

1978年分析化学述评译文集

(1)

有色金属研究总院501室

前 言

美国《分析化学》杂志两年一度的述评，综合报导各种分析方法最近几年的发展情况，收集的资料比较完备，作者均系有关方面的专家、学者。这类述评，使我们对国际上分析领域各专业的最新概况，有所了解；对我们正在进行的工作或考虑未来的工作均有裨益。

因此，结合我们工作的需要，在本院603室的支持和帮助下，选择美国《分析化学》1978年第五期中部分文章，组织有关专业的科研人员翻译，编纂成册。以供科研、教学及分析工作者参考。

由于我们在这方面的工作还缺乏经验，水平有限，因此在选题、译文等方面存在不足之处，希读者批评指正。

有色金属研究总院501室

1979年9月

目 录

离子选择电极.....	1
离子交换和液体柱色谱.....	21
发射光谱.....	37
X 射线光谱法.....	60
紫外和可见吸收光谱法.....	74
火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱法.....	108

离子选择电极

Richard P. Buck

历史、术语、标准、评论和专著

离子选择电极 (ISEs) 正由各国科学工作者所采用着。说明其广泛应用的例子有中国发表的一篇评论[293]和两篇固态电极制备的文章[403, 433]、越南用Orion 94—09A电极测 F^- [399]、朝鲜北方和朝鲜南方应用卤化银膜电极的五篇文章 [218-221、238]。

内容广泛的评论文章主要概括了由Soller的膜电化学史开始至1930年前这一时期的情况。列宁格勒大学中著名的Nicol'sky研究所在这个领域中许多方面 (玻璃膜、固体膜和液体离子交换膜体系)起了先锋作用。发表了有关离子测量学史[301]、他们的研究现状[302]、对膜选择性的观点[267]和ISEs在土壤农业中的应用[235]的文章。Nicol'sky以离子交换与离子测量学方面的参考文献编辑了《离子交换和离子测量学》(Ion Exchange and Ionometry) 这一新杂志。

在ISEs论文中采用的术语和符号是由国际理论与应用化学联合会 (IUPAC) 制定的[191]。因此, 符号 $K_{A,B}^{Pot}$ 批准定名为电位选择性系数 (The Potentiometric Selectivity Coefficient)。但是在规定时, 确定选择性系数的方程和方法有可能要加以修改。收集选择性系数数据是十分需要的。用日文已经发表了一篇笼统论述有关选择性系数的文章[308]。当然, 书中积累了许多选择性系数。Durst和Bates介绍了国家标准局 (The National Bureau of Standards即NBS) 确定的pH离子活度标准和用ISEs做离子活度测定的离子活度标准[101]。与此密切相关的是研究 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 H^+ 和 Cl^- 在像血浆状缓冲液介质 (0.16M) 中的响应, 研究中包括用 LaF_3 作参比电极并使用 (或不使用) 盐桥。对离子浓度的响应近似为Nernst响应。

介绍ISEs的实践和理论的主要评论文章以及新书, 是由Bailey[17]、Baiulescu和Cosofret[18]、Bloch和Lobel[37]、Buck[44, 45]、Koryta[232]以及Lakshminayanaiah[239, 240]等人著述的。Ms Pick编写了一本有450篇主要参考文献的目录[323]。Simon等人还介绍了最近的发展[373]。更专门化的评论有: 一位专家论述的离子交换膜的脱盐作用 (desalination) [333], 膜电位的热力学推导[32]和海水物种形成问题、药学中的膜电位[法文, 406], 西班牙文的一般综述[325-327]以及Mussin对标准加入法和分析物加入法的详细介绍[意大利文, 292]。专家做的更进一步的综述有: Freiser的涂线电极[123]、Tenygl的应用[389]、Thomas的阴离子分析[391]和Durst关于ISEs的一般性质的文章[100]。

Rottenberg评论了用于测量细胞内外之间或合成膜两侧的原电池电位差 (Galvani Potential Difference) 的最简单的生物电极 (Bioelectrode), 即Ag/AgCl/固定浓度的Cl⁻[345]。遗憾的是Matsuo的那篇包括自己在CSSDs (见下述) 方面工作的评论是用日文发表的[270]。Durt [99]、Thomas和Moody [282, 392] 论述了ISEs在生物环境和生物体系中的其它应用。面向酶学家和临床化学家的评论 [283, 377] 也问世了。Fuchs编写了一本关于ISEs在医药中应用的小册子[126]。除 (NBS) 专刊 [296]之外,还出版了ISEs在生物学和医学中应用的Schloss Reisenburg(来森堡)会议文集[215], 以及Matrafured ISEs会议 (1976年10月)文集[332]。两个文集均以 英文发表, 而且载有很多重要论文。

采用ISEs实际分析的领域有: 农业[284]、烟草和烟雾[289]、烟道气、废水和污染控制[56, 248, 328, 330, 398]、造纸工业[86]、金属精炼[428]和海洋学[427]。

氟化物敏感电极

再次试验了离子导体与电子导体的可逆联结。Lyalin和Turaeva 报导 LaF₃和Ag的行为密切相关[255, 404]。但是, 他们后来发表的文章却对LaF₃膜采用传统的注入溶液的方法[256]。对Radelkis 的LaF₃电极已颁发了专利[92]。进而提出了用水—有机溶剂的混合物测定氟化物的方法, 该法使检出限降至 2×10^{-6} M[387]。提出了用试钛灵 (Tiron) 掩蔽Al 的有效方法[388]。LaF₃电极的响应时间因微裂以及或许因表面膜而复杂化。我们的经验是, 用扰动法测定的单次响应常数仅仅在使用新鲜电极时才存在, 而且抛光和热冲击导致膜片的微裂及简单依时响应(即响应时间)的叠加。Mertens、Van der Winkel和Massart[273, 411]所做的非常仔细而彻底的研究, 说明了阶梯活度响应和阻抗响应特性, 并且把二者联系了起来。

