

刘开祥 虞振新 编著

环境监测中的 离子选择电极法



能源出版社

525
7273

525
7273

环境监测中的 离子选择电极法

刘开祥 虞振新 编著

能源出版社

1985

内 容 简 介

本书详细地介绍了环境监测中离子选择电极分析方法，重点突出了大气、水质、废渣的监测。全书在介绍分析方法时贯穿了基本原理，强调了实用性，对应用中出现的一些具体问题作了解释，是实际工作者的指南。

全书内容有：环境监测中常用的离子选择电极及其主要性能；离子选择电极用于环境监测中的分析技术；固态膜电极、液态膜电极及气敏电极在环境监测中的应用；离子选择电极法测量仪器的使用及问题。

本书可供从事化学、化工、冶金、地质、能源、国防、土壤、生物、医学、卫生防疫、食品检验、海洋等方面应用离子选择电极分析的工作者，特别是从事环境监测的科技人员和大专院校有关专业师生参考。

环境监测中的离子选择电极法

刘开祥 虞振新 编 著

能源出版社出版 北京市新华书店发行

河北省抚宁县印刷厂印制

787×1092 1/32开本 6.44印张 144千字

1985年11月第一版 1985年11月第一次印刷

印 数：1—10,000册

书 号：17277·7 定 价：1.35元

前 言

随着工业的飞速发展，环境污染破坏了自然界原来的动态平衡，严重地威胁着人类的生存和发展，这就必然促使人们去改善环境和保护环境，然而在探讨环境质量的变化规律及保护环境工作中，首先要对环境进行监测，取得必要的数据后才能科学地、有计划地开展工作。

环境监测的分析方法很多，各种监测手段不断涌现。离子选择电极法就是近年来在环境分析化学中应用较多的一项新技术。它作为一种电化学敏感器，将非电量的溶液离子活度转化为电位的变化，借助于电位的测量，利用计算方法、作图方法或直接读出的方法，测出溶液体系中污染物离子的含量。它具有快速、灵敏、准确、仪器简单等优点，更有利于实现监测的自动控制，是环境分析化学中不可缺少的一种手段。

本书编写的分析方法从实用性出发，力求简明扼要。因此，在深入浅出地阐述基本原理的基础上，详细介绍了应用技术和具体操作步骤。为了正确使用这些分析方法，根据作者工作中的体会，对一些具体问题作了必要的解释。

本书初稿曾在离子选择电极学习班上交流，后经征求有关专家的意见，增加了电极的种类，扩大了范围，突出了在环境监测中的应用。

编著本书时，参考和选用了国内外同行发表的论文和专著中所介绍的分析方法，江苏电分析仪器厂为本书提供了资

料并给予了大力支持，王长贵、夏权等同志给予了热情帮助。作者蒙成都科技大学邓明强副教授惠赠其《大气中痕量氟化物的离子选择电极法自动监测》论文。夏权同志应邀为本书编写了《离子选择电极测量仪器的使用注意问题》。在此，谨一并致谢。

由于作者水平所限，书中不妥和错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

第一章	环境监测中常用的离子选择电极	(1)
一、	离子选择电极	(1)
二、	离子选择电极的分类	(8)
三、	环境监测中常用的离子选择电极	(7)
	参考文献	(10)
第二章	离子选择电极的主要性能	(11)
一、	线性范围和检测下限	(11)
二、	电极测量的选择性	(13)
	1、选择性系数	(13)
	2、选择性系数的测定方法	(14)
三、	电极响应时间和稳定性	(18)
四、	电极内阻和不对称电位	(20)
五、	温度效应	(21)
六、	离子选择电极的寿命	(22)
	参考文献	(24)
第三章	离子选择电极分析技术	(25)
一、	直接电位法	(25)
	1、标准曲线法	(25)
	2、标准溶液加入法	(26)
	3、样品溶液加入法	(29)
	4、零点电位法	(30)
	5、离子计指示法	(34)
	6、动力学电位法	(35)

