

捷 JIŘÍ KORYTA KAPEL ŠTULÍK 著

离子选择电极

上海科学技术文献出版社

离子选择电极

夏春镗 张悠敬 吴大中 译
陆欣生 校

上海科学技术文献出版社

离子选择电极

夏春镗 等译

陆欣生 校

*

上海科学技术文献出版社出版发行
(上海市武康路2号)

新华书店经销 昆山亭林印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 8.875 字数 214,000

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数: 1—2,400

统一书号: ISBN 7-80513-036-1/T·16

定价: 4.50 元

《科技新书目》150-296

译 者 的 话

近年来离子选择电极已广泛应用在化学化工、生物医学、工业分析和环境保护方面。本书是离子选择电极方面的一本专著,曾得到国际上一些权威性杂志的好评,我们是根据本书的第二版翻译的。我们希望本书的出版对从事离子选择电极研制和应用的科研人员、实验人员以及有关大专院校的师生均能有所裨益。

在翻译过程中,对原书印刷错误和笔误,凡已发现的都作了改正。由于译者水平有限,译文中不当之处,欢迎读者指正。

本书的第一、二章由张悠敏同志翻译,第六章由吴大中同志翻译,其余各章、附录和索引均由夏春镗同志翻译。最后由陆欣生副教授审阅和校订。此外,陈子昂同志也参加了本书的部分翻译工作,在此表示谢忱。

译 者

1986. 5

40086

目 录

第一章 绪言	1
第二章 膜电势理论	10
2.1 一般关系式	10
2.2 能斯特电势和分配电势	14
2.3 道南电势	18
2.4 两种互不相溶的电解质溶液之间相接界 的结构	19
2.5 越过两种电解质溶液间相接界的电荷的迁移 动力学	22
2.6 扩散电势	25
第三章 离子选择电极的膜电势理论	35
3.1 基本概念	35
3.2 溶解有离子交换剂离子的膜体系	38
3.3 中性离子载体膜	49
3.4 固体膜和玻璃膜	57
第四章 离子选择电极的主要性质	69
4.1 离子选择电极的结构	71
4.2 离子选择性微型电极(ISM)	79
4.3 离子选择性场效应晶体管 ISFET	82
4.4 复合电极	86
4.5 离子选择电极的校正	87
4.6 选择系数	93

4.7	响应时间	94
4.8	温度系数、漂移和电极寿命	98
4.9	用于非水介质中的离子选择电极	99
第五章	离子选择电极的实验技术	108
5.1	使用离子选择电极正确测定的主要条件	109
5.1.1	样品的处理	109
5.1.2	实验条件的调节	111
5.1.3	对测试系统的要求	113
5.2	非连续电势测量	115
5.2.1	溶液活度的测定	115
5.2.2	应用校正曲线求浓度	116
5.2.3	加入法技术和电势滴定	120
5.2.4	各种改进的技术和非连续电势测量的自动化	131
5.3	流动体系的测试法	133
5.3.1	连续监测	136
5.3.2	流动溶液中的滴定技术	141
5.3.3	流动体系和色谱检测法中非连续样品的分析	144
5.4	离子选择电极在临床分析中的特殊前景	151
第六章	固体膜和玻璃膜离子选择电极	158
6.1	卤素离子选择电极	158
6.2	硫离子选择电极	166
6.3	含有二价金属硫属化物的离子选择电极	169
6.4	氟化镧离子选择电极	174
6.5	玻璃电极	180
6.6	其他各种体系	188
第七章	液态膜离子选择电极	203
7.1	膜体系的基本性质	203
7.2	钙离子及同类的离子选择电极	225

7.3	硝酸根离子选择电极, 其他含氧离子选择电极和四氟硼酸根离子选择电极.....	231
7.4	钾离子选择电极和其他一价离子的离子选择电极.....	233
7.5	其他体系.....	235
第八章	生物电势测量传感器	244
8.1	酶电极.....	245
8.2	其他生物传感器.....	247
第九章	伏安法在两种互不相溶的电解质溶液交界面上的应用	252
附录		262
索引		268

第一章 绪 言

在当代物理和化学学科的许多领域里，存在着一种试图用生物学方法来解决问题的趋势。这种趋势之所以显示出希望，不仅因为它引出了新工具、人工合成的新材料和新制造工艺，而且因为它（至少在某些领域内）提供了有助于更深刻地认识在自然界发生的真实过程的模型。致力于模仿自然，将有助于更深刻地认识自然。