俄国和波兰杂志上发表了许多测定无机材料中F⁻的应用文章。一般说来, 包含熔融 (不包含蒸馏) 步骤并采用如柠檬酸那样的络合物形成剂加强缓冲液的方法已为人熟知、同样, 也发表了测定土壤、废水和有色金属中F⁻的相当著名的方法。为了考证蔬菜、植物枝叶和土壤中的F⁻测定的可靠性, 采用了循环分析 (Round—Robin Analyses, 23个实验室) [195, 410]。同样测定尿[295]、血[374]中F⁻也使很多人避免采用Willard—Winder法。苏联人报导了用直接电位滴定法测定海水中的F⁻[233]。而Rex、Bond和Smith[342]采用标准加入法避免使用缓冲液或校正曲线。F⁻和Na⁺选择电极都已用来研究微量悬浮液的连续水相组成[257]。

对一价阳离子活度响应的膜态玻璃电极

Isard[190]概述了有关玻璃电极响应的最简单的观点, 根据标准的离子交换理论、用这个观点解释了稳态响应和由于离子穿透水合层而造成的长时间的瞬变响应。说明了局部变化密度区的存在和阳离子浓度变化区域的存在, 特别说明了可变的阳离子迁移率, 但是在纯粹pH响应的范围内这些因素对电位的影响是不明显的。Bailey还综述了玻璃电极[16]。Bach和Baucke[15, 29, 30]用离子束诱导辐射详细分析了表面到整体几十Å范围内的阳离子浓度剖面。在不考虑浸出水合层和形成的高阻层 (处于浸出区和浸出层下未变化的玻璃之间) 的不平衡特性的情况下, Baucke 提出了一个促成SiOH基团的离子交换表面 (界面电位的测定) 过程[26]。列出了玻璃膜的不同膜电位方程的进

一步的分析[370]。与此密切相关的英文论文将刊登在世界ISEs会议(布达佩斯,1977年9月)的文集上。玻璃电极行为的另外一些基本问题是浴溶液阳离子组成突然变化后产生的电位过冲(The Potential Overshoot)。具有表面膜(水合浸出层)的电极有这种过冲现象(The Overshoot Phenomenon)。在电解质和浸出层界面上,存在特定离子的快速离子交换吸附。接着,全部配衡离子通过浸出层朝着未变的玻璃界面扩散,产生配衡扩散和第二界面的电位组分(在浸出层和玻璃边界上),反而使电位趋于所指定的适当稳态值。根据预先研究温度、搅拌与电位升降偏离之间的关系来分析这种影响。一篇新发表的论文[2]比较了商业上可以得到的pH电极和阳离子玻璃电极(Orion和Corning)的这些瞬间发生的现象。

Umea[206]发表的关于玻璃电极的一系列优秀文章中,有一些介绍了电极由腐蚀性电解质更换成非腐蚀性电解质、由酸更换成碱、由强缓冲液更换成弱缓冲液时,出现的长时间电位漂移。研究了在酸性氟化物浸蚀之后的电位—时间关系[40]。在顿南—排斥失效(Donnan—Exclusion failure)时,采用Eisenman非理想假设[46]仔细而广泛地论证、分析了所谓的酸误差(实际上是阴离子穿过误差)[68, 71]。酸误差与分子大小有关(即在较大的酸度下不显著)。Lesourd等人[243]用非理想假设解释被熔化的(Na, Li)NO₃包裹的Pyrex玻璃膜的电位。

表I总结了一些经过选择的有关玻璃电极的应用、玻璃的组成和微电极结构方面的论文。最近十几年来,关于玻璃与金属封接、接触,以及关于pH电极玻璃与绝缘体接触的特殊设计一直发展缓慢。关于这方面的情况,我把具有离子导体区的材料和具有电子导体区的材料之间大多数的接触体系作为例子,曾做过评论。化学敏感半导体器件(Cheical Sensitive Semiconductor Devices, CSSDs)多采用这些材料作为组分相。Dobson[90]把玻璃粒子或矿物粒子分散在环氧树脂基体或硅橡胶基体(二者都是用金属接触或金属衬底)上,用这种方法制造H⁺或Na⁺敏感器件,并且获得了专利。另一篇专利[91]提出Na-青铜、Naβ氧化铝及Na-Hg与Pt极触。另一篇专利设想的结构是把一种离子敏感玻璃放在下衬金属的绝缘物质上[384]。最近研究了Pt/玻璃、Au/玻璃的阻频响应,找到了期望的并联RC等效回路[335]。

表 I 玻璃电极工艺

传统方式	参考文献
1 内部装有热敏电阻的可拆装pH电极。	[234]
2 内装熔融离子导体的全固态泡状玻璃电极。	[141]
3 由Al ₂ O ₃ 和Ta ₂ O ₅ 组成的钠离子选择电极。	[429]
4 Naβ——铝氧作基底的Na ⁺ 选择性电极。	[115, 120]
5 AA法和ISEs法分析食物中Na ⁺ 的比较。	[357]
6 Al ₂ O ₃ 中Na ⁺ 的测定	[394]
7 用四种不同的特殊电极分析K ⁺ 的比较; 矿物质基体电极	[132]

K⁺选择性玻璃粒子分散在石蜡中的电极、KBPh₄ (Ph: 苯基) 或二苦胺钾等分散在石蜡和氧化碳棒中的电极。提议后者用

作BPh₄⁻滴定K⁺的指示电极。

- 8 用硅酸钠铝 (和钒酸盐) 制做的NH₄⁺响应电极。 [172]
微电极及医学应用
- 1 pH微电极 (矛状内毛细管, 尖端内缩)。 [164]
- 2 微泡pH电极。 [84]
- 3 适于测高的伸长管联结pH电极。 [181]
- 4 用于皮肤和其它方面的平头pH敏感电极。 [200]
- 5 微电极的端电位和电阻。 [139]

