

刘开祥
张慧敏
编著

冶金分析中的 离子选择 电极法

YEJIN FENXI
ZHONG DE
LIZI XUANZE
DIANJIFA

冶金工业出版社

冶金分析中的离子 选择电极法

刘开祥 张慧敏 编著

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书介绍了离子选择电极法的基本原理、装置、分析技术以及固态膜电极、PVC膜电极、气透膜电极在冶金分析中的应用。全书介绍的90多种具体分析方法均具有实用性，并对各分析方法应用中的一些具体问题作了说明，为实际工作者提供了方便。

本书可供从事化学、化工、地质、冶金、土壤、环保等方面的分析工作者参考，亦可供高等院校有关专业的师生参阅。

冶金分析中的离子选择电极法

刘开祥 张慧敏 编著

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金测绘印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 $8\frac{7}{8}$ 字数 231 千字

1988年8月第一版 1988年8月第一次印刷

印数00,001~2,100 册

ISBN7-5024-0107-5

TQ·5 定价2.60元

前 言

离子选择电极分析法已广泛地应用于各方面,成为电分析化学中一个比较活跃的领域。经过冶金行业广大科学工作者多年的努力,离子选择电极法在冶金分析中已迅速发展成为一种不可缺少的手段。

冶金分析的方法甚多,但从准确、快速、经济三方面考虑,离子选择电极法对某些元素的测定,确实较经典的分析方法优越。例如,对于炉渣及冶金物料中氟的测定,金属及合金中硼、钽的测定以及金属与合金中氮的测定等,它都具有简便、快速、准确的优点,一些元素的测定在半小时内即可完成,可为顺利进行生产及时提供依据。在冶金分析中,离子选择电极法不仅用于现场分析,在遥控和自动监测方面也具有一定的潜在优势。

作者多年从事离子选择电极研制和应用研究,对这一课题,进行了多方探索和实践应用。为了总结离子选择电极法在冶金分析中的应用和进一步地推广应用这些新方法,作者将多年的研究成果及收集到的资料编写成这本书。编写中力求简明扼要、深入浅出地介绍有关原理,在此基础上,详细地介绍了各项具体分析方法和应用技术的细节,强调了实用性。为了便于正确使用这些分析方法,根据作者多年工作中的体会,对应用中可能遇到的一些具体问题作了必要的说明。

本书初稿于1979年完成,蒙有关专家审阅提出意见后,增加了电极种类,补充了应用方法。为了使本书更切合我国冶金工业的实际情况,在编写过程中,着重参考和选用了国内同行、专家发表的论文和报告中介绍的分析方法,对国外同行介绍的分析方法则编入较少,且均经过验证。

本书的编写曾得到了湖南冶金研究所李瑞林等领导以及分析室同事们的支持和关怀,辽宁大学化学系阎锋教授惠赠论文,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。

编著者

目 录

第一章 绪论	1
一、离子选择电极	1
1 离子选择电极的定义	1
2 离子选择电极的分类	1
3 离子选择电极法的优点和局限性	2
二、离子选择电极在我国的应用	4
1 离子选择电极的发展	4
2 离子选择电极分析法应用概况	6
三、冶金分析中的离子选择电极及其性能	9
参考文献	12
第二章 离子选择电极法的测量原理	14
一、离子选择电极的结构及测量装置	14
1 离子选择电极的结构	14
2 离子选择电极法测量装置	15
二、离子选择电极的响应机理	17
1 膜电位概念	17
2 不同离子选择电极的响应特点	18
三、选用离子选择电极的几个主要依据	20
1 电极测量的选择性	21
2 测量范围与检测下限	24
3 测量精确度	26
4 电极的响应时间	27
四、离子强度调节缓冲液	28
参考文献	31
第三章 离子选择电极分析测试条件	32
一、试样溶液与标准溶液	32

1 试样溶液·····	32
2 标准溶液与标准曲线·····	33
二、电化学电池—指示电极与参比电极·····	35
1 指示电极—离子选择电极·····	35
2 参比电极·····	36
三、测量仪器及其使用·····	44
1 离子计的功能设计要求·····	44
2 测量仪器—离子计·····	49
3 离子计的使用及维护·····	53
四、离子选择电极法的误差来源·····	60
1 溶液制备·····	61
2 电极·····	61
3 测量仪器·····	62
参考文献·····	63
第四章 冶金分析的离子选择电极分析技术·····	64
一、直接电位法·····	64
1 标准曲线法·····	64
2 标准加入法·····	67
二、电位滴定法·····	70
1 电位滴定法的优点·····	70
2 电位滴定的类型·····	70
3 电位滴定法终点的确定·····	72
4 电位滴定法测量装置·····	76
三、格氏作图法·····	78
1 格氏作图纸用于标准加入法·····	79
2 格氏作图纸用于电位滴定法·····	81
3 格氏作图法的优点·····	82
参考文献·····	84
第五章 氟化镧单晶膜—氟离子选择电极法·····	85
一、应用氟电极法测量的有关知识·····	85