离子选择电极正是这种方法的一个显赫的成果。其发展经历了从自然界的生物电现象到人工膜体系，再反过来到试图在细胞水平上解释生物过程的若干循环过程。

1791年 L. Galvani^[27] 在他用蛙的肌肉和神经做的经典实验中，发现了电过程和生理过程之间的关系。尽管有了这些令人兴奋的实验结果，但是，对电生理现象的研究在数十年内并没有取得进展。M. Faraday^[99] 虽然研究过电鳗（一种电鱼）产生的电，但他只是为了证实“动物”电与其它种类的电——例如来自起电机的“伏打”电，或者来自伽伐尼电池的“伽伐尼”电——是相同的。

1848年 Bois-Reymond^[21] 指出，生物组织的表面具有某些与伽伐尼电池的电极相类似的性质，并认为这是在死组织中观察到的生物电现象的根源。然而，生物膜的这种性质至少在基础电化学的简单模型提出之前是无法解释的。1875年 Gibbs 导出了膜平衡的热力学关系^[29]，但由于电解质溶液的理论迟至1887年才由 Arrhenius 第一次系统地提出，因此，Gibbs 当时

既没有提及离子也没有提及电势。

Nernst^[73, 74] 和 Planck^[81, 82] 对电解质溶液中迁移过程的研究, 是向前迈出的又一大步。其间给扩散电势的概念下了定义, 即由于电解质溶液里带电组分的迁移率不同而产生了扩散电势。它对于膜内状态的描述和液接界电势的定量测定都是十分重要的。

Nernst 和 Riesenfeld^[75, 85, 86] 定义了膜表面的一个基本性质——膜与溶液的接界电势, 并且测定了两种互不相溶液体之间相接界的接界电势。

严格地讲, 膜电化学始于 W. Ostwald^[79] 1890 年的工作。他给半透膜概念下了定义, 即半透膜是能选择性地影响离子迁移的膜。根据 Ostwald 的论述, “不仅肌肉和神经里的电流, 而且还有电鱼的神秘现象, 最终都将在半透膜的性质中找到答案”。

1902 年, Overton^[80] 和 Bernstein^[8] 同时提出了关于细胞和组织的电性质的一种膜理论, 其原理一直沿用至今。

本世纪初曾为寻找合适的膜模型而进行了许多尝试。这些膜型可以分成两类: 一类是紧致膜, 通常包括液态(“油”)膜和固体膜^[10, 33, 62, 75]; 另一类是多孔膜^[9]。在着手研究紧致膜的初期, 就发现了玻璃电极^[18, 34]。玻璃电极膜使人们第一次观察到它对某一特定离子(当时是氢离子)具有明显的选择性。有趣的是这第一种离子选择电极至今仍是所有电极中最好, 而且应用得最广泛的电极。

虽然 Nernst 已经在原则上解决了液态膜的电势问题, 但是, 在以后的二十年里, Bauer^[6] 和 Beutner^[10~12] 对这个问题展开了争论。Bauer 发展了膜电势的吸附理论, Beutner 在 Nernst 工作的基础上提出了自己的理论。这个问题最终由 Bonhoeffer, Kahlweit 和 Strehlow^[13] 以及 Karpfen 和

Randles^[49] 解决。后两位著者还引入了分配电势的概念。

在多孔膜中间寻找生物膜模型的工作在本世纪二十年代和三十年代里继续进行。这里不能不提到 Michaelis^[67] 和 Sollner 的工作,其摘要请参见文献[90];对这个领域的发展,请参见文献[89]。用这类膜可以验证 Donnan 膜平衡的存在和特征^[20]。而 Teorell^[83], Meyer 和 Sievers^[66] 发展了带有一定符号固定电荷的多孔膜理论。

在 Gorter 和 Grendel^[31] 早期研究成果的基础上, 1935 年 Danielli 和 Davson^[19] 发展了一种理论。根据这个理论, 细胞膜和细胞类脂质膜都具有非常薄的双分子类磷脂层结构, 且膜两面都覆盖着吸附的蛋白质。Goldman^[30] 和 Hodgkin 以及 Huxley 和 Katz^[35, 36, 50] 提出的易兴奋细胞(主要是神经细胞)的膜电势理论, 这是对膜电势理论的又一发展。由 Mueller 及其合作者^[72] 第一个得到的类脂质双层膜是重要的生物膜模型。

