

54.641

579

离子选择电极的原理及应用

黄德培

琛 吴国梁等 编著

目 录

绪论

第一章 离子选择电极的基础理论	8
1.1 电解质溶液	8
1.1-1 活度和活度系数	8
1.1-2 弱电解质的电离平衡	11
1.1-3 缓冲溶液	13
1.1-4 难溶电解质的溶度积	15
1.1-5 离子淌度和离子迁移数	17
1.2 原电池的电动势和电极电位	18
1.2-1 电极与溶液界面间电位差的产生	18
1.2-2 原电池的电动势	19
1.2-3 标准电极电位	21
1.2-4 能斯特方程	23
1.3 离子选择电极的响应机理	27
1.4 膜电位的基本概念	29
1.4-1 玻璃电极的膜电位	30
1.4-2 固体电极的膜电位	37
1.4-3 液膜电极的膜电位	39
1.4-4 中性载体电极的膜电位	42
1.5 离子选择电极的性能特性	47
1.5-1 选择性	47
1.5-2 选择系数的测定方法	49
1.5-3 线性范围和检测下限	55
1.5-4 斜率和转换系数	58
1.5-5 响应时间和稳定性	59
1.5-6 电极的内阻和不对称电位	65
1.5-7 温度效应	68
参考资料	70

第二章 离子选择电极的分类及性能	71
2.1 离子选择电极的分类	71
2.2 基本电极	72
2.2-1 晶体膜电极	72
2.2-2 刚性基质电极	72
2.2-3 流动载体电极	94
2.2-4 中性载体电极	106
2.3 敏化电极	119
2.3-1 气敏电极	119
2.3-2 酶电极	135
2.3-3 离子敏感场效应晶体管	142
参考资料	147
第三章 参比电极	148
3.1 参比电极一般性能	148
3.2 常用的参比电极	150
3.2-1 氢电极	150
3.2-2 甘汞电极	151
3.2-3 银-氯化银电极	158
3.2-4 其它参比电极	166
3.3 液体接界电位	168
3.3-1 液体接界电位的方程	168
3.3-2 影响液体接界电位的因素	173
3.4 盐桥	175
3.4-1 加置盐桥的条件	175
3.4-2 盐桥的使用与维护	177
参考资料	179
第四章 毫伏/离子活度计的原理及设计	180
4.1 电池内阻和仪器输入阻抗	180
4.1-1 电极内阻	181
4.1-2 仪器输入阻抗及其测量法	183
4.1-3 影响仪器输入阻抗的因素	184
4.1-4 电极电位仪和离子活度计的一般要求	186
4.2 测量标准化的功能设计	188
4.2-1 定位	188

4.2-2 电极斜率补偿	189
4.2-3 温度补偿	191
4.2-4 等电位调节	193
4.3 DD-2B 型电极电位仪	194
4.3-1 线路分析	194
4.3-2 检修和维护	199
4.4 PXD-2 型通用离子计	202
4.4-1 线路分析	202
4.4-2 检修和维护	207
4.5 PXJ-1 型数字式离子计	209
4.6 PHS-2 型酸度计的电路原理	213
参考资料	218

第五章 离子选择电极的分析技术

5.1 直接测定法	219
5.1-1 标准曲线法	219
5.1-2 直接指示法	221
5.1-3 计算法	222
5.1-4 直接测定法的准确度	223
5.1-5 影响直接测定法的一些因素	226
5.2 加入法	232
5.2-1 一次标准加入法	232
5.2-2 样品加入法	239
5.2-3 连续标准加入法	242
5.3 浓差电池法	243
5.4 电位滴定法	245
5.4-1 电位滴定的分类	248
5.4-2 等当点的确定	249
5.4-3 影响电位滴定准确度的一些因素	252
5.5 格氏作图法	256
5.5-1 原理	257
5.5-2 应用	258
5.6 离子选择电极分析中的误差来源	262
5.6-1 仪器	263
5.6-2 指示电极	264

