

环保 · 医学的 中离子 选择电 极

薛效贤
陈山林

青海人民出版社

环保·医学中的离子选择电极

薛效贤

陈山林 编著

青海人民出版社

0646
16

苏工业学院图书馆
藏书章

环保、医学中的离子选择电极

薛效贤 陈山林 编著

青海人民出版社出版

(西宁市西关大街98号)

青海省新华书店发行 青海新华印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 11.75 插页: 2 字数: 250,000

1990年3月第1版 1990年3月第1次印刷

印数: 0,001—3,000

ISBN 7-225-00297-X/0·1 定价: 4.60元

编者说明

60~70年代,是离子选择电极实现电位分析法的一个崭新阶段。在这期间,国内对离子选择电极的研究,也取得了较大的进展,现在,电位分析法已成为分析化学中的一个比较活跃的领域。

环境保护、卫生防疫、医学生化等方面的工作者,对于离子选择电极的研制、应用作了很多工作,有关离子选择电极的研究和应用方面的报道、学术论文越来越多,这门新技术在分析化学中已处于一定的领先地位。但我们在工作中也感到由于资料比较分散、零碎,在一定程度上影响着这一新技术的推广和应用。鉴于此种情况,我们编写出这本资料,供同志们参考。其内容主要依据国内有关期刊、杂志、学术论文资料,及我们工作中积累的一些材料,力求做到深入浅出,并使之系统化,侧重于应用实验方法,以便于解决实际需求。

本书稿曾交青海医学院教授付世春,青海省地质局实验室高级工程师朱新得,甘肃省人民医院检验科主任医师徐功元,以及青海省医学会检验分会副主任检验师代光世审阅,在此表示感谢。

虽然我们多年从事离子选择电极的研究和应用工作,但由于理论水平有限,实际工作经验不够,编写中错误和缺点在所难免,恳望读者阅后提出宝贵意见。

薛效贤 陈山林

1988年12月

FCC/5211

目 录

第一章 概述	(1)
一、离子选择电极的作用和意义.....	(1)
二、离子选择电极的特点.....	(1)
三、离子选择电极的应用.....	(3)
四、离子选择电极的发展趋势.....	(4)
第二章 离子选择电极的基本原理	(5)
一、电化学基本知识.....	(5)
1. 化学电池 (5) 2. 电解质溶液 (8)	
二、电极电位和电池电动势.....	(12)
1. 金属电极电位的形成 (12) 2. 标准电极电位 (15)	
3. 电池电动势和电极电位的符号 (16)	
4. 能斯特方程与膜电位 (18) 5. 各类电极的电位表示方程 (26)	
三、液接电位.....	(37)
1. 液接电位的产生 (37) 2. 液接电位方程 (38)	
3. 液接电位的影响因素与液接方式 (40) 4. 减少与消除液接电位的方法 (41)	
四、参比电极.....	(43)
1. 氢电极 (45) 2. Ag—AgCl 电极 (45) 3. 甘汞电极 (46)	
4. 其他一些参比电极 (48)	
第三章 离子选择电极的基本特性	(50)
一、响应性.....	(50)

1.能斯特响应(又称电极的响应)(50)	2.响应时间(又称响应速度)(50)	3.电位漂移(52)
4.电极滞后现象(又称记忆效应)(53)		
二、选择性.....	(53)	
1.选择性系数与选择比(54)	2.选择性系数的测定方法(56)	
三、重现性和稳定性.....	(60)	
1.重现性(60)	2.稳定性(61)	
四、pH范围	(61)	
五、内阻.....	(62)	
1.电极内阻与温度的关系(62)	2.电极的不对称电位(不齐电位)(63)	
六、电极寿命.....	(63)	
七、线性范围与转换系数.....	(64)	
1.线性范围及检测极限(64)	2.斜率与转换系数(65)	
八、影响电极性能的因素.....	(71)	
1.温度的影响(71)	2.pH的影响(73)	3.离子强度及其共存离子的影响(73)
第四章 离子选择电极的结构与分类.....	(75)	
一、离子选择电极的基本结构.....	(75)	
1.敏感膜(75)	2.内导体(75)	3.导线(75)
4.腔体(75)		
二、离子选择电极的分类.....	(75)	
1.原电极(76)	2.敏化电极(81)	
第五章 离子选择电极的分析技术及误差.....	(83)	
一、离子选择电极的分析技术.....	(83)	