二、电位滴定法	(36)
1. 直接滴定	(37)
2. 间接滴定	(40)
三、格氏作图法	(40)
四、流动注射分析法	(46)
参考文献	(48)
第四章 固态膜电极在环境监测中的应用	(49)
一、氟离子选择电极·氟的测定	(49)
1. 大气及烟道废气样品中氟的测定	(49)
2. 水质中氟的测定	(60)
3. 土壤中氟的测定	(66)
4. 植物中氟的测定	(67)
二、氰离子选择电极· CN^- 的测定	(70)
1. 车间空气中氰含量的测定	(73)
2. 地面污水中氰化物的测定	(75)
3. 硫化银电极测定地面污水中微量氰化物	(83)
4. 白酒中微量氰的测定	(86)
三、硫离子选择电极	(88)
1. 水中硫化物的测定	(91)
2. 土壤中硫化物的测定	(94)
3. 海洋底质硫化物的测定	(96)
4. 工业废水中痕量银的测定	(99)
5. 硫化银电极测定选矿废水中微量丁基黄原酸盐	(101)
四、铅离子选择电极·硫酸根的测定	(103)
1. 环境中铅的测定	(106)
2. 汽油中四乙基铅的测定	(112)
3. 白酒中铅的测定	(115)
4. 铅离子选择电极指示终点电位滴定法测定环	

境样品中的硫酸根·····	(119)
5. 铅电极指示电位滴定法测定空气中SO ₃ 及 H ₂ SO ₄ 烟雾·····	(124)
五、镉离子选择电极·天然水及工业污水中镉 的测定·····	(126)
六、碘离子选择电极·间接法测定环境水质中 的汞·····	(128)
1. 污水中的二价汞的测定·····	(129)
2. 污水中总汞的测定·····	(129)
参考文献·····	(130)
第五章 液膜电极在环境分析中的应用·····	(133)
一、天然水中硝酸盐含量的测定·····	(133)
二、食品中硝酸根的测定·····	(134)
三、用PVC膜BF ₄ ⁻ 电极测定水和土壤中硼含量·····	(136)
四、用两价阳离子选择电极测定天然水中的镁 和总硬度·····	(139)
参考文献·····	(142)
第六章 气敏电极在环境分析中的应用·····	(143)
一、气敏电极·····	(143)
二、用氨气敏电极测定污水中氨态氮·····	(145)
1. 氨气敏电极的结构和测定原理·····	(145)
2. 污水中氨氮的测定·····	(147)
三、大气中NO _x 的测定·····	(149)
1. NO _x 电极的结构及响应机理·····	(149)
2. 试样的测定·····	(150)
四、工业废水中氰化物的测定·····	(151)
1. HCN气敏电极的结构及测定原理·····	(151)
2. 测定方法·····	(152)

五、 H_2S 气敏电极测定污水中硫、硫化氢·····	(153)
1. H_2S 气敏电极的结构及测量原理·····	(153)
2. 测定方法·····	(155)
六、用 SO_2 气敏电极测定空气和废水中的 SO_2 ···	(157)
1. SO_2 气敏电极的结构和测定原理·····	(157)
2. 测定方法·····	(157)
参考文献·····	(159)
第七章 离子选择电极法测量仪器的一些问题·····	(160)
一、测量系统的检查·····	(160)
1. 搅拌器的检查·····	(161)
2. 指示电极和参比电极的检查·····	(162)
3. 溶液·····	(162)
二、测量仪器的检查·····	(163)
1. 零点的检查·····	(163)
2. 输入阻抗的检查·····	(164)
3. 仪器内定位信号的检查·····	(165)
4. 仪器显示值准确度的检查·····	(166)
第八章 离子选择电极分析方法提要·····	(168)
一、氟离子选择电极法的应用·····	(168)
1. 氟离子选择电极测定氟·····	(168)
2. 氟离子选择电极指示间接测定·····	(175)
二、硫离子选择电极和氰离子选择电极分析方 法的应用·····	(176)
三、铅、镉、汞离子选择电极分析方法应用···	(179)
四、气敏电极在环境分析中应用的实例·····	(182)
参考文献·····	(186)

第一章 环境监测中常用的 离子选择电极

一、离子选择电极

离子选择电极由敏感膜、内导体、电极腔体等组成，是一类电化学传感器。我们在试样溶液分析中就是利用它的敏感膜，直接地、有选择地将被测离子的浓度（活度）转换成电讯号——电位，而此电位对在溶液中给定离子活度的负对数呈线性关系。在此基础上建立起来的分析方法称为离子选择电极分析法。它是电化学分析中古老而又年轻的 分 析 法。

