

环境监测分析方法丛书

# 离子选择性电极在环境 监测分析中的应用

王素芳 编著

中国环境科学出版社



# 离子选择性电极在环境 监测分析中的应用

环境监测分析方法丛书

中国环境科学出版社

1988

## 内 容 简 介

本书介绍了电极电位及离子选择性电极的分类、主要特性，并就其基本原理、实验方法及其测量误差作了较系统的论述，较详尽地介绍了国内外使用得最普遍的离子选择性电极在环境监测中应用的实例，以供广大环境监测工作者选用。

本书可供各级环境监测站、各工矿企业监测分析部门的科技、分析人员参考。

## 离子选择性电极在环境监测分析中的应用

环境监测分析方法丛书

王敏芳 编著

责任编辑 吴淑岱

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

北京昌平兴华印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1988年10月第一版 开本 787×1092 1/32

1988年10月第一次印刷 印张 3

印数：1—2000 字数 68千字

ISBN 7-80010-185-1/X·137

定价：0.90元

# 前 言

离子选择性电极法设备简单，操作简便，易于现场测试和实现连续自动监测，在环境监测中日益受到重视。有关离子选择性电极法的理论和技术，在各种专著和文献中有着详细精湛的论述。但是对于许多从事环境监测实际工作的技术人员来说，由于时间和精力所限，不可能深入总览这个领域的全部内容。而要用好这一技术，又必须掌握一定的理论和技术知识。正是基于这样的考虑，结合当前我国环境监测的具体情况，笔者根据研究工作的实践经验，参考名家专著，编写了这本小册子。撮取概要，重在实用。

本书力求深入浅出，简明扼要，侧重实用而又不失其科学性系统性，在操作技术和实例描述方面着墨较多，融合了近年来的研究成果及笔者的经验体会。本书如能为这一技术在环境监测中广泛应用起到积极作用，实属幸甚。笔者才疏学浅，如有疏漏和谬误，愿与环境监测同行共同探讨；切望专家和读者不吝赐教。

在书稿编写过程中，得到一些同志的鼓励和帮助，谨向他们表示衷心的感谢。

编 者

1987年12月

## 绪 论

离子选择性电极分析法是60年代迅速发展起来的电化学分析的重要分支。自从1966年弗兰特 (Frant) 和罗斯(Ross) 用氟化镧单晶制成性能良好的选择性氟离子电极, 提供了氟离子快速分析方法以后, 离子选择性电极分析法就引起了人们的极大兴趣。随着研制、生产和应用的发展, 各种类型的离子选择性电极相继出现, 目前已达五六十种之多, 从而也使电位分析法显示了新的生机。

离子选择性电极是一种电化学敏感器, 是能正确测定溶液中特定离子活度的电极。根据国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 分析化学组的命名建议, 其电位值与溶液中给定离子活度的对数有着线性函数关系。离子选择性电极基本上都是膜电极, 最重要的部分是电极尖端的感应膜。从构造上划分, 可分为固体膜电极、液体膜电极和气体膜感应电极。

离子选择性电极分析方法的特点是: ①离子电极电位法测定的是溶液中特定离子的活度而不是总浓度, 因而可用来为某些特殊需要服务。例如在研究血清中钙对生理过程的影响时, 需要了解游离钙离子的浓度而不是总钙浓度。②电极法能迅速简便地分析用其它方法难以测定的对象。例如碱金属离子、氟离子、硝酸根离子等。③在水、气连续自动监测中, 离子选择性电极法是最好的分析手段, 已在10多个项目的连续自动分析和现场监测中得到应用。该方法不受分析试液的颜色、浊度、体积等物理状态的影响, 常常无须对试样

预处理就可直接进行分析，与光度法、容量法等相比显得优越。由于它测定的是试液与电极膜表面两相之间的界面电位变化，因而可以设计成微型电极用于体内分析等。④具有价廉、便于携带、测量范围宽，有利于现场分析等优点。电极法的缺点是重现性受实验条件影响较大。