- 1.直接电位法(83) 2.电位滴定法(98) 3.格氏作图法(102) 4.动力学电位法(106)

二、分析误差的表示方法.....(109)

- 1.准确度(109) 2.精密度(111)

三、离子选择电极的分析误差.....(114)

第六章 离子选择电极在环境保护分析中的应用

.....(118)

一、饮用水、天然水、工业用水的分析(118)

- 1.氟的测定(119) 2.氯的测定(123) 3.碘的测定(128) 4.钙、镁含量及硬度的测定(132) 5.硝酸根的测定(137) 6.硫酸根的测定(141) 7.硫化物的测定(144) 8.磷酸根的测定(148) 9.钾的测定(150) 10.钠的测定(152) 11.氯化物的测定(154) 12.铜的测定(156) 13.氯、溴、碘的测定(157) 14.氨的测定(159)

二、废水分析.....(160)

- 1.氯化物的测定(161) 2.汞的测定(165) 3.镉的测定(167) 4.氨的测定(171) 5.痕量银的测定(173) 6.铜的测定(174) 7.硫化物的测定(176) 8.铅的测定(179) 9.氯化物的测定(180) 10.氯化物的测定(182)

三、污染土壤的分析.....(183)

- 1.铅的测定(183) 2.氨的测定(185) 3.氨的测定(188)

四、污染空气的分析.....(190)

- 1.氨的测定(190) 2.碘的测定(191) 3.氨的测定(193) 4.二氧化碳的测定(195) 5.硫化氢的测定

定(196) 6. 铅的测定(199) 7. 二氧化硫的测定(201) 8. 氨的测定(204) 9. 氮氧化物的测定(205)

五、雨水及雪水的分析 (207)

1. 雨雪水中微量氟的测定(207) 2. 酸雨中硝酸根的测定(209)

六、生物污染(动物饲料)的分析 (212)

1. 氟的测定(212) 2. 碘的测定(214) 3. 氯的测定(216)

七、食品分析 (216)

1. 食盐中氟的测定(216) 2. 食盐中碘的测定(219) 3. 食品中钾的测定(222) 4. 食品中钙的测定(224) 5. 酒中铅的测定(225) 6. 粮食中氟的测定(228) 7. 去骨肉中氯化物的测定(232) 8. 大米、青菜中碘化物的测定(235) 9. 茶叶中氟的测定(237) 10. 蕃茄汁、调料及乳品中氯的测定(238) 11. 植物性食品中硝酸根的测定(239) 12. 食用肉中蛋白质的测定(240) 13. 肉制品中挥发性盐基氮的测定(242) 14. 食品中糖精的测定(244) 15. 粮食中滴滴畏的测定(247) 16. 烟草丝中钾的测定(248) 17. 食品中微量铅的测定(249) 18. 酒中氯的测定(250)

第七章 离子选择电极在生物医学分析中的应用

..... (253)

一、血液电解质的分析 (253)

1. 血清中钾的测定(254) 2. 血清中钠的测定(258) 3. 血清中氯的测定(262) 4. 钾、钠、氯联合测

定(266) 5.血清中钙的测定(267) 6.血清中钾、钠、氯、总钙的联合测定(274) 7.血清中氮的测定(276) 8.血清中蛋白质的测定(280) 9.血清中氯的测定(282) 10.血清中微量铜的测定(285) 11.血液气体酸碱分析(287)

二、血液非电解质的分析 (300)

1.血液葡萄糖的测定(300) 2.血清中单胺氧化酶的测定(307)

三、尿液分析 (308)

1.氟的测定(308) 2.氯的测定(311) 3.碘的测定(312) 4.氮的测定(314) 5.钠的测定(318) 6.钾的测定(319) 7.钙的测定(320) 8.钾、钙、氯的联合测定(324) 9.氮的测定(325)

四、脑脊液、唾液、汗液的分析 (327)

1.脑脊液的分析(327) 2.唾液的测定(331) 3.汗液中氯化物的测定(335)

