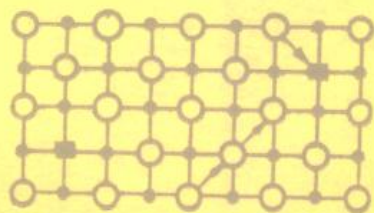


SME

郭鼎力 李毓琦 孙沂

化学与生物  
敏感膜电极

原理 制备及应用技术



成都科技大学出版社

338413

# 化学与生物敏感膜电极

(原理、制备及应用技术)

郭鼎力 李毓琦  
孙沂 吕太平 等编著

成都科技大学出版社

DV48/69  
内 容 提 要

本书概括地介绍了自离子选择性电极问世以来，“敏感膜电极”这种电化学传感器所取得的迅速进展。其内容包括基本原理、类型与特性、制备法、使用仪器及应用技术。书中专章介绍了这种电极在医药、生化、环保、冶金、地矿、化工、食品、动植物及土壤分析中的应用，并着重讨论了它在制备方法与应用技术上遇到的实际问题。

本书可供从事化学与生物分析、医药卫生与环保等企事业单位及有关科研单位的技术人员使用，也可作大专院校分析化学、药物分析、临床检验等专业师生的教学参考书。

化学与生物敏感膜电极

(原理、制备及应用技术)

郭鼎力 李毓麟 等编著

陈沂 吕太平 等编著

责任编辑 刘预瑜

---

成都科技大学出版社出版、发行

四川省新华书店经销

简阳县美术印制厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 11.4375

1989年7月第1版 1989年7月第1次印刷

印数 1—4500 字数 295千字

---

ISBN7-5616-0323-1/TQ·36(课)

定 价：2.45元

# 前 言

自1966年氟离子膜电极问世以来，化学与生物敏感膜电极即离子选择性电极取得很大进展。特别是其分析测试方法，已广泛应用于各个方面，成为电分析化学中最活跃的领域之一。这是由于进入信息时代的今天，微机已开始普及，膜电极作为一类重要的化学与生物传感器，在获取信息的高新技术中显得特别重要。

目前这类传感器已跨越学科界限进入各种领域，具有较大的实用价值和广阔的发展前景。我们撰写本书，主要是想奉献给对此领域有兴趣而又不太熟悉的广大读者。在力求简明介绍膜电极的基本原理的基础上，提供一些实用的知识和信息。比如讨论膜电极的制备工艺、商品电极的性能及有关的仪器与生产厂家、测试方法、操作技术、影响测定的因素等。并选用了许多实例，分章叙述膜电极在工业、生物医学、环保、药物以及农业分析检测中的应用，并附列了文献，便于读者参考。

参加本书编写工作的有：成都科技大学郭鼎力（第一、二、三章及第四章第二节、第五章一~四节并与新疆医学院孙沂合写第六、九章）；成都仪器厂张瑞洪（第四章一、三节）；华西医科大学李毓琦（第五章第五节及第七章）及吕太平（第八章）。全书由郭鼎力统稿。

本书编写过程中，得到成都科技大学有关领导的支持与帮助，得到华西医科大学化学部领导的关心。高华寿教授审

查了第一、五章，提出了宝贵意见。邓明强教授通审全稿，提出了许多中肯意见与建议，盛丽娟同志帮助绘制其中大部分插图。在此谨向以上同志致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中存在不妥与错误之处在所难免，务请读者不吝批评指正。

作 者

1988年10月

## 本书所用符号及略语对照表

### (一) 符号

$a$ 活度	$K, K^0$ 或 $K^{0'}$ 等均代表常数项
$c$ 浓度	$m$ 质量摩尔浓度
$E$ 电极电位	$p$ 大气压力
$E$ 或 $emf$ 电池电动势	$R$ 气体常数或电阻
$E^0$ 标准电极电位或标准 电池电动势	$S$ 电极斜率
$E_M$ 膜电位	$T$ 绝对温度
$E_d$ 扩散电位	$t_{\pm}$ 离子迁移数
$E_D$ 道南电位	$u$ 离子淌度
$E_c$ 阴极电位	$U$ 单位
$E_a$ 阳极电位	$w$ 重量
$F$ 法拉第常数	$Z$ 粒子电荷数或电子转移数
$I$ 离子强度	$\gamma$ 活度系数
$K_{ij}^{pot}$ 电位选择性系数	$\mu$ 化学位
	$\mu^0$ 电化学位