目前商品化的电极多为低价离子电极，尤以阴离子电极为多。国内外已将一些离子选择性电极（如pH、 $F^-$ 、 $K^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $Cl^-$ 、 $CN^-$ 、 $NH_4^+$ 等）的电位法列为标准分析方法、统一分析方法或主要参考方法而被广泛采用。为了便于广大环境监测工作者了解和运用离子选择性电极法，使之成为有力的分析工具，本书重点论述了离子选择性电极的特性及其在应用中值得注意的问题，同时介绍了电极分析法在环境监测中的应用实例。

# 目 录

|                          |      |
|--------------------------|------|
| 第一章 电极电位及离子选择性电极的分类..... | (1)  |
| 一 电极电位.....              | (2)  |
| 二 液体接界电位.....            | (5)  |
| 三 膜电极电位.....             | (7)  |
| 四 离子选择性电极的分类.....        | (8)  |
| 第二章 离子选择性电极的主要特性.....    | (14) |
| 一 线性范围及检测下限.....         | (14) |
| 二 电极的斜率和转换系数.....        | (15) |
| 三 选择性及选择系数.....          | (16) |
| 四 电极的响应时间.....           | (18) |
| 五 pH值的影响.....            | (20) |
| 六 离子强度调节剂.....           | (20) |
| 七 温度的影响.....             | (21) |
| 八 搅拌的影响.....             | (21) |
| 九 电极的稳定性.....            | (22) |
| 十 电极的重现性.....            | (22) |
| 十一 电极的寿命.....            | (23) |
| 十二 电极的内阻.....            | (23) |
| 第三章 实验条件和分析方法.....       | (24) |
| 一 实验条件.....              | (24) |
| 二 分析方法.....              | (27) |
| 第四章 离子电极分析法的误差.....      | (38) |
| 一 直接电位法的误差.....          | (38) |
| 二 电位滴定法的误差.....          | (39) |

## 第五章 离子选择性电极在环境监测分析中的

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 应用实例.....             | (42) |
| 一 氢离子选择性电极.....       | (42) |
| 二 氟离子选择性电极.....       | (52) |
| 三 氯离子选择性电极.....       | (58) |
| 四 硫离子和银离子选择性电极.....   | (61) |
| 五 氰离子选择性电极.....       | (66) |
| 六 硝酸根离子选择性电极.....     | (71) |
| 七 氨气敏电极.....          | (75) |
| 八 氧电极.....            | (79) |
| 九 其它离子选择性电极.....      | (82) |
| 第六章 电位测量中应注意的问题 ..... | (83) |
| 参考文献 .....            | (86) |



# 第一章 电极电位及离子选择性 性电极的分类

离子选择性电极是指一类电化学敏感器。它具有将溶液中某种特定离子的活度转换成一定电位的能力。其电位与溶液中给定离子活度的对数呈线性关系。离子选择性电极与用氧化还原体系的原理制成的器件不同，它是以膜界面物质迁移引起自由能变化而产生的电势效应为基础制成的，一般仅对某种特定离子具有高选择性，而受其它离子的影响很小。电极的能斯特（Nernst）响应是选择性电极的基本特征。早

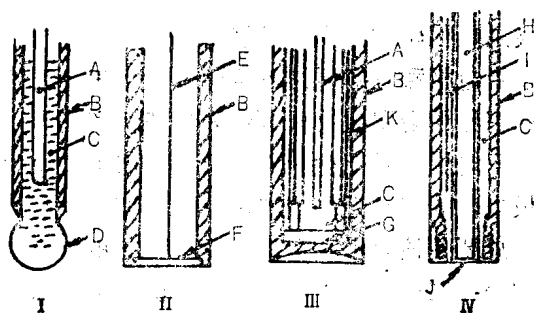


图1-1 离子选择性电极的构造

图中，I——玻璃电极；II——固体膜电极；  
III——液膜型电极；IV——隔膜型电极；  
A——电极；B——支持管；C——内部液；  
D——玻璃膜；E——引线；F——固态膜；  
G——多孔性膜；H——离子电极；I——比较电极；  
J——隔膜；K——感应液。