分析阴离子和阳离子的固态电极

这个领域中的新材料和新理论相当少。这可能是因为尚未提出具有适当的离子选择性透过的普通材料而造成的, 而且制造理想性质材料的努力可能是一项毫无成果的任务。表II A中列出了一些新电极型式和材料, 而应用则列于表II B中。为大家所熟知的应用或少数改进未被列入, 因为基本理论和类似的方法在一些书中可以找到。

一些分析化学和物理化学家的确失去了解释固态电极电位响应的兴趣。虽然, 现在能更清楚地了解固态离子选择性电极, 并且这种认识正在深入。工作机理的认识完成得不如十年以前多, 而且这些原理的重要应用问题依然存在。最近论述的主要题目有: 纯体系中决定最低数量级活度响应的因素、低极限响应时的干扰作用、络合剂在测定阳离子响应时的作用、选择性系数的本质、电极的非平衡腐蚀作用与热力学 (平衡) 转换之间相互作用的本质、电位响应一时间关系的起源以及离子导体与电子导体之间的接触问题。

Midgley [279]提出了一个分析低活度下固态电极的非奈恩斯特响应的数学方法, 用来判断(1)试剂中响应物的存在, (2)样品中干扰物的存在 (3)电极材料和溶液 (未用电极材料予先饱和的样品溶液) 之间的非平衡。Liteanu、Hopirtean和Pope-scu [250, 251]在两篇论文中提出了确定线性域 (奈恩斯特的或至少与活度对数呈直线关系的) 和低活度数量级 (曲线响应) 的统计基础。检出限是用线性域的最低值来定义的。Hulanicki与Lewenstam (185, 186), 使用稳态 (非平衡) 表面腐蚀扩散控制原理来解释固态电极对通常置换反应的干扰。在溶液中活度的干扰 (例如Br⁻) 对邻近AgCl的干扰, 热力学是不能完全使AgCl转变为AgBr。因此, 这个经典理论 (即对活度为1的固体来说用溶度积之比描述干扰物电位响应的平衡理论) 一般不采用, 尽管平衡干扰响应肯定符合这个理论。在非平衡条件下, 电位仍然取决于逆交换离子的表面活度, 而这些活度取决于流量平衡公式。作者们讨论了各种情况 (用腐蚀平衡常数), 并且求出了选择性系数, 这些选择性系数是用水相扩散系数的简单比例关系算出来的, 并且与实验吻合。这种观点 (把恰好低于饱和点的大部分作

用归结为扩散的控制作用)来说明沉积固体干扰盐的活度变化。另外几位作者也发现这种相同的影响,但他们是用不同形式的沉积物(在AgCl上沉积的AgI)来说明的[227]。另一学派测定了AgX膜和第二种电极Ag/AgX的平衡选择性系数,发现它们(与予料的类似)是相同的[156]。

活度阶梯突然变化和活度阶梯顺序变化之后,膜电极电位响应时间的成因的问题仍然存在一些争论。对于含有可透过物(其运动服从包含恒定离子迁移率项的奈恩斯特-普朗克方程)的两面平行的、均匀的、选择性透过的膜来说,所期望的时间常数已载入书中[44]。活度梯度似乎可以证明全部或任何时间常数取决于意外的退化。很遗憾,电极不理想,很多因素如不均匀性、微裂、高阻表面层、高阻微粒边界表面和其它未认识到的一些过程都使响应时间复杂化。在已知或至少是假定的因素中,还有取决于电位的界面离子缓慢迁移,这种迁移相当于活化过电位和活化电阻。由于活化电阻与整个膜电阻相连,所以难于测量。但是, Cammann和Rechnitz [60]发现了比假设的离子交换电流密度小的一些证据。

对于单向迁移的膜来说,我们希望测量一最快过程(最短的时间常数),是在时间常数 τ 等于电容与高频电阻乘积的电容充电。我们希望找到一种对浓度阶梯变化的响应比高阻银盐膜电极更快的银电极[88]。固体无膜电极阶梯浓度变化的最大时间常数是使直至整体浓度达到电极表面均匀一致所需的时间。对于许多液膜电极和薄膜电极(人造基体、水合膜或沉淀膜)来说,通过最高电阻层的有限扩散决定着长时间常数(long-time Constant)。在这篇著作中[88],响应取决于浴溶液活度这一发现使人联想到与长时间的过程有一些联系[287]。Buffle和Parthasarathy [53, 315]也导出了长时间常数的表达式和表面动力学时间常数。他们的实验证明长时间过程(Long-Time Process)和表面动力学所暗示的溶液输送特性(不是用单晶测量法证明的)[48]。Shatky [364]、Lindner、Toth和Pungor[249]都得到了满意的响应时间。后者的工作阐明了这个良好的实际问题,即膜不必是均匀的,电位产生过程的不同时间历程可能存在于电极表面的不同点上。一些由RC元件组成的并联组件,也可能代替用一系列RC并联元件来模拟电极响应而问世。Morf也提出了一个存在不均匀性时瞬时响应的理论与模型[285]。

在假定AgI起作用而硅橡胶衬底基本不起作用的前题下,用电子显微照片检查研究了电极中Ag和I的表面状态[261]。卤化银膜电极在 Ag^+ 和 X^- 活度均低的溶液中的正常行为问题得到了解决[79, 231]。检出限是由盐的溶解度确定的。Baucke的工作[27, 28]证实了这个理论,该理论对全固态Ag/AgCl电极和用同样材料制造的第二类电极都同样适用。为特定情况而解决的另一个问题,是在接触Ag, Ag/AgCl的离子导体(二一正辛基苯膦酸钙分散在聚乙烯中)和涂有聚四氟乙烯的石墨之间的界面上存在法拉第电容(氧半电池)[188]。还出现了另一个离子交换剂/金属电极的例子[198]。有时,用氯丁橡胶把Dowex和Ambelite树脂粉涂在铂上。当不呈现奈恩斯特响应时,响应也随阴离子和阳离子活度的增加而增大。显示明显的法拉第过程的一个实例是Dowex阴离子树脂放在与Pt接触的 I_3^- 形式的溶液中。这个电极对 I^- 活度响应[304]。从前我曾指出过,电子或离子在盐/金属界面的可逆交换对于产生一个可逆Galvani界面电位差来说是如何

