

氟离子浓度的 选择性电极测定法

湖南省劳动卫生研究所

氟离子浓度的 选择性电极测定法

选择性电极测定法是仪器分析中电位测定法的一种。二十年代已被用来测定氢离子浓度的玻璃电极，实际上也就是一种选择性电极。不过，用来测定其他离子浓度的选择性电极还是到六十年代的后期才得到发展的。

选择性电极测定法对于溶液中微量无机离子的测定具有操作简便快速，选择性强，易于避免其他离子的干扰及测定结果较稳定可靠等优点。就仪器分析范畴来说，它也是设备最为简单而经济的一种，所以，近几年来，在实际应用上发展得很快。现在，国外投入广泛应用的已有 20 多种离子测定的电极。在国内，除了上海光学仪器厂及上海第二分析仪器厂共同出厂的 Na^+ 玻璃电极及 DWS—51 型钠离子浓度计，可供测定 Na^+ ， K^+ ， Cl^- ，及浙江宁波市计量局试制的氧电极及溶解氧测定仪外，用来测定氟离子的氟化镧单晶电极的试制研究工作，亦已在不少单位积极开展。在我省由省冶金研究所，湖南大学、长沙半导体材料厂共同试制的氟电极已经定型投入成批生产。由湖南大学化学系分析化学教研室试制的几种氯化银—硫化银薄膜电极用来测定 As^{3-} ， S^{2-} ， CN^- 亦已较成熟。 Cd^{2+} 电极正在试制中； SC_4^{2-} ， Pb^{2+} 及 Hg^{2+} 电极亦正由其他单位计划投入试制，其发展速度大有一日千里之势头。

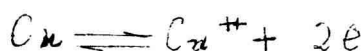
选择性电极测定法在卫生检验上用以测定水、空气、土壤、

食物中的微量有害物质，在医学临床生化检验上用以测定各种液体中无机物和微量毒物均有着重大的发展前途。特别是如何采取简便有效的方法从有机样品中（如体液、食物、土壤）分离出被测的无机离子使之适应于电极测定，则是一个非常有意义的工作。半年来，我们在这方面做了一点工作，现将有关选择性电极测定法的基本原理，仪器设备、操作技术及我们的初步试验结果简要介绍如下，供兄弟单位参考，并请批评指正。

一、基本原理：

1、电极电位与能斯特方程式：

当一种金属浸入含有该金属离子的溶液，例如铜丝浸入硫酸铜溶液，银丝浸入硝酸银溶液中，则金属与溶液中的金属离子间有着下列的电化学反应：



即金属丝上一定量的金属溶入溶液而成该金属的离子，并放出电子，同时溶液中也有一部分金属离子吸收电子而沉积到金属丝上。当这种可逆反应达到平衡时，由于溶液中的阴阳离子的分配发生了偏极，使得电子发生了不均匀的分布，而在金属丝与溶液界面之间形成了一个“双电层”，这样，就在金属丝与溶液间产生了一定的电位差，而称之为“电极电位”。

电极电位的大小与正负，决定于金属的性质和溶液中金离子浓度，离子浓度有变化，则电极电位亦随之变动，其变化关系可用能斯特方程式表示：

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad \text{----- (1)}$$

式中: E —— 电极电位, 指与参教电极之间的电位差, (详见本文第三节关于“参教电极”的介绍), 以伏特为单位。

E° —— 标准电位, 指温度为 25°C , 离子浓度为 1M 时, 电极与参教电极间电位差, 以伏特为单位。

R —— 气体常数, 等于 8.148 焦尔/度。克分子 (即使 1 克分子任何气体温度升高 1°C 所需的热功均为 8.3148 焦尔)。

F —— 法拉第常数, 等于 96488 库伦/克当量 (即 1 克当量任何离子所带的电荷为 96488 库伦)。

T —— 绝对温度, 等于 $273 +$ 溶液温度 ($^\circ\text{C}$)。

n —— 离子所带的电荷数 (包括正、负号)。

$[M^{n+}]$ —— 溶液中金离子克分子的浓度。

当溶液温度为 25°C 时, 将 R 及 F 两个常数代入 (1) 式, 并将自然对数换成常用对数, 则 (1) 式可变为:

$$E = E^\circ + \frac{8.3148 \times (273 + 25) \times 2.303}{n \times 96488} \lg [M^{n+}]$$

$$= E^\circ + \frac{0.05915}{n} \lg [M^{n+}] \quad \text{----- (2)}$$

式中 $\frac{0.05915}{n}$ 称为伦斯特斜率 (因为, 对离子浓度的对数来说, 它与电极电位成直线关系, $\frac{0.05915}{n}$ 正是该直线的斜率)。如电极电位以毫伏表示, 则该斜率应为 $\frac{59.15}{n}$; 其具体含义就是: 当离子浓度变化 1 个数量级 (10 倍) 时, 电极电位的变化 $\frac{59.15}{n}$ 毫伏。因为这个数值内已包含有绝对温度 T , 故伦斯特斜率随着溶液温度变化而变的。59.15 是 25°C 时的数值。

当溶液的离子浓度为 1^M 时, 因 $\lg 1 = 0$, 故 $E = E^\circ$, 所以标准电位的实际含义就是, 当离子浓度为 1^M 时所测出的电极电位 (也泛指与参考电极间的电位差)。

电极不一定是金属电极, 特别是选择性电极一般均为一些化合物的膜电极 (详见下节), 所以也不一定仅只感受溶液中的金属离子。例如, 我们所要研究的氟电极测定溶液中的氟离子, 其浓度与电位间的关系即可用下式表示。

$$E = E^\circ - 59.15 \lg [F^-] \text{ --- (3)}$$

因为 F^- 所带的电荷为 -1 , 即 $n = -1$, 所以 $\frac{59.15}{-1} =$

-59.15 。也就是每当 F^- 浓度升高 10 倍时, 电位差将相应地下降 59.15 毫伏。

2. 浓度与活度:

严格地说能斯特方程式中电极电位并不是和溶液中离子浓度的对数值成正比, 而是和离子“活度”的对数值成正比, 故方程式要确切应如下式:

$$E = E^\circ + \frac{0.05915}{n} \lg a \text{ --- (4)}$$

式中的 a 即为离子的“活度”。由于一个溶液中也绝不会只有一种离子, 而常有多种离子同时存在, 离子与离子间又常有电性吸引, 络合倾向及胶体质点对离子的吸附作用等, 使与电极起电化作用的离子的活性受到一定的牵制, 如果离子不受其他作用力的影响而能够全部地进行电化学反应, 则其活度就等于浓度, 假如有 20% 离子受到牵制, 只有剩下的 80% 能起作用, 则活度即等于 0.8 倍的浓度 (或者说 0.8 乘浓度)。这个 0.8 就称为溶液中该离子的“活度系数”。由此含意得

$$a = \gamma C \text{ --- (5)}$$

式中 a —— 离子的活度，同样用克分子浓度的单位表示

γ —— 活度系数，是一个 ≤ 1 的数字

C —— 离子的克分子浓度

所以我们测定出来的电极电位，如直接通过伦斯特方程计算，所得的应该是离子的活度，而不是浓度。但是，在一般情况下，由于样品常常是有意识地制成很稀的溶液，其中各种离子所构成的“总离子强度”（常用符号为 TIS），并不很大，故活度系数一般都接近于 1。而且，我们在进行电极测定时，由于每支电极的气功能不一样，而使伦斯特方程式中的 E^0 成为一个未知数，并不能通过一次测得的样品的电极电位就计算出离子浓度，而必须通过用标准溶液事先制作标准曲线的方法（或用已知量加入法）来求得离子浓度。这样，只要样品溶液的 TIS 与制备标准曲线时所用的标准溶液的 TIS 基本接近，即使活度系数偏低，误差亦会得到抵销。但是，如欲使样品溶液与标准溶液的 TIS 完全相等则又是不可能的，关键问题在于找到在怎样的 TIS 范围内，当 TIS 稍有变动时，被测离子的活动系数所受的影响最小。例如，对氟离子来说，则当 TIS 为 $0.1 \sim 0.2M$ 时， F^- 活动系数随 TIS 的变化而变化的程度最小，造成测定的错误也就最小。所以，往往在测定时还须要有意识地保持试液有一定的总离子强度。其方法就是在试液中加入一定量的适当的“总离子强度调节缓冲液”（符号为 TISAB）。关于这一点在下面讨论氟离子测定时再作介绍。