期有关电极响应的机理主要是建立在浓差、电位和相界面的基础上的。

各种类型离子选择性电极的结构，虽各有特点，但都有一个称为离子选择性膜的敏感元件。敏感元件固定在塑料或玻璃管制成的腔体上，腔体内包含着内参比电极和内充溶液。

离子选择性膜可由特殊组成的玻璃或单晶构成，也可由微溶盐混晶膜或一层液体敏感膜构成。电极内充液中含有与内参比电极呈可逆平衡的离子，并为构成离子选择性电极膜的敏感物质所饱和。四类电极的构造如图1-1所示。

## 一 电极电位

### (一) 电极电位的相对性

电极是电化学方法中的关键性元件，是进行电化学反应的场所。当电极和电解质溶液接触时，由于两相的化学组成不同，在相界面会发生物质（例如电子、离子等）的迁移，从而形成双电层，并产生相界电位差，即电极电位。但是，这个电极电位的值是无法直接测量的。要测定某一电极的电极电位，总要使该电极和另外一支已知其电位值的电极相连，例如浸在同一溶液中，由电位计测量出它们所组成的电池的电动势。然后，由已知电极的电位，计算出来被测定电极的电位。这个已知电位的电极称为参比电极。为了便于比较，只宜选取一个共同的标准进行比较。国内外的学者均假定：在任一温度下，标准氢电极（氢离子活度为1，氢的气压为1个大气压）的电位为零，并将标准氢电极作为电极电位统一的比较标准。若任一电极与标准氢电极组成无液接界

电位的电池，则测定出来的电池的电动势，即为该电极的电极电位。为了使用的方便，在实际工作中又多用甘汞电极和银-氯化银电极作为参比电极。当然，甘汞电极及银-氯化银电极的电极电位值，也是以标准氢电极为参比电极确定下来的。

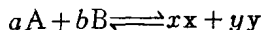
## (二)离子选择电极法中的电极电位

根据电池的工作情况，可以分为原电池和电解电池两大类。在原电池中由化学反应产生电能。在电解电池中则由外加电能来引起化学反应。在选择电极电位分析中，由指示电极和参比电极组成的电池为原电池型。为了能够正确地测量出一个电极的电位，或者说，要正确地测量该电极与参比电极所组成电池的电动势，必须在没有电流，或者仅仅有极微量的电流通过电极的条件下进行，因为电流由电极出入标志着电极电位的改变，从而使得测定的数值不会正确。在没有电流通过的情况下的平衡电动势，即通常所说的可逆电池的电动势，由于它的数值也都是相对的，所以在实验中要注意选用适当的参比电极，并在测出的电势上加以注明。

## (三)能斯特方程

在电位分析法中，常用能斯特方程描述电池电动势或者电极电位，与溶液中待测离子数量的定量关系。

当一般的反应式表示为：



能斯特方程式可表示为：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a a_B^b}{a_X^x a_Y^y} \quad (1-1)$$

式中， $a_A$ 、 $a_B$ 、 $a_X$ 、 $a_Y$ ——分别为参加反应物质和反应生成物

质的活度； $E$ ——可逆电极反应的电动势； $E^0$ ——标准电极电位； $R$ ——气体常数 ( $8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )； $T$ ——绝对温度 ( $t^\circ\text{C} + 273.15$ ) K； $n$ ——反应中电子转移数； $F$ ——法拉第常数 ( $96496\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )； $\ln$ ——自然对数，当换算成常用对数时，应乘以2.303。

在日常分析工作中，经常测定的是浓度。活度 ( $a$ ) 和浓度 ( $c$ ) 的关系为  $a_i = c_i \cdot \gamma_i$ 。 $\gamma$  是活度系数，通常小于1。当溶液无限稀释时，离子间相互作用趋于零，活度系数趋于1，活度也就与浓度相近似。当离子间存在相互作用时就需要引入离子强度的概念，因为活度系数受离子强度的支配，离子强度是表示电解溶液中电场强度的尺度，可表示为：