重要。在全固态电极中性能良好的那些盐有显著的离子导电性和电子导电性。Vlasov所做的连续程序和总结提供了一个有关离子和电子导电性以及迁移数的结论,它适用于由加压膜片和尽可能用单晶膜片组或的卤化银和 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgX}$ 、 $\text{AgX}-\text{Hg}_2\text{X}_2$ 混合物体系[420—422]。

过去曾在这些评论里说过,包含可氧化阴离子的电极在敏感离子的低活度溶液中,对空气的氧化作用可能是灵敏的。按照Midgley的观点[277],在对氧含量和溶液pH有响应的 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ 、 $\text{CuS}-\text{Ag}_2\text{S}$ 和 Cu^{2+} 敏感电极中能够产生 Cu^{2+} 。滴定时 $\text{CuS}-\text{Ag}_2\text{S}$ 对螯合物的响应,不是加入的 Cu^{2+} 引起的,而可能是因晶格阴离子受空气氧化而生成的游离 Cu^{2+} 、或由于竞争的增溶作用而引起的[309]。过去据说,混合硫化物型 Cu^{2+} 选择电极对 Cl^- 和 F^- 是敏感的。Midgley研究了 Cl^- 和 F^- 造成的 E° 漂移,发现了与表面处理的关系[278]。另外一些人发现在 Cl^- 介质中, Cu^{2+} 的校正曲线是直线,但不是奈恩斯特式的[307]。比较了三种可以买到的商品 Cd^{2+} 电极和两种 Pb^{2+} 电极的电位—活度响应和电位—时间响应,做了干扰—选择性研究[225,256]。

详细研究了对阳离子响应的固态四氰基喹啉并二甲烷(TCNQ)基阴离子电极,表明阳离子(M^{n+})可检性的更低的界限是(M^{n+})(TCNQ^-) $_n$ 化合物的溶解度。干扰恰好与离子交换机理有关[363]。

表 II 用于阴离子和阳离子分析的固态电极

A, 电极型式	参考文献
1, 用 AgX 或 Ag_2S 薄膜制做的卤化物选择性电极; 由 $\text{Ag}_{10}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ 基体与 Ag_3PO_4 制做的对 HPO_4^{2-} 响应电极; 专利中的其它电极。	[407—409]
2, 压入银粉或金属银的 AgX 薄膜制成的卤化物选择性电极。	[237]
3, 在 Ag 上的 $\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混合物; PbS 和 Pb , $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{MnTe}-\text{Mn}$ 。	[34]
4, 金属接触的、在玻璃衬底上的 AgX 薄膜卤化物选择电极。	[11]
5, 烧结在玻璃物质上的 Ag^+ 重金属氧化物。	[140]
6, 熔融 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{AgCl}$ 法改进的膜	[434]
7, 在原处生成 AgCl 的方法制造的微量移液管尖状 Cl^- 敏感电极。	[13]
8, 二乙基二硫代甲酸银膜固态 NO_3^- 灵敏电极——在 $\text{pH}=4-11$ 时, 奈恩斯特响应区间为 $10^{-4}-10^{-1}\text{M}$ 。	[303]
9, $\text{Hg}(\text{I})$ 盐和 Hg_2S 膜卤素选择性(Br^- 、 Cl^- 、 SCN^- 、 CN^-)电极。与相应的银盐膜电极的比较。	[358]
10, Ag 或 Hg 的硫化物、硒化物、碲化物膜固态电极。包括卤素电极和重金属阳离子电极。过渡金属电极不像所予期的那样令人满意。	[359]
11, $\text{Hg}_2\text{Br}_2-\text{Hg}_2\text{S}$ 膜 Br^- 选择电极。	[401]
12, 熔融 AgCl 、 Hg_2Cl_2 和 Ag_2S 膜 SO_3^{2-} 灵敏电极。	[135]

- 13, Cu_2S 单晶及对 $\text{Cu}(\text{I})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 活度响应的研究。 [189]
- 14, 碲化铜 $\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$ 作 Cu^{2+} 敏感元件。 [136]
- 15, S、Se、及Te与 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 或 $\text{Pb}(\text{II})$, 或与Ge、Sn、或In组成的三元和四元化合物; 作为离子选择性电极可能性的研究。 [87]
- 16, 熔融的 $(\text{Cd}, \text{Ag})\text{S}$ 作为 $\text{Cd}(\text{II})$ 敏感元件的功用; $(\text{Zn}, \text{Ag})\text{S}$ 实际上对 $\text{Zn}(\text{II})$ 不敏感。 [435]
- 17, 在硅橡胶中的 $(\text{Zn}, \text{K})[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 对 K^+ 活度的响应。对 Na^+ 的选择性与商品阳离子玻璃电极接近。 [343]
- 18, 建议采用分散在Araldite树脂中的Cs和Tl的砷钨酸盐作选择电极的元件。校正曲线在混合溶剂中得到改进。 [260]
- 19, 在聚氯乙烯基体中的 BaSO_4 对 SO_4^{2-} 响应的另一研究($10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1}\text{M}$ 有近似奈恩斯特式的响应)。 [385]
- 20, 据报导 CaWO_4 和 BaMoO_4 对 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 有响应! [419]
- 21, 据说在含有二辛基砷的聚氯乙烯中的“新鲜” BiPO_4 对 PO_4^{3-} ($10^{-6} \sim 10^{-1}\text{M}$)有响应[斜率为 (18mV)]。 [386]
- 22, UO_2^{2+} ——四氰代喹啉二甲烷用作 UO_2^{2+} 的敏感元件。 [3]
- 23, 有响应的 $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$ 电极制备方法的研究。 [160, 161]

