

# 选择性离子敏感电极

[英] G. J. 穆迪 著  
J. D. R. 托马斯

科学出版社

## 内 容 简 介

近几年来,离子选择性电极有了迅速的发展,成为现代应用化学较繁荣的分支之一。离子选择性敏感电极可以通过简单的电势测量直接测定溶液中的某些离子的活度,而且能快速连续测定,同时设备简单,操作方便,因此许多部门广泛地采用这一新技术。

本书简要而系统地介绍了离子选择性电极的基本原理、几种主要的离子选择性电极,如玻璃电极、均一的固态电极、非均一的固态电极、液体离子交换剂电极等的结构与性能。对于研究电极选择性的方法和分析技术作了比较详细的介绍。本书是目前国外研究离子选择性电极的主要参考书之一。可供有关工厂、化工、医院及科研单位的分析化学工作者、大专学校专业师生参考。

G. J. Moody and J. D. R. Thomas

### SELECTIVE ION SENSITIVE ELECTRODES

Merrow Publishing Co. Ltd.

(1971)

## 选择性离子敏感电极

[英] G. J. 穆迪 著  
J. D. R. 托马斯

中国科学院南京土壤研究所电极组译

\*

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

\*

1975 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1975 年 9 月第一次印刷 印张: 4 1/8 插页: 1

印数: 0001—8,900 字数: 90,000

统一书号: 13031·311

本社书号: 481·13—4

定 价: 0.46 元

## 前 言

设计对溶液中一种特定离子有反应的选择性离子敏感电极的发展已经作为“全新技术”而披露头角。现在,大约有二十种阳离子和阴离子能够象用经典的 pH 玻璃电极测定氢离子那样,很容易地从相对于适当的参比电极的电动势的大小分别地测定出来。各种选择性离子电极包括阳离子玻璃、硅橡皮、固态和液体离子交换剂等类型。

科学的各分支已经由于选择性离子敏感电极有商品出售、多能和易于操作而获益。事实上有人已将它对溶液化学的推动作用比拟于激光对物理光学的推动作用。在医学研究中它可以用于包括唾液、脑髓液、血清、尿、汗、骨髓和普通牙科的例行分析。这类电极也可以用于药品(药物、肥皂和牙膏)和食品(乳制品、谷物、玉米、糖、饮料和罐头产品)的品质检验和一般的生产过程的控制,以及岩石、粘土、矿物精炼过程、工业和采矿废物的矿物分析。

其它重要的工业应用涉及到镀浴,金属精炼,清洗池,纤维印染工业的浸渍浴,油漆,颜料,杀藻剂,杀菌剂,杀虫剂,肥料,陶瓷,玻璃,照象,炸药,液体推进剂,烟道废气,烟草,塑料,树脂,润滑脂,油脂,润滑剂和纸浆液。还用它研究了一些生态学因素如溪水、河流、港湾、湖泊、污水、污泥和土壤等的分析,以及水的软化,蒸汽锅炉与冷凝器中结垢的防止。在学术范围内已用它研究了活度系数、络合反应、稳定性常数和电位滴定。

任何有远见的使用者都应该注意，对这些电极所列举的某些性能，仅是根据制造厂“认为”它将最适用的方面。本书包括选择性离子敏感电极的理论和实际应用两个方面。没有试图作完整的历史概括或者将杂志文献及制造厂的说明材料详尽包括进去。

作 者

## 译 者 的 话

本书为穆迪(G. J. Moody)和托马斯(J. D. R. Thomas)所编著。书中比较系统而简要地介绍了离子选择性电极的基本原理、性能与应用技术。离子选择性电极是近年来新发展起来的一种分析工具,虽然远在本世纪初人们就发现了指示溶液 pH 变化的离子选择性电极,即 pH 玻璃电极,但是它的迅速发展还是六十年代以后的事。离子选择性电极能够快速、简便地测定溶液中若干离子的活度,在分析化学、工农业生产、医药卫生及环境保护等方面可以获得广泛的应用,特别是在自动分析、工业过程控制中应用有它的独到之处。但是,离子选择性电极目前还是发展中的一门新技术,在现阶段它面临着扩大电极品种、改进电极的选择性、提高测量精度等几个有待解决的重要问题;此外,本领域中还有一些基础理论,如电极的电活性物质的性质与电化学特性的关系、膜电位的起源与电荷迁移的关系等,有待进一步研究。