5.6-3 参比电极	265
5.6-4 溶液	267
5.6-5 测定条件	267
5.6-6 测试中的一些异常现象	268
参考资料	270
第六章 离子选择电极的分析应用	271
6.1 氢离子选择电极	271
6.1-1 pH测量	271
6.1-2 酸度和碱度的测定	279
6.1-3 硼的测定	281
6.2 氟离子选择电极	282
6.2-1 氟离子的测定	282
6.2-2 铝的测定	289
6.3 氯离子选择电极	291
6.3-1 标准比较法测定 Cl^- 含量大于 5 ppm 的液样	292
6.3-2 氯离子电极指示, 银量法测定常量氯离子	293
6.3-3 高纯水中微量氯离子的测定	293
6.4 溴离子选择电极和碘离子选择电极	297
6.4-1 溴、碘离子选择电极的应用	297
6.4-2 标准比较法测定 Br^- 和 I^-	297
6.4-3 碘离子电极指示, 银量法连续测定 I^- 、 Br^- 、 Cl^-	300
6.4-4 碘离子电极指示, 银量法测定 I^-	301
6.4-5 格氏作图法测定饮水中的痕量 I^-	303
6.4-6 汞离子的测定	304
6.5 氰离子选择电极	305
6.5-1 标准比较法测定游离 CN^-	306
6.5-2 标准比较法测定总 CN^-	306
6.5-3 已知增量法测定总 CN^-	308
6.6 硫-银离子选择电极	309
6.6-1 低浓度总 CN^- 的测定	309
6.6-2 硫离子的测定	312
6.6-3 银离子的测定	316
6.7 铜离子选择电极	319
6.7-1 铜离子的测定	319

6.7-2 络合滴定	321
6.8 镉离子选择电极	328
6.8-1 镉离子的测定	328
6.8-2 镉离子电极指示的电位滴定	329
6.9 铅离子选择电极	329
6.9-1 铅离子的测定	329
6.9-2 容量法测定 SO_4^{2-}	330
6.10 钠离子选择电极	334
6.10-1 动态法测定水中 Na^+	335
6.10-2 标准加入-连续稀释法	339
6.11 钾离子选择电极	340
6.11-1 水、土和肥料中 K^+ 含量的测定	342
6.11-2 小型钾电极指示, 血样加入法测定血清钾	344
6.12 钙离子选择电极	346
6.12-1 液样中 Ca^{2+} 的测定	347
6.12-2 血钙测定	348
6.13 水硬度(二价阳离子)电极及水硬度测定	348
6.14 氟硼酸根离子选择电极	350
6.14-1 标准比较法或标准加入法测定水样中的硼	351
6.14-2 钢铁中硼的测定	353
6.15 硝酸根离子选择电极	354
6.15-1 水样中 NO_3^- 或硝态氮的测定	355
6.15-2 土、肥中硝态氮的测定	356
6.15-3 植物组织中硝态氮的测定	357
6.16 氨气敏电极	358
6.16-1 水样中氨的测定	358
6.16-2 钢铁中氮的测定	361
6.16-3 土壤中全氮的测定	361
6.17 高氯酸根离子选择电极及高氯酸根的测定	362
6.18 各种试样的分析方法提要	364
参考资料	372
第七章 离子选择电极的自动分析	375
7.1 概要	375
7.2 离子选择电极自动分析中的几个特殊问题	379
7.2-1 离子选择电极的自动校正	379

X

7.2-2 电极	381
7.2-3 参比电极	382
7.2-4 样品的接地	384
7.2-5 流速的影响	385
7.2-6 温度的校正	386
7.2-7 测量仪器	387
7.3 离子选择电极自动分析所采用的分析方法	388
7.3-1 校正曲线法	388
7.3-2 标准或样品添加法	390
7.3-3 电位滴定技术	393
7.3-4 浓差电池技术	395
7.3-5 流动注射分析	397
参考资料	398