### (二) 膜电极分析法中所用略语

BSFET 生物敏感场效应管	ISFET 离子敏感场效应管
CME 涂膜电极	IUPAC 国际纯粹与应用化学协会
CWE 涂丝电极	SAOB 硫化物抗氧化缓冲剂
decade 每十倍活度变化	min 分钟
FIA 流动注射分析法	sat. 饱和
h 小时	s 秒
GSE 气敏电极	SCE 饱和甘汞电极

ISA 离子强度调节剂  
ISE 离子选择性电极  
TS 测试液

SM 敏感膜或选择性膜  
SME 敏感膜电极或选择性膜电极  
vs. 对

### (三) 试剂略语

As(Ph)<sub>4</sub>Cl 氯化四苯砷

BSA 牛血清白蛋白

CDTA 环己烷二胺四乙酸

cit<sup>3-</sup> 柠檬酸盐

CPN 柠檬酸缓冲液

DBE 二苯醚

DBP 邻苯二甲酸二丁酯

DBS 癸二酸二丁酯

DIOP 邻苯二甲酸二

(2-乙基己)酯

DMF N-二甲基甲基铵

DNP 邻苯二甲酸二壬酯

DOP 邻苯二甲酸二辛酯

DOS 癸二酸二辛酯

DPA 二苦胺

EDTA 乙二胺四乙酸二钠盐

EGTA 乙二醇二胺四乙酸

GA 戊二醛

Na<sub>3</sub>cit 柠檬酸钠

NaTPB 四苯硼酸钠

NTA 氮川乙酸

o-NPOE 邻硝基苯辛

PBS 磷酸盐缓冲液

PEG 聚乙二醇

PVC 聚氯乙烯

PVDF 聚偏氟乙烯

PTFE 聚四氟乙烯

RE 稀土化合物

tart. 酒石酸盐或酒石酸

TBP 磷酸三丁酯

TEA 三乙醇胺

TEPA 三缩四乙二胺

THDA 三庚基十二烷基碘化铵

THF 四氢呋喃

TPB<sup>-</sup> 四苯硼酸盐

TPP 磷酸三苯酯

TPP<sup>+</sup> 四苯磷

Tris 三羟甲基氨基甲烷

Trien 三乙四胺

TTHA 三亚乙基四胺六乙酸

X<sup>-</sup> 卤素离子

# 目 录

## 符号及略语表

绪论	1
<b>第一章 基本概念与原理</b>	<b>5</b>
第一节 化学电池	5
第二节 电极电位与电池电动势	7
第三节 电极的分类	11
第四节 指示电极与参比电极	13
第五节 扩散电位与道南电位	15
第六节 膜电位与膜电极电位	18
<b>第二章 膜电极的类型及特性</b>	<b>22</b>
第一节 膜电极的分类	22
第二节 敏感膜的性质	24
第三节 膜电极的主要特性参数	31
第四节 各种类型的膜电极	43
第五节 非传统电极	70
<b>第三章 测试方式与定量方法</b>	<b>77</b>
第一节 测试方式	77
第二节 影响测试结果的各种因素	84
第三节 定量分析方法	93
第四节 方法选择与操作技术	109
<b>第四章 测量仪器及使用中异常现象分析</b>	<b>114</b>
第一节 测量仪器简介及离子计电路	114
第二节 膜电极使用中常见异常现象及其消除方法	126
第三节 离子计常见故障分析	131