五、胆汁、头发、牙齿、骨的分析 (336)

1.胆汁中钙镁的测定(336) 2.头发中氯的测定(341) 3.牙齿中氯的测定(343) 4.骨中氯的测定(345)

六、生物组织生理变化的研究 (346)

1.细胞内钾离子活度的动态检测(346) 2.细胞内钙离子活度的动态检测(348) 3.细胞内游离钙离子的测定(349) 4.大脑皮层钙离子浓度的动态变化(349) 5.脑组织游离钙的测定(350) 6.电针镇痛与脑钙、钾含量变化的研究(351)

第一章 概 述

一、离子选择电极的作用和意义

离子选择电极，是一种以电势法测量溶液中某一特定离子活度的指示电极。它能对待测体系中离子(或分子)进行选择性的测量。其选择性敏感膜能将待测溶液中某一种特定离子的活度或浓度，直接转换成电讯号——直流电压，这种电讯号与给定离子活度之间有定量的能斯特(Nernst)关系。因此，给它匹配适当的参比电极插入待测溶液中构成测量电池，以电池电动势的大小就可测得溶液中有关特定离子的含量。

离子选择电极是一种较新的分析工具。它涉及到化学、物理、数学等学科，在我国是一门发展中的技术，每年都有新的观点和技术出现。随着我国社会主义建设的飞速发展，这种新技术在科学研究的各个方面和国民经济的各个部门，不断显示它的活力和优越性，在四化建设中作出的贡献将越来越大。

二、离子选择电极的特点

与其他分析方法相比，选择电极测量具有以下独特优点。

1. 有较宽的测试范围

大多数离子选择电极的响应范围为 $10^0 \sim 10^{-5} M$ ，有的

更宽，某些离子的测定灵敏度可达 ppb 的数量级，而且在测试范围的各区间精度相同。当电极用作滴定终点检测器时，精度可高于 0.1%；测定离子与干扰离子的选择系数多在 $10^{-2} \sim 10^{-5} M$ 而不需化学分离。

2. 测量速度快

离子选择电极大多数响应迅速，有些是瞬时的，响应时间常常快达 10 毫秒，一般情况几秒至几分，完成一个样品的测定只需几分钟。这种测量的快速和简便，为某些生产过程、自动分析控制提供了可能性。

3. 测量一般是非破坏性的

离子选择电极测试，在大多数情况下样品毋需进行预处理或只需很少的处理，即使溶液不透明、带色、混浊和含有蛋白质也不影响测试。省去了分离、过滤及蒸馏等繁琐手续，有利于生物医学研究中有关离子活度的“原位测量”及化学反应过程的研究。

4. 多能测量

一种电极不仅可测定各种体系的某一特定离子，而且能测定多种离子。例如，碘离子电极除测碘离子外，还可间接测定汞、铬、钼、钨、钒、亚硫酸、亚砷酸、抗坏血酸、甲醛、胍及羟胺等，还可以制成各种适宜测量的形状。可以测定常量样品，也可测定微量样品。新发展的微型电极能测微升级体积的溶液，也可以插入细胞测定某种离子活度。这一优点已在生物医学中发挥了重要作用。

5. 设备简单

离子选择电极测定所用的设备、仪器与其他分析方法所用仪器、设备比较，相对便宜，小巧轻便易于携带，可用电池供电，适宜室内外现场和流动条件测定，操作方便，便于

推广，为基层单位使用提供了方便。对于一些用其他方法难以测定的离子，特别是阴离子，它具有特别的功效。

由于离子选择电极有以上的独特长处，所以70年代以来在分析化学领域中成为发展最快的一门新技术。

三、离子选择电极的应用

由于离子选择电极有众多优点，所以受到人们的重视。现在它不仅成为现代实验室内重要的分析手段，而且也是实现工业自动化不可缺少的工具。

在生物医学研究和临床检测中，离子选择电极大显身手。因为生物系统中离子络合物和离子缔合现象是普遍的，离子活度测量尤为重要。用离子选择电极可在生物体系中进行“原位”的离子活度的直接测定，特别是微型电极的使用，对于生物医学的研究有重要意义。