对于本书内容,“如同我们对于食物一样,必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动,送进唾液胃液肠液,把它分解为精华和糟粕两部分,然后排泄其糟粕,吸收其精华,才能对我们的身体有益,决不能生吞活剥地毫无批判地吸收。”

从原书出版至今,离子选择性电极又有了一些发展,尽管如此,但就其总体来看,我们认为本书仍不失为一本较好的参考书。

中译本保持了原书的编排顺序,略去了书末的索引,对原

33445

书中个别显系错误的地方作了订正。但是，限于译者的学识水平，译文中不妥之处在所难免，敬希读者批评指正。

中国科学院南京土壤研究所电极组

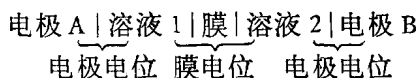
# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 一、 膜电位·····                    | 1  |
| 二、 选择性评价的原理·····               | 4  |
| 1. 功能电位·····                   | 4  |
| 2. 活度与活度系数·····                | 4  |
| 3. 选择性·····                    | 8  |
| 三、 玻璃电极·····                   | 33 |
| 1. 玻璃电极电位的来源·····              | 33 |
| 2. 玻璃电极的电位特性·····              | 35 |
| 3. 玻璃结构对选择性的影响·····            | 36 |
| 4. 玻璃电极使用的实际方面·····            | 38 |
| 四、 选择性离子敏感电极的一般实验方法·····       | 42 |
| 1. 离子选择性电极的基本要求·····           | 42 |
| 2. 选择性离子敏感电极和活度与浓度关系的一般特性····· | 43 |
| 3. 使用离子选择性电极的测定方法·····         | 47 |
| 4. 活度的测量·····                  | 48 |
| 5. 未络合离子浓度的测定·····             | 48 |
| 6. 总浓度的测定·····                 | 49 |
| 五、 非玻璃选择性离子敏感电极·····           | 55 |
| 甲类: 均一的固态电极                    |    |
| 1. 氟化镧电极·····                  | 60 |
| 2. 卤化银电极·····                  | 69 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 3. 硫化银电极 .....                       | 74  |
| 4. 重金属硫化物——硫化银电极 .....               | 78  |
| 六、非玻璃选择性离子敏感电极 .....                 | 82  |
| 乙类: 非均一的固态电极                         |     |
| 1. 掺入沉淀的活性膜的制备 .....                 | 83  |
| 2. 不均一的膜电极的制造 .....                  | 83  |
| 3. Pungor-Radelkis 电极的选择性和反应时间 ..... | 84  |
| 4. 商品 Pungor-Radelkis 型电极的应用 .....   | 84  |
| 5. 非商品的非均一电极 .....                   | 84  |
| 七、非玻璃选择性离子敏感电极 .....                 | 87  |
| 丙类: 液体离子交换剂电极                        |     |
| 1. Orion 钙液体离子交换剂电极 .....            | 87  |
| 2. 其它的商品钙电极 .....                    | 98  |
| 3. 膜的孔隙度和电极性能 .....                  | 102 |
| 4. 非商品钙电极 .....                      | 104 |
| 5. 二价离子(水的硬度)电极 .....                | 108 |
| 6. 钾和其它液体离子交换剂阳离子电极 .....            | 110 |
| 7. 阴离子液体离子交换剂电极 .....                | 114 |
| 八、杂项离子分析 .....                       | 119 |
| 参考文献 .....                           | 120 |

