

# 离子选择性电极

## 测量仪器

江苏科学技术出版社

57.671056  
119  
C.9

# 离子选择性电极测量仪器

方建安 周国祥等 编著

31455/50

江苏科学技术出版社



## 内 容 提 要

本书是国内第一本系统介绍离子选择性电极测量仪器的书籍。介绍了离子选择性电极对测量仪器的基本要求；离子选择性电极测量仪器基本电路的原理、设计和制作中的一些问题；国内具有代表性的离子选择性电极测量仪器；离子选择性电极的测定技术、仪器的校验方法和维修；离子选择性电极电位滴定法的原理、目前常见电位滴定仪的种类与优缺点、自动电位滴定仪中的主要部件，各种自动电位滴定仪器的原理与结构。

本书可供有关仪器的设计、制造和维修者及科研、教育、医药卫生、工农业生产及国民经济其他部门中的使用者参考。

### 离子选择性电极测量仪器

方建安 周国祥等编著

---

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：江苏新华印刷厂

---

开本787×1092毫米 1/16 印张11.75 字数280,000

1984年2月第1版 1984年2月第1次印刷

印数1—9,600册

---

书号15196·121 定价1.25元

责任编辑 陆宝珠

## 前 言

离子选择性电极，是近十年来迅速发展起来的一种测试工具。虽然远在本世纪初人们就发现了指示溶液 pH 值变化的离子选择性电极，但是它的迅速发展和广泛应用，还是六十年代以后的事。

用离子选择性电极测量溶液离子浓度的方法，具有测试设备简单，操作方便，能连续、快速地进行测定，部分离子选择性电极有较高的检测灵敏度等优点，故目前已成为电位法分析中最重要、最活跃的一个学科的分支。因而与离子选择性电极配套的测量仪器就成为电化研究工作和生产实践中必不可少的工具，它无论在科学研究、工农业生产及国民经济其他部门中，都得到了广泛的应用。

目前，虽然有关离子选择性电极的书已有几本专著的中译本，但国内还没有一本比较系统和完整地介绍离子选择性电极测量仪器的书籍。因此，我们结合十多年来这方面的工作经验编著了《离子选择性电极测量仪器》一书，以供该种仪器的制造、维修和使用者参考应用。由于我们水平有限，书中缺点和错误，在所难免，恳请广大读者予以批评和指正。

参加本书编写的还有谢广源、陈基硕、项思贤、陆福贞、杨坤玺和李郁等同志。

本书在编写过程中，曾得到有关同志的大力支持，在此表示感谢！

编著者

# 目 录

<b>第一章 离子选择性电极对测量仪器的要求</b> .....	1
一、输入电路指标的确定 .....	1
(一)离子选择性电极内阻 .....	1
(二)输入阻抗、输入电流与输入电容 .....	3
二、测量范围和测量精度 .....	4
三、定位调节器 .....	6
四、电极系数(斜率)校正器、温度补偿器和等电位调节器 .....	7
五、稳定性 .....	12
(一)零点漂移 .....	12
(二)电表指针来回摆动(或数字表跳动) .....	13
(三)灵敏度的稳定性 .....	14
六、显示内容和仪器分类 .....	15
<b>第二章 基本电路</b> .....	19
一、高输入阻抗直流电压放大器 .....	19
(一)电子管作输入级的直接耦合放大器 .....	21
(二)场效应管作输入级的直接耦合放大器 .....	25
(三)机械斩波器调制型直流放大器 .....	36
(四)振动电容调制型直流放大器 .....	37
(五)变容二极管调制型直流放大器 .....	46
二、解调器 .....	52
(一)机械同步检波器 .....	52
(二)电子管相敏检波器 .....	53
(三)二极管环形解调器 .....	54
(四)相敏放大器 .....	55
三、反对数电压转换器 .....	57
(一)用晶体管作为转换元件的反对数转换器 .....	57
(二)利用双积分型模数转换器和RC充放电电路进行转换 .....	60
四、数字表电路 .....	64
(一)双积分型模拟-数字转换器的工作原理 .....	64
(二)积分器 .....	66
(三)检零器 .....	69
(四)模拟开关 .....	69
(五)数字、极性显示电路 .....	70
(六)逻辑控制电路 .....	73
<b>第三章 测量仪器</b> .....	76
一、直接耦合放大式测量仪器 .....	76

(一)25 型酸度计 .....	76
(二)pHS-29A 型酸度计 .....	78
(三)XD-4 型携带式毫伏计 .....	80
(四)DD-2 型电极电位仪 .....	81
(五)pHS-3 型酸度计 .....	83
(六)pXS-201 型离子活度计 .....	85
(七)SZ-1 型离子计 .....	90
(八)SL-1 型离子计 .....	94
二、变容二极管调制式测量仪器 .....	96
(一)pHS-2 型酸度计 .....	96
(二)DWS-51 型钠离子浓度计 .....	98
(三)pHG-21A 型工业酸度计 .....	100
(四)pXJ-2 型离子浓度计 .....	102
三、机械斩波器调制式测量仪器 .....	104
四、振动电容调制式测量仪器 .....	105
(一)VC-2 型高阻直流毫伏计 .....	105
(二)KTG-758 型医用 pNa、pK、mV 计 .....	107
(三)76 型组合式五位数字离子计 .....	109
(四)77 型五位数字式离子活度计 .....	111
<b>第四章 测量技术和仪器的校验、维修 .....</b>	<b>117</b>
一、离子选择性电极的测定技术 .....	117
(一)直接电位法 .....	117
(二)标准添加法 .....	119
(三)多次添加法 .....	121
(四)已知减量法 .....	123
(五)Gran 作图法 .....	123
(六)浓差电池法 .....	124
(七)动力学电位法 .....	125
(八)流动注入分析法 .....	125
(九)电位滴定法 .....	127
(十)离子选择性电极配套测量中的注意事项 .....	127
二、仪器的检验和校正 .....	130
(一)电气性能的检验 .....	130
(二)配套测试 .....	135
(三)仪器的校正 .....	136
三、仪器的维修 .....	140
<b>第五章 电位测定仪 .....</b>	<b>145</b>
一、电位滴定法的原理与理论 .....	145
(一)原理 .....	145
(二)理论 .....	146
二、电位滴定终点电位的确定 .....	147
(一)作图法 .....	148

