

分析技术词典
离子选择性电极分析

分析技术词典

离子选择性电极分析

科学出版社

科学出版社

分 析 技 术 词 典

离子选择性电极分析

~~化学工业出版社~~

内 容 简 介

本书是《分析技术词典》分册之一，收载离子选择性电极方面的名词 300 条。每条名词后附有英文名词对照，并根据专业内容作了简明的解释，部分词后还附有图、表。本书正文按专业分类排列，书末附有汉语名词首字笔画检索汉语拼音表、汉语拼音索引和英文索引等。

本书可供从事离子选择性电极分析工作的工人、技术人员和教学人员参考。

分 析 技 术 词 典

离子选择性电极分析

中国科学院长春应用化学研究所 等 编

责任编辑：王宝璋

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1985年8月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1985年8月第 一 次印刷 印张：3 3/4

印数：0001—7,500 字数：123,000

统一书号：17031·213

本社书号：3934·17-1

定价：1.15 元

前 言

本书是《分析技术词典》分册之一，收载离子选择性电极方面的名词 300 条。全书内容分五个部分列出：一、离子选择性电极的基本原理；二、离子选择性电极及有关部件；三、离子选择性电极的性能；四、离子选择性电极的分析方法；五、离子选择性电极的测量仪器。各条名词后附有英文名词对照，并根据专业的含义作了简明的解释，部分词后还附有图、表。

本书由中国科学院应用化学研究所章咏华、吕文英，中国科学院南京土壤研究所苏渝生和核工业部北京第五研究所殷晋尧等同志集体编写而成。在编写过程中，虽经编、审人员一再校阅，不妥之处，恐还不少。此外，离子选择性电极属于新兴学科分支，新的名词不断出现，我们虽力求广泛收集，但挂一漏万之处在所难免，敬希读者指正。

1983 年 9 月

使 用 说 明

- [1] 本词典全部名词按专业分类排列。
- [2] 汉语名词的同义词，以常用者为主条，在其项下解释，其它同义词也列为条目，用“即”字引见主条，不另作解释。
- 如：原电极 **primary electrode**
即 基本电极。
- [3] 在其它条目中已解释清楚而不需要重复解释的条目，用“参见”某条。
- 如：组合电极 **compound electrode**
参见 离子选择性电极分类法。
- [4] 汉语名词后附有相应的英文名词，其同义词间用“，”号分开。英文名词的缩写用圆括号放在该词后。

目 录

前言	iii
使用说明	iv
专业分类目录	v
词典正文	1
附录	92
(一) 汉语名词首字笔画检索汉语拼音表	92
(二) 汉语拼音索引	93
(三) 英文索引	100
(四) 符号表	106

38624

- 1 -

专 业 分 类 目 录

一、离子选择性电极的基本原理

离子选择性电极.....	1	积分离子淌度.....	9
敏感电极.....	1	离子对.....	9
选择性离子敏感电极.....	1	抗衡离子.....	9
离子专性电极.....	1	反离子.....	9
膜电极.....	1	共同离子.....	10
离子选择性电极分类法.....	2	伴离子.....	10
基本电极.....	3	定域体.....	10
原电极.....	3	标准电极电位.....	10
第零类电极.....	3	电极极化作用.....	11
第一类电极.....	3	可极化性.....	11
第二类电极.....	4	过电位.....	11
第三类电极.....	4	巴特勒-沃尔默公式.....	12
氧化还原电极.....	4	对称因素.....	12
膜.....	5	沃伯格有限扩散过程.....	12
膜电位.....	5	弗鲁姆金修正.....	13
界面电位.....	5	pX 单位.....	13
扩散电位.....	5	pH 单位.....	13
道南电位.....	6	离子强度.....	13
TMS 理论.....	6	活度.....	14
能斯特方程式.....	6	活度系数.....	14
能斯特斜率.....	7	单离子活度系数计算法.....	14
能斯特因子.....	7	离子活度标.....	14
能斯特-普朗克通量方程式.....	7	液接电位.....	15
尼可尔斯基-艾森曼方程式.....	8	残余液接电位.....	15
.....	8	德拜-休克尔极限定律.....	15
透过性.....	8	戴维斯方程式.....	16
透过选择性.....	8	亨德森方程式.....	16
半透过性.....	9	博恩方程式.....	16
迁移选择性.....	9	斯托克斯-鲁宾逊法.....	17
阻透系数.....	9	格卢卡夫法.....	17