## 一、膜 电 位

膜电极的利用决定于膜电位的测定。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。例如在电池



中,膜电位可以看做是在两个溶液 1 和 2 之间的电位差,它包括膜内的扩散电位和相界面电位。

为了从电池电动势求出膜电位,需要对电极电位做出一些假定,而对于电极 A 和 B 的电动势测定,一个直接方法(图 1)是使用甘汞电极(或其它可逆的参比电极)。

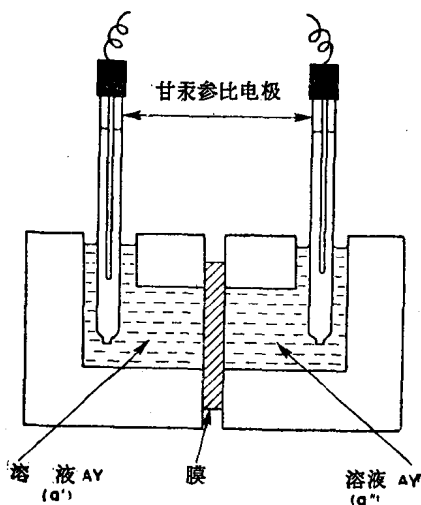
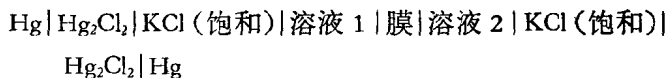


图 1 测量膜电极电动势的典型电池装置



为简化起见,电池可以看成是一种没有迁移的浓差电池,其中两个溶液由同一电解质组成但有浓度差。因此,在这样

的一个体系中,膜电位可以看成是浓差电位。然后就有可能如在浓差电池中那样,使膜电位( $E_M$ )与离子活度联系起来:

$$E_M = \frac{2.303RT}{z_A F} \left( \log \frac{a_A''}{a_A'} \right) \quad (1)$$

式中  $a_A$  是离子  $A$  的活度,  $z_A$  是其电价。

然而,公式(1)是过分简化了,除了 Donnan 相界面电位以外,还应当包括与膜对于电荷与其相反的离子  $A$  比电荷与其相同的离子  $Y$  更容易渗透所产生的扩散现象有关的项:

$$E_M = \frac{2.303RT}{z_A F} \left[ \log \frac{a_A''}{a_A'} - (z_Y - z_A) \int t_Y d \log a^{\pm} \right] \quad (2)$$

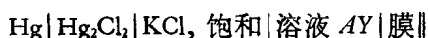
式中  $t_Y$  是与膜电荷相同的离子在膜内的迁移数,  $z_Y$  是它的电价;  $a^{\pm}$  是电解质的平均离子活度<sup>[2]</sup>。这个积分可以图解。

用另一种方式表示时,公式(2)的第一项给出浓差电位的热力学极限值,第二项给出因电荷相同的离子的流动引起的偏差。对于电荷相反的离子有理想的选择渗透性的膜说来,第二项消失( $t_Y = 0$ ),公式(2)可还原为 Nernst 公式即式(1)。

在大约  $10^{-4}$  和  $10^{-1} M$  之间时,通常的离子交换膜与式(1)很好相符。在活度高的溶液中,由于电荷相同的离子的迁移造成偏差,而在活度低的溶液中则因水的离解所产生的氢或氢氧离子的竞争而造成偏差。

在极限公式(1)的有效范围内,离子交换膜可以用来测定离子活度。测量是在有一个对  $A$  离子有理想选择渗透性的膜的电池(图1)中进行的。电池的一个溶液部分注入已知活度  $a_A'$  的标准溶液。在膜另一边的溶液里的未知活度  $a_A''$  可以用公式(1)从膜电位计算出来。

这样,半电池



就成为对离子  $A$  可逆的电极,即所谓“膜电极”。

膜电极有可能制成对于几乎所有离子有反应性的电极的很大优点。可惜,在不同的、甚至是电荷相等的离子之间进行充分区分的困难却成了一个严重的障碍,到目前为止,实际上可以测定的仅有大约二十种阳离子或阴离子。尽管如此,如上所述,即使对于这些数目有限的离子来说,电极的发展也具有极为重要的实际意义。作为一个例子,pH玻璃电极的成功可以描绘这类选择性离子敏感装置的巨大前景。