(二)二次微分法 .....	148
三、自动电位滴定仪中的主要部件 .....	149
(一)自动滴定管 .....	149
(二)自动阀 .....	153
(三)搅拌器 .....	154
四、电位滴定仪 .....	155
(一)记录式电位滴定仪 .....	155
(二)预设终点电位滴定仪 .....	155
(三)微分电位滴定仪 .....	161
(四)计算机控制的电位滴定系统 .....	172
<b>附表</b> .....	178
1. 在不同温度时 $2.303RT/F$ 的数值 .....	178
2. 常用的离子强度 pH 缓冲调节剂 .....	178
3. 建议的参比标准值 .....	179
4. 饱和甘汞电极在不同温度时的电位 .....	179
5. 1 M 氯化钾甘汞电极在不同温度时的电位 .....	179
6. 0.1 M 氯化钾甘汞电极在不同温度时的电位 .....	180
7. 几种标准缓冲液在不同温度时的 pH 值 .....	180

# 第一章 离子选择性电极对测量仪器的要求

离子选择性电极是一类电化学传感器，它将溶液中的离子活度量转化为电位量<sup>[1~4]</sup>。因此，借助于测量电极的电动势，能直接读出或计算出被测溶液中离子的含量。

本世纪六十年代中期以后，随着生产的需要，新的膜材料不断开拓，离子选择性电极的品种日益增多(已有数十种之多)。因此，对与电极配套的测量仪器的通用性和测量精度提出了更高的要求<sup>[5]</sup>。本章将根据离子选择性电极的特性，讨论对离子选择性电极测量仪器的基本要求。

## 一、输入电路指标的确定

离子选择性电极配套测量仪器的输入电路的指标，包括输入阻抗、输入电流和输入电容三个指标，它们主要是由离子选择性电极的内阻决定的。

### (一) 离子选择性电极内阻

离子选择性电极与参比电极在溶液中组成的测量电池如图 1-1 所示。测量电池的内阻为：

$$r_i = R_{ISE} + R'_{RE} + R_L \quad (1-1)$$

式中， $R_{ISE}$  为离子选择性电极的膜电阻； $R'_{RE}$  为内外参比电极的内阻； $R_L$  为溶液的电阻。

由于各种离子选择性电极是由不同的膜材料组成的，它们内阻的大小是很不一致的，从  $10^3 \sim 10^9$  欧。目前按薄膜类型来分，主要有固态薄膜(内阻约为  $10^3 \sim 10^4$  欧)，液态离子交换膜(内阻约为  $10^5 \sim 10^7$  欧)和玻璃膜(内阻约为  $10^7 \sim 10^9$  欧)三大类。

由于参比电极和溶液电阻是比较小的，一般在  $10^3$  欧或  $10^4$  欧的数量级，所以从(1-1)式中可以看到，在由高内阻离子选择电极与参比电极组成的测量电池中，测量电池的内阻主要决定于  $R_{ISE}$  的电阻；在由低阻离子选择电极与参比电极组成的测量电池中，测量电池的内阻应由(1-1)式中三个电阻来决定。

离子选择性电极的内阻大小，主要由以下几个因素决定：

(1) 膜材料的组成。各种离子选择电极是由不同的成分组成，其电阻大小与离子电极膜的成分中载流子(包括自由电子、离子或空穴)的多少有关。载流子较多的，则离子电极的内阻较小；反之，则离子电极的内阻较大。同样是玻璃膜 pH 电极，由于玻璃的组成不同，内阻相差是很大的<sup>[6]</sup>。如含铈或含钡玻璃低阻 pH 电极在  $25^\circ\text{C}$  时，内阻都在 50 兆欧以下，而 231 型普通 pH 玻璃电极在  $25^\circ\text{C}$  时，内阻为 150

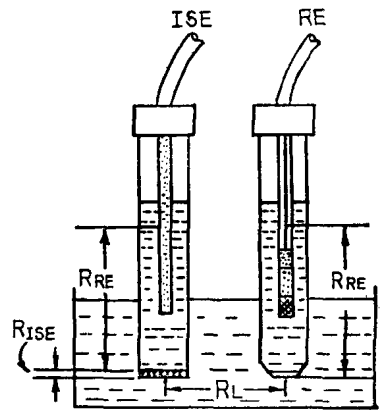


图 1-1 测量电池示意图



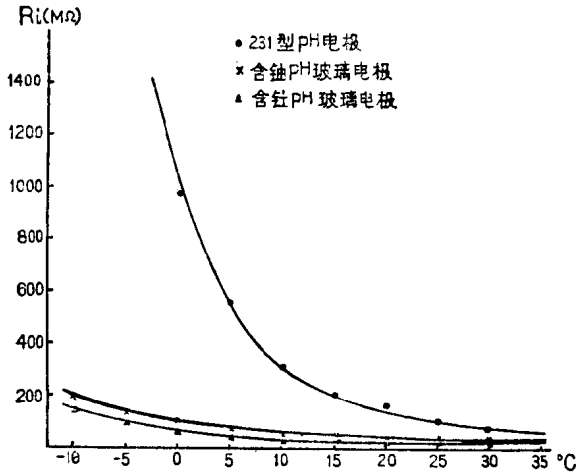


图 1-2 玻璃膜 pH 电极内阻与温度关系曲线

兆欧。在温度较低时,这种差异极为明显,如图 1-2 所示。从图中可以看到,在 0 °C 时,低阻 pH 电极内阻的变化不大,约为 100 兆欧。而 231 型 pH 玻璃电极的内阻却增至 1000 兆欧以上。在各类离子选择性电极中,以玻璃电极组成的变化对直流电阻影响最为显著。