二、离子选择性电极及有关部件

玻璃电极.....	17	多用电极.....	29
pH 电极	18	离子选择性场效应管.....	29
pH 玻璃电极	18	化学敏感场效应管.....	30
pNa玻璃电极.....	19	化学敏感半导体器件.....	30
阳离子玻璃电极.....	20	火棉胶膜电极.....	30
固态电极.....	20	组合电极.....	31
单晶膜电极.....	20	复合电极.....	31
混晶膜电极.....	20	电极对.....	31
压片膜电极.....	20	普通电极.....	31
陶瓷膜电极.....	20	小电极.....	31
非均相膜电极.....	21	微电极.....	31
均相膜电极.....	21	毛细管式电极.....	32
沉淀填嵌型电极.....	21	流通电极.....	32
粘土膜电极.....	21	流通电池.....	32
矿物膜电极.....	22	参比电极.....	33
液膜电极.....	22	内参比电极.....	33
液体离子交换剂膜电极.....	22	外参比电极.....	33
PVC膜电极.....	22	银-氯化银电极	34
涂丝电极.....	22	甘汞电极.....	34
中性载体膜.....	23	饱和甘汞电极.....	35
离子交换树脂膜电极.....	23	汞-硫酸亚汞电极	35
气敏电极.....	23	铊汞齐-氯化亚铊电极	35
气隙电极.....	25	全固态参比电极.....	35
酶电极.....	25	液相电池.....	36
酶底物电极.....	25	无液接电位电池.....	36
细菌电极.....	25	硝酸根离子选择性电极.....	36
生物选择性电极.....	28	氟离子选择性电极.....	37
生物敏感器.....	28	氯离子选择性电极.....	37
线粒体电极.....	28	钾离子选择性电极.....	37
活组织电极.....	28	铅离子选择性电极.....	38
碳糊电极.....	28	钙离子选择性电极.....	38
对映异构体敏感电极.....	28	两价阳离子选择性电极.....	38

二氧化碳气敏电极	39	敏感电极的内充溶液	40
硫属化物玻璃电极	39	参比电极充填液	41
表面活性剂选择性电极	39	等传输	41
支持膜	39	等传输充填液	41
电极杆	39	内导体系	41
电极腔体	40	介体	41
电活性物质	40	离子载体	42
内充溶液	40		

三、离子选择性电极的性能

分别溶液法	42	亚灵敏度	48
混合溶液法	43	超灵敏度	48
固定主要离子法	43	转换系数	48
固定干扰法	43	最小检测量	48
校准曲线	43	最小检测浓度	49
线性范围	44	非理想响应	49
半对数图纸	44	对数响应	49
离子选择性电极连续校准法	44	斜率放大效应	49
选择性系数	44	主要离子	49
电位选择性系数	45	中毒	49
选择性常数	45	内阻	49
选择性因素	45	绝缘电阻	50
选择性比	45	离子选择性电极的交流阻抗	50
检测下限	45	泄漏电阻	50
活度极限	46	电极时间常数	50
功能电位	46	响应时间	50
干扰电位	46	实际响应时间	51
不对称电位	47	离子选择性电极的动态响应	51
零电位点	47	连续法	51
漂移	47	动态测定法	51
零电位漂移	47	浸入法	52
零电位 pM 值	47	滞后现象	52
灵敏度	48		

记忆效应	52	寿命	54
滞后效应	52	悬液效应	55
溪流电位	52	甘汞电极的劈效应	55
压力效应	52	氯化银电极的老化效应	55
温度系数	52	干扰	56
温度范围	53	电极干扰	56
温度效应	53	方法干扰	56
热滞后	53	电极校正用的缓冲溶液	56
等电位点	53	金属离子缓冲液	58
等温线交点	54	电极的保存	58

四、离子选择性电极的分析方法

离子选择性电极分析法	58	逐级添加法	66
直接电位法	59	标准减量法	66
直接计算法	59	已知减量法	66
直接测量法	59	分析物减量法	67
离子计法	59	样品减量法	67
内插法	59	干样减量法	67
标准曲线法	60	已知添加稀释法	67
差示电位法	60	总离子强度调节缓冲液	68
浓差电池法	60	离子强度调节剂	69
线性零点电位法	61	回收试验	69
动力学电位法	62	硫化物抗氧化缓冲液	69
工作曲线	62	格氏作图法	69
零电流计时电位法	62	格氏作图纸	70
标准添加法	63	电位滴定法	70
已知添加法	64	S 滴定	70
标准添加法计算图	64	T 滴定	70
两次添加法	64	R 滴定	71
已知增量法	64	线性内插“滴定”技术	71
干样添加法	64	电位滴定的线性滴定图解法	71
分析物添加法	64	一阶导数滴定	71
样品添加法	66	一次微分滴定	72
多次标准添加法	66		