二、选择性电极的构造及种类：

1、构造：普通金属电极在溶液中的电极电位，往往是受溶液中多种离子的综合作用，溶液中有不同形式的氧化还原反应离子，都能使某些金属电极产生电位。如果某种电极的电位只取决于某一特定离子的浓度，其他离子对该电极电位的影响很小，可以忽略不计，这种电极就叫做选择性电极（常用 SIE 为符号）。

选择性电极一般由膜、内参液及内参液电极三个部份构成。内参液及内参液电极主要起导电作用的，只要能使膜与内参液电极之间的接触非常良好，则内参液改为固体物质亦可。对内参液电极一般没有什么特殊要求，通常用银丝、铂丝等均可。这里的关键部分是膜，因而选择性电极又称为“膜电极”。由于膜的组成和结构不同，若它与被测溶液接触时，在膜的表面上有不同的电化学反应，离子吸附或交换作用发生，于是内参液电极与外参液电极之间就产生了电位差。

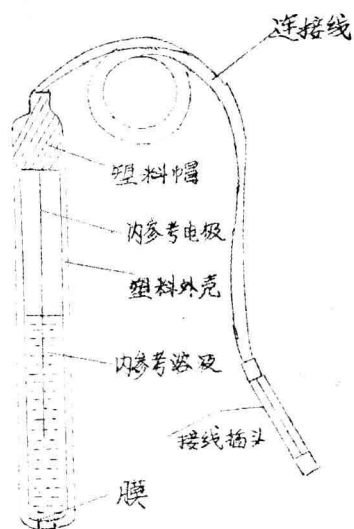


图 1
选择性电极的构造

2、种类：选择性电极分固体膜电极与液体离子交换膜电极两大类，固体膜电极又有如下几种。

(1)、玻璃膜电极——随着玻璃组成和所用内参液的不同，可测定的离子有 H^+ 、 Na^+ 及 K^+ 等。

(2)、卤化银基膜电极——用碘化银及硫化银粉末按不同比例配比，调以粘合剂（硅胶或胶等），于低温下经触媒催化粘合，压成 0.5 毫米厚的膜片，装成电极。可测定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 及 Cn^- 等。

(3)、单晶膜电极——目前已有氟化钙、氯化银、溴化银等几种单晶膜电极，分别测定 F^- 、 Cl^- 及 Br^- 。氟化钙单晶膜由氧化钙合成为高纯度的氟化钙，再拉成单晶体，最后压成 0.5 ~ 1.0 毫米厚的单晶片。湖南大学制成的 HDF 型氟离子选择性电极就要以 $2.5 \times 10^{-4} M$ 、 NaF 及 $0.1 M$ 、 $NaCl$ 溶液为内参液

溶液，银丝为内参液电极的氯化银单晶膜电极。

(4)、高分子有机膜电极——特殊的离子交换树脂、增塑剂，及聚苯乙烯粉、调成糊状，涂成薄膜，加热使之聚合，即成透明而又有弹性的膜，用此膜装成的电极可用测定 Ca^{2+} 、 K^{+} 等，性能好，寿命长。

三、电位的测量技术及仪器

1、参液电极：一支单独的选择性电极是无法用仪器来测定其电位的，必须用另外一支电位不随溶液中离子浓度的变化而改变的电极，连成电路，来测量这两个电极间的电位差。这个电位恒定不变的电极就叫做“参液电极”。参液电极的种类也很多，但最常用的有以下两种：

(1)、氢电极——最早的、最准确的参液电极是氢电极。在一表面上涂以铂黑的铂金片上（铂黑是铂金的同素异形体，铂金片上涂铂黑的目的是增加氢气在其上的吸附效能），不断地通以氢气，这个电极是插在含有氢离子的溶液中的，于是就有下列反应发生：



