

离子选择性电极 在岩矿分析中的应用

何幼楨 莫茂生 编著

地质出版社

**离子选择性电极
在岩矿分析中的应用**

何幼楨 莫茂生 编著

*

地质部书刊编辑室编辑

地质出版社出版

(北京西四)

地质印刷厂印刷

(北京安德路47号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本: $850 \times 1168^{1/32}$ 印张: $4^{15/16}$ 字数: 132,000
1980年2月北京第一版·1980年2月北京第一次印刷
·印数 1—3,790册·定价 0.75元
统一书号: 15038·新491

前 言

离子选择性电极问世后，短短的十几年时间内发展十分迅速，业已成为分析化学中一个比较活跃的领域。离子选择性电极是一种通过简单的电位测量直接测定溶液中某一离子浓度（活度）的分析工具。

地质战线的广大岩矿分析工作者和对于离子选择性电极在岩矿分析中的应用作出了很大的成绩。鉴于目前有关离子选择性电极的研究文献和工作报导比较分散、零碎，对于偏僻山区从事找矿分析人员来说，出版一本较有系统的书籍尤为必要。另一方面，我们认为对于离子选择性电极在岩矿分析中的应用应有一个综合性的总结或汇编，以助于这一新方法进一步地推广应用。本书就是根据这两个方面的需要而着手编写的。

在编写过程中，我们力求简明扼要，通俗易懂地介绍了有关基本原理和方法，并在应用部分也作了较详细的叙述。由于目前国外应用于岩矿分析中的资料报导不多，大部分都是总结近几年来国内的工作报导。我们理论知识和业务水平有限，实际工作经验不够，所以错误和缺点一定很多，希望广大科技人员和专家、学者不吝赐教，提出宝贵意见。

本书承成都科技大学化学系陈鉴老师和兰州大学化学系张玉祥老师的帮助和指导，在此表示衷心感谢。

何幼楨 莫茂生

一九七八年九月二十日

目 录

第一章 绪言	1
第二章 离子选择性电极分析法的基本原理	4
一、离子选择性电极的基本概念	4
二、活度与浓度的关系	7
三、离子选择性电极的实验方法	12
1. 电化学电池的組合与测定	12
2. 参比电极	14
3. 电池电动势的测量误差对分析结果的影响	17
第三章 岩矿分析中常用的离子选择性电极	20
一、玻璃膜电极	20
二、非玻璃固态膜电极	22
1. 单晶膜电极	23
2. 多晶膜电极	24
3. 非均态膜电极	25
三、液态膜电极	26
四、其它电极	27
1. 中性载体膜电极	27
2. 酶电极	28
3. 半导体膜电极	28
4. 气敏电极	29
第四章 离子选择性电极的主要性能	30
一、电极的选择性	30
1. 选择性系数	30
2. 选择性系数的测量和计算方法	32
3. 选择性系数的应用	34
二、温度效应	35

三、响应时间	36
四、pH 范围	37
五、检出下限	38
六、不对称电位	39
七、电极的内阻	40
八、电极的寿命	41
第五章 离子选择性电极的分析测量技术	42
一、直接电位法	42
1. 标准比较法及工作曲线法	42
2. 增量法	45
3. 减量法	51
二、电位滴定法	53
第六章 氟电极的应用	58
一、 LaF_3 单晶电极的响应机理和结构	58
1. 直接粘接型	61
2. 晶片镶入粘接型	61
3. 粘接螺扣弹簧压紧型	61
二、总离子强度调节缓冲剂 (TISAB) 的选择	61
1. 柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	61
2. 钛铁试剂 (1, 2-二羟基苯-3, 5-二磺酸钠)	62
3. 磺基水杨酸 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	63
三、硅酸盐、磷矿和黄铁矿中氟的测定	63
四、大理石中氟的测定	67
五、绿柱石中氟的测定	68
六、萤石中氟及氟化钙的测定	69
1. 三氯化铝浸取—稀释法	69
2. 碱熔—稀释法	70
3. 三氯化铝浸取—高氟量测定法	71
4. 碱熔—草酸沉淀钙—高氟量测定法	73
5. 高温水解分离—自动电位滴定法	74
七、水样中氟的测定	76