(2) 膜材料的结构。在膜材料的组成一定的情况下,膜本身的结构不同对电阻影响很大。例如对于一些混晶膜电极来说,制作的程序和条件(包括压制的压力,热处理的条件等)对离子电极的电阻有很大的影响,也和膜材料结构的致密程度有关。

(3) 离子电极的几何尺寸。一个离子电极的内阻除了受上述二个因素影响外,还受电极几何尺寸的影响。在组成和结构相同的条件下,离子电极的膜愈厚,面积愈小,内阻就愈大;反之,内阻就愈小。

(4) 温度的影响。离子选择性电极的直流电阻在不同的温度下具有不同的内阻。当温度升高时,内阻就有不同程度的下降,是一个负温度系数。玻璃膜 pH 电极的内阻与温度的关系曲线如图 1-2 中所示。它的内阻与温度之间的关系为:

$$\log r_i = A + \frac{B}{T} \quad (1-2)$$

式(1-2)中, A 为与玻璃组成有关的常数; B 为与功能电位有关的常数; T 为绝对温度。

离子选择性电极的内阻的测定方法很多,一般采用如图 1-3 所示的测量电路进行测量。

首先,假设测量仪器的输入阻抗  $R_i \gg r_i$ 。当 K 开路时,则  $i = 0$ ,高阻抗毫伏计的读数  $E_1 \doteq E$ ; 当 K 闭路时,高阻抗毫伏计的读数为  $E_2$ 。

$$E_2 \doteq iR_s = \frac{E}{R_s + r_i} \cdot R_s \quad (1-3)$$

$$\text{所以, } r_i = \frac{E - E_2}{E_2} \cdot R_s \doteq \frac{E_1 - E_2}{E_2} \cdot R_s \quad (1-4)$$

通常选择  $R_s$  的值在  $1 \sim \frac{1}{2} r_i$  之间,此时

$E_2$  的数值大体上等于  $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3} E$ , 可以得到清晰的读数。

在实际工作中,经常利用低压(10 伏以下)的绝缘电阻测试仪直接对测量电池进行测量,因为内阻的测量并不需要很精确。所以,这个方

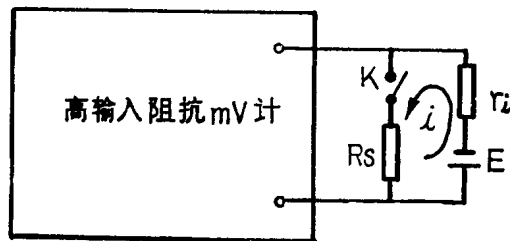


图 1-3 测量离子电极内阻电路图

法被广泛的应用。

测量离子选择性电极的直流电阻有三个方面的意义：第一，对仪器制造者来说，根据电极的直流电阻，来确定测量仪器的输入阻抗技术指标；对仪器使用者来说，根据所使用的离子选择性电极的直流电阻，选择输入阻抗指标符合测量要求的仪器。第二，作为判断一个离子选择性电极好坏的指标之一，例如在室温下，一般玻璃膜电极直流内阻为数十兆欧、氟化镧单晶电极的直流内阻为1兆欧左右。如果测得电极的直流内阻在数千欧以下，则说明玻璃膜电极有裂隙或者氟化镧单晶电极的膜片的胶合处有裂隙。相反，如果测得电极的内阻为无穷大，则说明电极引出线开路，或者测得玻璃膜电极内阻超过 $10^9$ 欧，且反应迟钝，则说明电极可能老化，不宜使用。第三，当离子选择性电极在流动测试或流动注入分析法中使用，要求电极和测量仪器有较快的响应时间，而测量仪器的响应时间与输入电路的时间常数 $\tau = r_i C$ 和仪器的负反馈深度有关。 $r_i$ 为电极直流内阻； $C$ 为电极等效电容和仪器输入电容的总量。

## (二) 输入阻抗、输入电流与输入电容

在设计制作一个与离子选择性电极配套的测量仪器时，必须考虑到对大多数离子选择性电极具有通用性，因此仪器的输入阻抗、输入电流与输入电容的技术指标，应该从适应内阻最大的离子选择性电极(玻璃膜电极)的测量需要来考虑。否则不能保证一定的测量精度，甚至由于测量的不稳定而无法正常工作。

离子电极测量仪器对高内阻讯号源进行测量时，由输入级参数带来的测量误差主要来自两个方面。其一是电极高内阻与仪器输入阻抗分压，产生的测量误差；其二是输入级的输入电流在高内阻上的压降，产生的测量误差。所以对输入级必须同时提出输入阻抗高和输入电流小的指标。

