

ANZHAO
ANZHAO
ANZHAO

离子选择电极 分析应用指南

虞振新 王昌益 朱元保 编著



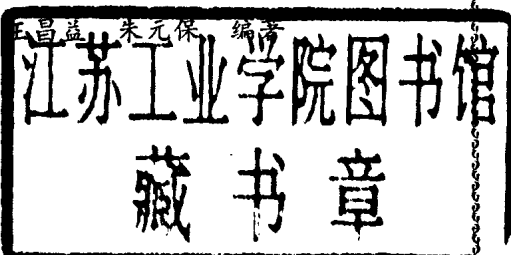
云南人民出版社

ANZHAO
ANZHAO
ANZHAO

061
3034

离子选择电极 分析应用指南

虞振新



~~云南人民~~出版社

一九八六年 昆明

责任编辑：悟 歆 李 勃

封面设计：薛靖民

离子选择电极分析应用指南

虞振新 王昌益 朱元保 编著

*

云南人民出版社出版发行

(昆明市书林街100号)

云南新华印刷二厂印装

*

开本：850/1168 1/32 印张：12 字数：292,000

1986年4月第一版 1986年4月第一次印刷

印数：1—8,300

统一书号：15116·165 定价：3.05元

前 言

离子选择电极已成为电化学分析的重要分支，它具有设备简单、操作方便、分析费用低，可进行原位分析、连续测定与直接测量离子活度等优点。一台仪器配上不同电极就可以分析不同离子，将电位滴定包括在内，离子选择电极分析可直接或间接分析80多种离子。酶电极、涂丝电极、微电极和离子选择性场效应管的出现，使离子选择电极分析渗透到分析化学的各个应用领域，不断取代一些传统的繁琐的分析方法。

归纳起来，离子选择电极应用于六个方面：

一、用于实验室痕量分析、微量分析和常规离子分析。

二、将离子选择电极作为滴定的终点指示元件。

三、在自动监测中，作为化学量——电量的传感器件。

四、用于化学反应动力学研究，测定离子活度及动力学参数。

五、连续注射分析中作电位监测器件。

六、作为离子敏感场效应管、分子选择电极以及生物传感器件的初级敏感元件。

离子选择电极分析将是仪器分析的常规方法，也是当前分析工作者必须掌握的重要分析手段之一。

本书是为了适应国内离子选择电极分析技术普遍应用的需要，作为分析工作者应用离子选择电极的方法指南而编写的。书

中收集了国内外比较成熟可靠的离子电极分析方法，有些已列入我国企业或部颁标准。离子选择电极专业术语解释是依 IUPAC 的推荐而编写，并适当参考了最新资料。

本书由虞振新（江苏电分析仪器厂）、王昌益（云南大学化学系）与朱元保（湖南大学化学化工系）执笔编写。龚洪钟与沈子琛参加了编写大纲的讨论。全书由王昌益与虞振新整理定稿。

本书蒙 Corning Medical and Scientific Instruments 公司和 Orion Research 公司的 K.T.Thumith, P.S.Mccarthy 与 C.A.Rossiter 先生惠赠他们编印的有关应用指南，在此表示衷心的感谢。

目 录

前言

第一章 离子选择电极术语汇编

(1)

一划: 一次添加法 (1)

二划: pH及pX (1) pH电极 (1) pH范围 (2) pH缓冲剂 (3) PVC膜电极 (3) 二次标准添加法 (3)

三划: 已知加入法 (4) 已知减量法 (5) 干扰物质 (6)

四划: 分别溶液法 (7) 不对称电位 (9) 内电解质溶液 (9) 中性载体电极 (11) 中毒 (12) 开路 (13) 分析物加入法 (样品加入法) (13) 气敏电极 (13) 气隙式气敏电极 (14) 气透膜 (14)

五划: 电极 (15) 电极对 (16) 电极内阻 (16) 电极电位 (17) 电池电动势 (18) 电位滴定 (18) 未知减量法 (19) 未知增量法 (19) 半对数纸 (20) 记忆效应 (21)

六划: 全固态电极 (21) 刚性基质电极 (21) 死停终点法 (21) 多点增量算图 (22) 光敏现象 (22) 老化 (22) 污染 (23)

七划: 间接测定 (23) 沉淀滴定 (23) 作图法 (24) 系列稀释 (24) 寿命 (24)

八划: 参比电极 (25) 直接测量法 (26) 奈斯特方程 (28) 奈斯特响应 (28) 极化 (28) 定位 (29)