而产生电极电位。这个电位随 H^+ 浓度的变化而改变，当 $[\text{H}^+]$ 为 1N ，导入的氢气为 1 个大气压，溶液温度为 25°C 时，电位极稳定，在电化学上把它定为 0，而称为标准电位；这样的氢电极也就称为标准氢电极（或称当量氢电极），其他任何一个单电极的电位都是（直接或间接地）和标准氢电极配对而测定出来的。

(2)、甘汞电极 标准氢电极虽然准确、稳定，在一些要求较高的实验上常用以作为标准，但在通常的测定中，使用起来却很不方便。因为它要求通入的氢气的纯度很高（杂质、特别是氧化剂能使铂黑氧化“中毒”而失效），致使一套氢气的纯化装

置相当复杂，所以，一般实验上最常用的参比电极，实际上是甘汞电极。

甘汞电极是由汞、汞+甘汞的糊状物及氯化钾等三层内容物构成，以铂丝为导线，电极反应为



即甘汞接受电子被还原为金属汞并放出氯离子的可逆反应。可见反应的平衡点与溶液（内参液）中 Cl^- 浓度的关系很密切，亦即电极电位随内参液溶液中 Cl^- 浓度的不同而有变异，故随着 KCl 溶液浓度的不同，汞甘电极又分为 0.1N, 1N 及饱和的等三种。由于构成饱和甘汞电极的汞、甘汞及氯化钾在电极中都有过量的剩余，使其在内参液中的浓度长期保持恒定（饱和状态），故其电极电位亦是恒定的，在一般情况下不受外界溶液中各种离子浓度的影响，所以甘汞电极被用作参比电极是很理想的，它具有构造简单，电位准确恒定的优点。

2. 高阻抗转换与零位补偿器：上面已经说过，各种选择性电极均为膜电极，它们不像金属电极那样导电性能良好，测量溶液中两支电极的电位差，要不就测量一个电池的电动势。其电路系统中的电阻往往可大到数十万至数十兆欧姆，用普通的毫伏计、电位差计等仪器是不行的，而在此之前必需有高阻抗转换装置（将高阻输入转换为低阻而输出）。在一般实验室内最常见的具有高阻抗转换装置的电位计即为电位 PH 计（因为电位法测定 PH 值所用的玻璃电极也是一种膜电极），所以，用一般的电位 PH 计（如上分 25 型）即可直接解决问题，且各种 PH 计一般均有测“mV”的转换开关，使用起来，求来也很方便。但前一般国产 PH 计的灵敏度均太低，表上一个小格刻度相当于 10 毫伏的电位，1—9 毫伏电位均须用目视估计，才能粗略读出，这与一般电极测定法需要准确读至 1 毫伏，估计读至 0.1 毫伏的要求，其精度相差 10 倍，

所以，仅仅用一般国产的电位 PH 计来作电极电位的测量，在不得已的情况下，未尝不可，但都是不够精确和理想的。国外一般用具有较大刻度的 PH 计（如 ORION 910 PH/mV 计）具有既准确又便于操作的特点。上海分析仪器厂出品的 DW-51 型钠离子浓度计（又称 PNA 计）受教精确，每 1 小格相当于 1 mV 的电位，但它没有“mV”的转换开关，不能直接测出毫伏数。所以，目前最好的办法是将一个精密 PH 计（如五分 PH5-2 型）或 PNA 计（DW-51 型）与一个直流电位差计联接起来，以 PH（或 PNA）计作为高阻抗转换及零位补偿装置，而从电位差计上读出电位的毫伏数，除了装置较为复杂外，在精确度和操作上都具有显著的优点。