1. 输入阻抗 离子选择性电极测量电池的等效电路如图1-4所示。把离子选择性电极和参比电极组成的测量电池，等效为一个电动势 $E_x$ 与一个内阻为 $r_i$ 和一个电容 $C_x$ 的并联电路相串联，然后接到输入阻抗为 $R_i$ 的测量仪器上去进行测量，则它有下列关系：

$$U_i = \frac{R_i}{r_i + R_i} \cdot E_x \quad (1-5)$$

从上式可以看到，只有当 $R_i \gg r_i$ 时，才能使加到仪器输入端的电动势 $U_i \doteq E_x$ ，否则产生测量误差 $N$ ，其值取决于 $R_i$ 与 $r_i$ 的比值：

$$N = \frac{1}{1 + \frac{R_i}{r_i}} \times 100\% \quad (1-6)$$

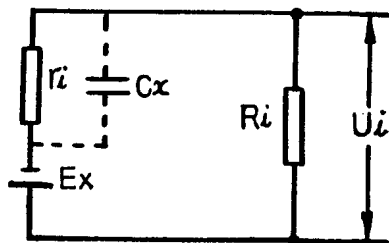


图 1-4 测量电池等效电路

该式中，当 $R_i/r_i = 10^3$ 时， $N \doteq 0.1\%$ 。故测量仪器的输入阻抗必须满足 $R_i \gg r_i$ ，不小于 $10^3$ 倍。如果以玻璃膜电极的最大内阻为 $10^9$ 欧来考虑，则配套测量仪器的输入阻抗必须大于 $10^{12}$ 欧。

2. 输入电流 在利用电位测量仪器，对离子选择电极和参比电极在溶液中组成的电池的电动势进行测量时，测量电池与仪器的输入部分构成一个闭合回路，产生一个很小的电流，通常称为电位测量仪器的输入电流。它是由仪器输入端短路时，在输入回路中产生的静态输入电流，以及讯号电动势在仪器输入阻抗上产生的动态输入电流两个分量组成。在仪器的输

入阻抗足够高时,由于动态输入电流比静态输入电流小得多,这个输入电流就认为近似地等于静态输入电流。仪器的输入电流通常包括输入端各部分绝缘材料的体电阻和表面漏电阻所产生的漏电流、栅极的电子流、栅极的离子流和栅极的热电子流等〔7、8〕。

通常在离子选择性电极测量仪器中,输入电流是非常小的,一般不致引起电极的极化作用。但这个微小的电流流过高内阻的电极时,将在电极的高内阻  $r_i$  上产生一个  $i \cdot r_i$  的压降,使测得值与电池的实有电动势不同〔9〕。

从图 1-2 中可以看到,某些玻璃膜 pH 电极(如 231 型 pH 电极)在温度变化时,特别在低温  $0^\circ\text{C}$  左右,内阻变化非常剧烈。在直接测量电动势时,由于溶液的温度变化,电极内阻的变化为  $\Delta r_i$ ,这个内阻的增量与输入电流的固定分量之积  $i \cdot \Delta r_i$  可使测量造成误差。

在校正曲线法中或在测量离子活度时,这个压降的固定分量  $i \cdot r_i$  可以得到补偿,但输入电流的变化量可达固定分量的 10%〔7〕。这个  $\Delta i$  与电极内阻之积仍使测量造成误差。

所以尽量减小仪器的输入电流,对提高测量精度是有好处的。如果能使电路的输入电流小于  $10^{-12}$  安,则在电极内阻为 500 兆欧时, $i \cdot r_i$  为 0.5 毫伏,而  $\Delta i \cdot r_i$  为 0.05 毫伏。所以作为通用离子电极测量仪器的输入电流指标,应根据仪器测量精度不同有不同的要求。在精度为 1 毫伏的测量仪器中,输入电流应在  $10^{-11}$  安量级;在精度为 0.1 毫伏的测量仪器中,输入电流应在  $10^{-12}$  安量级。

3. 输入电容 仪器的读数建立时间,是指信号发生阶跃变化的时刻,到电位测量仪器上建立相应的新的电位读数的时刻之间的时间间隔。

在由直接耦合的直流放大器构成的电位测量仪器中,读数建立时间主要决定于输入电路的电容和讯号源的内阻( $\tau = r_i \cdot C_i$ )以及负反馈深度等。

在由调制型直流放大器构成的电位测量仪器中,读数的建立时间不但决定于输入电路的  $r_i C_i$ 、负反馈深度,还决定于相敏解调器和有源滤波器的电容等。所以一般调制式的直流放大器的读数建立时间,总是比直接耦合式直流放大器为大。

无论以什么形式的放大器构成的电位测量仪器,输入电容的减小,对缩短读数建立时间是有好处的。在调制型直流放大器中,输入电容还导致调制元件的调制系数下降。

由于离子选择性电极本身的电位平衡时间较长,所以无论是什么形式的直流放大器,在读数建立时间这个指标(一般是秒数量级)上,一般是可以满足要求的,不作为仪器的主要技术指标来考虑。但对于流动测试和流动注入分析法以及电极电位的动态响应的测定,就需要考虑这个问题。

为了区分仪器读数建立时间和电极响应时间,可用电位差计串接一个模拟电极内阻的电阻(应进行良好的屏蔽),输入一电位给仪器,从信号阶跃开始到读数完全建立之间的时间,为仪器读数建立时间。再将电极、溶液与仪器配套进行测量,从测量开始到读数完全建立所需要的时间是电极响应时间与仪器读数建立时间的总和。

## 二、测量范围和测量精度

随着离子选择性电极品种的日益增多,要求电位测量仪器有宽的测量范围。一些主要离子选择性电极的特性列于表 1-1 中。大多数离子选择性电极的有效使用范围为  $10^0 \sim 10^{-5}$  M( $\text{pX } 0 \sim 5$ ),pH 玻璃电极的测量范围为  $10^0 \sim 10^{-14}$  M( $\text{pH } 0 \sim 14$ )。因此仪器在直接指示

表 1-1

一些主要离子选择性电极的特性 [21]