九划: 背景 (29) 标准电极电位 (29) 标准氢电极 (29) 标准

加入法 (31) 标准溶液 (32) 响应 (32) 响应时间
(33) 响应时间坐标纸 (34) 活化 (34) 活度 (35)
活度系数 (37) 带正电荷的载体 (39) 带负电荷的载体
(39) 玻璃电极 (40) 误差 (41) 差示电位法 (42)
相对毫伏法 (43) 线性范围 (43) 重现性 (44) 绝对毫
伏法 (44)

十划: 离子选择电极 (44) 离子计 (45) 离子敏感场效应晶体管
(45) 离子强度 (47) 离子强度调节剂 (47) 选择性系
数 (47) 选择比 (51) 格氏 (Gran) 作图法 (52) 格
氏 (Gran) 作图纸 (52) 流动载体电极 (52) 流动注射
分析法 (54) 样品加入法 (55) 复合电极 (56) 络合滴
定 (56) 转换系数 (56) 准确度 (57) 消化 (58)
盐桥 (59) 校正曲线 (62) 涂丝电极 (63)

十一划: 斜率 (63) 斜率补偿 (64) 氧化还原电极 (65) 氧
化还原电位 (65) 高聚物膜电极 (65) 液膜电极 (67)
液接电位 (68) 检出下限 (68) 掩蔽剂 (70) 清洗
(70) 混合溶液法 (70)

十二划: 等当点 (72) 等电位点 (72) 等电量传递内充液
(73) 温度效应 (74) 温度范围 (74) 晶体膜电极
(75) 硫离子抗氧化缓冲剂 (76) 硫属玻璃电极
(76) 滞后 (76)

十三划: 微电极 (77) 微型测量池 (77)

十四划以上: 滴定 (77) 膜 (78) 漂移 (78) 稳定性
(78) 隔膜式气敏电极 (78) 酶电极 (79) 搅拌 (79)
噪声 (80) 输入阻抗 (80) 薄膜电极 (81)

第二章 氟离子选择电极..... (84)

一、应用实例..... (84)

(一) 水质中氟的测定 (84)

(二) 植物中氟的测定	(87)
(三) 骨中氟的测定	(89)
(四) 高分子和有机化合物中氟的微量测定	(91)
(五) 格氏 (Gran) 作图法测定炉渣中铝	(94)
(六) 水泥生、熟料中二氧化硅的测定	(97)
(七) 空气中痕量氟化物的测定	(100)
(八) 尿中氟的测定	(105)
二、氟离子选择电极分析应用一览表	(105)
第三章 卤素离子选择电极	(118)
一、应用实例	(118)
(一) 有机化合物中碘的微量测定	(118)
(二) 水质中痕量汞的测定	(119)
(三) 有机化合物中汞的微量测定	(121)
(四) 用碘离子选择电极测定汞离子	(123)
(五) 土壤中氯的测定	(124)
(六) 磷矿中碘的测定	(125)
(七) 混合卤化物体系分析	(126)
(八) 水质中氯、溴、碘的同时测定	(130)
(九) 甲醛的测定	(133)
(十) 有机氯或溴元素的微量测定	(134)
(十一) 黄磷厂尾水中碘的测定	(136)
(十二) 环境污染中氰化物的测定	(137)
(十三) 小型碘离子选择电极的应用	(141)
(十四) 食物与土壤中碘离子的测定	(143)
(十五) 矿石、土壤中氟、氯、溴、碘的测定	(146)
二、卤素离子选择电极分析应用一览表	(149)
第四章 硫化银和其他硫化物晶体膜电极	(160)
一、应用实例	(160)

(一) 感光材料AgX乳剂中银的测定	(160)
(二) 矿石中银的测定	(161)
(三) 铝合金中银的测定	(162)
(四) 矿石中氯的测定	(163)
(五) 各种工业废水及地面污水中微量游离氰的测定	(164)
(六) 电镀液中游离氰的测定	(165)
(七) 工业丙烯腈中总氰的测定	(166)
(八) 铈铁合金中磷的测定	(169)
(九) 污水中硫化物的测定	(170)
(十) 二氧化钛中微量硫的测定	(171)
(十一) 高温合金、合金钢及纯金属中痕量硫的测定	(172)
(十二) 铜浮选矿浆中剩余丁基黄原酸钾的测定	(174)
(十三) 显象管洗屏废水中微量镉的测定	(175)
(十四) 天然水中痕量铜的测定	(176)
(十五) 镀铬液槽中杂质铜的测定	(177)
(十六) 矿石和土壤中铜的测定	(178)
(十七) 人体血糖及蜂蜜、苹果酱中还原糖含量的测定	(179)
(十八) 白酒中铅的测定	(181)
(十九) 工业废水中微量铅的测定	(182)
(二十) 蓄电池厂废水中铅的测定	(183)
(二十一) 空气中微量铅的测定	(184)
(二十二) 天然水中硫酸根的测定	(186)
(二十三) 镀铬液中硫酸根的测定	(186)
(二十四) 氯化稀土中微量硫酸根的测定	(188)
(二十五) 明矾石中三氧化硫的测定	(190)
(二十六) 铜矿、铜合金及石灰石中铝、钛的连续测定	(191)
二、硫化银和其他硫化物晶体膜电极分析应用一览表	(194)
第五章 pH和钠玻璃电极	(218)