八、电位滴定法间接测定硅酸盐和炉渣中的铝或三氧化二铝	78
九、直接电位法间接测定岩石中的三氧化二铝	81
十、直接电位法间接测定矿石中的二氧化硅	84
第七章 硫化银电极的应用	87
一、硫化银电极的发展	87
二、硫化银电极的响应原理	89
三、硫化银电极的主要性能	90
四、矿石中银的测定	92
五、冶炼复杂样品中银的测定	95
六、金属铜中银的测定	97
七、纯铅中银的测定	98
八、水样中硫离子的测定	98
九、铜合金中硫的测定	101
第八章 卤化银电极的应用	103
一、卤化银电极的机理	103
二、卤化银电极的响应原理和性能	104
三、岩石中氯的测定	108
四、岩矿冶炼中间产品中氯的测定	109
五、水样中碘离子的测定	110
六、磷矿中碘的测定	112
七、用碘电极间接法测定汞矿石中的汞	114
八、酸溶快速法联合测定磷矿中的碘和氟	115
九、光色玻璃或硅酸盐矿中溴的测定	116
十、水样中氯溴碘的同时测定	118
十一、化探样品中氟氯溴碘的连续测定	119
第九章 钾、钠电极的应用	122
一、钾电极的应用	123
1. 岩石矿物中氧化钾的测定	124
2. 水样中钾的测定	129

二、钠电极的应用	129
1. 岩石中氧化钠的测定	130
2. 天然水中钠离子的测定	131
第十章 几种离子选择性电极的性能及应用	133
一、镉离子选择性电极	133
二、铅离子选择性电极	135
三、铜离子选择性电极	137
四、金离子选择性电极	138
附表	140
参考资料	147

第一章 绪 言

离子选择性电极是一种通过简单的电位测量直接测定溶液中某一离子浓度（活度）的分析工具。最早的离子选择性电极是1906年问世的测定氢离子活度的玻璃电极，1957年艾森曼（Eisenman）等人首先研究和试制了对 Na^+ 及其它一价阳离子有选择性响应的玻璃电极后，1959年 K^+ 、 Ag^+ 等玻璃电极也相继问世。但是离子选择性电极的迅速发展还是在六十年代中期以后，首先是弗兰特（Frant）和罗斯（Ross）^[9]提出以氟化镧单晶制备氟离子选择性电极。氟电极的设计成功对离子选择性电极的发展有很大的推动作用。短短的十几年时间，随着难溶盐沉淀膜电极和液体离子交换膜电极开始被人们采用后，从理论的研究到各类电极在结构、性质、应用等方面的研究，以及测量仪器的改进都得到十分迅速的发展，国内外有关离子选择性电极的文献资料逐年增多。各种类型的选择性电极不断地进行研制、定型、投产，测量仪器的稳定性和精确度也不断改进和提高。由于许多离子选择性电极具有良好的灵敏度和选择性，电极测量技术具有设备简单、操作方便，能连续、快速、自动地进行测量等一系列优点，很快地得到人们的重视，使之成为分析化学中一个比较活跃的领域。

在科学研究范围内，已用它研究了活度系数、络合反应、稳定性常数和溶度积常数。在生产实践中广泛地应用于地质、冶金、化工、海洋、土壤、医学和环境保护等各个领域。

离子选择性电极在地质探矿、区测普查和矿产综合利用的研究方面，业已成为岩矿分析中的一个新的有效手段。目前已用离子选择性电极测定土壤、岩石中的氟、氯、溴、碘，从而为化探工作中在厚层覆盖条件下寻找盲矿和某些热液矿床进行了探索。

尤其是在岩矿分析方面，在许多情况下，不需进行复杂的分离处理就可进行某些离子的测定，对水相、有机相、有色液、混浊液或粘稠液等都可以直接进行分析测定，而不破坏试液成分。由于它的测定浓度范围广，对选冶流程中的精矿、尾矿、成品、半成品以及炉渣的分析均可适用。