<b>第五章</b>	<b>膜电极的实验室制备</b> .....	139
第一节	晶体膜电极的制备.....	139
第二节	玻璃膜电极的制备.....	144
第三节	液膜电极的制备.....	151
第四节	气敏(膜)电极的制备.....	167
第五节	生物膜电极的制备.....	171
<b>第六章</b>	<b>膜电极在工矿业材料成分分析中的应用</b> .....	180
第一节	应用于卤素、硫、氰的分析.....	186
第二节	应用于硼、硅、砷的分析.....	196
第三节	应用于硫酸根、磷酸根、硝酸根 及高氯酸根的分析.....	201
第四节	应用于气体成分、有机成分及其它阴离子的分析.....	206
第五节	应用于酸度测量及锂、钠、钾的分析.....	212
第六节	应用于钙、镁、钡及水硬度的分析.....	220
第七节	应用于铜、铅、镉、汞的分析.....	224
第八节	应用于银、金、铁、铬的分析.....	228
第九节	应用于钽、铝及其它金属的分析.....	232
<b>第七章</b>	<b>膜电极在生物医学及环境监测中的应用</b> .....	239
第一节	生物医学中的应用概述.....	239
第二节	生物医学中的应用实例.....	242
第三节	环境监测中的应用概述与实例.....	252
第四节	生物医学及环境监测中的应用实例概要.....	260
<b>第八章</b>	<b>膜电极在药物分析中的应用</b> .....	267
第一节	概述.....	267
第二节	药物分析实例.....	269
第三节	某些药物分析方法概要.....	278
<b>第九章</b>	<b>膜电极在土壤、食品及动植物成分 分析中的应用</b> .....	281
第一节	应用于土壤与肥料的成分分析.....	281

第二节 应用于食品及饮料的有机成分分析.....	288
第三节 应用于农、牧、渔业产品中的无机成分分析.....	294
<b>参考文献</b> .....	305

## 附 录

一、标准缓冲溶液的 pH.....	338
二、离子活度标准参考值.....	339
三、金属离子缓冲溶液.....	340
四、国内生产的敏感膜电极.....	340
五、国外商品膜电极举例.....	344
六、膜电极作传感器的国内监测仪器.....	347
七、国外膜电极作传感器的部分电解质-生化仪器.....	349
八、国外膜电极作传感器的工业民用自动检测 仪器举例.....	350
九、国内部分pH计、离子计主要技术指标.....	351
十、国外部分离子计主要技术指标.....	355

## 绪 论

敏感膜电极(Sensing Membrane Electrodes, SME)是指对离子或分子形态的物质有选择性(电位)响应的一类电极,亦即国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)所推荐的离子选择性电极(Ion-Selective Electrode, ISE.)。由于这类电极不仅可响应离子形态的物质,机理上不是基于电极表面发生的氧化还原反应,而其共同结构特征是电极中存在特殊的敏感薄膜,所以本书采用“敏感膜电极”或“选择性膜电极”(Selective Membrane Electrode, SME),简称“膜电极”。作者认为这一名称,既能恰当地反应这类电极的共同特征,又与“经典”电化学电极相区别。有人称为离子与分子选择性电极,但较繁锁,且过份强调其选择性为共同特征未必贴切。

综观这类电极的发展历史,可追溯至本世纪初,已开始研制的pH玻璃电极。其后,除继续研究此种电极外,还研究过粘土膜、火棉胶膜及硅橡胶膜电极等,这些电极在选择性与稳定性上均相当不完善,但为近代膜电极的发展奠定了基础。1966年弗兰特(Frant)和罗斯(Ross)报导,用 $\text{LaF}_3$ 单晶薄膜制成氟电极,显示出较理想的选择性与稳定性,成功地用来解决氟的快速分析难题,推动了膜电极的迅速发展,其后,陆续研制成功各种卤素离子、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 离子晶体膜电极,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{TaF}_6^-$ 、 $\text{ReO}_4^-$ 、糖精、茜素S、苯酐胆碱液体膜或

PVC膜电极；与此同时， $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 等气敏(膜)电极以及尿素、葡萄糖等生物敏感膜电极相继问世，使电位分析法面貌焕然一新。

据不完全统计，六十年代末期以来，仅敏感膜电极这一很小领域，世界上平均每年就发表论文四百五十篇左右，迄今其论文总数已近万篇。我国科技工作者虽起步较晚，但发表的论文，已有千篇左右，在电极研制与应用于样品成分分析两方面已取得显著成绩，在有关厂家共同努力下，能生产多种膜电极、有的品种已打入国际市场。