3. UJ24 或 25 型直流电位差计：这种电位差计本身也是利用补偿线路的原理，使被测电动势与标准电动势比较，通过二者补偿电阻的比值来求得被测电动势的，由于标准电池及补偿电阻均可制造得非常精确，故所测得的电动势亦可达到很高的精度。且具有当标准电流完全补偿时，测量回路与被测回路间无电流通过，故测量线路不消耗被测线路的能量，被测线路不因接入电位差计而电动势有所变化的优点。24 型电位差计的最小分度为 10^{-5} 伏，25 型的最小分度为 10^{-6} 伏，均已足够电极测定法的需要（电极测定法的最小分度只要 10^{-4} 伏）。本仪器所用的工作电源有二种：(1)、2.9~3.3 伏的两节串联的干电池；(2)、1.95~2.2 伏的蓄电池。本仪器有“未知 1”及“未知 2”两对测量输入柱，故可同时联接两套电极及酸度计通过选择开关对两份样品同时进行测定以减少搅拌及电位稳定所耽搁的时间，从而可提高功效 50~70%。

这个仪器的缺点是它必须与另一具高精度的直流检流计（与它配套一般均为 AC15/2 型直流复射式检流计）及一具 1 级标准电池联用，给工作带来不便。

4、稳压器——提供 PH 或 pNa 计等高阻抗转换装置的工作电源起稳压作用的、一般均用磁饱和式、1KVA (仟伏安) 交流稳压器, 其输入电压为 160 — 250V, 输出电压为 210 — 230V。为了充分起到良好的稳压作用, 有的实验室采用一个 1KVA 和一个 100W 的—大—小两个稳压器串联的办法, 当然效果更好。

5、磁力搅拌机——搅拌皿的受皿台下有一具装有一根磁铁的电动机 (磁铁的南北极轴为水平方向), 电动机带着磁铁转动, 则因磁力感应而带动受皿台上被测溶液烧杯内的铁芯搅拌也转动, 从而引起到搅拌作用, 为了使用方便, 铁芯搅拌可大旁自制, 用井 10 镀锌铁丝 (俗称铅丝), 剪成 2cm 长, 外裹以适当大小的聚乙稀管, 并将两端热压封闭即成。

以上各件仪器的最终安装如图 2。

四、HDF 型氟电极的分析性能试验:

对于湖南大学装制的 HDF 型氟电极的分析性能, 湖大及我们实验室都进行了一些测试和观察, 其测试方法如下:

(1)、按图 2 将全部仪器连接安装好后, 接通电源, 打开 25 型酸度计的电源开关 (指示灯亮红亮), 预热 15—20 分钟。

(2)、打开 AC15/2 型检流计的电源开关, 将“分流选择开关”拨在“1X”上, 并将 UJ—25 型电位差计的选择开关置于“断”处, 按下“短路”按钮, 通过检流计的“零点调节器” (粗调) 及“标盘调节器” (细调), 将光点调到标尺的中间“0”处。再将分流开关拨至“0.1X”及“0.01X”处, 继续调节零点至读数稳定为止。

(3)、按所用标准电池上所标 20°C 时的标准电位值, 加以温度校正, 计标 (按所测溶液的温度, 通过电位差计说明上标公式计标) 至 0.00001 伏的准确位数, 然后, 按这个计标值的最后两位数, 将 UJ—25 型电位差计的“温度补偿调节盘”的数 ~ 10 ~

值核对。

(4)、将电位差计的选择开关拨至“41”，放开“短路”按钮，按下“粗”按钮，此时检流计指针会有偏转，则通过电位差计上粗、中、细、微四个工作电流调节旋钮将检流计指针调回“0”处，此时即可认为 UJ-25 型电位差计已完全调节准确。

(5)、在酸度计预热过程中，其“测量选择开关”应置于“+mV”处（此时定位”及“温度补偿”调节钮均已失去作用）。“pH 量程开关”置于“0—7”处。通过“零点调节钮”将微安表指针调至右端“0”处。

(6)、于 7 个 100 ml 容量瓶中，分别加入相当于 0.01，0.02，0.05，0.1，0.2，0.5，10 mg F⁻ 的标准溶液，各瓶中均加入总离子强度缓冲液 50 ml，加水到刻度，摇匀；此时各瓶中的浓度分别为 0.1，0.2，0.5，1.0，2.0，5.0 及 10.0 mg/L F⁻。

