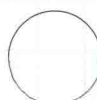
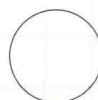
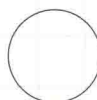
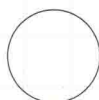
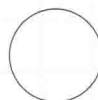
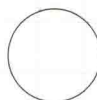
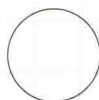
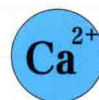
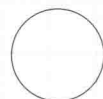


离子选择电极在临床检验中的应用

吴国强 吴国梁 陈国松 丁海铭 编 著



离子选择电极在临床检验中的应用

吴国强 吴国梁 陈国松 丁海铭 编 著



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

离子选择电极在临床检验中的应用 / 吴国强等编著.

—南京: 南京大学出版社, 2017.10

ISBN 978-7-305-19363-7

I. ①离… II. ①吴… III. ①离子选择电极—应用—
临床医学—医学检验 IV. ①O657.15②R446.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 242346 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

出 版 人 金鑫荣

书 名 离子选择电极在临床检验中的应用

编 著 吴国强 吴国梁 陈国松 丁海铭

责任编辑 严若城 吴 汀 编辑热线 025-83686531

照 排 南京紫藤制版印务中心

印 刷 南京凯德印刷有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 13 字数 300 千

版 次 2017 年 10 月第 1 版 2017 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-19363-7

定 价 90.00 元

网 址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信: njupress

销售咨询热线: (025)83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

编著者简介



吴国强 (吴国祥)男,汉族,1956年4月生于江苏省沙州县。1978年毕业于南京医学院,留校后分配在卫生化学教研室工作。1979—1981年在南京大学化学系进修,1988年离开南京医学院到深圳从事医用离子选择电极及临床电解质分析仪的研发。现任中国仪器仪表学会分析仪器分会第六届化学传感器专业委员会委员;全国生化检测标准化技术委员会(SAC/TC387)委员;全国临床医学计量技术委员会(MTC21)顾问。曾在卫生检测、方法学研究、化学传感器及医疗仪器等领域公开发表论文30多篇,主编出版了《临床电解质与血气诊断指南》和《电解质分析与计量测试技术》二本专著。1991年成功研制了我国第一台钾、钠、氯、离子钙、pH五项临床电解质分析仪。近年来主要从事临床电解质分析仪及其配套的离子选择电极、试剂的生产工艺、质量控制及人血清电解质标准物质等的研究,负责起草了《电解质分析仪》的医药行业标准(YY/T0589—2005;YY/T0589—2016);2009年参与起草了《电解质分析仪》的国家计量检定规程(JJG1051—2009);2013年开始,先后成功研制了“人血清无机成分电解质标准物质”【GBW(E)090458; GBW(E)090794,GBW(E)090795,GBW(E)090796】。



吴国梁 男,汉族,1938年1月生于浙江省天台县。1960年毕业于西北大学化学系,分配到中国科学院西北化学研究所,从事分析化学研究工作。1965年并所到青海西宁中科院盐湖研究所,1986年任副研究员1990年任研究员。曾任中国仪器仪表学会分析仪器分会化学传感器专业委员会委员和电化学仪器专业委员会委员。侧重电分析化学研究,发表学术报告80篇。代表作有:《离子选择电极的原理和应用》中第五章离子电极的分析技术和第六章离子电极的分析应用、《卤水和盐的分析方法》(第二版)中第八章和《电化学分析在环境检测中的应用论文集》等。近作有“离子选择电极分析法”,回顾盐湖所1973—1999年开展的有关离子选择电极的研究工作,该文收录在中国科学院青海盐湖研究所编著“中国科学院盐湖研究六十年”201—207页(2015年北京科学出版社)。由于长期在青海为盐湖分析化学的提高发展工作努力不懈,1983年受到国家民委、劳动人事部和全国科协的“少数民族地区科技工作者”的奖励;1993年获得青海省优秀专业人才奖。