二阶导数滴定·····	72	动态滴定法·····	74
二次微分滴定·····	72	流动分析法·····	74
梯度滴定·····	72	流动注射分析法·····	74
程控滴定法·····	73	容量流动注射分析·····	74
三角波程控滴定法·····	73		

五、离子选择性电极的测量仪器

离子计·····	75	分辨力·····	82
pH计·····	75	重复性·····	82
氢离子活度计·····	75	稳定性·····	82
携带式离子计·····	75	零点漂移·····	82
携带式 pH计·····	76	零点稳定性·····	83
流程离子计·····	76	灵敏度的稳定性·····	83
工业离子计·····	76	温度/斜率调节·····	83
流程 pH计·····	76	温度/斜率补偿·····	84
工业 pH计·····	76	定位调节·····	84
数字式离子计·····	76	离子计的准确度·····	84
带微处理机的离子计·····	77	读数建立时间·····	85
双高阻离子计·····	77	零示法·····	85
双高输入阻抗放大器·····	78	差示法·····	85
象限静电计·····	78	高输入阻抗·····	85
电位滴定仪·····	79	射极输出器·····	86
微分电位滴定仪·····	79	阴极输出器·····	86
离子计的指标·····	79	反对数电压转换器·····	86
输入阻抗·····	79	离子计中的放大器·····	87
输入电容·····	80	变容二极管调制放大器·····	88
输入电流·····	80	参量振荡放大器·····	89
测量范围·····	81	振动电容器·····	89
测量误差·····	81	振动电容静电计·····	90
视差·····	82	动电容静电计·····	91

离子选择性电极 ion selective electrode (ISE)

对某种特定离子产生选择性响应的一种电化学敏感器件。由于电极的膜电位与溶液中特定离子活度的负对数呈线性关系；故可由膜电位的测量求出溶液中特定离子的活度。与包括有氧化还原体系的经典电极（如第一类及第二类电极）不同，离子选择性电极膜电位的建立是基于膜与溶液之间离子交换等过程，而上述电极电位的建立则基于在电极上发生的电子转移过程。用于测溶液中氢离子活度的 pH 玻璃电极是最早的一种离子选择性电极，目前已有数十种电极，如 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 、 SO_2 等电极。

离子选择性电极具有操作简便快速、设备简单廉价，便于实现连续和自动分析及在某些场合下可不破坏溶液直接进行分析测定等特点，故已成为分析测定和某些研究中的一种重要工具。

敏感电极 sensing electrode

即 离子选择性电极。

选择性离子敏感电极 selective ion-sensitive electrode

即 离子选择性电极。

离子专性电极 ion specific electrode

即 离子选择性电极。

膜电极 membrane electrode

由某一种膜（包括无机物膜、有机物膜及生物膜等）间隔不同浓度的同一电解质溶液或不同组成的电解质溶液时，膜两边将产生一定的电位差。若在膜的一边装入有一定浓度的电解质溶液，插入一支相应的参比电极，则构成了一个半电池，此半电池即为膜电极。膜电极在未知试液中的电位与试液中有关离子的活度（或浓度）有一定的联系，因此膜电极应包括离子选择性电极。在离子选择性电极未定名前，早期有关这方面的电极的研究一般统称为膜电极。现阶段所谓膜电极一般指离子选择性电极。

离子选择性电极分类法 classification of ion selective electrodes

按离子选择性电极结构及性能分类的方法,目前比较通用的是按组成离子选择性电极的敏感膜材料的分类法。IUPAC(国际纯化学和应用化学联合会)推荐的离子选择性电极分类如下:

一、基本电极(primary electrodes)

(1) 晶体电极(crystalline electrodes)

a. 均相膜电极(homogeneous membrane electrodes)

电极膜由单晶或晶体化合物的均匀混合物制成,如 LaF_3 单晶, $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ 粉末压制的膜片等。

b. 非均相膜电极(heterogeneous membrane electrodes)

活性物质或活性物质的混合物与惰性基质(例如硅橡胶或PVC)混合制成的电极。将活性物质涂布在经疏水处理的石墨上制成的电极亦归于此类。

(2) 非晶体(膜)电极(non-crystalline electrode)