(7)、从低至高浓度，分别将以上 7 份标准液倒入 100 ml 烧杯中，放入一根铁芯搅拌棒，置于磁力搅拌器反应台上，插入氟电极及甘汞电极，将电位差计上的选择开关拨至“0”处，按下“细”和“短路”两个按钮，及酸度计上的“读数”按钮，此时酸度计上的指针又有偏转，通过电位差计上六个读数盘，将酸度计指针仍调回“0”，则读数盘上显示之相应数字连起来就是该标准溶液的电位。

(8)、开磁磁力搅拌器搅拌 3—5 分钟（在搅拌过程中可放开酸度计上的“读数”按钮，并经常通过零点调节钮保持酸度计指针位“0”处），再读结果，重复此操作至电位值不变为止，以毫伏为单位记下结果。

现将测试结果，分下列几个因素来讨论氟电极的分析性能。

1、电极的灵敏度：

~11~

工作电池 (直流 3V)

I 级标准电池

接另一枝饱和甘汞电极

接另一台 25 型酸度计

氟离子选择性电极

饱和甘汞电极

接 地

UJ-25 型直流电位差计

AC/5/
/2 型检流计

PH5-73 型
酸度计

磁力搅拌器

图 2 选择性电极测定法仪器连接装配图

(1)、电极的级差——电极的级差是其性能好坏的主要指标之一，实测出的级差能否符合或者很接近于伦斯特方程式中计算得的理论值，这是很重要的。

级差是指被测离子浓度每改变 10 倍时溶液电位变化的数值（毫伏数）。当溶液浓度以克分子浓度的负对数（即 PF 值）表示时，级差即 PF 值每变化 1 时电位的改变数值，令以 ΔPF 表示 F^- 浓度（PF 值）的变化， ΔE 表示电位的变化，则级差的表示符号可写成 $\Delta E / \Delta PF$ 。前面我们已介绍了伦斯特斜率这个名词，现在根据二者的含意；我们知道：级差和伦斯特斜率实际上是一回事。

如果实测出的标准曲线的级差，在各段中的波动不大（直线很直），则说明浓度与电位的线性关系良好。如果级差显著地低于理论值，则说明该电极对被测离子的鉴别能力不强（此时曲线的波动也就小）。所以级差是电极性能的主要指标之一。

湖大化工系分析教研室对他们自己安装的 12 支 HDF 型氟电极进行了逐支面的氟功能测试，结果发现“在 PF 值为 1~5 之间级差数值与伦斯特斜率的理论值大致接近”（温度为 25℃ 时，48 个数据中最高为 64.0 mV，最低为 56.4 mV，平均为 59.07 mV）；“PF 在 5~5.3 之间，级差在理论值左右波动幅度较大，即实验重现性较差”（12 个数据中，最高为 63.8 mV，平均为 55.75 mV）；至 PF 值为 6 时，级差已较理论值显著偏低”（12 个数据中最高为 57.5，最低为 23.0，平均为 42.9 mV）。特别是在 PF 3~5 之间，24 个数据仅波动于 56.9~62.6 mV 之间，平均为 59.3 mV，此时电极的性能最佳。

我们实验室用其中 10 号极于水温 10℃ 及 30℃ 时所作的两次标准曲线，结果如下：

F ⁻ 浓 度			电 位 (mV)	
mg/L	M	PF值	10°C时	30°C时
0.1	5.261×10^{-6}	5.279	141.8	147.2
0.2	1.652×10^{-5}	4.978	125.0	130.0
0.5	2.631×10^{-5}	4.580	103.3	108.0
1.0	5.261×10^{-5}	4.279	86.4	89.2
2.0	1.052×10^{-4}	3.978	68.5	70.5
5.0	2.631×10^{-4}	3.580	47.6	46.0
10.0	5.261×10^{-4}	3.279	30.1	28.1

以上两根曲线的级差如下:

PF 值 区 间	级	差 $\frac{\Delta E}{\Delta PF} (mV)$
	10°C时	30°C时
4.279 ~ 5.279	-55.4	-58.0
3.978 ~ 4.978	-56.5	-59.5
3.580 ~ 4.580	-55.7	-62.0
3.297 ~ 4.297	-56.3	-61.1
平 均	-55.98	-60.15