陈国松 男,汉族,1967年11月生于江苏省南京市。1990年获南京化工学院工业分析理学学士学位,1993年获南京化工大学应用化学工学硕士学位,2003年获南京工业大学化学工程工学博士学位。南京工业大学化学与分子工程学院教授,主讲“分析化学”、“仪器分析”、“计算机化学”和“高等分析化学”等课程,主编《分析化学》和《仪器分析实验》两部精品教材和重点规划教材。

973国家重点基础研究发展计划项目子课题负责人,南京领军型科技创业人才,主持完成数十项企业横向科研项目,累计指导硕士研究生70多名,发表研究论文近百篇,拥有授权发明专利12项。研究领域涉及水质分析方法和分析仪器、水处理方案的设计与实施、医学检验试纸和专用试剂、绿色警用指纹快速显现试剂、新型实用型电化学传感器等。



丁海铭 男,汉族,1970年2月生于黑龙江省甘南县。1992年获黑龙江大学化学系环境化学专业学士学位。黑龙江省计量检定测试院研究员级高级工程师。全国物理化学计量专业委员会委员、中国计量协会理化分析计量专业委员会委员、黑龙江省分析测试学会常务理事。主要从事理化计量检定测试与科研工作,编著了《电解质分析与计量测试技术》和《旋光计量测试技术》二本专著,编写了《电解质分析仪》等五项国家计量检定规程及10

项地方计量检定规程。作为课题主要完成人,完成了省部级科技攻关项目五项,个人发明专利2项,实用新型专利5项,发表论文30多篇。2013年开始,先后成功研制了“人血清无机成分电解质标准物质”【GBW(E)090458;GBW(E)090794,GBW(E)090795,GBW(E)090796】。

前言

临床电解质分析仪因其仪器结构简单、使用方便、测量快速准确而广泛应用于各级各类医院的临床电解质检验,离子选择电极是临床电解质分析仪的重要核心部件。

本书共分八章,第一章概述;第二章介绍了离子选择电极的种类、性能和分析方法;第三章介绍了各种参比电极的性能;第四章论述了近年来全固态卡片电极的发展和应用;第五章重点介绍了临床电解质分析中各种离子选择电极常用的活性材料的特性、敏感膜配方成分和电极的性能;第六章对临床电解质分析中常用的离子选择电极制造工艺及注意事项进行了论述;第七章列出了国内外常见的临床电解质分析仪生产厂家和仪器型号;第八章详细论述了临床电解质检测结果的溯源性要求。量值溯源能够实现医院不同仪器的检查结果具有可比性,进而实现医院间检查结果的相互认可,将成为今后检验医学重点发展的方向。

由于临床电解质分析技术是一门跨学科的新兴技术,要求从事本专业的技术人员具有医学知识、分析化学、临床检验、计算机技术、计量技术等方面的知识,综合性很强,为此我们编写本书,供有关从事电解质分析仪研制、计量检定、临床检验等人员学习参考。

由于编著者水平有限,不妥之处在所难免,敬请批评指正!

感谢深圳市凯特生物医疗电子科技有限公司对本书出版的支持!

编 者

2017年8月

目 录

第 1 章 概述	001
第 2 章 离子选择电极的种类、性能和分析方法	003
2.1 离子选择电极的分类和响应机理	003
2.1.1 固态膜电极	005
2.1.2 液膜电极	008
2.1.3 复合(或多层)膜电极	012
2.1.4 金属接触或全固态膜电极	013
2.2 离子选择电极的基本性能	013
2.2.1 线性响应范围与检测下限	013
2.2.2 选择性	015
2.2.3 响应时间	016
2.2.4 稳定性和重现性	018
2.2.5 温度影响	018
2.2.6 pH 适用范围	019
2.2.7 电极的内阻和不对称电位	019
2.2.8 使用寿命和维护	020
2.3 离子选择电极的分析技术	021
2.3.1 直接测定法	021
2.3.2 一次加入法	025
2.3.3 标准加入-已知稀释法	027
2.3.4 连续标准加入法	027
2.3.5 电位滴定法	029
2.3.6 格氏(Gran)作图法	029
2.4 离子选择电极分析法的特点	030
第 3 章 参比电极的种类和性能评价	033
3.1 参比电极的种类	033