这类电极的膜由一种含有离子型物质或不带电物质的支持体组成。这种支持体可以是多孔的(如塑料微孔膜、垂熔玻璃膜)或无孔的(如玻璃膜、PVC与溶剂及活性物质形成的经“固化”的膜)。这类电极的膜电位是由于膜相中存在离子交换物质而引起的。

a. 刚性基质电极(rigid matrix electrodes)

这类电极(如玻璃电极)中的敏感膜是特种玻璃的薄膜,玻璃的化学组成决定它的选择性。在这类电极中有:氢离子选择电极,单价阳离子选择电极。

b. 流动载体电极(electrodes with a mobile carrier)

① 流动载体带正电荷:如某些大阳离子(季胺盐、过渡金属与1,10-邻菲绕啉衍生物形成的配阳离子等),溶于适宜的有机溶剂,并由一惰性支持体(如微孔塑料膜、PVC)支撑。这种膜能响应阴离子活度的变化,如硝酸根离子电极等。

② 流动载体带负电荷:将配位剂(如磷酸酯类)或大体积阴离子(如硼酸四-*p*-氯苯酯阴离子)溶于适当的有机溶剂,并用一惰性支持体(同①)支撑。这种膜能响应阳离子活度的变化,如钙离子电极等。

③ 中性载体电极:用能与某些阳离子选择性结合的中性载体(如抗菌素,大环化合物或其他配位剂)制成的膜,对相应阳离子活度有电位响应,如钾离子电极等。

二、敏化的离子选择性电极 (sensitized ion-selective electrodes)

(1) 气敏电极 (gas sensing electrodes)

参见 气敏电极。

(2) 酶底物电极 (enzyme substrate electrodes)

参见 酶底物电极。

基本电极 primary electrode

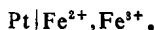
1975 年国际纯化学和应用化学联合会 (IUPAC) 推荐的离子选择性电极分类法中所使用的名称。它指电极膜直接对溶液中的离子产生电极响应的离子选择性电极, 因此包括除敏化的离子选择性电极以外的各种电极, 如玻璃电极, 单晶电极, 液体离子交换膜电极等。

原电极 primary electrode

即 基本电极。

第零类电极 electrode of zeroth kind

惰性金属与含有可溶性氧化和还原物质的溶液接触, 形成氧化还原电极, 称之为第零类电极。如



电极反应为 $\text{Fe}^{3+} \xrightleftharpoons{+e} \text{Fe}^{2+}$

$$\text{电极电位: } E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

这类电极可用来做参比电极。

第一类电极 electrode of first kind

金属(广义而言亦可是非金属)与其离子的溶液处于平衡状态所组成的电极。例如金属银与银离子处于平衡时组成的金属银电极: $\text{Ag}|\text{Ag}^+$

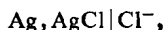
电极反应为: $\text{Ag}^+ \xrightleftharpoons{+e} \text{Ag}$

$$\text{其电极电位: } E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

某些离子选择性电极用银电极作内参比电极。

第二类电极 electrode of second kind

金属表面覆盖其难溶盐, 并与此难溶化合物具有相同阴离子的可溶盐的溶液处于平衡状态时所组成的电极。例如银-氯化银电极



电极反应为: $\text{AgCl} \xrightleftharpoons{+e} \text{Ag} + \text{Cl}^-$

电极电位: $E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

此电极是装制离子选择性电极最常用的内参比电极。

第三类电极 electrode of third kind

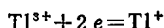
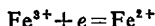
由一种金属, 这种金属的难溶盐, 与此难溶盐有相同阴离子的另一难溶盐以及与此“另一难溶盐”有相同阳离子的电解质溶液所构成的电极体系。例如: $\text{Zn} | \text{ZnC}_2\text{O}_4, \text{CaC}_2\text{O}_4 | \text{Ca}^{2+}$ 和



此类电极可以用来测定有关离子的活度。

氧化还原电极 redox electrode

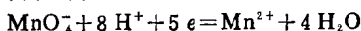
反应物有氧化态或还原态变化的任何电极反应, 都可称为氧化-还原反应。但氧化还原电极通常指的是这样一类电极, 其中金属(或附于金属上的气体)并不直接参与电极反应, 而只起传递电子的作用。电极的电位则完全取决于处于平衡状态的溶液中的氧化还原体系。氧化还原电极分简单的和复杂的两种。简单的氧化还原电极, 反应中只包含离子价态变化, 组成不变。例如:



电极电位可用下式表示

$$E_{\text{Red, ox}} = E^\circ_{\text{Red, ox}} + 2.303 \frac{RT}{ZF} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

复杂的氧化还原电极, 反应中反应物的价态和组成都变化, 氢离子和水分子常参加反应, 例如高锰酸根与二价锰体系



电极电位

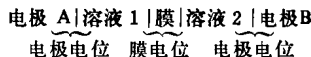
$$E_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-} = E^\circ_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-} + 2.303 \frac{RT}{5F} \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

膜 membrane

薄层状物质称为膜,其种类很多。在离子选择性电极中常用的有敏感膜和支持膜两类。前者包括离子交换膜,单晶膜,混晶膜,陶瓷膜,液态膜,玻璃膜等,后者包括憎水的微孔塑料膜、陶瓷膜及透气膜等。

膜电位 membrane potential

设用一膜分开两个溶液、溶液 1 含有离子 i 和 j ,其活度为 a'_i, a'_j ; 溶液 2 含有同样离子,其活度为 a''_i, a''_j ; 再设膜对 i 离子有选择性, i 离子可与膜的界面层发生交换作用,而 j 离子则不然,则膜在两溶液间产生一个电位差,即膜电位。它包括膜内的扩散电位和相界面电位。其值可用能斯特 (Nernst) 方程式描述 (参见能斯特方程式)。这种电位不能直接测量,一般是通过完整的电化学电池的电动势的测量来推算。电池简示于下:



界面电位 boundary potential

与膜和外部溶液界面间的离子交换过程有关的电位。达到平衡时,界面电位 E_B 可用下式描述

$$E_B = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\sum W_i K_i a'_i}{\sum W_i c_i(0)} - \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\sum W_i K_i a''_i}{\sum W_i c_i(d)}$$

W_i 权重因素

a'_i, a''_i 两侧外部溶液中, i 离子的活度

$c_i(0)$ (0)界面, i 离子的浓度

$c_i(d)$ (d)界面 i 离子的浓度

K_i 分配常数

Z_i i 离子的电荷数

扩散电位 diffusion potential

膜电位理论中说明离子在膜内扩散产生的电位。

在液膜电极中,扩散电位可用下式表示。

$$E_D = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\sum u_i C_i(0)}{\sum u_i C_i(d)}$$

E_D 扩散电位

u_i 离子淌度

$C_i(0), C_i(d)$ 为膜中第 i 种离子在膜两侧的浓度

道南电位 Donnan potential

膜与溶液界面处的界面电位。当带有荷电载体的膜(如离子交换树脂)与电解质溶液接触时,由于膜阻止其中一种荷电质点(定域体)扩散进入水相,因此随着两相中其他荷电离子(抗衡离子与伴离子)穿过膜界面的扩散,将使界面附近失去电中性,即产生一定的电位差,这种电位差称为道南电位。

若考虑 1:1 电解质溶液与膜进行离子交换的简单情况,并且忽略膜相与外溶液的压力差以及溶剂穿过膜的渗透,则在平衡时,道南电位

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{a}_+}{a_+} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-}{\bar{a}_-}$$

其中 $\bar{a}_+, \bar{a}_-$ 代表阳离子与阴离子在膜相中的活度, a_+, a_- 则为相应离子在水相中的活度。

道南电位是组成膜电位的重要部分。参见膜电位。

TMS 理论 Teorell, Meyer and Sievers theory (TMS theory)

膜电位的一种理论,认为膜电位是两个膜|溶液界面间的道南电位和膜内扩散电位的和,其计算公式如下:

1. $\Delta\phi_m = [\phi_{b,r} - \bar{\phi}_{m,r}] + [\bar{\phi}_{m,r} - \bar{\phi}_{m,l}] + [\bar{\phi}_{m,l} - \phi_{b,l}]$
或 2. $\Delta\phi_m = [\phi_{b,r} - \bar{\phi}_{s,r}] + [\bar{\phi}_{s,r} - \bar{\phi}_{s,l}] + [\bar{\phi}_{s,l} - \phi_{b,l}]$
b. r: 膜右边的溶液, b. l: 膜左边的溶液
m. r: 膜内右边界面, m. l: 膜内左边界面
s. r: 膜内表面, 右内表面层
s. l: 膜内表面, 左界面内侧面

能斯特方程式 Nernst equation

描述离子选择性电极的电位与溶液中主要测量离子活度的关系式。

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{ZF} \ln a$$

或

$$E = E_0 \pm \frac{2.303 RT}{ZF} \log a$$

E 离子选择性电极的电位