有关的全国性学术会已举行过四届。1985年由我国主持的“离子选择性电极国际讨论会”在上海召开，会上所交流的论文和报告受到国内外专家的好评。国际性专业杂志上，近年来也常发表中国专家们的论文。国际著名分析化学杂志“Anal.Chem.”、“Anal.Chim.Acta”定期敏感膜电极专题评论中，引用我国膜电极研究成果愈来愈多，近来已大约占到论文总引数的10~15%。

敏感膜电极分析法属于一类电位分析法，这一方法具有以下主要特点：

(1) 操作简便、快速，可在不破坏测试液体系的情况下完成测定，也能在有色或混浊试样溶液中进行分析。

(2) 和绝大多数仪器分析方法比较起来，膜电位分析法所用仪器更为简单、轻便，而且价格便宜，一般实验室都愿采用，而且有利于在特殊条件下发挥作用，比如宇航、深海及野外作业。

(3) 较易实现连续测定与自动监测，因为膜电极直接给出的是电位信号。无疑地可用于环境监测站、医院、工厂、农场的分析监控上。

(4) 膜电极直接响应的是物质活度，而不是浓度，这对生物学、医药学与化学，都具有一定意义。特别是在生物医学上，测定的目的就是希望了解分析对象中的活度情况。当然这个方法亦能方便的测到物质的浓度，工业分析中往往只需要了解待测物质的浓度。

(5) 微型化膜电极——统称为微电极，对实现微量分析开辟了新前景，特别在生物医学中急需的在位(in vivo)分析与胞内测定，使用微电极就容易实现。尤其是近几年生物膜电极的较快发展，更开辟了广阔的前景。

虽然，由于上述特点使膜电极得到应用与重视，但由于它尚处于发展阶段，故仍存在一些缺点，其中两个主要的为：

(1) 除某些生物敏感膜电极、气敏(膜)电极和少数离子敏感膜电极外，现有的诸种膜电极选择性仍嫌不足。目前通用型敏感膜电极多有研究，正说明其选择性不足的毛病。就现在的膜电极性能而言，与其称为“选择性电极”，不如说是“敏感膜电极”更为确切。虽然两者都可以使用。目前中性载体膜电极等的研究，正是为提高膜电极选择性所作的努力之一。

(2) 除少数电极外，大多数敏感膜电极的稳定性都有待改进，膜电极电位的漂移问题，无论从理论探讨上，还是实验技术上均未取得太大进展，故一般直接电位法测定准确度达不到 $\pm 1\%$ ，常规分析中如能达到 $\pm 5\%$ 已属满意，因此这种分析方法更适于低含量组分的测定。而一般膜电极实用灵敏度只能达到 $10^{-5} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，这对实现某些需求还有差距。即使使用格氏作图法提高其测试准确度与灵敏度，但一方面未必能满足所有需求，另一方面增加操作麻烦，这不

是完美的办法，如能联用微机。可望简化操作。另外，还可运用动力学方法或电位滴定技术，以提高测试的灵敏度与准确性。

膜电极分析法是一种较年青的新的分析技术。因其年青，它的不完备性是可以理解的。唯其新，才大有用武之地。希望同行们，能对这棵充满生机的小树勤浇水、多施肥、常修枝，让其茁壮成长为参天大树，为社会主义祖国及全人类结出丰硕果实。

# 第一章 基本概念与原理

敏感膜电极分析法是一种电位分析法，而电位分析法又属于电化学分析法中的一类。这里，简要介绍一下有关的基本概念和基本原理。

## 第一节 化学电池

电化学分析法是通过包含待测样品溶液的化学电池来实现检测的，化学电池包括电解池与原电池，如果实现电化学反应所需要的能量是由外部电源供给，这时化学电池称为电解池。如果化学电池自发地将本身的化学自由能转变为电能，则此化学电池称为原电池。