## 二、选择性评价的原理

### 1. 功能电位

任何一种选择性离子敏感膜电极的功能电位决定于很多因素,包括电位-活度反应性、在各种干扰物质存在时的选择性、有效的 pH 范围、反应时间、温度和使用寿命等。除了少数例外,电极在工作范围内符合 Nernst 电位-活度关系,对于阳离子反应性电极(图 2),可以用公式

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log a_{\text{阳离子}} \quad (3)$$

来表示;对于阴离子反应性电极(图 3),可以用公式

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{zF} \log a_{\text{阴离子}} \quad (4)$$

来表示。

如欲根据反应性和活度的对数值之间的线性关系来测定浓度,则需要知道活度/浓度关系即根据 Debye-Hückel 公式所确定的关系,或者直接从仔细绘制的反应性/浓度校准曲线即所谓“工作曲线”来计算浓度。工作曲线不是直线(图 2 和图 3 的浓度曲线),也没有 Nernst 斜率。并且,如果样液中离子浓度很高,将产生误差,因为活度(与电动势反应有关)决定于总离子强度。

### 2. 活度与活度系数

一种电解质的活度系数  $f$  与活度  $a$  有关,因为它等于后

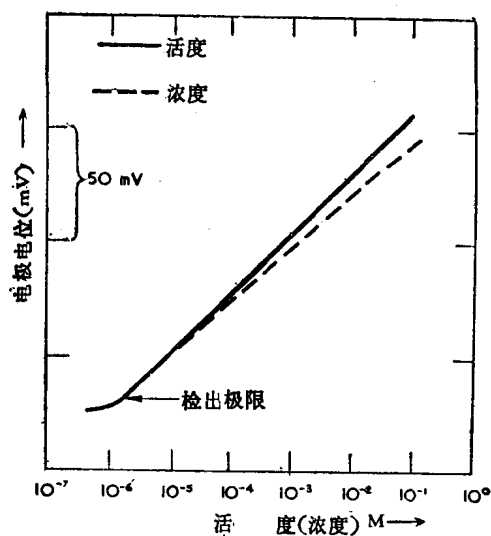


图2 Coleman 固态铜电极的典型活度(浓度)校准曲线

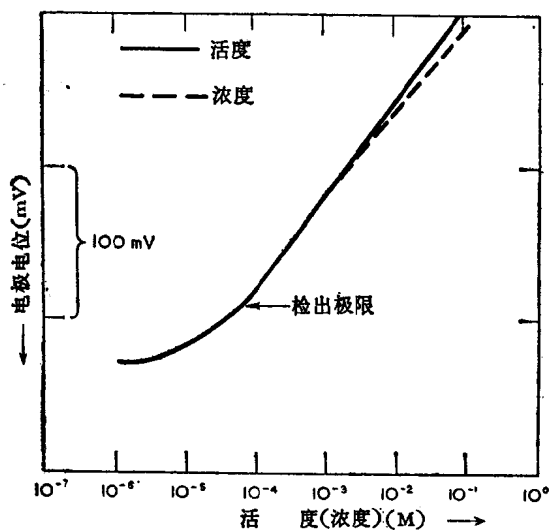


图3 Philips 固态银电极的典型活度(浓度)校准曲线

者除以测量的物质浓度。

至今为止，都是把一种电解质的活度看做是一个纯热力学的量，它可以从溶液的一些可以观察的性质来计算。然而，在本书中所关心的主要是浓度，这可求助于仔细绘制的电动势反应/浓度关系的工作曲线。选择性离子敏感电极的使用者如果想要应用方便的反应电动势/ $\log a$  曲线的 Nernst 斜率特性，则需要熟习活度和浓度之间的相互关系。在这方面值得注意的是 Debye-Hückel<sup>[3]</sup> 理论可以计算电解质稀溶液的平均活度系数  $f$ ，而不必依据实验。