离子选择性电极在海洋学研究方面具有很大的希望和前途，电极与深潜水装置结合起来，在船舶上直接进行化学分析，对于海洋考察和探明海底矿床都具有重大的价值。在土壤研究方面，离子选择性电极的应用为研究离子活度与养分有效性的关系提供了一种可行的测试工具。迄今土壤和植株中的铵态氮、硝态氮以及钾离子、铵离子已经能够用电极来进行分析了。此外，电极在生物医学研究和临床化验方面的应用更具有独特之处。用电极在生物体系中进行原位的离子活度的直接测定，对于生物医学研究和临床化验都有实际意义。目前，它已用于包括唾液、脑髓液、血清、尿、汗、骨髓和普通牙科的例行分析。

此外在选冶现代化工业连续自动分析和工艺流程分析中，将电极放入工艺流程的溶液中，迅速、连续地发送一种表征溶液组成的电信号，此电信号可用来进行自动记录和控制，从而提高了产品的质量，减轻劳动强度，提高劳动生产率。可以预料，随着科学技术的向前发展，离子选择性电极在自动分析中与小型电子计算机配合，有可能同时测定溶液中数十种离子的浓度，对实现遥测遥控为期也不会太远了。

但是，由于离子选择性电极仍是分析化学领域中的一株新幼苗，从电极的类型到制备电极的材料，以及测量仪器性能等都存在一些问题，大部分离子选择性电极并不是离子专属性电极，薄膜的响应没有专一性，只有相对的选择性。目前国内研制成功的电极除了少数外，许多电极的选择性和稳定性尚不够理想，均有待于今后逐步提高。此外，国内对离子选择性电极的研究与应用仍处于开始阶段，多数电极正在试制研究之中，少量的用于生产实践，在岩矿分析的应用中，由于体系较为复杂，可能存在着不

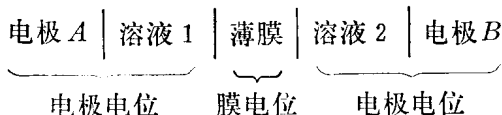
少干扰，为此，要求分析工作者熟悉运用各种电极的性质和类型的优缺点，以免造成对电极的夸大要求。总之，离子选择性电极仍存在一些缺点和有待解决的问题，但相信随着电化学和有关电极基础理论的研究的进展，扩大电极品种，改进电极的选择性，提高测量精度，将会愈来愈使这一项分析化学领域中的新技术遍地开花，结出丰硕的成果。

第二章 离子选择性电极

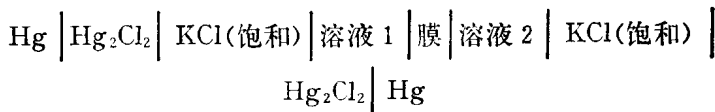
分析法的基本原理

一、离子选择性电极的基本概念

离子选择性电极，有时也称为薄膜电极，它是建立在对膜电位测定的基础上，即利用选择性薄膜对特定的离子产生选择性响应，以测量或指示待测溶液中离子活度（或浓度）的电极。从化学的观点来看，“薄膜”是表示分开两个液相的薄体。对液相中某些组分可以有选择地、不是相等地渗透的薄膜叫半透膜，如多孔性薄膜、渗透选择性薄膜和离子选择性薄膜。所有这些对各种离子不是相等渗透的半透膜又叫电化学薄膜。此外，电化学薄膜还包括目前已用示踪测量方法证实 H^+ 离子不可能穿过的玻璃膜。电化学薄膜的一个重要性质是在两个溶液之间形成电位差，这个电位差就叫膜电位。这种电位是不能直接测量的，但是，可以从完整的电化学电池的电动势推算出来。例如在下列电池中：



膜电位可以看成是在溶液 1 与溶液 2 两者之间的电位差，它包括薄膜内的扩散电位和薄膜与溶液界面的相界电位，为了从电池电动势求出膜电位，一个简单的方法就是应用甘汞电极作为电极 A 与电极 B 装置成电池（如图 2—1），电池装置可用符号形式简单表示如下：



如果两支甘汞电极的电极电位完全相互一致，测量出来的电池电动势便是膜电位。为了简单起见，这个电池可以比作为一种没有迁移的浓差电池，膜两侧两种溶液含有相同的电解质，但浓度有所不同。膜电位在这样一个体系中，可以比作是浓差电位，因此，膜电位 (E_M) 与离子浓度的关系，就象浓差电池一样可表示为：