自本世纪三十年代以来, 对紧致膜的研究已在两个方面取得了进展。很明显的是建立在浓差电池概念或氢离子扩散膜电势基础上的玻璃电极理论, 并不能解释玻璃电极的某些性质。特别对某种配方的玻璃, 它对钠离子有很好的选择性^[60]。这个事实促使 Nikolsky 和 Tolmacheva^[77] 发展了玻璃电极的离子交换理论。之后 Eisenman 及其合作者^[22] 提出了玻璃膜中扩散电势的形成机理, 从而使玻璃电极理论更臻完善。具有透气疏水膜和玻璃内电极的气敏电极包含了这种新的结构原理^[88]。

经过对多种晶体材料的筛选和多次尝试之后, Pungor 和 Hallo's-Rokosinyi^[83] 终于成功地制出了第一个具有卤化银沉淀非均匀膜的实用的离子选择电极(在早期, Mirnik 和 Težak^[68] 在这个领域有过重要的发现)。这个领域的真正的成

功之举是 Frant 和 Ross^[25] 研制了第一个采用单晶材料的离子交换膜。除了玻璃电极以外, 他们所研制的用以测定氯化物的三氯化镧离子选择电极是本领域中最重要传感器。

Sollner 和 Shean 首次采用了含溶解的离子交换剂的液态膜^[91], 但是事隔很久才由 Ross 应用这个原理制造了第一个实用的离子选择电极^[87]。

离子选择电极研究的另一个方向, 是建立在以下的实验基础之上^[59], 即在线粒体内抗菌素能阻抑氧化磷酸化过程。这些物质起了离子载体的作用并且在类脂质双层膜上产生离子专一性电势^[72]。这个作用促使 Štefanac 和 Simon 找到了一种新型的碱金属离子选择电极^[92], 并且为氧化磷酸化作用化学渗透理论提供了重要的证据^[99]。鉴于新合成的离子载体对除碱金属以外的离子也具有选择性, 故它的应用范围扩大了^[1, 61]。

离子选择性场效应晶体管 (ISFET) 显示了一种新的值得注意的结构原理^[7, 63]。离子选择电极的“反电势分析法” (“Inverse potentiometry”) 即是在两种互不相溶的电解质溶液的分界面上 [ITIES] 进行的电解过程^[28, 55]。

生物学原理还被应用于酶电极。在酶电极中, 传感器 (通常是一个离子选择电极) 被含酶的聚合物载体覆盖着^[32]。测试物在酶层中发生反应, 其产物则使传感器产生信号。细菌电极也建立在类似原理上^[84], 但细菌电极采用的是生物组织而不是酶层^[2]。

对离子选择电极的研究正在非常迅猛地发展。已经发表的文献有四千篇以上。发表于《分析化学学报》上的四篇评论文章对 1982 年春以前发表的文献进行了较全面的评述^[51~54]。在《分析化学》^[18a~d, 25a, 96] 上也对离子选择电极的研究工作进行了定期评述。此外还出版了许多关于离子选择电极的专

著^[3~5, 14~17, 20, 38~40, 45, 46, 56~58, 64, 66, 70, 71, 76, 95, 97, 98], 召开了许多关于离子选择电极的专题讨论会, 并且经常以书面形式提供会议记录^[17a, 23, 24, 37, 41~44, 47, 48, 94]。

在 1969 年到 1972 年期间, Orion Research 出版过一种专门报道离子选择电极发展情况的期刊^[78]。后来又出版过离子选择电极产品的手册。自 1979 年始还出版了《离子选择电极评论》半年刊^[39a]。