3.1.1	标准氢电极	033
3.1.2	甘汞电极	034
3.1.3	银/氯化银电极	035
3.1.4	汞/氧化汞电极	036
3.1.5	汞/硫酸亚汞电极	036
3.1.6	铊汞齐电极	037
3.1.7	离子选择电极用作参比电极	037
3.1.8	氧化还原体系参比电极	037
3.2	液接电位	037
第4章	全固态卡片电极	040
4.1	卡片电极的形式	040
4.1.1	双电极体系	040
4.1.2	三电极体系	042
4.1.3	多通道电极和阵列电极	042
4.2	卡片电极的制备	043
4.2.1	丝网印刷电极	043
4.2.2	3D打印卡片电极	046
4.3	卡片电极的修饰	046
4.3.1	电极修饰物质	047
4.3.2	电极修饰方法	048
4.4	应用实例	050
4.4.1	含固态电解质的丝网印刷电极	050
4.4.2	一种全固态医用型钾离子卡片电极	051
4.4.3	全固态卡片电极在环境监测领域的应用	052
4.4.4	全固态卡片电极在食品安全领域的应用	052
4.4.5	全固态电极在医疗诊断领域的应用	053
第5章	临床离子选择电极活性材料、配方及特性	060
5.1	钾离子选择电极	060
5.1.1	钾离子载体Ⅰ	061
5.1.2	钾离子载体Ⅱ	063
5.1.3	钾离子载体Ⅲ	064
5.1.4	钾离子载体Ⅳ	066
5.2	钠离子选择电极	067

5.2.1	钠离子载体 I	068
5.2.2	钠离子载体 II	069
5.2.3	钠离子载体 III	070
5.2.4	钠离子载体 IV	071
5.2.5	钠离子载体 V	072
5.2.6	钠离子载体 VI	073
5.2.7	钠离子载体 VII	074
5.2.8	钠离子载体 X	075
5.2.9	钠离子载体:莫能菌素癸酯	075
5.3	氯离子选择电极	076
5.3.1	氯离子载体 I	077
5.3.2	氯离子载体 II	078
5.3.3	氯离子载体 III	079
5.3.4	氯离子载体 IV	080
5.3.5	氯离子载体 V	081
5.3.6	氯离子载体 VII	081
5.3.7	氯离子载体:三(十二烷基)甲基氯化铵	082
5.4	钙离子选择电极	082
5.4.1	钙离子载体 I	083
5.4.2	钙离子载体 II	084
5.4.3	钙离子载体 III	085
5.4.4	钙离子载体 IV	086
5.4.5	钙离子载体 V	087
5.4.6	钙离子载体 VI	088
5.4.7	钙离子载体:双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]磷酸钙盐	089
5.5	锂离子选择电极	089
5.5.1	锂离子载体 I	091
5.5.2	锂离子载体 II	092
5.5.3	锂离子载体 III	093
5.5.4	锂离子载体 IV	094
5.5.5	锂离子载体 V	095
5.5.6	锂离子载体 VI	095
5.5.7	锂离子载体 VII	096
5.5.8	锂离子载体 VIII	097
5.6	镁离子选择电极	098