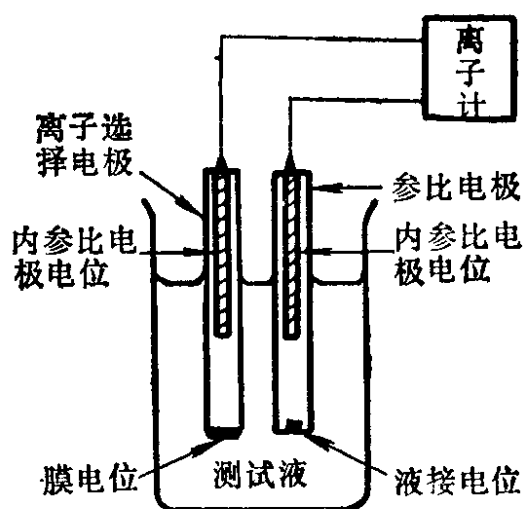
附 录

附录 1 国际原子量表	399
附录 2 电解质的平均活度系数 (25℃)	400
附录 3 离子的 a^0 值 (Å)	402
附录 4 离子的活度系数	403
附录 5 不同温度时的 $2.303RT/F$ 值 (mV)	404
附录 6 一些弱电解质的电离常数	405
附录 7 在室温下难溶物质的溶解度和溶度积	406
附录 8 25℃时的离子淌度 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1} / \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	407
附录 9 标准电极电位表 (在酸性溶液中)	407
附录 10 标准氧化还原电位 (在碱性溶液中)	411
附录 11 缓冲溶液的 pH 范围	414
附录 12 pH 标准溶液的配制及性能	414
附录 13 NBS 标准缓冲溶液的组成和性能	415
附录 14 NBS 缓冲溶液的 pH 值	416
附录 15 部分标准 $\text{pX}_{(s)}$ 值 (25℃)	416
附录 16 常用的离子强度 pH 调节剂	417
附录 17 沉淀型膜电极的品种和性能	417
附录 18 液体离子交换剂膜电极的品种和性能	418
附录 19 气敏电极的品种和性能	418
附录 20 函数 $(10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$ 数值表	419