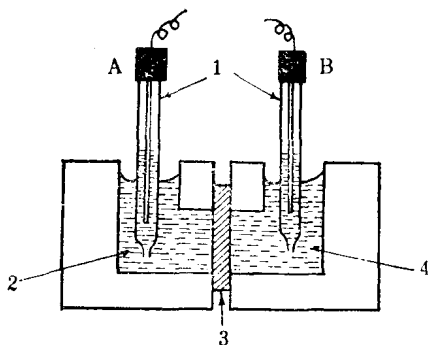


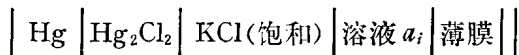
图 2—1 测量膜电位的模型电池

1—甘汞电极；2—溶液 1 (a'_i)；3—薄膜；4—溶液 2 (a''_i)

$$E_M = \frac{RT}{n_i F} \ln \frac{a''_i}{a'_i} \quad (2.1)$$

式中 a_i 为 i 离子的活度， n_i 为 i 离子的电荷。

在公式 (2.1) 的有效范围内，这样的半电池：



就成为对离子 i 是可逆的电极，即所谓“薄膜电极”。这一电极可以用于测量未知溶液中离子 i 的活度，测量是在一个对 i 离子有理想渗透选择性的膜电池中进行的（如图 2—1 所示），电池的一边是盛有已知活度 a'_i 的标准溶液，这样在薄膜的另一边未知溶液的活度 a''_i 就可以用公式 (2.1) 计算出来了。

离子选择性电极的电位是由几部分组成。电极膜内填充有与内参比电极进行可逆反应的离子的内参比溶液，有一个内参比电位 ($E_{\text{内参}}$) 和内部溶液与薄膜界面的内相界电位 ($E_{\text{相}}$)、薄膜内的扩散电位 ($E_{\text{扩}}$)，还有待测溶液与薄膜界面的外相界电位 ($E_{\text{外}}$) 以及由于膜内和膜外表面性质不一致所产生的不对称电位 ($E_{\text{不对称}}$)，因此，离子选择性电极的电位 (E_{ISE}) 就为这几部分电

位的代数和，即：

$$E_{ISB} = E_{内参} + E_{内} + E_{扩} + E_{外} + E_{不} \quad (2.2)$$

对于指定的离子选择性电极来说，由于内参比电极和内参比溶液是固定的，所以内参比电位 ($E_{内参}$) 和内相界电位 ($E_{内}$)、扩散电位 ($E_{扩}$) 为一常数，在特定的条件下，不对称电位 ($E_{不}$) 也可视为一个定值，这样离子选择性电极的电位就只取决于待测溶液与薄膜界面的外相界电位 ($E_{外}$)，其值是遵从能斯特电位—活度关系式，与待测溶液的离子活度有关的，将其常数项合并为 $E^{0'}$ 则 (2.2) 式便可用下式表达：

$$E_{ISB} = E^{0'} + \frac{RT}{n_i F} \ln a_i$$

或

$$E_{ISB} = E^{0'} + 2.303 \frac{RT}{n_i F} \log a_i \quad (2.3)$$

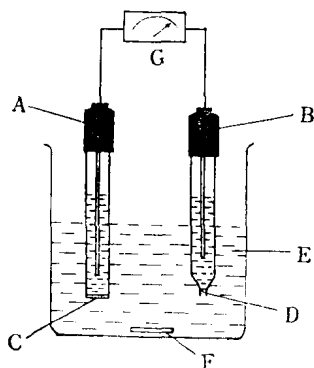


图 2—2 离子选择性电极
测量装置示意图

A—离子选择性电极；B—外参比电极；C—选择性膜；D—液体接界；E—试样溶液；F—搅拌棒；G—毫伏计

由于单个电极的电位的绝对值无法测得，在实验中通常是将离子选择性电极和外参比电极（常用甘汞电极）按图 2—2 组成电池，当两个电极用导线与输入高阻抗毫伏计接通时，就可以测量这一电池的电动势。其值是离子选择性电极与外参比电极相比较的一个相对值。外参比电极的电位包括外参比电极电位 ($E_{外参}$) 和液体接界电位 ($E_{液接}$) 所以整个电池的电动势为：

$$E = E_{ISB} - E_{外参} + E_{液接} \quad (2.4)$$

外参比电极电位是已知而且稳定的，采用一定的办法，如在测量体系中加入大量的惰性电解质，使 $E_{液接}$ 小到可以忽略不计，电池电动势则为：

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{n_i F} \log a_i \quad (2.5)$$