离子	电极类型	Nernst线性范围 (M)	可应用测量范围 (M)	25℃时与饱和甘汞电极联用的输出电势 (mV)	零电势活度 (M)	电极内阻 (MΩ)	适用温度范围 (℃)
Cl <sup>-</sup>	固态	1~10 <sup>-3</sup>	1~5×10 <sup>-5</sup>	0~+200	1	30	0~80
Br <sup>-</sup>	固态	1~10 <sup>-5</sup>	1~5×10 <sup>-6</sup>	-120~+200	10 <sup>-3</sup>	30	0~80
I <sup>-</sup>	固态	1~10 <sup>-7</sup>	1~5×10 <sup>-8</sup>	-390~+90	10 <sup>-7</sup>	30	0~80
CN <sup>-</sup>	固态	10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-6</sup>	—	-280~-40	—	30	0~80
Ag <sup>+</sup> S <sup>2-</sup>	固态	1~10 <sup>-7</sup>	1~10 <sup>-25</sup> (特殊条件下)	+600~+200 -900~-600	—	1	0~80
Cu <sup>2+</sup>	固态	1~10 <sup>-8</sup>	—	+180~-20	10 <sup>-7</sup>	1	0~80
Cd <sup>2+</sup>	固态	1~10 <sup>-7</sup>	1~10 <sup>-8</sup>	-70~-280	—	1	0~80
Pb <sup>2+</sup>	固态	1~10 <sup>-7</sup>	1~10 <sup>-10</sup>	+30~-160	10 <sup>-1</sup>	1	0~80
F <sup>-</sup>	固态	1~10 <sup>-6</sup>	1~10 <sup>-7</sup>	-200~+200	10 <sup>-3</sup>	0.2	0~80
Ca <sup>2+</sup>	液态	1~10 <sup>-5</sup>	—	+80~-60	10 <sup>-3</sup>	25	0~50
二价阳离子	液态	1~10 <sup>-5</sup>	—	+80~-60	10 <sup>-3</sup>	10	0~50
K <sup>+</sup>	液态	1~10 <sup>-5</sup>	1~10 <sup>-7</sup>	+200~-200	10 <sup>-3</sup>	250	0~50
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	液态	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-6</sup>	-60~+220	10 <sup>-2</sup>	30	0~50
Na <sup>+</sup>	玻璃	1~10 <sup>-8</sup>	—	+100~-400	10 <sup>-2</sup>	100	0~50
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	玻璃	1~10 <sup>-3</sup>	1~10 <sup>-4</sup>	+150~-100	5×10 <sup>-3</sup>	50	0~50
H <sup>+</sup>	玻璃	1~10 <sup>-14</sup>	1~10 <sup>-14</sup>	+414~-414	10 <sup>-7</sup>	200	0~100
NH <sub>3</sub>	气敏	10 <sup>-1</sup> ~6×10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-7</sup>	-155~+85	10 <sup>-4</sup>	2000	0~40
SO <sub>2</sub>	气敏	5×10 <sup>-2</sup> ~5×10 <sup>-5</sup>	5×10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>-5</sup>	+475~+275	—	2000	0~40

pX 时, 测量范围最大值为 0~14pX 就可以了。对于个别离子电极的 pX 测量范围可能超过 pX14, 那么可以用不同的标准溶液定位的办法, 来达到测量的目的。大多数离子选择性电极电动势的变化幅度在 ±1000 毫伏之间。所以电位测量仪器的电位档的测量范围一般应不小于 ±1000 毫伏。

仪器的测量精度指标主要取决于测量离子活度(或浓度)时对误差的要求。电动势的误差 ΔE 和活度误差之间的关系, 可以由 Nernst 公式对活度(或浓度)求导数得到。

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (1-7)$$

对式(1-7)求导数, 得

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\Delta a_i}{a_i} \quad (1-8)$$

在 25℃ 时,  $\Delta E = (0.2568/n)(100\Delta a_i/a_i)$  (毫伏)

$$\Delta E = (0.2568/n)(RE) \quad (1-9)$$

式(1-9)中 RE 为活度(浓度)的相对百分误差, 其值与活度范围及测定样品的容积无关, 而与离子价数有关。由式(1-9)可以算出电动势的测量误差 ΔE 与活度误差的关系, 现列于表 1-2。

可见, 如果 ΔE 为 1 毫伏, 则对一价离子电极, 相当于 3.9% 的活度误差; 对二价离子电极, 相当于 7.8% 的活度误差。为了保证离子选择性电极测定活度(或浓度)的相对误差在

表 1-2

电动势测量误差与离子活度误差的关系(25℃)

电动势测量误差 (毫伏)	活度误差的百分数	
	一价离子	二价离子
0.1	0.33	0.76
0.2	0.80	1.60
0.5	1.90	3.80
1.0	3.90	7.80
2.0	7.80	15.00
3.0	11.40	22.80
4.0	15.00	30.00

1%以内,要求通用离子电极测量仪器的精度能达到0.1毫伏。精度为0.1毫伏数量级的高输入阻抗电位测量仪器在国外有许多商品出售,现列于表1-3。

表 1-3

精度为0.1毫伏的高输入阻抗电位测量仪器

型 号	毫伏 标尺	精确度 (毫伏)	pH (pX) 标尺	重现性 (pH单位)	斜率 调节	输入阻抗 (欧)	输 出	
							模 拟	数 字
ILPHM 205	√	±0.1	√	±0.007	√	>10 <sup>11</sup>		
光电压 Digicord	√	±0.2	√	±0.002	√	>10 <sup>11</sup>		
Orion 801	√	±0.1	√	±0.002	√	>10 <sup>14</sup>	√	√
pHM 52	√	±0.2	√	±0.002	√	>10 <sup>12</sup>	√	√
Orion 701	√	±0.1	√	±0.001	√	>10 <sup>13</sup>	√	√
Corning 101	√	±0.1	√	±0.001	√	>10 <sup>14</sup>	√	
pHM 64	√	±0.1	√	±0.001	√			√
Orion 901 (双高阻)*	√	±0.1	√	±0.001	√	>10 <sup>13</sup>		√
pH-102型 pH计	√	±0.1	√	±0.001	√		√	√
PW 9416 (双高阻)*	√	±0.1	√	±0.001	√	>10 <sup>13</sup>	√	√