绪 论

离子选择电极是近年来获得广泛应用的电化学传感器。它和适当的参比电极组合，插入被测溶液，就构成电化学电池。图一，图二为测量装置。

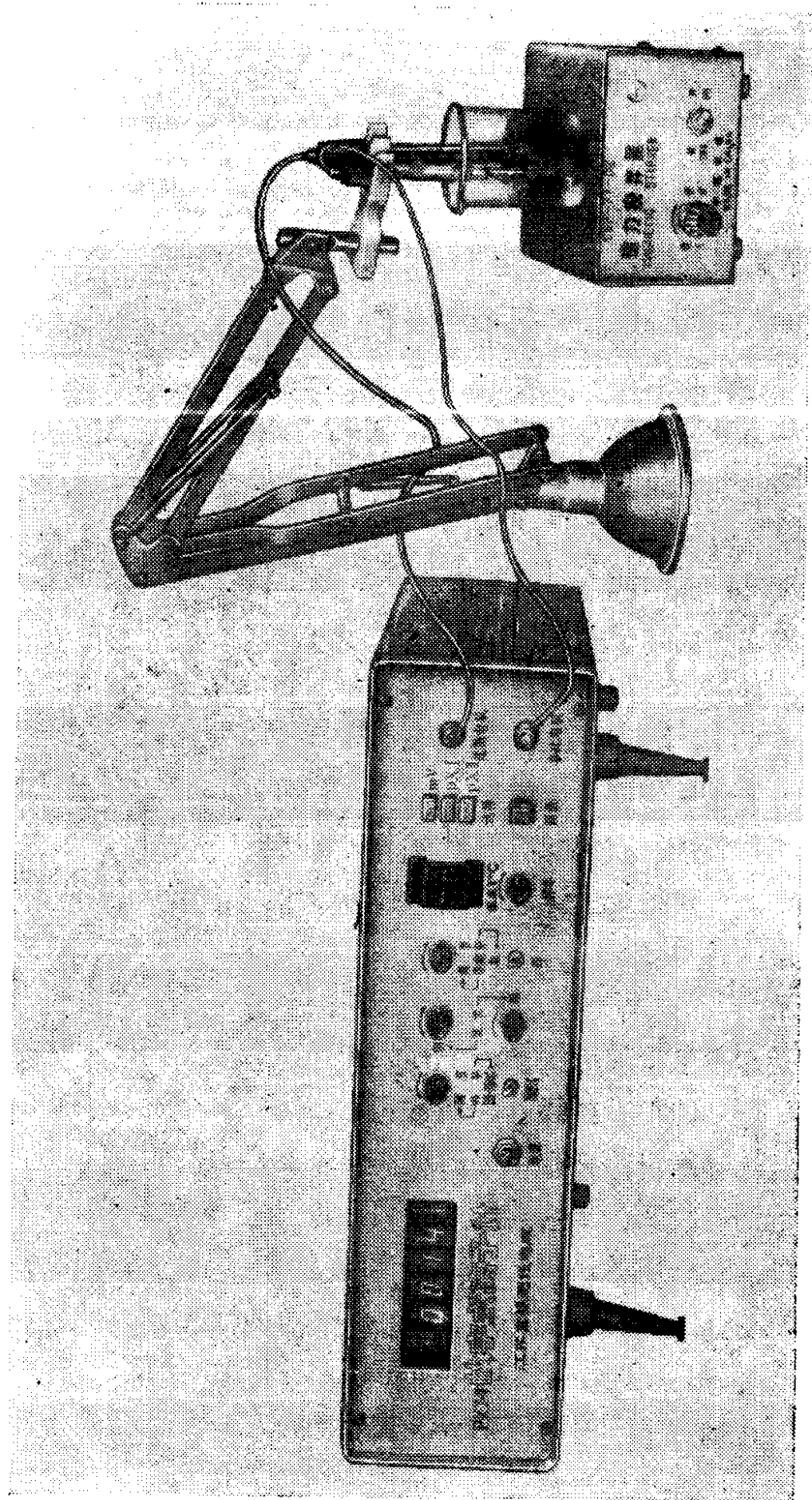
由电池电动势反映出的离子选择电极的电位与它所敏感的离子活度的对数呈线性关系，并遵循能斯特公式。因此通过简单的电位测量就可以直接测定溶液中某一离子含量。一般可测范围在 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{M}$ ，个别可达 10^{-8}M 。此法已用于一切与溶液化学相关的领域，具有快速、灵敏，测量设备简单，可用很少量试液，能做到无损分析和原位测量的特点；适用于连续自动分析；并能作为指示电极，以容量法准确地测定多种离子。



图一 离子选择电极电位测量装置示意图

离子选择电极的关键是一个称为选择膜的敏感元件，它是化学量与电位量的信号转换器。通常将它固定在一个塑料或玻璃腔体头部。选择膜可由特殊组分的玻璃、单晶或混晶构成。近来，液膜尤其是有机高分子功能膜的发展，也是制得选择膜的一条途径。此外，生物膜的进展将有助于离子选择电极的研制。

最早的离子选择电极是本世纪初克里墨 (Cremer)、哈巴 (Haber) 和克莱门西尼茨 (Klemensienicz) 发明的，已被普遍用于测量溶液中 pH 的玻璃电极，其敏感膜是一个玻璃球泡，玻璃膜表面在水溶液中形成的水化凝胶层，仅对氢离子敏感，而不