世界各国的很多公司都在生产离子选择电极, 由于这方面的发展十分迅速, 故无法在本书中对这些公司作全面的介绍。

参 考 文 献

- 1 D. Ammann, E. Pretsch and W. Simon, *Anal. Lett.* **5**, 843 (1972).
- 2 M. A. Arnold and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.* **52**, 1170 (1980).
- 3 P. L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, Heyden, London (1976).
- 4 P. L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, 2nd edition, Heyden, London (1980).
- 5 G. E. Baiulescu and V. V. Cosofret, *Applications of Ion-Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis*, John Wiley and Sons, Chichester (1977).
- 6 E. Bauer and S. Kronman, *Z. Physik. Chem.* **92**, 819 (1917).
- 7 P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **17**, 70 (1970).
- 8 J. Bernstein, *Pflüger's Arch. Ges. Physiol.* **92**, 521 (1902).
- 9 A. Bethe and T. Toropoff, *Z. Physik. Chem.* **88**, 686 (1914).
- 10 R. Beutner, *Z. Elektrochemie* **19**, 319 (1913).
- 11 R. Beutner, *Z. Elektrochemie* **19**, 467 (1913).
- 12 R. Beutner, *Z. Elektrochemie* **24**, 94 (1918).
- 13 K. F. Bonhoeffer, M. Kahlweit and H. Strehlow, *Z. Elektrochemie* **57**, 614 (1953).
- 13a R. P. Buck, *Anal. Chem.* **44**, 270R (1972).
- 13b R. P. Buck, *Anal. Chem.* **46**, 28R (1974).
- 13c R. P. Buck, *Anal. Chem.* **48**, 23R (1976).
- 13d R. P. Buck, *Anal. Chem.* **50**, 17R (1978).
- 14 K. Cammann, *Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden*, Springer-Verlag, Berlin (1973).
- 15 K. Cammann, *Das Arbeiten mit Ionenselektiven Elektroden*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin (1977).
- 16 K. Cammann, *Working with Ion-Selective Electrodes*, Springer-Verlag, Berlin (1979).
- 17 K. Cammann, *Zastosowanie Elektrod Jonoselektywnych* (Use of ion-selective electrodes), Wydawnictwa naukowo - techniczne, Warsaw (1977).
- 17a *Chemically Sensitive Electronic Devices* (ed. J. Zemel and P. Bergveld), Elsevier Sequoia, Lausanne (1981).
- 18 M. Cremer, *Z. Biol.* **47**, 562 (1906).
- 19 J. F. Danielli and H. Davson, *J. Cellular Comp. Physiol.* **5**, 495 (1935).
- 20 F. G. Donnan, *Z. Elektrochemie* **17**, 572 (1911).
- 21 E. du Bois-Reymond, *Untersuchungen Über Thierische Elektrizität*, Vol. I, Berlin (1848); Vol. II/1, Berlin (1849); Vol. II/2, Berlin (1884).
- 22 G. Eisenman, D. O. Rudin and J. U. Casby, *Science* **126**, 871 (1957).
- 23 *Elektrody Jonoselektywne, Extended Abstracts of a Symposium Organized by the Analytical Chemistry Commission of the Polish Academy of Sciences* (ed. M. Trojanowicz), Warsaw (1975).

- 24 Elektrody Jonoselektywne, *Extended Abstracts of the 2nd Symposium Organized by the Analytical Chemistry Commission of the Polish Academy of Sciences* (Ed. M. Trojanowicz), Warsaw (1979).
- 25 M. S. Frant and J. W. Ross, *Science* **154**, 1553 (1966).
- 25a G. H. Fricke, *Anal. Chem.* **52**, 259R (1980).
- 26 C. Fuchs, *Ionenselektive Elektroden in der Medizin*, Thieme, Stuttgart (1976).
- 27 L. Galvani, *De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius*, Bologna.
- 28 C. Gavach and F. Henry, *J. Electroanal. Chem.* **54**, 361 (1974).
- 29 J. W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. 1, p. 83, Longmans, Green and Co., New York (1928).
- 30 D. E. Goldman, *J. Gen. Physiol.* **27**, 37 (1943).
- 31 E. Gorter and F. Grendel, *J. Exp. Med.* **41**, 439 (1925).
- 32 G. G. Guilbault, *Pure Appl. Chem.* **25**, 727 (1971).
- 33 F. Haber, *Ann. Phys. (4)*, **26**, 927 (1908).
- 34a *Handbook of Electrode Technology*, Orion Research, Cambridge, Mass., 1982. (1971).
- 34 F. Haber and Z. Klemensiewicz, *Z. Physik. Chem.* **67**, 385 (1909).
- 35 A. L. Hodgkin and A. F. Huxley, *J. Physiol. London* **117**, 500 (1952).
- 36 A. L. Hodgkin and B. Katz, *J. Physiol. London* **108**, 37 (1949).
- 37 Ion and Enzyme Electrodes in Biology and Medicine, *Proc. Internat. Workshop 1975* (ed. M. Kessler, L. C. Clark, D. W. Lübbers, I. A. Silver and W. Simon), Urban and Schwarzenberg, München (1976).
- 38 *Ion-Selective Electrode Methodology*, Vol. 1 (ed. A. K. Covington), CRC Press, Boca Raton (1979).
- 39 *Ion-Selective Electrode Methodology*, Vol. 2 (ed. A. K. Covington), CRC Press, Boca Raton (1979).
- 39a *Ion-Selective Electrode Reviews* (ed. J. D. R. Thomas), **1**, (1979), **2**, (1980), **3**, (1981), **4** (1982), Pergamon Press, Oxford.
- 40 *Ion-Selective Electrodes* (ed. R. A. Durst), National Bureau of Standards, Washington (1969).
- 41 *Ion-Selective Electrodes* (ed. E. Pungor and I. Buzás), Symposium held at Mátra-füred 1972, Akadémiai Kiadó, (1973).
- 42 *Ion-Selective Electrodes* (ed. E. Pungor and I. Buzás), 2nd Symposium held at Mátra-füred, 1976, Akadémiai Kiadó, Budapest (1977).
- 43 *Ion-Selective Electrodes* (ed. E. Pungor and I. Buzás), International Conference held in Budapest 1977, Akadémiai Kiadó, Budapest and Elsevier, Amsterdam (1978).
- 44 *Ion-Selective Electrodes* (ed. E. Pungor and I. Buzás), 3rd Symposium held at Mátra-füred 1980, Akadémiai Kiadó, Budapest (1981).
- 45 *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Vol. 1 (ed. H. Freiser), Plenum Press, New York (1978).
- 46 *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, Vol. 2 (ed. H. Freiser), Plenum Press, New York (1980).
- 47 *Ion-Selective Microelectrodes* (ed. H. J. Berman and N. C. Hebert), Plenum Press, New York (1974).
- 48 *Ion-Selective Microelectrodes and Their Use in Excitable Tissues* (ed. E. Syková, P. Hník and L. Vyklíček), Plenum Press, New York (1981).