Debye 和 Hückel 根据静电学和统计力学的理论，推导了如下的计算离子活度系数的近似公式：

$$\log f = -Az^2\sqrt{\mu} \quad (5)$$

式中  $f$  是离子的活度系数， $z$  是它的电荷， $\mu$  是溶液的离子强度， $A$  是与温度和溶剂有关的常数（在 25℃ 的水中  $A = 0.511$ ）。

Debye-Hückel 公式是一个极限定律，在离子强度为零的极限情况下正确，它指出一个离子的活度系数仅和它的电荷和周围的离子强度有关；在溶液中其它离子的种类除了其电荷的特点以外是无关紧要的；当  $\mu$  增加时， $f$  均匀地减小（参见图 4 和 14）。在极低的离子强度时，所有这些估计都是正确的。

在一般的、例如是  $10^{-1}M$  的浓度时，实际电解质的性质与 Debye-Hückel 极限定律的较简单的计算有偏差。已经提出了若干多少是经验的修正方法，使求出的数据在中等离子强度  $\mu$  时获得程度不同的成功。使任何实验数据符合一个含有大量可调整的经验参数的公式总是有可能的。这样的公式既不简捷明了，也不是普遍令人满意的，因为它需要对每一种试验离子测定或表列一些毫无其它意义的常数。由于在许多情

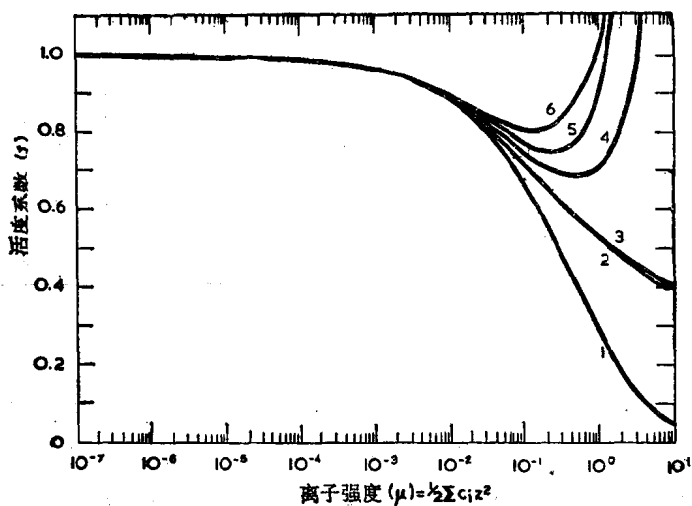


图4 各种活度系数-离子强度公式对两价离子的模拟计算(每条曲线代表800个 $\mu$ - $f$ 函数值)

况下研究者所面临的并不一定是研究过的离子,所以最好是有有一个至少是近似地适用于任何离子的公式。在所提出的修正公式中,最简单的是根据下述修正<sup>[4]</sup>:

$$\log f = -Az^2 \left( \frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + \mu^{\frac{1}{2}}} - 0.2\mu \right) \quad (6)$$

以各种公式制得的曲线绘于图4,其中离子强度 $\mu$ 的计算是取溶液中各种离子的浓度与它的价数 $Z$ 的平方之乘积的和的一半:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c z^2 \quad (7)$$

用公式(7)计算的离子强度如表1所示。因此,总离子强度

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c z^2 = \frac{1.60}{2} = 0.80。$$

表 1 离子强度的计算

| 溶 液 组 成<br>(克分子·升 <sup>-1</sup> )                              | 离 子                          | $z^2$ | $c$           | $cz^2$ |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------|-------|---------------|--------|
| 0.05NaCl<br>+ 0.20CaCl <sub>2</sub><br>+ 0.15NaNO <sub>3</sub> | Na <sup>+</sup>              | 1     | 0.05+0.15     | 0.20   |
|                                                                | Ca <sup>2+</sup>             | 4     | 0.20          | 0.80   |
|                                                                | Cl <sup>-</sup>              | 1     | 0.05+0.40     | 0.45   |
|                                                                | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 1     | 0.15          | 0.15   |
|                                                                |                              |       | $\Sigma cz^2$ | 1.60   |