图二 离子选择电极电位测量装置

特殊选择性 ● 酶 ★ 气体 ☆ 沉淀 ■ 单晶 □ 离子交换剂 △ 离子载体 ▽ 玻璃膜 ○

图三. 离子选择电极可测定的离子

易受其他离子的干扰。

$\text{pH} \equiv -\lg a_{\text{H}^+}$, 因此电极电位和 pH 值有简单的线性关系。和 pH 标度的化学意义一样, 其他离子也可以用 pCa、pF、pNa 等标度方法, 对应离子选择电极也常称作 pCa、pF、pNa 等电极。

五十年代, 虽然有人从事离子选择电极的研制工作, 但进展不大。其中较有应用价值的是 1957 年艾森曼 (Eisenman) 等人研制成功抗 K^+ 干扰性能较好的钠玻璃电极。到六十年代中期, 由于化工领域中有机合成和无机单晶拉制技术的发展, 给寻找新的离子选择电极开拓了新的途径。首先是 1966 年弗兰特 (Frant) 和罗斯 (Ross) 用氟化镧单晶制备的氟电极取得理想效果。短短十几年, 混晶陶瓷膜、液膜、气敏和酶膜电极等采用新材料、新工艺制成的各类电极先后出现, 从而促进了离子选择电极理论研究和应用的开展, 并取得了丰硕成果, 成为七十年代分析化学领域中与气相色谱、原子吸收光谱一样, 是发展较快的一门新技术。现有的商品选择电极, 国内外已达 30 余种, 可以直接或间接测定 50 多种离子, 应用于各个领域。研究和应用过的离子选择电极见图三。

根据能斯特公式, 25°C 时, 溶液中待测离子活度每改变 10 倍, 电极电位的变化随离子价态而异, 一价离子为 59.16mV , 二价为 29.58mV 。所以, 电极的灵敏度随离子价态的增高而减小; 电位测量误差导致的浓度百分误差则随之增大, 而与测试的浓度范围无关。故适用于低浓度测定。这也是低价态的离子选择电极的研制受到重视和得以发展的原因之一。

离子选择电极的内阻一般为 $10^5 \sim 10^8 \Omega$, 由它和参比电极构成的电池电动势是一个高阻信号, 通常在 $\pm 1000\text{mV}$ 之内。要真实地测量电池电动势, 测量仪器的输入阻抗应比测量电池的内阻 (主要是离子电极膜阻) 大 10^3 倍以上, 使离子选择电极在近乎“零”电流状态下工作。测试仪器应有高输入阻抗, 并有适当精度。一台离子计, 换上不同的选择电极就可以测定不同的离子,

因此仪器适用范围广，通用性好。离子选择电极所直接响应的是离子的活度，这对研究生化机理、化学反应动力学及反应常数等与活度相关的问题是理想的工具。对于一般只需知道浓度的场合，只要维持测量时各次溶液的总离子强度不变，使活度系数恒定，就可以直接测得浓度值，或采用加入法和电位滴定法测定。

农林部门已用离子选择电极测定土壤中钾、氨态氮、硝态氮，某些微量元素和有毒元素的含量及盐碱度等，也可利用微型电极测定活性植株中营养离子的转移状况。

水质分析是离子选择电极能较好发挥作用的地方。工业用水与废水、天然水中几十种离子，例如常见的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 S^{2-} 、 CN^- 等可用相应电极测定， Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等可用电位滴定间接测定。在我国已将 pNa 、 pCl 电极作为测定火电厂锅炉蒸汽冷凝水中 Cl^- 、 Na^+ 含量的部标方法。卫生部门也把若干种电极法作环境监测和饮水分析的推广方法，特别是水中 F^- 、 CN^- 、 I^- 等的分析，用电极法较为简单快速。