\* 和微处理机联用的离子电极测量仪器

目前大部分国产离子选择性电极的测量仪器的精度,均在1毫伏左右,个别仪器的精度可以达到0.1~0.2毫伏,但作为产品甚少。

对于某一种输入电路构成的高输入阻抗电位测量仪器的电压灵敏度(或精度),决定于仪器本身的零点稳定性和噪声大小。而零点稳定性和噪声的大小是和讯号源内阻大小有密切关系的。讯号源内阻越大,则噪声和干扰就越大,输入电流的不稳定分量在电极的高内阻上产生的电压降使仪器零点稳定性变坏,这就限制了测量仪器的电压灵敏度和测定精度;反之,则可提高精度。所以在衡量一个仪器电压灵敏度或精度高低时,一定要和测量电池内阻结合起来考虑。

### 三、定位调节器

离子选择性电极与参比电极在溶液中组成测量电池的电动势为:

$$E = E^{\circ'} \pm \frac{2.303RT}{nF} \log a_i = E^{\circ'} \pm S_p X \quad (1-10)$$

式中  $E^{\circ'}$  的意义与通常所指的标准电位不同，它是下列电位总和：

$$E^{\circ'} = E'_M + E'_{RE} + E_J + E'_{RE} \quad (1-11)$$

式(1-11)中： $E'_M$  为离子选择性电极膜与有固定离子活度的内部溶液接触处的相界电位； $E'_{RE}$  为离子电极内参比电极电位； $E_J$  为液接界电位； $E'_{RE}$  为参比电极的电位。在不使用内参比电极而采用金属导线直接与膜接触的情况下， $E'_M + E'_{RE}$  为接触电位所代替。在一定温度和测量条件下， $E^{\circ'}$  可以认为是一个常数。

如果要使仪器直接显示被测溶液  $pX$  时，首先用标准溶液进行“定位”（在斜率校正的基础上）。也就是用一个与  $E^{\circ'}$  值相等且方向相反的电位来抵消  $E^{\circ'}$ ，使仪器的显示值与标准溶液的实际  $pX$  值相同，这时

$$E_s = \frac{2.303RT}{nF} \log a_i = S \cdot pX_s \quad (1-12)$$

$$pX_s = E_s/S \quad (1-13)$$

在测定样品溶液  $pX$  时，则仪器读数为：

$$pX = pX_s + (E_x - E_s)/S \quad (1-14)$$

现有各种  $pX$  (或  $pH$ ) 计都是根据这个原理设计制作而成的。

各种离子选择性电极的  $E^{\circ'}$  值是不同的，所以在相同浓度的各种标准溶液中，与同一参比电极（如饱和甘汞电极）的电位差有很大的差别。习惯上把在较浓的标准溶液（1M 或 0.1M）中的这个电位差叫做起始电位。

在指示器为电表的离子计中，虽然满度偏转的  $pX$  值不大（一般为 3 个  $pX$  单位），但可以用定位调节器和一系列标准溶液，使在离子选择性电极有效范围内的  $pX$  值都能测定。

在制作通用离子选择性电极测量仪器时，对定位调节器必须有下列几点要求：

(1) 定位调节器应有较宽的调节范围。各种离子电极与参比电极在标准溶液中的起始电位值相差是很大的。因此为了适应各种离子选择性电极测定的需要，从表 1-1 中可以看到，定位调节器的范围大约从 +550 ~ -1000 毫伏内连续可调。

(2) 定位调节器不但要求定位范围宽，而且要求调得精细，所以应采用粗细调节相结合。

(3) 定位调节器要保持较高的稳定性。例如仪器精度为 0.1 毫伏，这就要求定位调节器的电压在整个测量过程中的变化远小于 0.1 毫伏。因此供给定位器的电源的稳定度应优于十万分之五。

如果上述三个条件不能很好地保证，将直接影响到离子计的测量精度。

#### 四、电极系数(斜率)校正器、温度补偿器和等电位调节器

电极系数(斜率)是离子选择性电极的一个重要技术指标，它反映了离子选择性电极本身将被测离子活度转化为所响应的电位的能力，在 Nernst 公式中就是  $RT/nF$  项，是以每单位  $pX$  的电动势增量表示。通常是测量离子选择电极与参比电极在两个标准溶液（如  $pX_1, pX_2$ ）中构成的测量电池的电动势（如  $E_1, E_2$ ），则电极系数为：

$$S = \frac{E_2 - E_1}{pX_2 - pX_1} = \frac{\Delta E}{\Delta pX} \quad (1-15)$$

任何一种离子选择性电极，在实际应用时，电极系数的大小是由以下因素决定的：

(1) 在 Nernst 公式的  $RT/nF$  项中， $R$  和  $F$  为常数； $R$  是气体常数，其值为  $8.31441$  焦耳/克分子·度； $F$  为法拉第常数，其值为  $96487$  库仑/克分子。所以在它允许线性测量范围内， $S$  的大小取决于溶液的温度  $T(273+t)$  和离子的电荷数  $n$ 。

(2) 离子选择性电极膜材料的电位——活度反应性。

(3) 测定的方法和测定的条件。如各种干扰物质的多少、溶液的总离子强度的大小、 $pH$  值范围等。

(4) 所使用的测量仪器的输入阻抗高低等。

(5) 离子选择性电极的引出线与屏蔽线之间的绝缘电阻的高低等。

大多数离子选择性电极的电极系数不完全和理论值相同，一般都是略小于理论值，有的只有理论值的  $60\sim 80\%$ 。随着固体膜电极的产生，出现了一种所谓超灵敏度和甚超灵敏度的现象，即电极系数超过理论值很多。例如碘离子( $I^-$ )电极，在  $10^{-5}\sim 10^{-6}M$  的溶液中进行测量时，转换系数可达理论值的  $120\%$ 。