一、用pH玻璃电极测量溶液的pH值	(218)
(一) 测量原理	(218)
(二) 标准缓冲溶液及其配制方法	(218)
(三) 电极的活化和校正	(224)
(四) 样品溶液的pH值测量	(225)
二、玻璃钠离子选择电极的应用	(225)
(一) 概述	(225)
(二) 土壤中水溶性钠的测定	(226)
(三) 天然水中钠离子的测定	(227)
(四) 高纯水中钠离子的连续测定	(228)
(五) 玻璃中钠的测定	(230)
三、钠玻璃电极分析应用一览表	(232)
第六章 液膜阳离子电极	(234)
一、应用实例	(234)
(一) 两价阳离子电极测定天然水中镁和总硬度	(234)
(二) 流通型钙电极测定全血离子钙	(237)
(三) 钙离子选择电极测定脑游离钙	(241)
(四) 钾离子选择电极测定钾肥中有效钾	(241)
(五) 钾离子选择电极测定血清钾含量	(243)
(六) 保护渣中钾的测定	(247)
(七) 土壤中钾的测定	(249)
(八) 岩石与矿石中钾的测定	(250)
(九) 玻璃制品及原料中钾的测定	(251)
(十) PVC膜钠离子电极测定血清钠含量	(252)
二、液膜阳离子电极分析应用一览表	(255)
第七章 液膜阴离子电极	(260)
一、应用实例	(260)
(一) 用氟硼酸根电极测定水和土壤中硼含量	(260)

(二) 钢铁中硼的测定	(261)
(三) 矿石中硼的测定	(263)
(四) 高硼试样中硼的测定	(265)
(五) 三价铍络溶液中 H_3BO_3 的测定	(267)
(六) 有机化合物中硼的微量分析	(269)
(七) 有机化合物中硼的快速微量分析	(270)
(八) 硝酸根电极的基本性能测试	(272)
(九) 井水中硝酸盐的测定	(273)
二、液膜阴离子选择电极分析应用一览表	(275)
第八章 气敏电极	(281)
一、应用实例	(281)
(一) 电厂水汽系统中 CO_2 的测定	(281)
(二) 工厂废水中氰化物的测定及HCN酸效应系数、离解常数的测定	(284)
(三) 废水废渣中含氰量的测定	(288)
(四) 印染污水中硫的测定	(291)
(五) 水、土壤中 H_2S 的测定	(293)
(六) 氯肥厂厂房空气及印染污水生化处理中氨氮的测定	(296)
(七) 电厂水汽系统中氨的测定	(300)
(八) 土壤中全氮的测定	(304)
(九) 煤中氮的测定	(308)
(十) 各种难熔金属和钢铁中氮的测定	(310)
(十一) 血氨的测定	(311)
(十二) 血清中蛋白质的测定	(313)
(十三) 大气中 NO_x 的测定	(315)
(十四) 化工车间空气和废水中 SO_2 的测定	(317)
二、气敏电极分析应用一览表	(319)
第九章 主要仪器设备性能	(338)
表9.1 康宁(Corning)离子选择电极性能	(338)

表9.2	康宁推荐的离子选择电极分析操作条件	(341)
表9.3	康宁推荐的离子强度调节缓冲液	(342)
表9.4	奥立龙 (Orion) 离子选择电极性能	(343)
表9.5	奥立龙推荐的离子选择电极分析操作条件	(345)
表9.6	奥立龙推荐的离子强度调节缓冲剂	(348)
表9.7	江苏电分析仪器厂离子选择电极性能	(349)
表9.8	江苏电分析仪器厂推荐的离子强度调节缓冲剂	(351)
表9.9	国产离子计、酸度计技术性能	(352)
表9.10	部分国产pH电极技术指标	(354)
表9.11	部分国产参比电极技术指标	(355)

