微粉抛制, 超声 3 min; 然后用丙酮、二次水洗涤, 晾干备用; 配制摩尔比为 2:2 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.05 M HCl 的水溶液。配制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的有机相溶液及 0.01

M 的氯化四丁基铵水溶液。将 0.5 mL 有机相溶液加入 1.5 cm³ 的带有支管的圆柱形玻璃电解池中，将 0.4 mL 的氯化四丁基铵水溶液加入支管，与有机相相连；用 5 μL 的微量注射器将 2 μL 摩尔比为 2:2 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.05 M 盐酸溶液滴到处理后的干燥铂电极表面，由于铂电极的亲水性，液滴在电极表面自动分散形成半球形。然后将带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 TBATPBCl 的有机相溶液中，将直径为 1 mm 的铂丝插入有机相溶液中作为对电极，银/氯化银电极作为参比电极，插入 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液中。电化学实验在 CHI 660 A 电化学工作站上进行。离子转移的半波电位均以四甲基铵离子 TMA⁺ 为内参比，实验在室温 22 ± 1 °C 下进行。氢离子的标准转移式电位为 322 mV，标准吉布斯转移能为 31.1 KJ/mol，TATB 假设得到的标准转移式电位和标准吉布斯转移能分别为 337 mV 和 32.5 KJ/mol。

实施例 4: 测定铵离子在水/硝基苯界面的标准转移式电位, $\Delta_o^* \phi_i^{0'}$ 和标准吉布斯转移能, $\Delta_o^* G_{tr, i}^{0' \rightarrow 0}$

将直径为 2 mm 的铂电极用 1 μm 的 Al₂O₃ 微粉抛制，超声 3 min、然后用 0.5 μm 的 Al₂O₃ 微粉抛制，超声 3 min、最后用 0.05 μm 的 Al₂O₃ 微粉抛制，超声 3 min；然后用丙酮、二次水洗涤，晾干备用；配制摩尔比为 1.5:1.5 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.07 M 氯化铵 NH₄Cl 水溶液。配制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的有机相溶液及 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液。将 0.5 mL 有机相溶液加入

1.5 cm³ 的带有支管的圆柱形玻璃电解池中，将 0.4 ml 的氯化四丁基铵水溶液加入支管，与有机相相连；用 5 μL 的微量注射器将 2 μL 摩尔比为 1.5:1.5 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.07 M NH₄Cl 的水溶液滴到处理后的干燥铂电极表面，由于铂电极的亲水性，液滴在电极表面自动分散形成半球形。然后将带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的有机相溶液中，将直径为 1 mm 的铂丝插入有机相溶液中作为对电极，银/氯化银电极作为参比电极，插入 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液中。电化学实验在 CHI 660 A 电化学工作站上进行。离子转移的半波电位均以四甲基铵离子 TMA⁺ 为内参比，实验在室温 22 ± 1 °C 下进行。铵离子的标准转移式电位为 252 mV，标准吉布斯转移能为 24.3 KJ/mol，TATB 假设得到的标准转移式电位和标准吉布斯转移能分别为 284 mV 和 27.4 KJ/mol。

实施例 5: 测定钾离子在水/硝基苯界面的标准转移式电位, $\Delta_o^* \phi_i^{0'}$ 和标准吉布斯转移能, $\Delta_o^* G_{tr, i}^{0' \rightarrow 0}$

将直径为 2 mm 的铂电极用 1 μm 的 Al₂O₃ 微粉抛制，超声 3 min、然后用 0.5 μm 的 Al₂O₃ 微粉抛制，超声 3 min、最后用 0.05 μm 的 Al₂O₃ 微粉抛制，超声 3 min；然后用丙酮、二次水洗涤，晾干备用；配制摩尔比为 0.7:0.7 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.06 M 氯化钾 KCl 水溶液。配制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的有机相溶液及 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液。将 0.5 mL 有机相溶液加入 1.5 cm³ 的带有支管的圆柱形玻璃电解池中，将 0.4 ml 的氯化四丁基铵水溶

液加入支管，与有机相相连；用 5 μL 的微量注射器将 2 μL 摩尔比为 0.7:0.7 的硫酸铁和硫酸亚铁与 0.06 M KCl 的水溶液滴到处理后的干燥铂电极表面，由于铂电极的亲水性，液滴在电极表面自动分散形成半球形。然后将带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 的有机相溶液中，将直径为 1 mm 的铂丝插入有机相溶液中作为对电极，银/氯化银电极作为参比电极，插入 0.01 M 的氯化四丁基铵水溶液中。电化学实验在 CHI 660 A 电化学工作站上进行。离子转移的半波电位均以四甲基铵离子 TMA^+ 为内参比，实验在室温 22 ± 1 $^\circ\text{C}$ 下进行。钾离子的标准转移式电位为 224 mV，标准吉布斯转移能为 21.6 KJ/mol，TATB 假设得到的标准转移式电位和标准吉布斯转移能分别为 252 mV 和 24.3 KJ/mol。

实施例 6：水/1, 2-二氯乙烷界面上的电子转移反应的研究

将直径为 2 mm 的铂电极用 1 μm 的 Al_2O_3 微粉抛制，超声 3 min、然后用 0.5 μm 的 Al_2O_3 微粉抛制，超声 3 min、最后用 0.05 μm 的 Al_2O_3 微粉抛制，超声 3 min；然后用丙酮、二次水洗涤，晾干备用；配制摩尔比为 1:1 的铁氰化钾和亚铁氰化钾与 0.1 M 氯化锂水溶液。配制浓度为 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 与 1 mM 二茂铁的 1, 2-二氯乙烷溶液。将 1 mL 1, 2-二氯乙烷溶液加入 2 cm^3 的圆柱形玻璃电解池中；用 5 μL 的微量注射器将 2 μL 摩尔比为 1:1 的铁氰化钾与亚铁氰化钾与 0.1 M 氯化锂水溶液滴到处理后的干燥铂电极表面，由于铂电极的亲水性，液滴在电极表面自动分散形成半球形。然后将

带有微滴的电极倒置后插入含有 0.01 M 的氯代四苯硼四丁基铵 (TBATPBCl) 与 1 mM 二茂铁的 1, 2-二氯乙烷溶液中, 将直径为 1 mm 的铂丝作为对电极, 银/氯代四苯硼银作为参比电极, 二者均插入 1, 2-二氯乙烷溶液中。电化学实验在 CHI 900 电化学工作站上进行。实验在室温 22 ± 1 °C 下进行。