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (1-2)$$

式中， $\mu$ ——离子强度； $c_i$ ——各离子的摩尔浓度； $Z_i$ ——各离子的价数。

由于离子强度通过对  $\gamma_i$  的影响而引起  $a_i$  的变化，使电极电位值改变。但是，当总离子强度较高时，此种改变也比较小。因而在测定中，应维持较高的离子强度值，并尽可能使标准溶液与试液的离子强度一致，这样就可以用浓度代替活度。

离子选择性电极的电位是由内参比电极电位、薄膜内表面和外表面电位的代数和组成。

当用一支不随溶液中，被测离子活度变化而改变本身电位的参比电极，和离子选择性电极构成测量电池时，电位计测量的电动势是内参比电极电位、膜内及外表面电位、液接电位、外参比电极电位的代数和。对于一个性能优良的离子选择性电极电池装置，当溶液中离子活度变化时，只有膜外

表面电位是变化的，其余均可归入能斯特公式常数项 $E^0$ 中去（当温度和内充液组成一定时， $E^0$ 可视为常数）。其能斯特方程可表示为：

$$E_x = E^0 + 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \log a_i \quad (1-3)$$

式中， $a_i$ ——试液中 $i$ 离子的活度；

$Z_i$ —— $i$ 离子的电荷值。

## 二 液体接界电位

液体接界电位又称扩散电位，通常是指金属与溶液的界面之间；两个组成或浓度不同的，电解质溶液相接触的界面之间所产生的电位差。当电池内部存在不同的溶液，由于各种溶液组成和浓度的不同，离子之间产生相互扩散。在扩散过程中由于其运动速度的不同，在它们的接触界面上形成双电层结构，从而产生一定的电位差，这就是液体接界电位产生的原因。

在离子选择性电极分析中，并不要求知道液接电位的绝对值，重要的是要求液接电位稳定，或者残余液接电位要很小。

根据普朗克(Planck)方程，液接电位与以下因素有关：

### (一)pH

pH的影响实际上是离子淌度的影响。因为 $H^+$ 离子和 $OH^-$ 离子的淌度比一般阳离子和阴离子大的多，因此当两溶液的pH相差较大时，将产生很大的液接电位。

## (二)离子强度

由于离子强度直接影响活度系数，当测定系统离子强度不等时，测定结果就具有不肯定性。当待测溶液浓度很低时，由于盐桥中性盐的扩散会影响离子强度，从而使液接电位产生漂移。因此两溶液的交换速度应小于  $4 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。

## (三)温 度

温度变化影响离子淌度和活度系数，因而会使液接电位发生变化。温度变化小于  $10^{\circ}\text{C}$  时影响并不明显（小于  $1 \text{ mV}$ ）。

## (四)搅 动

搅动对盐桥与低浓度的待测溶液之间的液接电位，有显著影响，如果待测溶液的浓度较高时则影响不明显。

## (五)液体接界方式

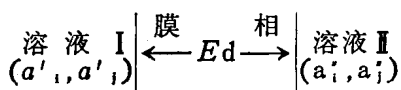
液体接界方式可分为混合型、自由扩散型、抑制扩散接界型和流动接界型等。要单独实现任何一种接界都很困难。目前常用的参比电极的液接型式不能归入其中任何一种。商品参比电极常用阻滞型流动接界。在保证恒定流速和形成自由扩散界面并满足圆柱对称时，其液体接界电势基本上是稳定的。为了尽量把液接电位减少到最小，最常用的方法是在两个溶液之间连接一个被称为“盐桥”的中间溶液。

盐桥电解质多用氯化钾，因为  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子的淌度非常接近，在液体接界处电位差很小。如果试液能与盐桥中  $\text{KCl}$  起反应，也可采用  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等制作盐桥，因为  $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  离子的淌度相近。

### 三 膜电极电位

离子选择性电极基本上都是膜电极，它的工作原理不是基于电子交换，即氧化还原反应，而是根据离子选择电极对待测离子的选择性，并与该待测离子活度的对数成正比这一原理，即遵守能斯特方程。