1	氟离子选择电极	85
2	电极适用的pH范围	87
3	总离子强度调节缓冲剂	88
4	主要的干扰离子及其消除	92
5	氟离子选择电极使用技术及维护	97
二、	冶金矿石及炉渣中氟的测定	98
1	一般矿石及炉渣中氟的测定	98
2	高铁矿石中氟的测定	104
3	高钙试样中氟的测定	106
4	含铍试样中氟的测定	110
5	高铅样品中氟的测定	112
6	含稀土元素矿石中氟的测定	115
三、	冶金过程及产品 中氟的测定	116
1	铅锌冶炼烟尘中氟的物相分析	116
2	冶金过程浸出液中氟的测定	122
3	稀土氟化物中氟的测定	125
4	金属铍中微量氟的测定	126
5	稀土及钇、钆中微量氟的测定	128
四、	冶金环境中氟的测定	129
1	大气和烟道流出物中氟的测定	129
2	铝电解烟气中氟化氢气体的测定	131
3	选矿废水中氟的测定	133
五、	氟离子选择电极法间接测定	135
1	炉渣中铝的测定	135
2	钢铁中微量铝的测定	138
3	锡基合金、铜合金、稀土合金中铝的测定	141
4	稀土合金中稀土总量的测定	143
5	硅铁中硅的快速测定	145
6	矿石中二氧化硅的测定	147
7	试样中砷的测定	149

参考文献	150
第六章 Ag_2S 基均相膜 - 离子选择电极法	152
一、 Ag_2S 基均相固态膜电极的性能	152
1 电极的响应原理及测量范围	152
2 电极的稳定性	155
3 pH 范围	157
4 干扰	158
5 电极间接法测定	159
二、氯、碘离子选择电极分析法	164
1 冶炼中间产品及浸出液中氯的测定	164
2 氧化镁中氯的测定	166
3 氢化锂中微量氯的测定	167
4 稀土棒材中微量氯的测定	168
5 金属钛中氯的测定	169
6 纯钢中微量氯的测定	171
7 碘离子选择电极指示测定钢铁中硫	173
8 碘离子选择电极间接测定辉钼矿中钼	175
9 碘离子选择电极间接测定三氧化钨	177
三、硫/银离子选择电极分析法	179
1 二氧化钛中微量硫的测定	179
2 铜合金中硫的测定	181
3 纯金属及高温合金中微量硫的测定	182
4 冶金中间产品中银的测定	184
5 金属铜和铅中银的测定	185
6 铝合金中银的测定	186
7 银离子选择电极间接测定铌铁合金中磷	188
8 格氏作图法测定精镁中微量氯	189
9 硫化银电极指示电位滴定法测定试液中高含量氯	191
10 电位滴定法连续测定硫、砷(Ⅲ)和砷(Ⅴ)	193
四、铅、铜离子选择电极分析法	194

1	炼铅车间空气和废水中铅的测定	194
2	电位滴定法间接测定氯化稀土中微量硫酸根	197
3	冶金中间产品中硫酸根的测定	199
4	格氏滴定增量法测定硫酸根	200
5	铜离子选择电极测定矿石、矿渣中铜	201
6	铜离子选择电极间接测定微量锆和钍	203
	参考文献	206
	第七章 PVC膜 - 离子选择电极法	209
	一、活动载体电极的结构与性能	209
1	活动载体电极	209
2	PVC膜电极的制备	209
3	电极性能	211
4	PVC膜电极的保存	211
	二、氟硼酸根离子电极分析法	213
1	应用氟硼酸根离子电极的有关问题	213
2	钢铁中硼的测定	216
3	硼钢中硼的测定	219
4	钛及钛合金中硼的测定	220
5	铁、钴、镍基合金粉末中硼的测定	221
6	高硅铝合金中微量硼的测定	223
7	铝和铝合金中微量硼的格氏作图法测定	224
8	焊渣、炉渣、保护渣中硼的测定	226
9	硼铁中高含量硼的电位滴定法测定	228
	三、氟钼酸根离子电极分析法	230
1	电极的性能	230
2	矿石中钼的测定	231
3	锡渣中钼的测定	233
4	氧化钨及钨粉中钼的测定	234
5	金属铈中钼的测定	236
6	合金中钼的电位滴定法测定	237