5.6.1	镁离子载体 I	099
5.6.2	镁离子载体 II	099
5.6.3	镁离子载体 III	100
5.6.4	镁离子载体 IV	101
5.6.5	镁离子载体 VI	102
5.6.6	镁离子载体 VII	103
5.7	碳酸根离子选择电极	104
5.7.1	碳酸根离子载体 II	104
5.7.2	碳酸根离子载体 IV	105
5.7.3	碳酸根离子载体 V	106
5.7.4	碳酸根离子载体 VI	106
5.7.5	碳酸根离子载体 VII	106
5.8	氢离子选择电极	107
5.8.1	氢离子载体 I	108
5.8.2	氢离子载体 II	110
5.8.3	氢离子载体 III	110
5.8.4	氢离子载体 IV	111
5.8.5	氢离子载体 V	112
第 6 章 离子选择电极制造工艺		119
6.1	电极壳体的检验	120
6.1.1	外观	120
6.1.2	尺寸	121
6.1.3	材料特性	121
6.2	离子选择电极制备工艺	121
6.2.1	聚氯乙烯(PVC)膜电极生产工艺	121
6.2.2	玻璃毛细管敏感膜电极生产工艺	125
6.2.3	电极性能检测	126
6.2.4	电极的储存要求	127
第 7 章 国内外常见临床电解质分析仪器的型号及项目组合		128
7.1	国外临床电解质分析仪的主要生产厂家和型号	129
7.2	国内临床电解质分析仪的主要生产厂家和型号	133
第 8 章 临床电解质分析中的量值溯源		140
8.1	量值溯源的相关概念	140

8.1.1 标准物质 141

8.1.2 有证标准物质 141

8.1.3 校准品 142

8.1.4 质控物 142

8.2 标准物质的溯源体系 142

8.2.1 国际标准化组织标准物质委员会给出的标准物质溯源体系 142

8.2.2 美国国家标准与技术研究院(NIST) 的量值溯源 144

8.2.3 我国标准物质的溯源体系图 145

8.3 量值传递的过程及其常见问题 147

8.3.1 量值传递的常见过程 147

8.3.2 检验结果的标准化与一致化 150

8.3.3 电解质常规检测项目的溯源性 151

8.4 电解质标准物质的研制 152

8.4.1 人血清电解质标准物质的基体选择及互通性 152

8.4.2 人血清电解质标准物质的均匀性、最小样品量确定和分装
..... 154

8.4.3 人血清电解质标准物质的稳定性 155

8.4.4 人血清电解质标准物质的定值和量值溯源 157

8.5 临床电解质分析用标准物质 158

8.6 电解质分析仪的标准 161

8.6.1 行业标准 161

8.6.2 计量检定规程 165

8.7 临床电解质分析结果的溯源 170

8.7.1 电解质分析仪的质量控制 171

8.7.2 电解质分析仪的法制管理要求 173

8.7.3 测量方法及 A、B 定标液 174

8.7.4 校准品 174

附 录 183

附录一 临床电解质医学决定水平及临床意义 183

附录二 尿液电解质分析及临床意义 190

附录三 动物血液中电解质含量 191

附录四 深圳市凯特生物医疗电子科技有限公司电解质分析仪产品 192

第 1 章

概 述

电位分析法是一个源于 19 世纪的经典分析方法。直到 20 世纪 60 年代后,随着新型的离子选择电极的研制,更由于离子选择电极法的简便快速,可测物种类多、线性范围宽等特性,离子选择电极的分析应用得到了极大的发展。在此领域国内外已有多部论著,相关前期工作近来已有评述^[1,2]。本书侧重介绍在医学、临床检验中常用的离子选择电极的基本概况。