B, 膜电极的应用

- 1, 用卤化物敏感电极直接测量卤化物的干扰。在混合物滴定中的应用。 [95—97]
- 2, 15种阴离子的滴定和平衡常数的测定。 [66]
- 3, Cl^- 敏感电极在非水溶剂甲醛化动力学中的应用 [33]
- 4, 用酒精——水混合物改进卤化物的检出限 [105, 210]
- 5, AgI 电极上响应限的表示法(溶介法)。 [316—320]
- 6, 用 I^- 电极测定微量和亚微量硫代羰基和巯基。 [157]
- 7, 由 Ag_2S , Ag/AgCl (参比), 透气气隙和多孔聚四氟乙烯隔膜制做的检测 H_2S 用的电极。 [432]
- 8, Ag_2S 电极电位滴定法测定黄原酸盐。 [151]
- 9, Ag_2S 电极对 Cu^{2+} 的响应; 在络合滴定中的应用。 [171]
- 10, Ag_2S 电极对氰化物响应的应用。 [69]
- 11, 用 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-HgS}$ 电极分析高纯水和重水中的 Cl^- 。 [360]
- 12, 用 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-HgS}$ 电极电位滴定法测定亚硫酸盐。 [402]
- 13, 用 Cu^{2+} 敏感电极指示 Cu^{2+} 滴定苯基二硫代甲酸盐。 [74]
- 14, 用 Cu^{2+} 敏感电极监测萃取速率。 [224]
- 15, Cu^{2+} 选择电极在螯合滴定——返滴定中的应用。 [412]
- 16, 用标准加入法的微池($25 \mu\text{L}$) Cu^{2+} 选择性电极。 [413]

- 17, 用 Cd^{2+} 响应电极和 Cu^{2+} 响应电极监测EDTA滴定 VO^{2+} 。 [294]
- 18, Pb^{2+} 滴定法测定硫酸盐:
- (a) 在80%异丙醇中用商品 Pb^{2+} 敏感电极。 [394]
- (b) 用单晶 PbSe 电极。 [152]
- 19, 采用受pH控制的 Cd^{2+} 二乙烯基三胺金属离子缓冲液和电子计算机计算的 Cd^{2+} 选择性电极的标准化。 [80]
- 20, 使用 Cu(II) 响应电极时采用的三乙烯基四胺硝酸盐、 KNO_3 防干扰缓冲液。 [202]

化学敏感半导体器件 (CSSDs)

自从Bergvelt 的第一篇报告在八年前发表以来,在这二年一次的评论中报导离子选择性场效应管 (Ion Selective Field Effect Transistor, ISFET) 的研究情况已成惯例。最近的论文是在1976年发表的[35]。过去几年,电化学家和固体物理学家们坐在同一台桌子两边清楚地认识到通讯和共同合作是可能的。对于这种最近才知道并为公众所理解的器件的全面讨论发表在研究固态化学敏感元件理论、设计和生物医学应用部门的文集中[67]。阐明CSSDs化学和物理的一篇评论是由Janats和Moss发表的[197]。1976年1月,在太恩河畔纽斯卡尔会议上, Kelly宣读了第一篇论述 ISFETs 在活度、场、电位剖面和电荷之间基本关系的论文[213]。在这之前, Zeme [430, 431] 讨论过物理原理, Moss、Janata和Johnson[290]展示过分析用的工作器件 (包括所需的参比电极)。

由金属—氧化物半导体 (MOS) 电容器、门控二极管 (Gatecontrolled diodes) 和金属—氧化物半导体场效应管 (MOSFETs) 的理论和实践知道, 器件灵敏度的必要条件是使场通过绝缘门并使之终结在空间电荷区的门/半导体界面上。在 MOSFETs (金属半导体场效应管) 中, 场是由金属门上的电荷产生的, 但是通常在OSFETs (没有金属的MOSFETs) 中可以用几种离子交换过程中的任一个产生这种场, 这些离子交换过程包括中性基团 (如 SiOH) 的离子化、电子交换、荷电粒子的吸附或偶极子在外部门表面上的排列等。将OSFETs暴露在活性气体, 溶剂, 电介质、气化还原试剂中, 或在OSFETs上涂上一层离子交换剂和氧化还原敏感剂等活性层的方法, 可以增强、发生或控制这些过程。Janata根据Esin--Markov效应讨论了电解质/绝缘体界面或电解质/金属界面上产生的更难以捉摸的表面电位, Buck 讨论了偶极子和离子吸附问题[67]。自从Gouy--Chapman理论及其后很多精辟的论述发表以来, 在带有固定电荷 (离子化的附属基团、电子或隔开的盐) 界面上界面电位的扩散空间电荷部分被认识到了。Healy、Yates、White和Chan[159]做了最新的处理。固体物理学家们过分强调了空间电荷是由电荷缺陷 (表面状态) 和表面附有离子化基团 SiO^- 的内部吸附而引起的。对于水/不相溶混的液态电解质介面、水/离子交换剂介面、水/离子导电固体界面来说, 一定也有成倍扩散的组分, 因为组成晶格的离子 (或油可溶盐) 有不同的溶剂化自由能。因为这个理由 (而不是求助于 AgBr 表面到整体区的特定特性), 在 KBr 水溶液 / AgBr 或 AgNO_3 水溶液/ AgBr 界面上产生的、空间电荷在数量上很不相同。