四、高铈酸根选择电极分析法	240
1 高铈酸根电极的性能	240
2 回收钼、铈流程中铈的测定	241
3 钼精矿中铈的测定	243
五、其他几种PVC膜电极分析法	244
1 钾离子选择电极法测定保护渣中钾	244
2 钾、钠离子选择电极法测定氧化铍中钾和钠	246
3 钨精矿中钙的测定	247
4 磁钢及超导材料中铈的测定	249
5 镍基合金中铁的测定	251
参考文献	253
第八章 气透膜——离子选择电极法	255
一、气敏电极	255
1 气敏电极的结构	255
2 气敏电极的测定原理及性能	259
3 气敏电极应用的几个问题	260
二、气敏氨电极分析法	263
1 钢铁中氮的测定	263
2 铬镍不锈钢中氮的测定	265
3 金属钛及其合金中氮的测定	266
4 金属锰中氮的测定	267
5 铌及铌钛合金中氮的测定	268
6 钽及其合金中氮的测定	269
7 钨钼及其合金中氮的测定	269
三、二氧化碳气敏电极分析法	269
1 二氧化碳气敏电极测定原理	269
2 冶金产品氢氧化锂中二氧化碳的测定	270
参考文献	273

第一章 绪 论

一、离子选择电极

1. 离子选择电极的定义

1966年M.S. 弗兰特 (Frant) 和J.W. 罗斯 (Ross)^[1] 用氟化镧单晶制成了氟离子选择电极, 由于电极的选择性好, 就成功地解决了氟的快速分析难题, 从而推动了离子选择电极的迅速发展。之后, 各类电极相继问世。但是对离子选择电极的定义, 还是国际纯粹化学和应用化学委员会分析化学分会 (IUPAC), 于1975年推荐的。所谓离子选择电极, 实际上是一种电化学敏感器, 其电位值与溶液中给定离子活度的对数值呈线性函数关系。而用于经典电位滴定, 氧化还原体系的几类电极则不包括在离子选择电极范畴之内。离子选择电极电位与溶液中给定离子活度的对数线性关系, 是根据薄膜界面物质的迁移, 如借助于离子的离子交换、吸附、溶剂萃取等所引起自由能的变化来实现的。

离子选择电极具有将溶液中某种给定的离子活度转换成一定电位的能力。通常我们把离子电极的电位随着离子活度变化的特征称为响应。这种响应变化, 若服从能斯特方程, 即称为能斯特响应。这是离子选择电极的基本特性之一。

2. 离子选择电极的分类

离子选择电极已发展成为电分析化学中一个十分活跃的领域, 各类电极相继问世, 可以说, 离子选择电极是一种不可缺少的分析工具。由于电极品种增多, 分类的方法也有多种, 为了确切起见, 我们介绍1975年IUPAC建议的离子选择电极分类法^[2]。基于离子选择电极绝大部分是膜电极, 而它的敏感膜又是其电位响应与选择性的基础, 因此, 按电极的膜的特征将离子选择电极分为两大类: 即原电极 (或基本电极) 和敏化离子电极。

(1) 原电极

a. 晶体(膜)电极

1) 均相膜电极: 系用单晶或晶体化合物的均匀混合物制成。如氟化镧(LaF_3)单晶电极, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ 电极。

2) 非均相膜电极: 系用活性物质和惰性载体如硅橡胶, PVC等制成。

b. 非晶体(膜)电极

1) 刚性基质电极, 如pH玻璃电极、 Na^+ 玻璃电极等。

2) 流动载体电极(液膜电极), 包括以下几种:

带正电荷的载体电极: 如某些大阳离子溶于有机溶剂, 由PVC支撑形成能响应阴离子活度的膜组成的电极;

带负电荷的载体电极: 如二癸基磷酸钙溶于癸醇的溶液, 由微孔聚偏氟乙烯膜组成的电极, 对钙离子响应;

不带电荷的中性载体电极: 如由缬氨霉素与某些阳离子结合制成的膜电极, 对相应阳离子有电位响应。

(2) 敏化离子电极

a. 气敏电极(或气体敏感器)