离子选择电极是一种电化学传感器,它与参比电极配合,通过简单的电位测量,直接测定溶液中某一特定离子的活度。其实,广泛应用的 pH 玻璃电极就是一种对 H^+ 专属的典型离子选择电极。PVC 膜或者更广泛地说可调控的聚合物膜电极的快速发展显示了离子选择电极的潜力。受仿生学的启发,设计适宜的大分子合成新型的传感材料,使电极具有更好的性能,包含响应特性和生物相容性^[3,4];另一方面基于膜电位理论的深入研究分析,可获得很低的检测限^[5,6],这方面的工作已成为离子选择电极的主要发展方向。从分析方法看,目前新品种的离子选择电极对用其他方法不易测定的离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 和 S^{2-} 等具有特别功效。国外生产的商品离子选择电极已有几十种;国内也陆续研制和生产了不少商品离子选择电极,已用于测定 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 H^+ 、 Hg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 S^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 等,还有氨、二氧化硫等气敏电极。与此同时,还研制生产了离子活度计,与离子选择电极配套使用。应用离子选择电极测定离子的活度,设备简单、操作方便,并能进行快速连续测定。因此,这类电极深受国内外广大分析工作者的关注。目前,这一新的测试工具已用于工业自动分析、环境监测、理论研究以及海洋、土壤、地质、医学等领域。现在全球大多数医院都用电位测量装置(电解质分析仪^[7])取代了经典的火焰光度法或原子吸收法,来测定血液及其他生物体液中的电解质离子(K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等),可以认为这是离子选择电极分析法发展最成功的经典。近年来磷酸盐、水杨酸盐等用离子选择电极测定也已实现^[2]。国内离子选择电极用于临床检验的研究起步较晚,公开报道的有 1978 年的青海省科技成果“微型钾电极测定血清钾”,到 80 年代初才将离子选择电极用于测定血清中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- ^[8-11]。后来随着钾、钠分析仪和血气分析仪的引进,国内多家企业群起研制电解质分析仪,到 21 世纪初我国已经成为临床钾、钠、钙、氯、pH 电解质分析仪的出口大国。

离子选择电极目前除少数品种较为成熟外,多数在性能方面还不够完善,还面临着改进电极的选择性、降低检测限、提高测量精度、研制新品种以及有关基础理论研究等问题。离子选择电极的电化学传感器的微型化、固态化、与微电子学结合,基于离子选

择场效应管的多离子检测器和传感器列阵发展而来的电子鼻等在生物医学领域中有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 章宗祯,俞汝勤,沈国励等.令人难忘的我国化学传感器领域早期学术活动.化学传感器,2015,35(1):3.
- [2] 张学记,鞠熷先,约瑟夫.王主编.张书圣等译.电化学与生物传感器——原理、设计及其在生物医学中的应用.北京:化学工业出版社,2009.
- [3] J.Bobacka, J.A.Ivaska, A.Lewenstam. Potentiometric ion sensors based on conducting polymers. Electroanalysis, 2003, 15, 366 - 374.
- [4] R.D.Johnson, L.G.Bachas. Ionophore-based ion-selective potentiometric and optical sensors. Anal. Bioanal. Chem., 2003, 376, 328 - 341.
- [5] E.Bakker, E.Pretsch. Potentiometric sensors for trace-level analysis. TrAC, Trends Anal. Chem., 2005, 24, 199 - 207.
- [6] E.Lindner and Y.Umezawa. Pure Appl. Chem., 2008, 80(1), 85 - 104.
- [7] 丁海铭,吴国强主编.电解质分析与计量测试技术.北京:中国计量出版社,2009.
- [8] 吴国梁,薛效贤,吕翠美,高绍文,陈建平,陈山林.样品加入法测定血清钾含量.离子选择电极通讯,1982,2(1):48—52.
- [9] 吴国梁.离子选择电极分析法.中国科学院青海盐湖研究所编著,中国科学院盐湖研究六十年.北京:科学出版社,2015:201—207.
- [10] 中国科学院青海盐湖研究所,北京医学院第一附属医院.钾钠复合电极测定血清中的钾钠.分析仪器,1982,6:16—19.
- [11] 薛效贤,吕翠美,高绍文,吴国梁,张金城,张宽厚.离子选择电极法测定血清中钾、钠、氯和总钙.分析化学,1983,11(7):548—551.