早在本世纪初 Cremer^[1]及Haber和 Klemensiewicz^[2]发明了氢的选择性玻璃电极，随后人们又研制成功了 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 等一价阳离子选择性玻璃电极。特别是1966年Frant和Ross^[3]研制成以 LaF_3 单晶为膜材料的具有高选择性和灵敏度的氟离子选择电极以来，电极的研究工作有了一个很大的飞跃。我国在五十年代就有人从事离子选择电极的研究工作，但发展最快的还是七十年代以来。1975年湖南大学、湖南冶金研究所、长沙半导体材料厂联合筹备在长沙召开了氟离子选择电极技术交流座谈会^[4]，宣传了离子选择电极技术，扩大了影响；1977年1月中国计量科学院主持在福州召开了第一次全国性离子选择电极及离子计技术交流

会^[5]，交流了18种电极，报告近100篇，反映了我国离子选择电极研制的高潮，形成了分析化学中一门新的技术；1979年12月第四机械工业部主持在泰县召开了第二次全国性的离子选择电极技术交流会议^[6]，交流了论文和报告100多篇。从1977年初福州会议到1979年泰县会议的二年多时间内，离子选择电极的研制和应用已深入和普及到各个领域。两次全国性会议，标志着我国离子选择电极技术，由电极研制及应用阶段发展到一个更新的阶段。目前电极品种剧增的时期已过，转入到离子选择电极广泛应用的阶段，同时对电极机理的研究也正在深入进展。1984年9月在扬州召开的全国离子选择电极学术交流会的240多篇论文和报告充分证实了这一事实。

我国离子选择电极技术发展迅速，是与环境监测中要求对大气、水、土中微量物质测定密切相关的。目前国内商品电极已达30多种，而非商品电极的种类则更多。电极品种的增多，为解决分析化学领域中某些难以解决的问题提供了手段，特别是在自动控制监测方面获得了广泛的应用。由于离子选择电极检测限度一般为 10^{-5} — 10^{-6} M，少数电极还可测至更低范围，所以广泛地用于环境污染分析，尤其是水质监测，可以装成连续、自动的监测仪器。

氟离子选择电极法可望成为水及污水分析氟的标准方法。电极生产厂家可生产袖珍式离子选择电极仪，供随身携带，用于江河湖泊中 CN^- 、 F^- 等有害物质的分析，也可以在船舶上对海洋污染进行监测。可以预料，离子选择电极在环境自动监测中将会愈来愈显示其优越性。

离子选择电极用于环境监测，有以下特点：

1. 离子选择电极结构简单，制造和使用方便，要求的测量仪器也易于实现小型化、自动化。很适于现场分析，还

可以进行连续地、快速地直接测定。

2. 有的离子选择电极灵敏度可达 1 ppm 上下的数量级, 测定离子与干扰离子的选择系数多在 10^{-2} — 10^{-5} 间, 一般不需要进行化学分离即可进行现场监测。

3. 离子选择电极法一般响应时间只需几分钟甚至更短, 便于对环境污染进行快速分析。

4. 电极法不仅可用气敏电极测定环境中 CO_2 、 NH_3 、 N_2 、 SO_2 、HCN 等, 而且也可以直接测定游离态离子含量, 进行环境评价。

5. 电极法可以在不破坏测试体系的情况下测试, 可以连续测试、记录并和控制系统及计算机连成一个整体。

6. 离子选择电极法可以测定其他分析方法比较难以测定的一些阴离子, 如 F^- 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 NO_3^- 、 CN^- 等等。此外, 在测定时间上可以大大缩短。测碘就是一例, 用化学法差不多要半天时间, 而用电极法只需要半小时。测氟也是一样, 电极法不需要蒸馏分离, 可直接测出溶液中氟的含量。

7. 电极在环境监测中用作指示电极, 可提高分析的准确度和精密度。

由于离子选择电极在现阶段仍处于发展时期, 象氟离子电极一样成熟的电极尚不多, 用于环境监测的电极尚须提高其选择性和稳定性, 同时要在延长电极寿命和克服其他离子干扰和影响以及提高测量精度等方面进行研究。在环境监测中, 离子选择电极实现自动化和连续监测是应用的方向。

二、离子选择电极的分类

离子选择电极的品种繁多, 形式各异。新型的电极不

断出现, 电极发展迅速致使离子选择电极的分类各说不一。为了统一分类, 1975年国际纯化学与应用化学协会分析化学分会分析命名委员会 (IUPAC) 根据膜电极响应机理、膜的组分和结构, 推荐了离子选择电极分类方法。后来一些学者又提出了按电极表面发生的现象分类和按敏感器分类的建议。为了叙述方便, 我们仍按IUPAC分类法介绍在环境监测中应用的各种离子选择电极。