- 49 F. M. Karpfen and J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.* 49, 823 (1953).
- 50 B. Katz, *Nerve, Muscle and Synapse*, McGraw Hill, New York (1966).
- 51 J. Koryta, *Anal. Chim. Acta* 61, 329 (1972).
- 52 J. Koryta, *Anal. Chim. Acta* 91, 1 (1977).
- 53 J. Koryta, *Anal. Chim. Acta* 111, 1 (1979).
- 54 J. Koryta, *Anal. Chim. Acta* 139, 1 (1982).
- 55 J. Koryta, *Electrochim. Acta* 24, 293 (1979).
- 56 J. Koryta, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge University Press, Cambridge (1975).
- 57 J. Koryta, *Ions, Electrodes and Membranes*, John Wiley & Sons, Chichester (1982).
- 58 N. Lakshminarayanaiah, *Membrane Electrodes*, Academic Press, London (1976).
- 59 H. A. Lardy, D. Johnson and W. C. McMurray, *Arch. Biochem. Biophys.* 78, 587 (1958).
- 60 B. Lengyel and E. Blum, *Trans. Faraday Soc.* 30, 461 (1934).
- 61 R. J. Levins, *Anal. Chem.* 43, 1045 (1971).
- 62 R. Luther, *Z. Physik. Chem.* 19, 529 (1896).
- 63 T. Matsuo and K. D. Wise, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 21, 485 (1974).
- 64 *Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices* (ed. J. Koryta), Wiley, Chichester (1980).
- 65 K. H. Meyer and J. F. Sievers, *Trans. Faraday Soc.* 33, 1073 (1937).
- 66 D. Midgley and K. Torrance, *Potentiometric Water Analysis*, J. Wiley and Sons, Chichester (1978).
- 67 L. Michaelis, *Kolloid-Z.* 62, 2 (1933).
- 68 M. Mirnik and B. Težak, *Arhiv. kem.* 23, 1 (1951).
- 69 P. Mitchell, *Chemiosmotic Coupling and Energy Transduction*, Glynn Research, Bodmin (1968).
- 70 G. J. Moody and J. D. R. Thomas, *Selective Ion-Sensitive Electrodes. Selected Annual Reviews of the Analytical Sciences*, Vol. 3 (ed. L. S. Bark), The Chemical Society, London (1973).
- 71 W. E. Mof, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Akadémiai Kiadó, Budapest and Elsevier, Amsterdam (1981).
- 72 P. Mueller, D. O. Rudin, H. T. Tien and W. C. Wescott, *Nature* 194, 979 (1962).
- 73 W. Nernst, *Z. Physik. Chem.* 2, 613 (1888).
- 74 W. Nernst, *Z. Physik. Chem.* 4, 129 (1889).
- 75 W. Nernst and E. H. Riesentfeld, *Ann. Phys.* 9, 8, 616 (1902).
- 76 B. P. Nikolsky and E. A. Materova, *Ion-Selektivnyie Elektrody*, Khimiya, Leningrad (1980).
- 77 B. P. Nikolsky and T. K. Tolmachev, *Zh. Fiz. Khim.* 10, 504 (1937).
- 78 *Orion Research Newsletter, Specific Ion Electrode Methodology*, Vol. 1 to 4.
- 79 W. Ostwald, *Z. Physik. Chem.* 6, 71 (1890).
- 80 E. Overton, *Pflüger's Arch. Ges. Physiol.* 92, 346 (1902).
- 81 M. Planck, *Ann. Phys. Chem. N. F.* 39, 196 (1890).
- 82 M. Planck, *Ann. Phys. Chem. N. F.* 40, 561 (1890).
- 83 E. Pungor and E. Hallós-Rokosinyi, *Acta Chim. Hung.* 27, 63 (1961).