在用标准溶液校正仪器电极系数时，通常是采用逐次逼近法来校正。先测定第一种标准溶液，调节“定位器”，使仪器示值为该标准溶液的实际  $pX$  值。再测定第二种标准溶液，调节“电极系数校正器”使仪器示值为第二种标准溶液的  $pX$  值。上述校正步骤必须重复多次才能准确。另一种校正方法是：首先测定第一种标准溶液，用“定位器”定位在仪器的电气零点，再测定第二种标准溶液，调节“电极系数校正器”，使仪器显示值为两者之差( $pX_2 - pX_1$ )，然后再用“定位器”使示值为第二种标准溶液实际  $pX$  值。这样，只要一次校正就可以把仪器校正正确。第二种校正方法可以避免反复多次校正和把标准溶液沾污的缺点。

如上所述，作为一个通用离子计，必须有一个电极系数(斜率)校正器，在使用时，用两个标准溶液对仪器灵敏度进行校正(通常称为两点校正法)，使仪器每一个  $pX$  刻度与离子选择性电极每一个  $pX$  值的实际电位数相对应起来。所以，电极系数校正器实际上就是仪器灵敏度调节器。一般情况下依靠调节仪器放大器的闭环放大倍数  $K_F$ ，来实现电极系数的校正。这个电极系数校正器的调节范围，一般在  $70\sim 120\%$  的理论值范围内连续可调，而且要精细。

有些离子选择性电极，如  $pH$  玻璃电极等，电极系数可达理论值的  $98\sim 100\%$ ，而且离散率较小，如果仪器的输入阻抗(包括电极引出线与屏蔽线之间的绝缘阻抗)保持足够高，则电极系数主要决定于 Nernst 公式中  $RT/nF$  的温度因子  $T$ 。在不同温度时  $pH$  玻璃电极的  $2.303 RT/F$  数值列在附表 1 中。象这一类电极，在仪器中设一个温度补偿器和采用一点校正法就可以了。所以很多  $pH$  计或  $pX$  计中的  $pH$  档中，都只设有一个温度补偿器就够了。

离子选择性电极测量仪器设置温度补偿器，是为了使其在不同温度的溶液中进行活度测定时，仪器用同一  $pX$  刻度来显示溶液的实际的活度值。例如在溶液温度  $20^\circ C$  时，仪器每一个  $pX$  刻度的电位值为  $58.16$  毫伏(一价离子)，而在溶液温度为  $30^\circ C$  时，每个  $pX$  产生  $60.15$  毫伏。为了用同一  $pX$  刻度来读出溶液的  $pX$  值，要求降低仪器灵敏度，使仪器灵敏度从  $58.16 mV/pX$  降低为  $60.15 mV/pX$ 。仪器的温度补偿器的刻度每改变  $10^\circ C$ ，每个  $pX$  的电位值将变化约  $2$  毫伏(一价离子)。温度补偿器有手工补偿器和自动补偿器两种。

电极系数校正器与温度补偿器，同样是通过改变仪器的灵敏度来对仪器进行校正，那么

两者有什么不同呢？在标准溶液与被测溶液温度一致的情况下，采用两点校正法时，两个校正器的作用是一样，都作为电极系数校正器；而采用一点校正法时，斜率校正器的作用是在一定温度下，把电极的电极系数校正到符合理论值，在这个基础上，温度补偿器补偿由于温度变化造成的同一  $pX$  值的读数误差。

无论是两点校正法，还是一点校正法，测量溶液的离子活度时，标准溶液和被测溶液的温度必须一致，否则测定结果会产生很大的误差。

为了适应离子选择电极在标准溶液与被测溶液的温度不一致情况下的测定，在有些离子计(或 pH 计)中设有等电位调节器<sup>[19]</sup>。

有些离子选择性电极如 pH、 $pNa$  和  $pF$  等电极与参比电极在溶液中所组成的测量电池，在不同温度情况下， $mV-pX$  直线族有一个交点，这一点电位大小是不随溶液温度变化而变化，如图 1-5 中 A 点所示，通常称为测量电池的等电位点或等温交点。等电位点 A 所对应的  $pX$  值称为离子选择电极测量电池的等电位  $pX$  值。

例如对于一个常见的 pH 测量电池，在试液中：

$$E_x = E^{\circ'} + 2.3026RT/F \cdot pH_x \quad (1-16)$$

而  $E^{\circ'}$  项<sup>[1, 2, 3]</sup> 为：

$$E^{\circ'} = E'_{RE} + E_{RE} + E_J + E_A + E_M \quad (1-17)$$

式(1-17)中： $E'_{RE}$  为内参比电极电位； $E_{RE}$  为外参比电极电位； $E_J$  为液接电位； $E_A$  为不对称电位； $E_M$  为内膜表面所建立的电位。由于温度不同引起  $E^{\circ'}$  项的改变，通常称为电极的“零点漂移”，这个电动势的变化与温度的关系通常用温度的幂级数来表示<sup>[10]</sup>：

$$E^{\circ'} = A + BT + CT^2 + DT^3 + \dots \quad (1-18)$$

将(1-18)式中忽略二次项以外的其他各项，代入(1-16)式中得：

$$E_x = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 + \frac{2.3026RT}{F} \cdot pH_x \quad (1-19)$$