第 2 章

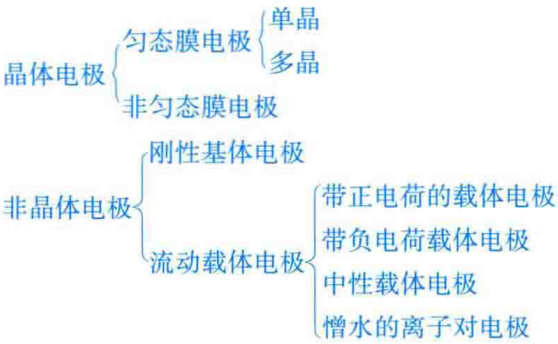
离子选择电极的种类、性能和分析方法

2.1 离子选择电极的分类和响应机理

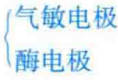
国际纯化学与应用化学委员会(IUPAC)分析化学分会推荐命名离子选择电极(ISE)是以薄膜或选择性膜作为识别体的一类电化学传感器,也是一种电化学半电池,但有别于包含有氧化还原反应的半电池(零类、第一、第二、第三类电极),它与外参比电极结合组成一电化学电池(即 ISE 电池),测得的电位差与溶液中给定的离子活度的对数呈线性关系。顾名思义,其响应的是离子!非特效仅有选择性,试液中共存离子可能有干扰。术语“膜”指的是由可控渗透性的半渗透材料(液体或固体)构成的一连续层。它覆盖在离子选择电极体与待测液接触的部分上,分离离子选择电极内部件与待测液。内部件可以是固体导电体(碳或惰性金属)或为内充溶液和内参比电极,后者是离子选择电极的一般形态,即原电极,构成基本的离子选择电极;前者是全固态离子电极。敏感膜是离子选择电极的核心,它具有选择性的电位响应,因而 IUPAC 推荐^[1-3],按膜的特征将离子选择电极分类如下(表 2-1)。

表 2-1 离子选择电极的分类

A. 基本的离子选择电极



B. 复合(或多层)膜电极



C. 金属接触或全固态电极

刚性基体电极膜是带固定域的聚合物或玻璃薄膜,它和晶体电极通常称为固态膜

电极。流动载体电极通常称为液膜电极,常见的将活性物质溶于含增塑剂的聚氯乙烯(PVC)膜电极(如血清电解质测定中的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 电极)属此类。敏化电极是在原电极基础上装配而成的,和生物膜电极一样是分子敏感膜电极。已报道的离子选择电极已超百种,常见离子也超过 30 种,主要如 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_3^- , BF_4^- , ClO_4^- , TaF_6^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 水硬度, Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , NH_3 , CO_2 , SO_2 , HCN , 尿素酶等。常用于医学检验中的离子选择电极简况见表 2-2。

表 2-2 医学检验中可用的离子选择电极

电极名称	膜类型	膜组成	测量范围(mol/L)	血液中浓度范围	主要干扰和选择系数
				mmol/L	$K_{i,j}^{pot}$
F^-	固态膜	LaF_3 单晶	$10^{-1} \sim 10^{-6}$		测总浓度用 TISAB 消除干扰, OH^- , OH^- 应 $<0.1 F^-$
Cl^-	固态膜	$AgCl-Ag$	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	96~108	Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} 干扰
Cl^-	PVC	TDMA+DBP	$1 \sim 10^{-4}$	96~108	选择系数:对 F^- 和 HCO_3^- , 均为 0.6, 对 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} , 均为 0.1, 对 PO_4^{3-} , 为 0.06, ClO_4^- 严重干扰, I^- (2.0)、 Br^- (1.1)、 NO_3^- (1.3)干扰
I^-	固态膜	$AgI+Ag_2S$	$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}$		S^{2-} , CN^- 干扰
CN^-	固态膜	$AgI+Ag_2S$	$10^{-2} \sim 10^{-6}$		S^{2-} , I^- 干扰
CO_3^{2-}	PVC	三氟乙酰对癸基苯 + DOS + TDMA	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	22~30*	选择系数:对 Cl^- 为 -2.6, 对 NO_3^- 为 -0.4, 对丙酮酸和草酸均为 -1.5, 对水杨酸干扰, 为 1.7
S^{2-}	固态膜	Ag_2S	$10^{-1} \sim 10^{-7}$		
水杨酸	PVC+双核酞菁铜			1~2**	选择系数:对 Cl^- 为 -4.8 对 OAc^- 为 -3.4
H^+	玻璃膜	$Li_2O-CaO-SiO_2$	pH 1~12	pH 7.35~7.45	
H^+	PVC	$H^+I^{***}+DBS+KTpCIPB$	pH 5~11	pH 7.35~7.45	选择系数:对 Na^+ 为 -10.4, 对 K^+ 为 -9.8, 对 Ca^{2+} 为 <11.1