血液、尿液、汗液、唾液和其他体液分析及普通的牙科例行分析中，使用超微型电极连续检测细胞内外离子化活度的变化；用钙离子电极研究钙在血液——脑脊髓液壁障间的分布，及肝硬变血清钙，癌血钙过多症等；与心脏病、高血压、肾炎、甲状腺肿等有关的钾、钠、锌、镉、铋、碘等离子含量的测定，也采用离子选择电极。最近，针刺麻醉及神经生理、脊椎增生的研究获得突破，与离子选择电极的使用是分不开的。更重要的是它能对心肌梗死早期报警，为血癌和肾脏炎症的诊断提供准确可靠的分析数值，引起生物医学界的兴趣。

近年来，随着酶及其他生物细菌膜电极的出现和发展，对于谷氨酸、青霉素、血清或尿中葡萄糖的浓度、乙醇含量的测定，人工肾的血液透析液中尿素的测定，人工胰脏中葡

葡萄糖的测定，并自动控制胰岛素的在位系统，胆固醇浓度的线性范围测定，以及复合氨基酸中天门冬酰胺的测定等都取得很好效果。

总之，离子选择电极在环境保护、卫生防疫、化学化工、生物药品、地震预报、地质矿物岩石、玻璃行业、机械、冶金、理论研究等诸方面得到广泛的应用，特别是国内外已开始用它研究化学动力学、络合物的形成、反应常数的测定、生化机理、神经生理等高难度问题。

四、离子选择电极的发展趋势

近几年来，虽然离子选择电极发展十分迅速，但目前由于种种原因，限制其更进一步的发展。首先，电极的理论研究还未得出统一的、普遍适用的解释机理，在复杂的体系中很难展现出它的特色作用。其次，测量精度与方法还需继续进行改进，这就要采取多种途径突破膜反应机理。第三，目前还没有一种方法，可以高度准确地计算或测量已知组成溶液中，某种离子的活度，因而也就不能准确规定校准电极用的标准溶液，使电极不能充分发挥作用。此外，测量仪器要求向高精度、多通道、高阻抗、多功能、数字显示直读浓度、自动分析、同电子计算机联用、自动化直接电位测量、自动电位滴定（或带微处理机），以及流水线分析的方向发展。这些问题有待国内外研究人员进一步研究解决。

第二章 离子选择电极 的基本原理

一、电化学基本知识

离子选择电极测定溶液中的离子活度或浓度，是依据电极前端的敏感膜与含有被测离子溶液之间的电位大小来实现的。通常把这种电位叫做“膜电位”。但是这种电位是怎样形成的？与溶液中离子浓度或活度又如何相互依存的呢？这就是本节所要讨论的问题。

1. 化学电池

化学电池分为原电池和电解电池两种。

(1) 原电池和电解电池 在一种适当容器中，接插两个电极（相同的或不相同的），并加入适当的电解质溶液（可以是一种，也可以是两种彼此不混而又能互相接触的），这样的装置称为电池。如果这种电池的两个极借外导线相连，会发生化学反应而产生电流，这种装置就叫原电池（或叫自发电池）。如果要在电池两极上外加一反向电压才能产生电流，就叫电解电池。这两种电池往往可以相互转化。

图1是一个铜—锌原电池装置图，将锌棒插入 ZnSO_4 溶液中，组成一个“半电池”，铜棒插入 CuSO_4 溶液中，组成另一个“半电池”。将两电池用盐桥连接即形成一个铜锌原电池，在这种情况下不发生氧化还原反应。当用导线将锌棒