两根曲线的平均级差, 均与各该温度下的理论值 (10°C时应为 -56.16 mV, 30°C时应为 -60.13 mV) 颇为靠近。

(2). 测定范围 —— 从测定的报导来看, 当 PF 值为 1~5 ~14~

也就是 F^- 浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-5} M$ 或 $1900 \sim 0.19 mg/L$ 时级差与理论值靠近，且较稳定，而以 $PF 3 \sim 5$ 之间（即 $19 \sim 0.19 mg/L F^-$ ）最为理想，这与我们的测试结果（ $0.1 \sim 10 mg/L F^-$ ）也基本一致的。浓度低至 $10^{-6} M$ 时级差显著降低，浓度与电位值之间已不成线性关系，而浓度高至 $50 mg/L$ 时，电位值已成负数，测定时要随时变换电位差计的输入接线，给操作带来麻烦，所以最适宜的测定范围实为 $0.2 \sim 20 mg/L$ 。就一般卫生检验来说， $0.1 \sim 5.0 mg/L F^-$ 为最常用的测定范围，高浓度测定不但在实际工作中不常有，即使有这样的样品（如含氟很高的工业废水），我们也将采取少取样品经稀释后再定测的办法。因为长时间高浓度的接触，对电极的灵敏度会有损害；用后还须费很长时间多次地清洗电极，实为不便。

(3). 电极在蒸馏水中的电位值——蒸馏水中不含有 F^- ，也可说 F^- 浓度为 0。根据对数的概念：

$$\lg 10x = x$$

$$\lg 10^{-x} = -x = \lg \frac{1}{10x}$$

$$\therefore \lim_{x \rightarrow \infty} \lg \frac{1}{10x} = \lg 0 = \lg 10^{-\infty} = -\infty$$

据此，从能斯特方程式中可推导出电极在蒸馏水中的电位

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg C = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg 0$$

$$= E^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg (-\infty) = E^0 + \infty = +\infty$$

也就是从理论上说，电极在蒸馏水中的电位值应该是 ∞ ，但是，

实验结果 HDE 型氟电极在蒸馏水中的电位值一般均在 $180 \sim 250 \text{ mV}$ 之间，这是为什么？关于这点可作如下的解释：因此制成电极的氟化镭单晶并不是绝对不溶于水的，也就是说，只要将氟电极棒蒸馏水中，由于氟化镭单晶的溶解，水中就可能有一定浓度的 F^- ， F^- 浓度既然不是 0，那么电位也就不可是 $+\infty$ 了。

电极在蒸馏水中的电位值，不但在理论上，而且在实践上也具有重要的意义。它可指示该电极在使用中性能是否保持稳定正常（是否受到污染而产生迟滞效应、单晶膜表面是否有磨损或渗透现象等），亦可看出当天用的蒸馏水是否达到应有的纯度，所以每天使用前均应在蒸馏水多次充分洗涤，至其电位值达到该电极原来的正常范围，方可应用。如多次洗涤都达不到原数数值，则应寻找原因。

2. 温度对测定的影响。

温度对电极的极差有影响（随着温度的升高，极差增大），这一点从理论和实践上均已证实。测大化工系曾选择一支电极在四种不同的温度下作了响应曲线，结果如图 3 所示。既然不同温度下的极差不同，也就是说其响应曲线的斜率不同，直线的斜率既不同，即说明他们不相平行，也就是说必定要相交。其交点处的 F^- 浓度，也就说温度对它的电位值影响最小的地方。从图 3 可看出 10°C 、 20°C 、 30°C 及 40°C 时四根响应曲线基本上相交于 PF 为 3 的一点（其电位值为 -5 mV ），而这个 PF 值正好是该电极的“等电位 PF 值”。（所谓“等电位 PF 值”是指单晶膜内外两侧的电位相等时的被测溶液的 PF 值）。许多文献都介绍：“将电极的等电位 PF 值设计在最常测定的浓度区间，较有利于减少温度的影响。”根据卫生检验的特点，最常见的测定范围为 $0.1 \sim 5.0 \text{ mg/L}$ ，故将等电位 PF 值设计在 4—4.3 之间（亦即 $1.0 \sim 2.0 \text{ mg/L F}$ 之间）最为适宜。

~16~