可逆界面显示出的界面电位,是由界面两侧的平衡时费氏能(Fermi Energy,电化学电位)的数值确定的。偶极子、表面状态等调节其电位供给以适应这种热力学行为的限制。另一方面,未荷电质点穿过的阻挡界面显示出由偶极子层、吸附的离子、表面附有的离子基团或由其总体所确定的界面电位。在一些情况下,希望得到半奈恩斯特式的、Esin—Markov式的行为。Schenck发现,采用NaCl(aq.)/SiO₂界面时,其器件有半奈恩斯特式的响应[350]。Revesz对有争论的单极CSSDs界面电位和整体电位提出了一个有意义的解释[337]。Buck和Hackleman[47]研究了一种特殊的MOS电容器体系(最好写成OS电容器体系),用来证明Ag⁺/AgBr的交换行为与MOS体系相同,将所测量的电位与相应的电压测量联系起来,提出一个器件中浓度、电位和场剖面的关系图。报导了所需的参比电极、它的偏压以及与离子选择性膜的许多相似之处。

液体离子交换膜电极

对于可逆的快速离子交换(相同电荷的离子)来说,稳态分裂电位模型借助于萃取、迁移率、离子配对或络合形成参数,圆满地解释了膜电位和干扰响应。由于膜相中时间响应对离子配对是灵敏的,所以响应时间的确不快,即几何电关系时间是单次恒定的这一事实,并不否定这个理论。与此类似,对离子配对体系显著的选择性系数,取决于离子对的形成参数和提到过的其它参数。Stover和Buck在两篇论文[378,379]中论述了这些关系。Ryan和Fleet[346]再次提到了响应时间的不稳定性。其它因素,如慢速离子交换动力学和不均匀表面层的形成)也可能使平衡的到达变慢。就这点说来,荷电表面活性剂的吸附以及盐被油可溶性阳离子(不是水可溶性阴离子)隔开(反之亦然),造成使离子迁移速度变慢的表面电荷密度。对于稳态(如双离子场合)非零流动体系和对称电解质的对称电流电压曲线的体系来说,边界动力学也应当显示出半奈恩斯特响应[153]。通过这种表面速度控制源观测慢速动力学、比较离子配对慢速响应和膜整体中的慢速迁移,可以选出采用的阻抗图,如Cole—Cole阻抗平面图形状。Luca和Semenescu[253]观测了这些时间效应,但他们不需要提出新模型来说明。Frumkin及其学生最近的一个贡献是极为出色的测量了隔开水/硝基苯的荷电离子,提出了这些荷电离子模型[38,39,262]。还进行了振动板(伏打电位, Volta Potential)的测量这种荷电情况并不简单,它包括吸附和扩散两种因素,[131,146]。

采用双离子电位测量或对照第二种电极的“背靠背”膜,做了合成聚合物离子交换剂的基本研究,由于离子萃取系数和迁移率大而显示出予料的奈恩斯特响应与选择性十分一致[109,142,204,265,272,365]。霍夫迈斯特阳离子和阴离子序列(基于产生的界电循环效应)通常被遵守,尽管对于不同的官能团、媒介溶剂来说有少数相反的顺序。控制选择性的因素有溶剂的官能团、大小和空间特性。除粗略预言选择性顺序的霍夫迈斯特序列之外,没有精确预言选择性顺序的更重要的理论。过去认为,用有机溶剂饱和合成离子交换树脂的方法应当能在一定程度上控制选择性。但是很遗憾,合成离子交换树脂不容易被许多有机溶剂湿润。然而,最近证明长链季胺基树脂用硝基苯湿润时,其行为与相应的液膜相似[203]。此外,Cussler学派能采用因表面张力的作用使其中含有相当

量不相容混的水——有机溶剂液体的多孔性聚合物膜[107]。采用两边（浴溶液）处于不同温度的膜电池可以进一步验证转移理论。Scibona等人对烷基季胺体系做了仔细的研究[355,356]。

发表了一篇研究液体离子交换剂膜电极检出限起源理论的文章[205]。该理论认为反离子区分子的萃取平衡决定着最终的选择性。该电位方程含有其中包括区域浓度的溶介度项。方程在形式上与固体盐膜的 Buck 方程相同。Hulanicki 和 Augustowska [184]讨论了这个问题。另一个一般性假设（即低电阻率膜外侧扩散层上的物质由一侧向另一侧连续转移）直接用激光干扰仪给予了证明。过去曾发表过同样类型的研究[242]。

表Ⅲ列有选择出来的液体离子交换剂膜、一些应用和几篇主要的研究论文。由于许多应用与过去发表的类似而被省略。尽管略去了少数用难懂的文字发表的和难于得到的杂志中的文章,但是有关电极组成的文章几乎是完全的。一些电极采用多孔支持物（即微孔型）、膜状或聚氯乙烯支持物。另一些采用与石墨、涂有聚四氟乙烯的碳或白金的直接接触。在这一期间内发表了许多涂有 BPh_4^- [177,178]的 NH_4^+ 、 K^+ 涂线电极（聚氯乙烯——二丁基酞作媒介物），或涂有聚氯乙烯——氯化甲基三烷基铵（Aliquat）的 Hg(II) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Cd(II) [62—65]和 Ca^{2+} [351]的氯化络合物和其它卤素络合物的涂线电极。