是由微孔透气膜间隔试液的一个由离子电极与参比电极组成的电池(或称敏感探头)。

b. 酶电极

是在离子选择电极表面上涂盖一层酶物质, 活化样品成为离子选择电极响应的产物。类似的方法构成的电极为酶电极。

3. 离子选择电极法的优点和局限性

在实现现代化的非电量的测试分析和过程的自动控制方面, 需要将若干个反映待测体系和控制体系的性质的参数变为电讯号, 然后将这些电讯号送入测量仪器, 监测系统或控制系统, 或与计算机联接起来。这些讯号可以是电流、电压、电阻、频率、电容等等。在质量参数的电量测定中, 目前虽然已出现了一些新型的现代化仪器, 但都比较昂贵和复杂, 其原因就在于当将物质的组分性质转化为可测的电量时, 需要一些特别的装置, 又需要将样品处理后, 再

转换为电量的读数。通常实验室所用的火焰光度计或分光光度计也是通过测定电量而实现分析的，但这是一种间接的方法。它也需要先将样品雾化燃烧或与发色剂络合，然后根据相应元素燃烧时发射光谱的强度或反应生成的有色络合物的消光，由光敏电池或光敏电阻转换为仪器可测的电讯号。而离子选择电极法却能利用它的敏感膜，直接地、有选择性地将被测离子的浓度（活度）转变为电讯号（直流电压），进行测量或实现过程的自动控制。因此，用离子选择电极进行冶金分析是重要的分析手段之一。主要优点是：

1) 离子选择电极分析法具有简便、快速的特点，还可以在破坏测试体系的情况下直接进行分析测定，又由于电极响应速度快，可以连续测试、记录并与控制系统及计算机联用。

2) 离子选择电极分析法通常用的仪器设备简单，不要求复杂的测量仪器。一般实验室都具备测试手段，可以根据测试对象建立分析方法。至于测量需用的离子选择电极，一般都有商品供应，特殊电极可以自制。

3) 离子选择电极法可以对其他分析方法难于测定的一些阴离子如 F^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 CN^- 等进行快速分析，而且测试手续简便、不受试液颜色、浑浊的影响。

4) 离子选择电极法电极电位所响应的是溶液中离子的活度，而不是离子的总浓度。因此，可以测不同体系中游离状态的离子。如铝件表面处理过程中，游离氟离子的测定；血清中游离钙离子活度的测定。这一优点就补充了其他分析方法的不足之处。

5) 由于离子电极分析法，一般不要求对样品进行复杂的预处理，加之仪器、电极可以设计成体积小、便于携带型的，这就可以用于冶金地质勘探的野外分析和冶金现场分析。

6) 离子选择电极用作指示电极进行电位滴定，可以用直接或间接法测定冶金过程中诸元素。

7) 离子选择电极法有较宽的浓度测量范围，大多数离子电极的响应范围为 $10^0 \sim 10^{-5} M$ ，有的更宽，这对选冶流程中的精矿、尾矿、成品、半成品及炉渣的分析都可以适用。

离子选择电极法具有的优点,使它在环境监测、化工、冶金、地质等各领域的应用取得了一定的成效。但是,由于离子选择电极法在现阶段仍处在发展时期,特别是在实际应用中尚受到不少限制,还有不少的薄弱环节需要研究解决。主要的局限性有:

1)除少数离子选择电极外,大多数电极的选择性还不够高,在不同程度上还受其他离子干扰的影响;有的电极稳定性不够,测量精度也有一定的限制。一般直接电位法的精度达不到 $\pm 1\%$,故该方法只适用于低含量组份的分析。电子计算机用于离子选择电极法后,可望在相当程度上提高离子电极法的分析精度。

2)对样品组成变化大的分析,必须考虑溶液中活度与浓度之间复杂关系,需要选用合适的固定浓度的离子强度调节液,以保持测定体系中离子强度的恒定。否则,直接电位法测定的误差较大。

3)离子选择电极法局限于低价阴离子和碱金属阳离子以及气体分析,对高价离子的分析其误差随离子价数增加而增大。

4)由于离子选择电极性能的限制,除少数电极外,大多数离子选择电极的方法只适用于误差要求不高的快速分析,而不能形成标准分析方法。

二、离子选择电极在我国的应用

1. 离子选择电极的发展

在我国,离子选择电极的研制和应用早在1964年就开始了。一些高等院校、研究所对电极活性材料、新的离子选择电极试制及电极响应机理进行了大量的研究工作。1973年,在贵阳分析化学学术会上,中国科学院上海冶金研究所、北京第五研究所,新疆地质局实验室交流了所研制的电极及其应用的报告。与此同时,湖南大学、湖南冶金研究所等单位也进行了氟化镧单晶氟电极的研究工作。1975年12月在长沙召开了“氟离子选择电极技术座谈会”,这是我国第一次全国性的离子选择电极专业座谈会议。它对发展离子选择电极的工作起了宣传促进作用。从此,我国的离子选择电极的研究和应用,就以氟离子电极为中心的固态膜电极开始并迅速发展起来。