续表

电极名称	膜类型	膜组成	测量范围(mol/L)	血液中浓度范围	主要干扰和选择系数
				mmol/L	K_{ij}^{pot}
Li ⁺	PVC	Li ⁺ VIII ^{***} + KT _P CIPB + DOA	10 ⁻¹ ~5×10 ⁻⁵	0.5~1.5 ^{****}	选择系数:对 K ⁺ 为 -2.3,对 Na ⁺ 为-2.4, 对 Mg ²⁺ 为-4.3,对 Ca ²⁺ 为-4.7
Na ⁺	玻璃膜	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ - Na ₂ O-Li ₂ O- B ₂ O ₃	1~10 ⁻⁷	135~145	选择系数:对 K ⁺ 和 NH ₄ ⁺ 均为 0.1,对 Ca ²⁺ 为 0.01
Na ⁺	PVC	三甘酞双二苄胺 + DOP + NaSCN	10 ⁻¹ ~5×10 ⁻⁵	135~145	选择系数:对 K ⁺ 为 0.2,对 NH ₄ ⁺ 为 0.1, 对 Li ⁺ 为 0.04,对 Ca ²⁺ 为 7×10 ⁻³
K ⁺	PVC	缬氨霉素 + KT _P CIPB + DOP	1~10 ⁻⁵	3.5~5.5	选择系数:对 Cs ⁺ 为 0.4,对 NH ₄ ⁺ 为 0.02, 对 Li ⁺ 为 7×10 ⁻⁴ , 对 Na ⁺ 为 5×10 ⁻⁵
K ⁺	PVC	二叔丁基二苯并 -30-王冠-10+ KT _P CIPB + DOP	1~10 ⁻⁵	3.5~5.5	选择系数:对 Cs ⁺ 为 0.3,对 NH ₄ ⁺ 为 0.1, 对 Li ⁺ 为 10 ⁻³ ,对 Na ⁺ 为 3×10 ⁻³
Ca ²⁺	PVC	Ca ²⁺ I (ETH1001) ^{***} + KT _P CIPB + NPOE	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁵	2.1~2.8	选择系数:对 K ⁺ 和 Na ⁺ 均为 -3.7;对 Mg ²⁺ 为-4.7
Mg ²⁺	PVC	Mg ²⁺ IV ^{***} + KT _P CIPB + TDAT _P CIPB + o-NPOE	10 ⁻¹ ~10 ⁻⁴	0.8~1.3	选择系数:对 Na ⁺ 为 -4.5,对 K ⁺ 为 -2.9,对 Ca ²⁺ 为 -1.2,应校正 Ca ²⁺

* :CO₂ 总浓度 ** :服用阿司匹林的患者 *** :为 Fluka 产品,下同。**** :用锂盐治疗的病人

2.1.1 固态膜电极

1. 玻璃膜电极

1906 年 Cremer 报道了 pH 玻璃电极^[4],1940 年 A.Beckman 将其商品化。pH 电极是使用最早、性能最好的一种玻璃膜电极。除了 pH 电极外,尚有其他一价阳离子玻璃电极,钠玻璃膜电极的应用也很广泛。玻璃膜的化学组成决定了它的选择性,Eisenman 研究了玻璃膜组成和结构与电极性能的关系^[5]。一些玻璃膜的成分如下