第一类, 基本离子选择电极: 包括晶体电极和非晶体电极。

1. 晶体电极: 由单晶、多晶或混晶为活性材料制成敏感膜。由于制膜材料不同又可分为均相膜和非均相膜二类。均相膜电极的敏感膜是由一种化合物或几种化合物均匀混合构成的。非均相膜除电活性物质外, 还加有一些惰性基质, 如硅橡胶、聚乙烯等。这类电极膜的制造不需要高压成型。它的机械性能好, 但内阻较高, 响应稍慢, 不适用于有机溶剂中测量。一些电极的功能也不如均相膜电极, 所以, 在环境监测中常用的电极多为均相膜。氟离子选择电极就是最有代表性的晶体膜电极, 其敏感膜是氧化镧单晶。国内制造电极工艺中在 LaF_3 单晶材料中掺杂了 Eu^{2+} 和 Ca^{2+} 得到了性能很好的商品电极。多晶或混晶膜电极是基于 Ag_2S 体系制成的, 包括硫电极、卤化银电极及难溶金属硫化物电极。这类电极在环境监测中使用最广泛的商品电极有 Ag^+ 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Hg^{2+} 、 CN^- 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等电极。其膜组成如表1-1所示。

硫化银和许多银盐一样是低电阻的离子导体, 可移动的是 Ag^+ 离子。硫化银溶解度极小, 有良好的抗氧化-还原能力, 易加工成膜片, 电极装配简单, 用引线直接与膜片相接

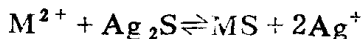
表1-1 晶体(固态)电极膜组成

电 极	膜 材 料 组 成	主 要 干 扰 离 子
F^-	LaF_3 掺 Eu^{2+} 、 Ca^{2+} 的 氟化物制单晶	OH^-
Cl^-	$AgCl + Ag_2S$	S^{2-} 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NH_3
Br^-	$AgBr + Ag_2S$	S^{2-} 、 I^- 、 CN^- 、 NH_3
I^-	$AgI + Ag_2S$	S^{2-} 、 CN^- 、 SCN^-
CN^-	$AgI + Ag_2S$ 或 AgI	S^{2-} 、 I^- 、 NH_3
S^{2-}	Ag_2S	阴离子无干扰
Ag^+	Ag_2S	Hg^{2+}
Pb^{2+}	$PbS + Ag_2S$	Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+}
Cd^{2+}	$CdS + Ag_2S$	Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+}

可制成全固态型电极。

对于能作为成膜物质的金属硫化物,应具备以下条件:

第一,要求 $K_{SP(MS)} \gg K_{SP(Ag_2S)}$, 否则在膜表面就不可能有硫化银存在, 因为反应:



完全向生成MS方向进行;

第二, $K_{SP(MS)}$ 又必须足够小, 才能使电极有足够的灵敏度;

第三, 膜相中的硫化物与试液中的响应离子间能迅速建立平衡, 以使电极有较快的响应速度。

2. 非晶体电极: 此类电极主要包括刚性基质电极和流动载体电极。

刚性基质电极的敏感膜由离子交换型的薄玻璃片或其

他刚性基质材料组成，膜的选择性由组成膜的材料组分决定，如玻璃pH电极和玻璃钠电极等一价阳离子电极。

流动载体电极有二种类型。一种是荷电的离子交换剂，它与待测离子络合成中性分子；另一种是由中性的有机分子载体与待测离子形成荷电的络合物，并起载体作用。带电荷的离子交换剂又分为带正电荷和带负电荷二类。流动载体电极的形态与晶体电极有明显的不同，其电极敏感膜由溶有某种液体离子交换剂的有机溶剂薄膜层构成。液膜将试液和内充液分开，离子交换剂与敏感离子结合，生成带电或中性络合物。在有机相和水相的界面，荷电或中性络合物与水相中的各种离子发生离子交换，产生相界电位。电极的选择性就是取决于离子交换过程的选择性。此类电极在环境监测中应用的是 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 电极，而其他电极的应用却少见。