生物医学和临床化验中，由于离子选择电极分析时所需样品很少，可用于分析包括唾液、血清、尿、汗和普通牙科、骨科的例行分析。有些离子选择电极血液钾、钠测定仪每次用血只 0.05ml。国外空间状态分析测定宇航员在失重状态下血和尿中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} （游离的和总量） Cl^- 、 pH 、 O_2 和 CO_2 等，能定时取样和将电极信号发回地面。利用离子选择电极能原位测量生物体系中的某些离子活度，在研究神经生理、生化机理等方面有独特之处。在医院，它可用于对肾脏、肝脏、骨骼、血液系统及某些病症的诊断。畜牧行业用氯钠复合电极鉴定牛、马等母畜的发情和妊娠。酶膜电极近年品种繁多，已可以分析象葡萄糖、青霉素、氨基酸等一类中性化合物，引起生物医学界很大兴趣，对于研究病理、药理、代谢过程等复杂问题提供定量分析途径。

化工、轻工及矿冶地质部门，离子选择电极可用于原料、成品中有效成分和杂质的分析。磷精矿和磷肥中氟含量、硼砂中杂

质氯含量、大气中氟的分析等国家标准均已推荐采用离子选择电极法。在地质探矿、区测普查和矿产综合利用的研究中，离子选择电极已成为岩矿分析中一个新的手段。采用离子选择电极法测定土壤和岩石中卤素，为寻找盲矿和某些热液矿提供了条件。

离子选择电极更有前途的一个应用领域是自动分析。利用离子选择电极可实现远距离，连续分析和过程的闭环自动控制。

1975年，国际纯化学与应用化学委员会分析化学分会分析命名委员会（IUPAC）发表了离子选择电极及与其相关的命名推荐。国际上，几乎已每年召开一次会议，就离子选择电极的基础理论和应用技术等进行学术交流。在我国，离子选择电极的研究工作也受到有关部门的重视。自一九七五年以来，不断有这一专题的技术交流会。某些方面已达到国际先进水平，并已在各行业的分析工作中普遍得到应用。

虽然离子选择电极分析法优点较多，但在操作中比之 pH 测量更应小心谨慎，因为 pH 玻璃电极是目前最成功的离子选择电极，而其它电极的选择性均不如它；再由于国内一般单位使用的仪器精度不高，所以粗略的测量可能导致显著的误差。显然，深入地研究电极的响应机理，能推动改善电极的选择性和特效电极的研制工作。

第一章 离子选择电极的基础理论

1.1 电解质溶液

1.1-1 活度和活度系数

化学上,把溶解于水或熔融状态下能够导电的物质叫电解质。不能导电的物质叫非电解质。

实验证明,典型的离子化合物和强极性键的共价化合物,它们在水的作用下能够形成水合离子,完全电离,水溶液导电性很强。这类化合物叫强电解质。而那些具有弱极性键的化合物,在水中仅部分地电离,水溶液导电性较弱。这类化合物叫弱电解质。

强电解质在水中全部电离。实际上,即使在较稀的溶液中,由于离子间的相互作用,使相反电荷的离子形成一定数量的、暂时结合的“离子对”。“离子对”的形成,就限制了离子的活动性,使得离子的“有效浓度”小于它们真实浓度。所以从表观上看,强电解质在水中好象不是全部电离。把离子在水溶液中的“有效浓度”称为离子的“活度”。即离子在化学反应中起作用的“表观浓度”。假定在 $0.1M$ 盐酸溶液中,氢离子和氯离子的活度等于 $0.084M$,意思就是说,这两种离子参加化学反应的不是 $0.1M$,而是 $0.084M$ 。

实际上,此处的活度是指两种离子活度的平均值:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}}$$

式中 $a_{\pm}$ ——两种离子的平均活度;

a_{H^+} ——溶液中 H^+ 的活度;

a_{Cl^-} ——溶液中 Cl^- 的活度。

在溶液中正、负离子总是共存的,至今还没有办法测定单独

的正离子（或负离子）的活度，而只能测定它们的平均活度。离子选择电极仅响应溶液中的离子活度，但在较多的情况下都要求测定物质的浓度，因此在活度与浓度之间必须建立某些定量的关系。