式中, E 为电池的电动势 (以毫伏为单位); E^0 不但包括膜内外界面的相界电位, 扩散电位、内参比电位、不对称电位而且还包括外参比电位和由外参比电极盐桥与试液接触处微小的液接电位, 其值随温度、内填充溶液的成分、膜表面性质等因素而改变, 在一定条件下为一常数; R 为气体常数 (8.3148 焦耳/度·克分子); F 为法拉第常数 (96500 库仑/克当量); T 为绝对温度 ($273 + t^\circ\text{C}$); n_i 为 i 离子的电荷数; $\frac{2.303RT}{n_i F}$ 为能斯特斜率, 它

取决于离子电荷和温度; a_i 为待测溶液中 i 离子的活度。

由 (2.5) 式就可以通过电池电动势的测量直接求出待测溶液中被测离子的活度 (或浓度)。

二、活度与浓度的关系

根据能斯特关系式, 离子选择性电极测得的结果是活度, 活度是代表有效浓度的一种数值, 这一概念由路易斯于 1907 年首先提出。简单地说, 活度就是浓度乘上一个因数, 这个因数就叫活度系数。例如溶液中 i 离子的实际浓度是 C_i , 活度系数为 f_i , 则活度就是

$$a_i = f_i C_i \quad (2.6)$$

因此, 也有人将活度称为表观浓度。但是分析化学的目的希望测得的结果是试液的浓度, 再由浓度计算出待测元素的含量, 因此我们首先谈谈离子活度与浓度之间的关系, 1923 年德拜和优格耳 (Debye—Hückel) 的研究确认强电解质在水溶液中是完全电离的, 但是由于载异种电荷的离子互相吸引, 载同类电荷的离子互相排斥, 以及离子与溶剂分子的热运动互相碰撞等等, 说明离子在溶液中并不是完全自由的。因此, 只有溶液接近无限稀释或浓度接近于零, 或者更恰当地说, 离子强度 μ 接近于零时, 离

子才能完全自由，这时活度系数才等于 1，即：

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} a_i = C_i$$

同时，德拜—休格耳还导出了在电解质的极稀溶液中离子的活度系数 f_i 与离子强度 μ 的关系式：

$$\log f_i = -A n_i^2 \sqrt{\mu} \quad (2.7)$$

式中， A 为与温度、压力和溶剂介电常数等有关的常数， n_i 为离子电荷，所以 (2.7) 式又可写为：

$$\log f_i = -\text{常数} \sqrt{\mu}$$

这个极限公式指出，除离子价数外，一个电解质的活度系数只随离子强度而变，和溶液中其他电解质的种类及性质无关。表 2—1 列出了不同带电离子的活度系数与离子强度的关系。

表 2—1 活度系数与离子强度表

离子强度	活 度 系 数			
	带一个电荷 的离子	带二个电荷 的离子	带三个电荷 的离子	带四个电荷 的离子
1×10^{-4}	0.99	0.95	0.90	0.83
2×10^{-4}	0.98	0.94	0.87	0.77
5×10^{-4}	0.97	0.90	0.80	0.67
1×10^{-3}	0.96	0.89	0.73	0.56
2×10^{-3}	0.95	0.81	0.64	0.45
5×10^{-3}	0.92	0.72	0.51	0.30
1×10^{-2}	0.89	0.63	0.39	0.19
2×10^{-2}	0.87	0.57	0.28	0.12
5×10^{-2}	0.81	0.44	0.15	0.04
0.1	0.78	0.33	0.08	0.01
0.2	0.70	0.24	0.04	0.003
0.3	0.66	—	—	—
0.5	0.62	—	—	—