(mol%): pH 电极 $25\text{Li}_2\text{O}-7\text{CaO}-68\text{SiO}_2$; pNa 电极 $11\text{Na}_2\text{O}-18\text{Al}_2\text{O}_3-71\text{SiO}_2$; pK 电极 $27\text{Na}_2\text{O}-4\text{Al}_2\text{O}_3-69\text{SiO}_2$; pLi 电极 $25\text{Li}_2\text{O}-15\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ 。所有碱金属玻璃膜电极对氢离子偏爱,实质上仍是 pH 电极,只有在中性或碱性溶液中才能用于测定碱金属离子。玻璃是过冷的液体,它的结构不像晶体那么规则,主要是由硅原子和氧原子构成的三维网状,每个硅原子周围有多个氧原子,每个氧原子又与二个 SiO_2 相连。纯 SiO_2 (石英)玻璃膜无响应,随着阳离子的导入,置换了骨架中的中心原子,成为如图 2-1 所示的对氢离子有很好选择性的负电荷的定域体。在网络空隙处的碱金属离子可在空隙间跃迁,完成电荷传递。

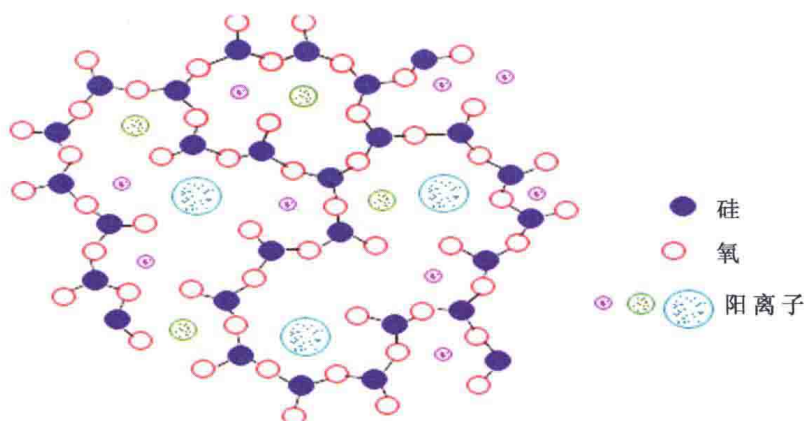


图 2-1 硅酸盐玻璃的结构

通常以离子交换理论解释玻璃膜电位的产生。电极浸入溶液中时,在玻璃膜表面上形成了一层薄的溶剂化层(凝胶层),具有离子交换能力。在膜内外两边均如此,但电极内参比溶液通常为 $\text{pH}=7$ 的氯化物(pH 电极内充液可用稀 HCl),因而玻璃膜内表面为恒定状态,而在待测液中质子或碱金属离子浓度变化,在外溶剂化层发生了离子交换,导致相界面电位变化,平衡电位遵从 Nernst 方程(后述)。仅当离子交换到达稳态时,电极电位才能稳定。这意味着玻璃膜电极的响应时间依赖于溶剂化层的厚度。如电极长期浸泡水中,膜表面溶剂化层不断增加,可能导致响应缓慢。为得到最佳的重现性结果,电极的预处理非常重要,保存在适当的电解质中,确保初始的溶剂化层尽可能恒定。pH 玻璃电极的主要缺点是在溶液的 pH 大于 11 时,有的电极表现出碱误差,此时电极对碱金属离子有响应,结果是测得的 pH 低于真实值。如玻璃中的氧化钠被氧化锂取代,则可减少误差。还有的 pH 玻璃电极在 pH 低于 0.5 的酸性溶液中产生酸误差,测得值高于实际值。

2. 晶体膜电极

敏感膜为单晶膜片的电极就是单晶膜电极。属于此类的有卤化银晶体的氯、溴、碘、氰离子电极,硫化银晶体的硫、银离子电极,硫氰化银的硫氰酸根电极、硫化物或硒化物的铜、镉、铅等离子电极。卤化银单晶内阻高且有光敏性,现多为多晶膜取代。制