离子活度 a 与其真正浓度 c 的比率叫活度系数，用 f_a 表示。在 $0.1M\text{HCl}$ 溶液中，它们的活度系数

$$f_a = \frac{a}{c} = \frac{0.0814}{0.1} = 0.814$$

由此可得

$$a = f_a \cdot c$$

溶液中离子的活度系数，是衡量实际溶液与理想溶液之间偏差的大小。对于强电解质溶液，当浓度极稀时，这时受到相反电荷离子的作用，可以被忽略不计，活度系数等于1，所以 $a = c$ 。对于高浓度强电解质溶液，离子之间作用力的影响是不能被忽略的。它不仅决定于这种电解质在溶液中的浓度，而且还决定于存在溶液中其它电解质的浓度。1921年路易士（Lewis）提出在稀溶液中，影响活度系数 f_a 的因素是总的离子浓度和离子所带的电荷，而与离子的本性无关。他把总的离子浓度和离子电荷结合起来，提出了离子强度的概念，活度系数随“离子强度”的增加而减小。若溶液中的离子强度用 μ 表示，则它们之间存在以下关系式

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (c_i Z_i^2)$$

式中 c_i ——溶液中 i 离子的浓度，

Z_i —— i 离子的电荷数。

离子活度系数 f_a 与离子强度 μ 的关系为

$$\lg f_a = -AZ^2\sqrt{\mu} \quad (1-1)$$

A 是与温度和溶剂有关而与溶液浓度无关的常数，在 20°C 、 25°C 、 38°C 的水溶液中， A 分别为 0.507、0.512、0.524。

例如, 在含有 $0.1M\text{HCl}$ 和 $0.2M\text{CaCl}_2$ 的溶液中, 其离子强度 μ 为 0.7 , $f_{\text{Ca}^{2+}}$ 为

$$\lg f_{\text{Ca}^{2+}} = -0.512 \times 2^2 \times \sqrt{0.7} = -1.7135$$

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = 0.019$$

故 $a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c = 0.019 \times 0.2 = 0.0038(M)$

任何一种溶液都是电中性的, 在溶液中不可能只含一种离子。因此, 单个离子的活度系数同样是无法测定的, 而只能测定它们的平均活度系数 $f_{\pm}$ 。则式 (1-1) 可改变为

$$\lg f_{\pm} = -A|Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{\mu}$$

较为常用的离子平均活度系数标度法为

$$(f_{\pm})^n = (f_+)^{n_+} \cdot (f_-)^{n_-}$$

式中 n_+ ——每个电解质分子离解后所产生的阳离子数目;

n_- ——每个电解质分子离解后所产生的阴离子数目;

n ——每个电解质分子离解后的总离子数目。

显然,

$$n = n_+ + n_-$$

即得

$$f_{\pm} = (f_+^{n_+} \cdot f_-^{n_-})^{\frac{1}{n_+ + n_-}}$$

在 25°C 的水溶液中, 从离子相互作用的变化, 可以推导出如下的德拜-尤格尔 (Debye-Hückel) 公式:

$$\lg f_{\pm} = \frac{-A|Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{\mu}}{1 + Ba^0 \sqrt{\mu}} \quad (1-2)$$

式中 A 、 B ——在一定温度下为常数, 如 25°C 水溶液中,

$$B = 0.329;$$

a^0 ——离子间的最近距离 (即正、负离子有效半径之和), 约 $3.0 \sim 9.0 \text{ \AA}$ (附录 3) 之间。

例如, 在 $0.050M\text{FeCl}_3$ 溶液中 Cl^- 和 Fe^{3+} 的活度, 可以根据公式 (1-2) 进行计算。

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} \sum (c_i Z_i^2) = \frac{1}{2} (0.05 \times 3^2 + 3 \times 0.050 \times 1^2) \\ &= 0.30(M) \end{aligned}$$