附录

附录 1	国际原子量表	(357)
附录 2	电解质的平均活度系数 (25℃)	(358)
附录 3	函数 $(10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$ 数值表	(362)
附录 4	参比电极的电极电位 (25℃)	(371)

第一章 离子选择电极术语汇编

一划

一次添加法

见标准加入法，它区别于二次标准添加法和多次添加法。

二划

pH及pX

pH是溶液中氢离子活度采用其负对数值表示的方法，即 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ 。在pH 7的溶液中，氢离子活度为 $10^{-7}M$ 。溶液pH值愈小，溶液酸度愈高。

对于溶液中任意一种离子活度，也可以用该离子活度的负对数值表示，即 $\text{pX} = -\lg[\text{X}]$ 。 $\text{pK} = 4$ 表示溶液中钾离子活度为 $10^{-4}M$ 。

pH电极

对溶液中氢离子活度有奈斯特响应的电极。具有pH功能的敏感材料有三类：一类是由金属及其氧化物薄膜构成，这类电极的使用范围为pH 3 ~ 9之间。一类是塑料pH膜，尚在研究阶段。另一类是由特殊成分的pH敏感玻璃所构成。玻璃pH电极的成分大都是以氧化硅和氧化锂为主，再加入适量的辅助氧化物。它的理论响应范围为pH 1 ~ 14。

从表1·1可以看出，pH电极一般由三种氧化物组成。其

中氧化硅是玻璃的形成剂，在玻璃化后形成硅氧四面体，彼此联接在一起，构成无限的三维网络。第二种是碱金属氧化物，如 Li_2O 、 Na_2O 等，它的阳离子在网络中占有空穴或间隙位置，是玻璃的电荷载体。此外，还加入少量的碱土金属氧化物以及三价氧化物，可以改进玻璃电极的内阻、温度效应等。

表 1.1

常用玻璃pH电极的组成和性能

类 型	组 成 (mol%)	线性范围 (pH)	直流电阻 (MΩ)
常温	21.4 Na_2O —6.4 CaO —72.2 SiO_2	1~9.5	40~150
	28 Li_2O —5 Cs_2O —4 La_2O_3 —63 SiO_2	0.5~13.5	>150
	25 Li_2O —7 CaO —68 SiO_2	1~14	~400
	25 Li_2O —8 BaO —67 SiO_2	1~14	~400
低温	28 Na_2O —8 MgO —64 SiO_2	1~11	<10
	30 Li_2O —5 BaO —2 UO_2 —63 SiO_2	1~11	<50
高温	24 Li_2O —4 Cs_2O —4 BaO —4 La_2O_3 —2 ThO_2 —62 SiO_2	0.5~12.5	>500
	12 Li_2O —20.6 BaO —67.4 SiO_2	0.5~12.5	>500

pH范围

指离子选择电极在试液中能进行正常工作的氢离子活度范围。对于不同的离子选择电极，pH范围不一样。pH值对测量产生的影响原因：一是由于许多离子用离子选择电极法测量时， H^+ 或 OH^- 是干扰离子。例如：一般认为 OH^- 和 F^- 的半径相近，

所以 OH^- 对 F^- 的电极法测定有干扰。因此测量前必须加入TISAB,使试液pH控制在5.0~5.5,这样 OH^- 被抑制在 $10^{-9}M$ 左右。另一些则是由于超出规定pH范围,敏感膜会发生化学反应,或溶度积加大,使电极失去奈斯特功能。

pH缓冲剂

用于稳定试液pH值在预定范围内的特殊组分的试剂。pH缓冲液应当是一种能抵御因加入酸或碱及因受到稀释而造成pH值显著改变的溶液,含有共轭酸碱对的溶液就是pH缓冲溶液的一种。

PVC膜电极

将流动载体固定在聚氯乙烯(PVC)塑料膜中的一类液膜电极。PVC膜电极是由托马斯(Thomas)等人首先制成的。选择PVC作为骨架材料,是考虑与其他高聚物相比,它能吸附较多增塑剂,使活性材料在膜内可以自由迁移,完成离子导电过程;另一个因素是因为PVC便宜、易得。

PVC膜电极通常的制备方法是:将离子交换剂先溶于增塑剂中,加入PVC粉末,混匀。将混合物溶解于一定体积的四氢呋喃中(通常三者的比例是:活性物质0.5~5%,PVC30%,余下的为增塑剂)。充分溶解后倒入底部垫有平板玻璃的玻璃环中,盖上滤纸,让其自然挥发约48小时,可得约0.5毫米厚、有弹性的半透明薄膜。用打孔器切成一定直径的膜片,用4%聚氯乙烯四氢呋喃溶液作粘接剂,将膜片粘于聚氯乙烯或有机玻璃杆上。