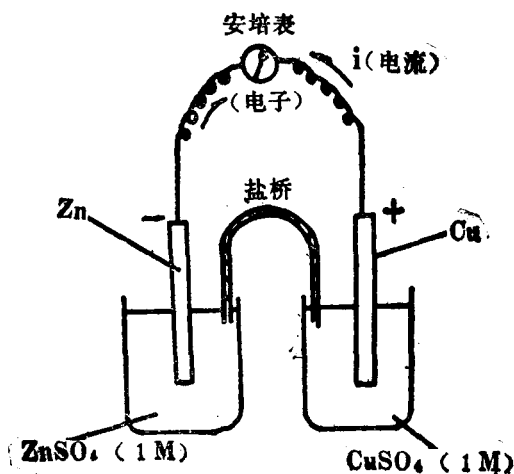


图1 铜—锌原电池装置图

和铜棒连接后，反应立即进行，这可以从导线上接的直流电表上，看到电流流过的方向，即由铜棒流向锌棒。或者说电子由锌棒发出向铜棒转移。锌棒上发生氧化反应，铜棒上发生还原反应。其反应方程式为： $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ 。由于原电池是由两个半电池组成，那么锌棒、铜棒均称为电极。在原电池的两个电极中，我们把发生还原反应的电极称为阳极，发生氧化反应的电极称为阴极。

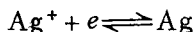
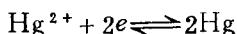
从上面例子可以看出，凡属氧化还原反应的化学反应，可以设计为一个原电池。其条件是将化学反应分氧化反应和还原反应两部分，即两个“半电池”，它们之间用一个半透膜或盐桥连接。此电池是一种把化学能释放出来，并把它转变为电能的装置。

(2) 原电池的表示方法 原电池的表示方法有一定的规则，即把负极写在左边，正极写在右边。如铜—锌电池表示为： $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}(+)$ 。其中“|”表示固、液相之间接界，“||”表示两溶液之间用半透膜（或盐桥）隔开，没有液接电位。

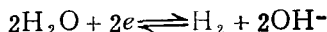
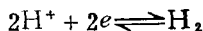
(3) 可逆电池与不可逆电池 任何一个化学反应过程都有可逆和不可逆之分。所谓可逆过程是指一个过程发生之后，体系按原过程的反方向进行能回到原来状态，而在环境中不留下任何痕迹，否则就是不可逆过程。

如 $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ 为可逆反应。即当改变电流方向时，电极反应相同，不过其方向相反。改变电流方向，电极的反应不同，则称为不可逆电极反应。铅蓄电池是可逆电池，当给蓄电池外加与它相反略大于它的电动势的电位，则蓄电池获得电能，这时的电极反应完全与蓄电池放电相反，逆向进行，这一过程叫充电。在实际中，当电池中有电流通过的可能时，为了能保持电极电位基本稳定，可选用可逆电极。

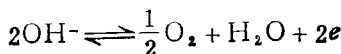
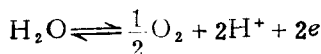
甘汞电极和 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极中的银极为可逆电极，



铂电极在酸、碱溶液中为不可逆的。当电极为阴极时，电极反应为氢离子或水被还原。



当电极变为阳极时，则有下列反应：

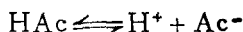


2. 电解质溶液

在电化学中，所谓电解质是指那些溶解于水或熔融状态下能够导电的物质，这类物质的水溶液称为电解质溶液。

电解质在水的作用下，解离成带电荷的正负离子的过程叫电离。能完全电离且水溶液导电性很强的叫强电解质，如HCl、NaCl等。这类物质为典型的离子化合物或强极性键的共价化合物。具有弱极性键的化合物，在水中部分电离，而且水溶液导电性较弱，这类物质叫弱电解质，如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、HAc等。

弱电解质溶液中的离子和未电离的分子间存在着平衡，是一个可逆过程。当正、反两方面的反应速度相等时，分子和离子之间达到平衡状态，这叫电离平衡。如HAc电离平衡：



已电离的溶质分子数与溶液总分子数之比叫电离度(α)。用 K_a 表示酸的电离常数， K_b 表示碱的电离常数， K_i 表示一般统称的电离常数。则HAc的电离常数为

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]},$$

式中 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 、 $[\text{HAc}]$ 分别表示在平衡状态时各自的摩尔浓度。

K_a 可以反映弱电解质电离的能力。 K_a 越小电离程度越小。 K_a 随温度的升高而增加，在一定温度下为常数，与浓度变化无关。 K_a 的大小也表示酸或碱的相对强弱程度。

在弱电解质溶液中加入与弱电解质相同离子的强电解质时，可降低它的电离度，这种现象称为同离子效应。如果由于强电解质加入增大了弱电解质的电离度，则此现象称为盐