在  $pH = pH_x$  不变时，(1-19)式对  $T$  求导数：

$$\left( \frac{\partial E_x}{\partial T} \right)_{pH_x} = b + 2c(T - T_0) + \frac{2.3026R}{F} \cdot pH_x \quad (1-20)$$

$$\text{当 } \left( \frac{\partial E_x}{\partial T} \right)_{pH_x} = 0 \text{ 时,}$$

$pH_x$  可以等同  $pH_i$ ，所以等电位点  $pH_i$  值为：

$$pH_i = \frac{-F[b + 2c(T - T_0)]}{2.3026R} \quad (1-21)$$

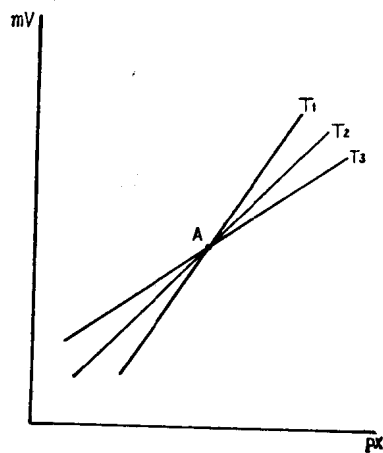


图 1-5 某种离子选择性电极等电位点示意图(图中  $T_1 > T_2 > T_3$ )



通常由于C和b比较是很小的。温度差在20℃范围内变化时，C项可以忽略不计，因此(1-21)式将为：

$$pH_i = - \frac{Fb}{2.3026R} \quad (1-22)$$

从(1-22)式中可以看到  $pH_i$  是不受温度影响。然而，不是所有离子选择性电极都有等电位点或者即使有而没有其实用价值，因为这种电极不同温度时  $mV - pX$  直线族的交点可能在很远处，不在离子电极有效的测量范围内。当然有些电极可以依靠改变参比系统使等电位点落在有效的测试范围内。一般情况下依靠计算来获得所需要的等电位点的  $pX$  数据是困难的，通常是用实验的方法测得。测试离子选择性电极测量电池的等电位点的方法是取两个(或两个以上)不同的标准溶液( $pX_1, pX_2$ )，用高输入阻抗毫伏计分别测量它们在不同温度下的

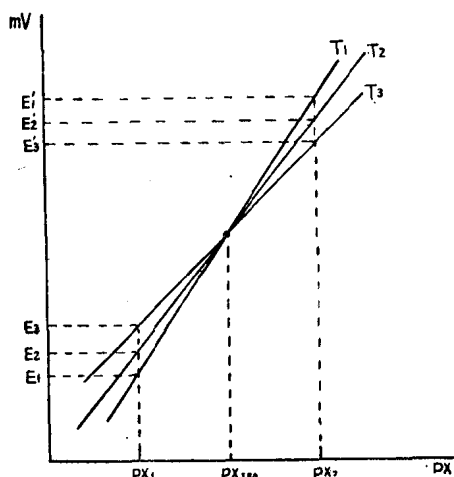


图 1-6 离子选择性电极等电位点测试图

电位值(一般做三个以上不同温度)。从一个温度变为另一个温度测量时，一定要待电极达到温度平衡状态(最少保持20分钟)后，才能进行测量。然后以不同温度下测得的数据作图(图1-6)。图中直线族的交点就是所测得的等电位点，对应横座标轴上的值就是等电位点所对应的  $pX_{iso}$  值。

在利用有等电位点的离子电极和参比电极，对标准溶液与被测溶液温度不一致的情况下进行测量时，如果仪器电气零点与等电位点的  $pX$  值不相等时，则产生一个测量误差  $\Delta pX$  (图1-7)。

图 1-7 中 A 点为离子选择性电极的等电位点(座标为  $E_0, pX_i$ )；B 点为仪器的电气零点(座标为  $E_1, pX_1$ )。温度为  $T_2$  时，测量电池的  $mV - pX$  的直线通过 A、B 两点；温度为  $T_1$  时，测量电池的  $mV - pX$  的直线为过 A 点的实线表示。而仪器的温度补偿是以 B 点 ( $E_1, pX_1$ ) 为中心的  $mV - pX$  直线，在  $T_1$  时为图 1-7 中虚线表示。则实线(在  $T_1$  时，实际的  $mV - pX$  直线)与虚线(在  $T_1$  时，仪器的  $mV - pX$  直线)两者在横座标上之差

为  $\Delta pX$ 。从图 1-7 中很容易得到：

$$\Delta pX = a - c - b = pX_i - pX_1 - \frac{E_0 - E_1}{2.3026RT_1/nF} \quad (1-23)$$

$$\text{而 } E_0 - E_1 = (pX_i - pX_1) \frac{2.3026RT_2/nF}{2.3026RT_1/nF} \quad (1-24)$$

将(1-24)式代入(1-23)式得：

$$\begin{aligned} \Delta pX &= (pX_i - pX_1) - \frac{(pX_i - pX_1)(2.3026RT_2/nF)}{(2.3026RT_1/nF)} \\ &= (pX_i - pX_1) \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (1-25) \end{aligned}$$

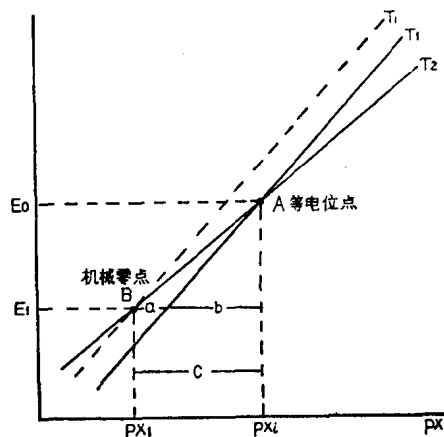


图 1-7 等电位点的  $pX$  值与仪器机械零点存在差异时的测定误差示意图