第二类，敏化电极：包括气敏电极和酶电极。

气敏电极是一种气体传感器，能用于测定溶液中气体的含量。其作用原理是利用待测气体对某一化学平衡的影响，而使平衡中的某特定离子的活度发生变化，再用离子选择电极来反映该特定离子的活度变化，从而求得试液中被测气体的分压（含量）。

在环境监测中利用气敏电极监测工业废水及大气中有害气体，如 NH_3 、 SO_2 、 HCN 、 HF 、 CO_2 、 NO_2 、 H_2S 等，具有简便快速的特点，同时使环境监测的手段更加多样化，也有利于实现连续检测。表1-2列出了各种气敏电极的化学反应平衡。

酶电极也是一种敏化电极。其作用原理是将生物酶涂布在离子选择电极的传感膜上，在酶的作用下，使待测物质产生能在该离子电极上具有响应的离子，来间接测定该物质。

表1-2 各种气敏电极可能的化学平衡

气敏电极	化 学 反 应 平 衡	离子指示电极
CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	H ⁺
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	H ⁺
NO ₂	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	H ⁺ , NO ₃ ⁻
SO ₂	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	H ⁺
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$	S ²⁻
H ₂ CN	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	Ag ⁺
HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	F ⁻
HAc	$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$	H ⁺
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ClO}^- + \text{Cl}^-$	H ⁺ , Cl ⁻

由于生物酶的作用具有很高的选择性，所以酶电极的选择性相当高。电极主要用于有机及生物物质的分析。预计将来在环境监测中酶电极一定会发挥更大的作用。

三、环境监测中常用的离子选择电极

目前离子选择电极已达30余种，应用于各个领域可直接和间接测定50多种离子。但比较成熟的商品电极仅有20余种，绝大部分可用于环境监测。其性能、测定范围及操作条件列于表1-3和表1-4。

国内各有关厂家已生产供应各种离子选择电极及电位测量仪器（例如图1-1，图1-2），特别是一些与微型计算机相结合的智能离子计的商品化，为环境监测的自动化创造了条件。

表1-3 常用的离子选择电极^[7]

离子电极	测定范围 (M)	pH范围	使用局限性及选择系数
F ⁻	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁶	0—8.5	OH ⁻ 干扰
Cl ⁻	10 ⁻⁸ —5×10 ⁻⁵	0—13	S ²⁻ 不能存在, CN ⁻ , I ⁻ 允许痕量
Br ⁻	10 ⁻⁸ —5×10 ⁻⁶	0—14	S ²⁻ 不能存在, CN ⁻ 、I ⁻ 允许痕量, 不能用强还原性溶液
I ⁻	10 ⁻⁸ —5×10 ⁻⁸	0—14	S ²⁻ 不能存在, 不能用强还原性溶液
CN ⁻	10 ⁻² —10 ⁻⁶	0—14	S ²⁻ 不能存在, I ⁻ <10CN ⁻
S ²⁻	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁷	0—14	
NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ —10 ⁻⁵	2—12	ClO ₄ ⁻ 10 ⁻³ , I ⁻ 20, Br ⁻ 0.9, S ²⁻ 0.57, CN ⁻ 0.02, Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ SO ₃ ²⁻ 0.0015
BF ₄ ⁻	10 ⁻¹ —10 ⁻⁵	2—12	I ⁻ 20, NO ₃ ⁻ 0.1, Br ⁻ 0.04, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ 0.001
Cu ²⁺	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁸	0—14	Ag ⁺ , Hg ⁺ 不能存在, Cl ⁻ , Br ⁻ 允许 少量, Fe ³⁺ <0.1Cu ²⁺
Pb ²⁺	10 ⁻¹ —10 ⁻⁷	2—14	Ag ⁺ , H ⁺ , Cu ²⁺ 不能存在, Cd ²⁺ Fe ³⁺ <Pb ²⁺
Cd ²⁺	10 ⁻¹ —10 ⁻⁷	1—14	Pb ²⁺ , Fe ³⁺ <Cd ²⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ 不能存在
Ca ²⁺	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁵	5.5—11	Zn ²⁺ 3.2, Fe ³⁺ 0.8, Pb ²⁺ 0.63, Cu ²⁺ 0.27, Ni ²⁺ 0.08, Sr ²⁺ 0.017, Mg ²⁺ 0.014, Ba ²⁺ 0.01
Ag ⁺	10 ⁻⁸ —10 ⁻⁷	0—14	Hg ²⁺ 干扰, 不能在硫化物溶液中测定