如果把离子选择性电极膜模拟成如下形式：



假设电极膜对离子*i*有选择性响应，离子*i*可以通过选择性膜，由其浓度高的溶液I向浓度低的溶液II自由运动。而在均匀搅拌条件下，离子*j*却不能通过选择性膜，这时就在膜两边产生电荷分离，形成一个双电层结构，从而产生一定的电位差，这就是选择性膜电位。在理想情况下，可将膜电位看成浓差电位，如象在浓差电池中那样，使膜电位  $E_m$  与离子活度联系起来，得到电位与活度之间的能斯特关系式：

$$E_m = E^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i''}{a_i'} \quad (1-4)$$

如果其中一边的离子活度  $a_i'$  保持恒定，则方程(4)可改写成下式：

$$E_m = E^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i \quad (1-5)$$

通常可表示为：

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{Z_i F} \log a_{阳} \quad (1-6)$$

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{Z_i F} \log a_{阴} \quad (1-7)$$

式中， $E^0$ ——标准参比电极电位； $R$ ——气体常数； $F$

——法拉第常数； $T$ ——绝对温度； $Z_i$ —— $i$ 离子电荷数； $a_{\text{阳}}$ ——阳离子活度； $a_{\text{阴}}$ ——阴离子活度。

$$\text{令 } \frac{2.303RT}{ZF} = S$$

$S$ 称作电极的斜率，又称极差。即离子活度变化一个数量级时电位值的变化数值。理论上，在一定的温度下给定的离子斜率 $S$ 是一个常数，此值又称能斯特电极功能系数，简称电极系数。也有人将它称为电极功能斜率。这是因为以 $E$

对 $\log a_i$ 作图时， $\frac{2.303RT}{Z_i F}$ 是能斯特方程中的斜率值。 $Z_i$

值越大，即与电极反应的离子的价数，或电荷数越高，电极电位对离子活度变化的响应愈不敏感。在实际测定过程中，由于种种原因，实测值与理论计算值常常有一定的偏差。为了比较工作曲线某一区间内的性质与能斯特响应的偏离情况，不少人常用转换系数来表示。

## 四 离子选择性电极的分类

60年代中期，离子选择性电极获得迅速发展，有关它的命名和分类也相继出现各种意见，但为多数学者接受的还推IUPAC的建议。基于离子选择性电极绝大多数都是膜电极，电极的选择性膜是其电位响应与选择性的基础，依据膜电位的响应机理、膜的组份和结构，推荐将离子选择性电极分为以下几类：

### (一) 基本(原)电极

按膜的特征可分为晶体膜电极与非晶体膜电极。

#### 1. 晶体膜电极



膜材料为晶体物质，它又分为：

(1) 均相膜电极：电极膜系用单晶或晶体化合物的均匀混合物制成，如用 $\text{LaF}_3$ 单晶制成的氟离子电极，用 $\text{Ag}_2\text{S}$ 多晶膜片制成的硫离子电极。

(2) 非均相膜电极：

电极膜由电活性物质中混有惰性载体如聚氯乙烯、硅橡胶等制成。例如 $\text{Ag}_2\text{S}$ 掺入硅橡胶的膜电极。将电活性物质涂在经疏水处理的石墨上制成的电极，亦属此类。

## 2. 非晶体膜电极

这类电极的膜是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、聚氯乙烯与溶剂及活性物质经固化形成的膜)。它的膜电位是由于膜相中存在离子交换物质而产生的。根据制膜的材料和机制不同，又分为：

(1) 硬质电极：主要指玻璃电极等刚性基质的电极，其敏感膜是玻璃薄膜。例如pH电极。

(2) 活动(流动)载体电极：大致相当一般所称的“液膜电极”。根据溶于适宜的有机溶剂，并由惰性支持体支撑的成分不同(如大体积阴、阳离子或络合剂)，又可分为：

① 活动载体带正电荷。其膜能响应阴离子活度的变化，如硝酸根离子电极等。

② 活动载体带负电荷。其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。其膜系用能与某些阳离子选择性结合的中性载体制成，对相应阳离子活度有电位响应，如钾离子电极等。