由表 2—1 不难看出，溶液中离子强度愈大，离子所带之电荷愈高，则离子间的牵制作用愈强，活度系数就愈小。

离子强度的引入是为了表征活度系数与浓度的关系，实质上

它是溶液中存在的所有离子产生的静电场强度的量度。可定义为存在于溶液中的各种离子浓度与离子电荷平方的乘积之和的一半，即：

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 n_1^2 + C_2 n_2^2 + C_3 n_3^2 + \dots)$$

或
$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i n_i^2 \quad (2.8)$$

在计算离子强度时，必须用离子的真实浓度，例如，0.1M硫酸钠和0.5M氯化钙混合溶液，其离子强度为：

$$\mu = \frac{1}{2} (0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2 + 0.5 \times 2^2 + 0.5 \times 1^2) = 1.8$$

表2—2为25℃时平均活度系数与浓度的关系。从表中可以看出同一类型的强电解质如KCl、NaCl、HCl在相同离子强度的各种溶液中有着基本相同数值的活度系数。还可以看到，在稀溶液范围内，浓度不大时，活度系数均小于1，但是，当浓度逐渐加大时，活度系数经过一最小值以后就又重新增大，在高浓度的情况下，活度系数超过了1。这正反映了电解质溶液中的各种影响。

应该指出，根据电解质溶液要保持电中性的条件，任何一种离子都不可能从溶液中单独分离出来，因而仅用热力学方法测量某一种离子的活度或活度系数是不可能的。实际上活度的测定只能是测定电解质的活度，即整个溶质的活度 $a_{\pm}$ 。 $a_{\pm}$ 与各个离子活度的关系如下：

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

式中 n^+ 、 n^- 分别为一克分子溶质溶解所产生的阳离子和阴离子的克离子数。由于无法测定单个离子的活度，就将平均离子活度定义为：

$$(a_{\pm})^{(n^+ + n^-)} = a_{\pm}$$

电解质的平均活度系数 $f_{\pm}$ 也可用类似的关系表示出来：

表 2-2 25℃ 时活度系数与浓度的关系

M 电解质	0.001	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0
HCl	0.966	0.928	0.905	0.875	0.830	0.796	0.767	0.705	0.809	1.009	1.316
NaCl	0.966	0.929	0.904	0.875	0.823	0.778	0.732	0.679	0.666	0.670	0.719
KCl	0.965	0.927	0.901	—	0.815	0.769	0.717	0.650	0.605	0.575	0.573
HBr	0.966	0.929	0.906	0.879	0.838	0.805	0.782	0.790	0.871	1.17	1.96
HNO ₃	0.965	0.927	0.902	0.871	0.823	0.785	0.748	0.715	0.720	0.783	0.876
NaOH	—	—	0.899	0.860	0.818	0.766	0.72	0.693	0.679	0.70	0.77
H ₂ SO ₄	0.830	0.643	0.545	0.455	0.341	0.266	0.210	0.155	0.131	0.125	0.142
KOH	—	0.92	0.90	0.86	0.824	0.798	0.765	0.728	0.756	0.888	1.081
NaBr	0.966	0.934	0.914	0.887	0.844	0.800	0.740	0.695	0.686	0.734	0.826
KBr	0.965	0.927	0.703	0.872	0.822	0.771	0.721	0.657	0.617	0.569	0.600
KI	0.965	0.927	0.905	0.88	0.84	0.776	0.731	0.675	0.646	0.641	0.657
NaNO ₃	0.966	0.93	0.90	0.87	0.82	0.758	0.702	0.615	0.548	0.481	0.438
CaCl ₂	0.888	0.789	0.732	0.669	0.584	0.531	0.482	0.457	0.509	0.807	1.55
ZnCl ₂	0.88	0.789	0.731	0.667	0.628	0.575	0.459	0.394	0.337	0.282	—
Na ₂ SO ₄	0.887	0.778	0.714	0.641	0.53	0.45	0.36	0.27	0.20	—	—
AlCl ₃	—	—	—	—	—	0.389	0.353	0.384	0.621	0.72	—
ZnSO ₄	0.734	0.477	0.387	0.298	0.202	0.148	0.104	0.063	0.044	0.035	0.041
LaCl ₃	0.853	0.716	0.637	0.552	0.417	0.350	0.298	0.303	0.387	0.954	—