表Ⅲ 液体离子交换剂电极技术

A. 一价和二价阳离子检测	文 献
1, 只用正癸醇（标准工业分类）的 Li^+ 响应电极。 响应与“阳离子”玻璃电极比较。	[166]
2, Na^+ 响应电极采用monensin；微电极结构，单次时间常数	[236]
3, 生物应用的 K^+ 响应微电极。	[418]
4, 生物应用的双管 K^+ 或 Cl^- 选择性微电极。	[128]
5, Cs^+ 选择性电极（在硝基芳香化合物中的 BPh_4^- ）。	[31,71]
6, 在聚氯乙烯中的 Ca^{2+} —Orion交换剂（92-20-02）——经放射性 Ca^{2+} 和 Cl^- 检查，膜对 Ca^{2+} 具有透过选择性。	[76,78]
7, 在聚氯乙烯中的 Ca^{2+} —二正丁基苯基膦酸盐；因加入的溶剂媒介物的作用而响应。还测定了选择性系数。	[77]
8, 用把烷基膦酸盐区移植在聚氯乙烯、聚（乙烯基醇）（共聚物）基体上的方法制做的 Ca^{2+} 选择性固定区膜；没有比相应的液膜特殊的优点。	[212]
9, 分散在各种三一正烷基膦酸盐中的二一正癸基膦酸盐制做的 Ca^{2+} 选择性电极的最佳化研究。提出了 $\sim\text{C}_{10}$ 的长链烷基。发现在许多非膦酸脂溶剂中	[130]

无响应或响应很差。

- 10, 用 Ca^{2+} 选择电极测定酒石酸、苹果酸、丁二酸、丙二酸、缩苹果酸和反丁二酸等与 Ca^{2+} 的络合物形成常数。 [214]
- 11, Ca^{2+} 响应电极在测定血浆离子化钙和全血中钙的应用。 [125, 154, 352, 353]
- 12, 固体磷酸化聚乙烯膜对硬度 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 的响应。 [369]
- 13, 对 Ni^{2+} 响应的 $10^{-3}\text{M}[(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{NiL}_3]]$, $\text{L} =$ 溶在硝基苯中的5,6—二硫代苯并—8,6—二硫代苯并—7,8—二氮杂蒽, Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 有少许干扰。 [254]
- 14, 与 Ca^{2+} 选择性电极类似的 Zn^{2+} 响应聚合物膜电极; Ca^{2+} 用 F^- 沉淀除去。 [138]
- 15, 二异丙基二硫代磷酸铅膜 Pb^{2+} 响应电极。 [266]
- 16, 二乙基二硫代氨基甲酸盐溶于四氢呋喃中的聚乙烯 Pb^{2+} 响应电极。 [382]
- 17, O, O'—二癸基二硫代磷酸盐溶于氯代环己烷中的 Tl^{+} 响应膜电极。 [383]
- 18, 结构很复杂的螯合硫代三氮苯溶于氯仿中的 Ag^{+} 响应膜电极。 [20]
- 19, 吡咯啉二硫代氨基甲酸盐溶于氯仿中的 Cu^{2+} 响应膜电极。 [23]
- 20, 二苯硫卡巴肼、Ruhemann 紫水杨醛脲溶于氯仿中的 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 响应膜电极。研究了干扰。 [19, 21, 22, 73]
- 21, Hg^{2+} 选择性电极在EDTA 滴定中的应用。 [174]
- 22, 溶于PVC中的可溶性络合盐 $\text{M}^{2+}(\text{NL}_4)^{2-}$ ($\text{L} = \text{SCN}^-$; 的 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+}) 响应的电极。 [347]

B. 无机阴离子检测

- 1, 聚氯乙烯 NO_3^- 响应电极的组成: 溶于二丁基酞中的各种四烷基胺硝酸盐。烷基为 C_8 或更长。 [300]
- 2, 溶于硝基苯或四氯乙烷中的龙胆紫或四苯磷溴化物膜的 NO_3^- 响应电极。 [179, 180]
- 3, 用电极测定 NO_3^- 及其与比色法的比较。小心使用电极时电极法是令人满意的! [366]
- 4, 用标准加入法测定 HNO_3 -HF酸洗液这个困难体系中的 NO_3^- 。 [55]

- 5, NO_2^- 测定法与官方初次公布的AOAC (分析化学家学会) 法 (24037—24038) 的比较。 [367]
- 6, 次甲基兰溶于硝基苯和有关溶剂中的 ClO_4^- 响应膜电极 ($10^{-6} \sim 1 \text{ M}$)。 [175, 207]
- 7, (4,7-二苯基-1,10-二氮菲) $_3\text{Fe}(\text{II})$ -聚氯乙烯膜 ClO_4^- 响应电极。 [59]
- 8, 用 Ph_4AsCl 或 Ph_4PCl 滴定 ClO_4^- 得到几乎相同的结果; 检出下限 $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。 [361]
- 9, 用 IO_4^- (ClO_4^-) 响应电极监测 IO_4^- 与碳水化合物、葡萄糖、 α -氨基醇等之间的反应。 [103, 104]
- 10, 溶于硝基苯和二丁基酞的季磷盐 ReO_4^- (ClO_4^-) 响应膜电极。 [405]
- 11, 基于阳离子染料的 ReO_4^- 、 SbCl_6^- 、 TiCl_4^- 、 AuCl_4^- 和阴离子染料响应体系。 [116, 119]
- 12, Ph_4PBr 溶于四氯乙烷中的 BF_4^- 响应膜电极。 [252]
- 13, ClO_3^- 响应的四烷基胺电极。预计受 NO_3^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 等的干扰。 [129, 165]
- 14, 结晶紫溶于硝基苯中的 CrO_4^{2-} 敏感膜电极; [137, 173]
还报导了溶于有机溶剂中的四癸基磷对 HCrO_4^- 的响应。
- 15, 三苯基Pyrilium阳离子 (选出来的) 溶于二氯乙烷中的 FeCl_4^- 敏感膜电极。其它萃取剂也研究过。 [176]
- 16, 采用络合萃取剂的 AuCl_4^- 敏感膜电极。 [108, 134]
- 17, 基于 Ph_4As^+ 的 AuCl_4^- 和 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 响应电极。 [57, 58]

C. 有机阴离子检测

- 1, 季胺和金属配位体阳离子区域膜电极 对 简单一元羧酸 (C_1-C_4)、苯甲酸和取代苯甲酸的响应。 [167, 268, 311]