类似上述,也可以制成涂丝电极:将铂丝浸于一定比例的活性物质/增塑剂/PVC的四氢呋喃或环己酮溶液中,取出干燥后即成。或丝浸于15%PVC环己酮,丝干燥后,再浸于离子交换剂的癸醇—[1]溶液中。已有的商品PVC膜电极有 Ca^{2+} 、 K^+ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 等电极。

二次标准添加法

这是一种类似于（一次）标准加入法的分析技术。该法是将标准分两次加入。对两次加入的技术要求是，应尽量满足下式：

$$E - E_1 = E_1 - E_2 \quad (1.1)$$

E 为未添加标准前测得的电极电位； E_1 为加入浓度为 C_1 的第一次标样后测得的电极电位； E_2 为加入浓度为 C_2 的第二次标样后测得的电极电位。列出每次的奈斯特方程式，并运算。若忽略加入样品所引起的体积误差，则试液中离子A的浓度 C_A 为：

$$C_A = \frac{1}{V_A} \frac{(C_1 V_1)^2}{(C_2 V_2 - C_1 V_1)} \quad (1.2)$$

其中， V_A 含义为试液体积， V_1 、 V_2 分别为两次加入的标准体积。 C_1 和 C_2 可以相同，也可以不同。

从式（1.2）可见，浓度计算结果只和加入标样浓度和体积有关。但操作必须满足式（1.1）要求。因此整个分析操作都要十分小心，尤其是第二次标样的加入的量要恰好使 $E - E_1 = E_1 - E_2$ 。

三划

已知加入法

已知加入法又称标准加入法。它是将已知浓度的标准溶液加入到定量的试液中，通过加入前后电极电位变化，计算出试样中待测离子A的浓度。

方法是，先在体积为 V_A 、浓度为 C_A 的样品溶液中测得电位 E ，再在样品溶液中加入体积为 V_1 、浓度为 C_1 的标准溶液，测得电位 E_1 ，列出两次的奈斯特方程式，并解之。当 $V_1 \ll V_A$

$$C_A = \Delta C \left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1 \right)^{-1} \quad (1.3)$$

式中 $\Delta C = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_A}$, S 为 C_A 附近两个标准溶液所测得的电极斜

率。公式推导见标准加入法。

此方法在实用时, 对一价离子应尽量使 $\Delta E = 40\text{mV}$ 左右。根据式 (1.3), 当 V_1 、 V_A 、 S 已知时, $C_A / \Delta C = Q$ 仅与 ΔE 有关。据此可根据实际工作采用的数值和使用电极的实际斜率, 预先制成 $\Delta E - Q$ 表, 只要测得 ΔE , 就能查到 Q , 根据 $C_A = \Delta C \cdot Q$

即得到结果。本书末附录 3 的 $\left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1\right)^{-1}$ 数值表, 是对一价和二价离子, 毫伏差 $\Delta E = |E_1 - E|$ 和各种 S 值时列的表。由表中查得的函数值乘以浓度增量 $\Delta C (= C_1 V_1 / V_A)$, 即得 C_A 。此即列表法。带有微处理机的离子计上有标准加入法直接运算和直读浓度功能, 本法也可以用于在线分析。从连续流出的试样中得到一个电极电位 E , 它决定于试样中被测离子 A 。在混合液中又可以获得电极电位 E_1 , 它决定于被测离子 A 和添加的标准液。把两次电位的差值信号送入比较器, 便可计算出离子 A 浓度, 并予以记录。这里要用二支性能一致的电极, 使用前要先关闭试样和添加标准, 而采用两个标定标准液要对两支电极进行定位补偿, 使它们有相同的斜率和相对电位。操作过程见图 1.1。

已知减量法

标准加入法中的一种。在此法中加入的标准与待测离子定量反应, 并使待检离子定量减少, 如加入的标准物的 1 个离子络合或沉淀 m 个待检离子, 那么在与已知加入法计算公式推导类似的假设条件下, 可推得样品液中待检离子的浓度, 计算公式为:

$$C_A = \frac{-m C_1 V_1}{V_A} \left(10^{\frac{-\Delta E/S}{-1}} - 1\right)^{-1} \quad (1.4)$$

C_A 为未知液的浓度, V_A 为试样体积, C_1 、 V_1 为加入标准液的浓