### 3. 选择性

如果选择性离子敏感电极的全量程是适用可靠的,则在各种干扰存在时有必要对它的选择性作出恰当和可靠的评价。可惜的是,文献上关于选择性的测定或引用方法却很少一致。

选择性常数表示一外来离子  $N^{n+}$  对于电极对其主要离子  $M^{z+}$  的反应性的干扰程度。一般对阳离子反应的电极常数  $K_{MN}$  定义为:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{zF} \log [a_{M^{z+}} + K_{MN}(a_{N^{n+}})^{z/n}] \quad (8)$$

除了符号以外,对阴离子的关系式与此类似,主要阴离子和干扰阴离子都是单价时的情况已由 Srinivasan 和 Rechnitz<sup>[5]</sup> 所讨论。

当所有的  $K_{MN} < 1$  时,电极的性能较好,这至少是表明选择性倾向于  $M^{2+}$  离子。例如,Orion 92-07 硝酸根电极的选择性常数  $K_{NO_3, CN} = 2 \times 10^{-2}$ ,表明电极对硝酸根的敏感性超过氰离子的五十倍。另一方面,  $K_{NO_3, ClO_4}$  为  $10^3$ ,就意味着硝酸根电极本身就不应该这样命名,因为此时它对过氯酸根的灵敏度超过对硝酸根离子的 1000 倍。

不适当地使用“选择性常数”可能在几个方面导致误差。首先,对任何两种离子,该数值都受活度的影响。其次,所列的数值既决定于电位是在含有两种离子的混合溶液中测定或是在分别的溶液中测定,也决定于进行计算时所应用的公式。关于选择性的另一个问题是它偶而以倒数( $K_{NM}$ )表示,更糟的是简单地用 $K$ 表示或者没有注明特定的估量方法。

根据在分开的和在混合的溶液中的电位测定来估量选择性的各种方法将在以下讨论。

#### 方法 I

##### 分别溶液法。

对于主要阳离子  $M^{2+}$  在各种活度时的反应电动势绘制在图 5 中。对于干扰阳离子  $N^{2+}$  可绘制类似的曲线。选择性可

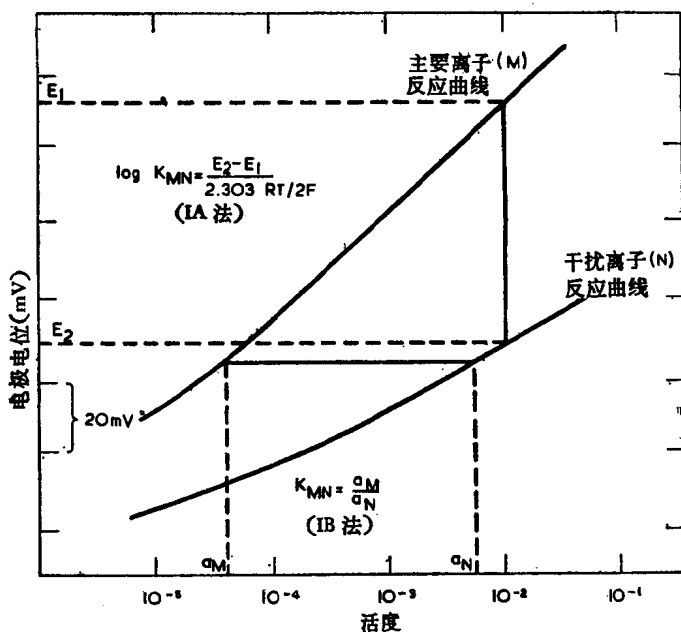


图 5 用分别溶液法对两价离子计算选择性常数 ( $K_{MN}$ ) 的图解