1976年12月在福州召开了“离子选择电极和离子活度计技术交流会”。会上交流的均为固态膜电极的报告,约50多篇,涉及十多种以无机材料为活性物质的压片电极,如氟、氯、溴、碘(汞、氰)、硫(银)、铜、镉、铅等电极。1979年12月在泰县召开了“离子选择电极技术交流会”,会上交流的论文和报告120多篇,题材广泛、内容丰富。明显的特点是电极的研究和应用已由固态膜电极转向气体敏感电极和液体膜电极。这标志着我国离子选择电极发展到一个新阶段。我国从事电极研究及应用和理论研究的单位已达几百家,出版了《离子选择电极通讯》期刊,建起了专门生产离子选择电极和测量仪器的工厂,其中江苏电分析仪器厂生产的商品离子选择电极已达20多种。长沙半导体材料厂生产的氟化镧单晶氟离子选择电极在国内外享有盛誉。

从1981年开始,我国邀请了美国奥利安(Orion)研究公司J. W. 罗斯博士、美国北卡罗莱纳大学R. P. 巴克(Buck)教授、英国威尔士大学D. R. 托马斯(Thomas)博士等外国著名专家学者来我国讲学并与我国离子选择电极界同行进行学术座谈。这都为离子选择电极在各领域中广泛的应用,推动其向更高水平发展,起了积极作用。1984年9月在扬州召开了全国离子选择电极学术交流会^[3],交流了近300篇学术论文和技术报告,充分反映了我国的离子选择电极技术研究的深度、广度已达到了一个新的阶段。这个阶段的特点是:不仅在电极理论、电极膜材料研究方面有新的进展,而且向气敏、半导体、药物电极方面发展也取得了显著的成绩。电极的应用越来越广,向工业流程分析、现场分析和自动程序监控方面的发展,与计算机联用,实现完全自动化的程度等方面都有新的突破和进展。各种微处理机离子活度计、滴定计也相继问世。

我国对离子选择电极的较大规模的研究,虽比国外晚了七、八年,但由于广大科技人员的努力,取得了一系列成果,已跨入世界先进水平之列。1985年6月我国有80多篇论文的作者参加了在上海召开的“离子选择电极国际讨论会”^[4],会上所交流的课题和报告受到了国外同行专家们的一致好评。我国的离子选择电极研究工作

已赶上了国际先进水平，某些方面的应用工作已居领先的地位。

可以预料，我国离子选择电极的发展和应用前景，是十分广阔的，它将在我国科学技术尤其是检测技术的发展中，作出应有的贡献。

2. 离子选择电极分析法应用概况

在国外，离子选择电极分析法已用于宇航员的血、尿成分的自动分析^[5]。在我国，离子选择电极的应用已普遍展开，几乎深入到各个行业，因此，受到人们的重视。

在科学研究范围内，已用离子选择电极研究化学反应动力学活度系数、络合反应、稳定常数和溶度积常数等。

在国民经济建设的其它领域中，离子选择电极的应用已在不同程度上显示出了它特有的功能和越来越重要的作用。特别是作为化学量转变为电学量传感器的离子选择电极，在实现自动化监测控制过程中，将会受到重视。具体应用实例如下述^[6]。

离子选择电极用于土壤分析。中国科学院南京土壤研究所等单位研究了利用离子选择电极进行土壤分析的方法，特别对土壤中的钾、硝态氮、氨态氮、硫离子及pH值的测定方法，已用于土壤普查。辽宁省农科院葛致远等研究了用氨气敏电极快速系列化操作法测定土壤中全氮量的方法^[3]，简便快速，测定速度20样次/小时，相对误差小于5%。经应用试验证明：与常规蒸馏滴定法的准确度相当，且精密度略优。适合成批样品分析并且成本低，是一个易推广的方法。目前还广泛应用离子选择电极法测定土壤和植物中的硼含量。

地震部门也在利用氟、钾、氯、硝酸根离子选择电极。在我国几次地震前，观测到了地下水或深井水中这些离子含量的比较明显的前兆异常，为预报地震提供了依据。这个方法，在我国地震科研部门已经得到推广应用。在环保和防疫部门，可以应用离子选择电极监测饮用水和工业污水及工业区环境酸雨水、雪中有害元素的含量，例如：应用氟离子选择电极测定饮用水中含氟量，简易，可靠。这一先进的测量方法，已在我国所有发生克山病或大骨节病的