- 2, 苯巴比妥响应涂线膜电极。 [61]
- 3, 铬天菁S和埃铬黑T响应膜电极。 [208,334]
- 4, 2,4-二氯苯氧基乙酸和8-喹啉醇-5-磺酸盐响应膜电极。 [158,380]
- 5, 胆酸盐阴离子(牛磺胆酸盐、脱氧牛磺胆酸盐)响应膜电极。 [133]
- 6, 分别用烷基二甲基苄基胺阳离子[324]、品红碱[269]邻二氮菲铁(II)[8,70]的十二烷基磺酸离子响应膜电极。与采用邻二氮菲钴(III)[9]的十二烷基磺酸电极极相似。

中性载体电极

虽然加的夫, 太恩河畔纽斯卡尔、布拉格和华沙的学者们对发展离子选择电极做出了贡献, 但是Simon学派在这个领域中是占优势的。许多其它学派对中性载体和离子载体的合成和提取也做出了贡献[54]。Simon学派除合成了令人鼓舞的选择性载体之外, 还论述了下列化学体系的特性: (1) 测定了许多碱金属和碱土金属离子载体络合物在乙醇溶液中的稳定常数[223]; (2) 用 C^{13} 核磁共振法证明了络合物的旋转迁移率[50]及某些情况下络合物中不含 $C=O$ 官能团[51]; (3) 证明了离子与亲酯阴离子配对[52]。

我们把中性载体电极作用机理的问题摆在次要的位置上, 因为难于在两个均有说服力的模型中选出一个来。人们认为(包括俄国人在内[259]), 液体双层理论对于全部是中性的“薄”膜电极来说是不适用的。有人假定(以 K^+ 电极为例), 溶液中的阴离子或水中 OH^- 在憎水有机膜基体中提供反电荷[288,390]。另一方面固定区或移动区可能是因为有有机膜溶剂和支持物(或在聚乙烯膜时的媒介物)经过杂质水解或空气氧化所造成的[211,321]。中性载体具有使与载体结合得很牢的离子的单个离子萃取系数增大的作用, 从而易使水合离子(如碱金属阳离子)和与之相对的亲酯膜隔开并为络合物提供特定的迁移率。

主要的惰性材料或至少是不荷电材料膜电位变化数据及盐可萃性数据, 在文献中经常报导。这个问题值得在理论上和实验上加以研究。例如, 戊醇在处于盐酸浴溶液的膜中显示质子活度响应。但是, 浓度高于0.01%的三苄基胺使膜转变成对阴离子是选择性的。用其它胺时, 响应改进大约0.5%, 而斜率却降至理论值的40%, 这种情况与Licis所研究的相同[245]。Licis还研究了 Fe^{3+} 的迁移, 发现了不理想的类似响应[246]。Astrom[14]发现了处于微孔过滤器中的氯化溶剂, 不加入离子交换剂就对阴离子活度有响应。

假如我们接受这个假设, 即中性载体电极通常采用的低介电溶剂包含移动区的话, 那么电位响应就应当给出一些线索。Buck, Stover和Mathis提出了一个在共存离子排斥失效(Donnan破裂)的活度范围外, 低区域浓度膜电位响应的一般性理论[49]。对于阴性区来说, 当改变一侧的盐活度时, 峰值响应或双斜率响应(符号相同、数值大小

不同)，被发现为取决于与阳离子(反离子)迁移率有关系的阴离子(共存离子)(即阴离子对阳离子的迁移率的关系)。峰值响应体系例子是一般性的；最近报导了双斜率响应[201]。理论关系总是使有关斜率或区域浓度的峰值位置、除以盐隔开系数。Demisch和Pusch[89]提出了用电荷测量法确定区域存在的补充手段。

表Ⅳ列出了中性载体体系的研究与中性载体电极。

表Ⅵ 中性载体体系和电极

	参考文献
1, 碱金属和碱土金属ISEs离子选择电极用的离子载体、制备, 用邻硝基苯乙醚或癸二酸二丁酯作媒介物和聚氯乙烯基体时的试验。	[6]
2, Ca^{2+} 膜电极用中性离子载体的合成。	[372]
3, 对 K^+ 具有比 Na^+ 更高选择性液膜电极用中性离子载体。	[144]
4, Ba^{2+} 中性载体	[145]
5, Ba^{2+} 电极使用的聚(丙烯氧化物)中性载体, 含有分散在聚氯乙烯和二丁基苯基磷酸酯媒介物中的四苯基硼酸酯。还研究了媒介物的影响。	[192-194]
6, Ba^{2+} 响应电极用的、约束在纤维素酯中的、分散在硝基苯中的Anitibiotic A 23187膜(除Be外, 其它碱土元素响应很差)。	[75]
7, 用于离子束连结缚的氮连(通过苯均四酸二酰胺)环型聚酯(王冠型)。	[124]
8, 水中碱金属离子掩蔽稳定性的电位滴定研究。	[85]
9, 为增加双酯层导电性采用的合成配位体, 对 Ca^{2+} 、 Na^+ 的选择性与薄膜一致。	[5]
10, 一篇关于合成载体的发展与合成的评述	[286]
11, 缬氨酸微菌素(Valinomycin) K^+ 微电极及其在血浆分析中的应用。	[263, 306]
12, 分散在聚碳酸酯、硅氧烷共聚物中的缬氨酸微菌素 K^+ 选择性电极。	[241]
13, K^+ 选择性王冠醚电极, 聚氯乙烯和二戊基酞作媒介物。	[322]
14, 二苯基酞—缬氨酸微菌素基Crytur K^+ 选择电极的特性。	[362]
15, 用低介电溶剂和固定的阴性区表面复盖支持物消除阴离子对 K^+ 电极的干扰。	[244]