- 84 G. A. Rechnitz, T. L. Riechel, R. K. Kobos and M. E. Meyerhoff, *Science* **199**, 440, (1978).
- 85 E. H. Riesenfeld, *Ann. Phys.* **8**, 609 (1902).
- 86 E. H. Riesenfeld, *Ann. Phys.* **8**, 616 (1902).
- 87 J. W. Ross, *Science* **156**, 1378 (1967).
- 88 W. Severinghaus and A. F. Bradley, *J. Appl. Physiol.* **13**, 515 (1958).
- 89 K. Soffner, *The Early Developments of the Electrochemistry of Polymer Membranes, Charged Gels and Membranes* (ed. E. Selegny), Vol. I, D. Reidel, Dordrecht (1976).
- 90 K. Sollner, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A3**, 1 (1969).
- 91 K. Sollner and G. M. Shean, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1901 (1964).
- 92 Z. Stefanac and W. Simon, *Chimia* **20**, 436 (1966).
- 93 T. Teorell, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1053 (1937).
- 94 *Theory, Design and Biomedical Applications of Solid State Chemical Sensors* (eds. P. W. Cheung, D. G. Fleming, M. R. Neuman and W. H. Ko), CRC Press, West Palm Beach (1978).
- 95 R. C. Thomas, *Ion-Sensitive Intercellular Microelectrodes, How to Make and Use Them*, Academic Press, London (1978).
- 96 E. C. Toren Jr. and R. P. Buck, *Anal. Chem.* **42**, 284R (1970).
- 97 J. Veselý, D. Weiss and K. Štulík, *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, Ellis Horwood, Chichester (1978).
- 98 J. Veselý, D. Weiss and K. Štulík, *Analýza Iontově-Selektivními Elektrodami*, SNTL, Prague (1978).
- 99 L. P. Williams *Michael Faraday*, Chapman & Hall, London (1965).

第二章 膜电势理论

在物理学里,把具有弹性的二维面称之为膜(拉丁文 *membrana* = 羊皮纸)。但是在化学里,则通常把膜看作一种薄壁状物,利用它可把另外两个体相分隔开来。如果有一种膜,它对相邻两相的所有组分都具有相同的渗透性,而且它的存在并不影响各组分的迁移率,那么它唯一的作用就是阻止这两相迅速地混合。这种膜称为隔膜。真实的膜应对两相的组分具有不同的渗透性,并显示出一定的选择性,所以称为半透膜。对分隔两种电解质溶液,且对所有离子并不具有相同渗透性的膜称为电化学膜。本书所涉及的正是这种膜。

离子选择电极的基本结构是含有固态电解质或电解质溶液(其溶剂与水互不相溶)的膜体系。膜的两面(有时只有一面)与电解质溶液相接触。离子选择电极通常还含有一个内参比电极,但有时可能只是一个金属触点;而对于离子选择性场效应晶体管(ISFET)来说,则有一个绝缘层和一个半导体层。为了弄清楚膜和与其接触的其他各相界面上发生的情况,必须首先给膜体系中形成的各类电势或电势差下一定义。

2.1 一般关系式

当两个相邻的相中至少有一相含有带电的微粒(离子,电子,或者电偶极子)时,在它们的接界上可形成电势差。电势差可分为两种基本类型。一给定相 α 的内电势 $\phi(\alpha)$,是把一个单