每一化学电池都有两个称为电极的导体，电极与近邻的电解质溶液构成一个半电池。一般，化学电池是由两个半电池构成的。当两个电极共同浸在一个电解质溶液内，如图1-1，称为无液接电池。电化学分析中，常需把两电极各自浸在不同组成的电解质溶液内，如图1-2，这一电池两个不同组成的部分用隔膜分开或用盐桥相连，这样的电池称为液接电池。用导线连接两电极则外电路上有电子的流动。在电池内部，电极上产生的化学反应，称为电化学反应。电化学反应实质上是氧化还原反应。输出电子的极发生了氧化反应，接受电子的极发生了还原反应。电化学规定，无论是原电池还是电解池，发生氧化反应的电极称为阳极，而发生还

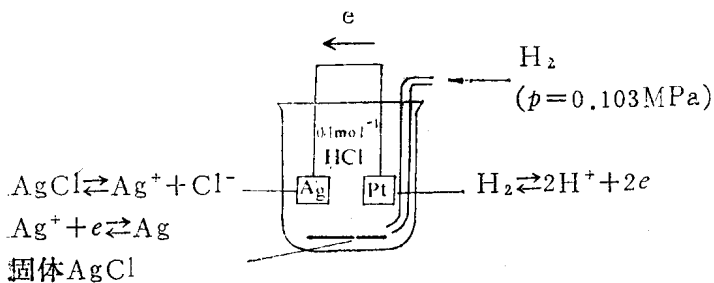


图 1-1 无液交界电池

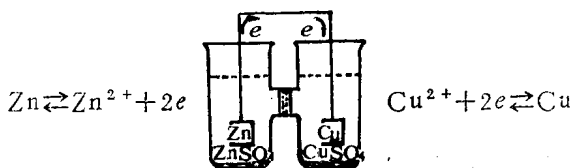
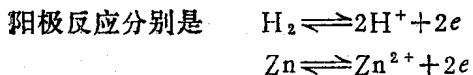
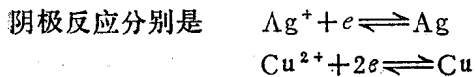


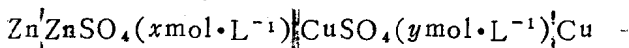
图 1-2 有液交界电池

原反应的电极称为阴极。按照国际纯粹与应用化学协会 (IUPAC) 的建议, 原电池中接受电子的电极称为正极, 此电极上发生的是还原反应, 所以应称为阴极; 输出电子的电极称为负极, 此电极上发生的是氧化反应, 所以又叫阳极。故原电池中, 电子是从负极流向正极, 而电流则是从正极流向负极。电解池中, 阳极为正极, 阴极为负极, 电子亦是从阳极流向阴极, 电流仍是从阴极流向阳极。图 1-1、1-2 中, 这两个原电池的





以上都是单个电极上的反应，称之为半电池反应。化学电池的两个极没有连接之前，半电池反应达到平衡状态，没有电子输出，当两个电极连接后，阴阳两极同时起反应，向外电路输出电流，便成为原电池。为简化对电池的描述，常采用一种简单的符号表示。如图1-1、图1-2所示的电池，可分别表示成

$$\text{Pt, H}_2(0.103\text{MPa}) \parallel \text{H}^+(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{Cl}^-(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{AgCl}(\text{sat.}) \parallel \text{Ag}$$


这里sat.代表饱和。根据习惯，阳极及其接触的电解质溶液写在左边，阴极及其相接触的电解质溶液写在右边。各用一条垂直线表示一个可产生电位降的相界。前一电池中，因为被分隔的硫酸盐溶液存在着相界，亦产生电位降，此电位降称为液体接界电位，简称液接电位。两溶液之间用一条垂直线隔开，表示产生电位的相界，若两个溶液之间用盐桥相连，因为存在二个相界，则用两条垂直线表示。图1-1中，由于一对电极插入同一份溶液中，故无液接电位可言，电池表示式中无需划一条垂线。

## 第二节 电极电位与电池电动势

将金属插入水中，或含该金属盐的溶液中，金属晶格上的原子受到液相水分子的极化与吸引，最终可能脱离晶格而以水合离子状态进入溶液。反之，溶液中的金属离子也可能被吸附到金属的表面上。荷电离子在两相间的转移趋向与金属的活度，溶液的浓度有关。达到平衡时，若净结果是金属原子以正离子的形式进入溶液，那么由于固相表面积累了过剩的电子而荷负电，溶液中的正离子必将再被吸引而较多的