

离子选择性电极

[美] R. A. 德斯特 主编

科学出版社

离子选择性电极

〔美〕 R. A. 德斯特 主编

殷晋尧等译

高小霞校

科学出版社

1976

内 容 简 介

本书译自美国国家标准局于1969年1月30—31日在马里兰州盖瑟堡召开的关于离子选择性电极的专门会议的论文集。离子选择性电极是近年来迅速发展起来的一种新的简便而直接的分析测定工具,能快速、连续进行离子活度的测定。全书共分十二章,系统地论述了各种类型的离子选择性电极的理论、特性和测量方法;参比电极与活度标准问题;电极在热力学和动力学研究、生物医学研究和临床化验、工业控制分析以及其他分析方面的应用等。同时对于电极使用中的一些具体问题作了详细的说明。

本书内容比较全面、完整,叙述也相当详尽,有一定的参考价值。

可供有关化学、化工、海洋、土壤、地质、医学、生物学、环境保护等方面分析化学工作者和其他科技人员参阅。

Richard A. Durst, Editor
Ion-Selective Electrodes
Nat. Bur. Stand. (U.S.), 1969

离子选择性电极

[美] R. A. 德斯特 主编
殷晋尧 等译
高小霞 校

*

科学出版社出版
北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1976年6月第一版	开本: 787×1092 1/32
1976年6月第一次印刷	印张: 14 1/4
印数: 0001—7,950	字数: 322,000

统一书号: 13031·358

本社书号: 545·13—4

定价: 1.45 元

译 者 的 话

离子选择性电极是近年来迅速发展起来的一种新的分析测量工具。利用这一工具，可以通过简单的电势测量直接测定溶液中某一离子的活度。由于测量所用的设备简单，操作方便，而且能进行快速连续测定，因此对于工业自动分析、环境监测、科学考察及理论研究等均有重大的价值。目前，该项技术已广泛应用于海洋、土壤、地质、化工、医学等各个领域

中。

本书译自美国国家标准局于 1969 年 1 月 30—31 日在马里兰州盖瑟堡召开的关于离子选择性电极的专门会议的论文集。全书共分十二章，系统地论述了各种类型的电极的理论、特性和测量方法；参比电极与活度标准问题；电极在热力学和动力学研究、生物医学研究和临床化验、工业控制分析以及其他分析方面的应用等。最后一章尚收入了讨论会的部分发言，对电极使用中的一些具体问题作了详细的说明。本书内容比较全面、完整，叙述也相当详尽，对广大分析化学工作者和有关科技人员有一定的参考价值。

遵照毛主席关于“**洋为中用**”的教导，为了促进该项技术的推广应用，我们译出此书，并作了适当的删改，对有些明显的错误亦作了必要的订正。参加本书翻译工作的有殷晋尧、宣家祥、苏渝生、孟赐福、汪尔康、章蕴华、严辉宇等同志。全书由高小霞同志总校，殷晋尧、于天仁两同志亦参加了部分校阅工作。由于时间仓促，水平有限，译文中难免有不妥与错误之处，希望广大读者批评指正。

目 录

第一章 膜电极电势理论：决定固体和液体离子交换剂以及中性螯合分子的选择性的参数的研究	1
一、引言	1
二、固体离子交换剂(例如玻璃电极)	2
三、液体离子交换剂	4
(一) 完全离解的极限情况	5
(二) 强缔合的极限情况	5
四、作为离子的分子载体的中性螯合剂	7
(一) 膜电势	9
五、决定各种类型膜的选择性的因素	10
(一) 固体离子交换剂	11
(二) 液体离子交换剂	15
(三) 中性载体	20
(四) 小结	25
六、平衡特效性的起因	26
(一) 自由能和平衡特效性	26
(二) 离子交换剂	27
(三) 中性螯合分子	31
(四) 实际考虑	35
七、附录 零电流下薄膜电势方程式的推导	36
(一) 固体离子交换剂膜	36
(二) 液体离子交换剂膜	41
(三) 中性载体	49

参考文献	52
第二章 固态和液态膜离子选择性电极	56
一、引言	56
二、离子活度测量的实际重要性	56
三、理想 Nernst 电极	57
四、电极方法的优缺点	59
五、液态膜体系	61
(一) 一般性质	61
(二) 磷酸酯体系	65
(三) 其它阳离子选择性液膜体系	71
(四) 阴离子选择性液膜体系	71
六、固态膜体系	72
(一) 一般性质	72
(二) 稀土元素氟化物膜	73
(三) 基于硫化银的体系	75
(四) Ag_2S-AgX 混合体系	76
(五) 硫化银-金属硫化物混合膜体系	77
(六) 对固态膜电极的干扰	80
七、今后的发展	84
参考文献	87
第三章 非均相膜电极	88
一、引言	88
二、非均相膜电极的发展	89
(一) 离子交换树脂	89
(二) 沉淀型	90
(三) 其它材料	94
三、最有用的电极体系的性质	94
(一) 制备	94
(二) 卤化银电极	95

(三) 硫酸盐和磷酸盐电极	101
(四) 硫化物电极	101
(五) 氟化物电极	103
四、理论考虑	104
参考文献	106
第四章 参比电极	108
一、引言	108
二、参比电极的分类与使用	110
(一) 离子选择性电极的内参比电极	110
(二) 使用参比电极与对相同离子为可逆的离子选择性 电极作直接比较	111
(三) 对另一离子(通常为加入的惰性电解质中的离子) 可逆的参比电极的使用	112
(四) 做“桥”电极用的参比电极	112
(五) 不变(理想的)电势的参比电极的使用	113
(六) 用第二个相同的离子选择性电极做参比电极	115
三、一些重要参比电极的制备和性质	115
(一) 氢气电极	115
(二) 银-卤化银电极	117
(三) 汞-氯化亚汞(甘汞)电极	119
(四) 汞-硫酸亚汞电极	124
(五) 汞-羧酸亚汞电极	125
(六) 铊汞齐-氯化亚铊电极	127
四、液接界电势	129
五、温度效应	138
参考文献	140
第五章 热力学研究	146
一、引言	146
二、氟化镧电极	152

(一) 选择性	153
(二) 稳定性和动态响应	158
(三) 酸度的影响	159
(四) 与 Nernst 公式的偏差	162
(五) 平衡	167
(六) 活度系数的测定	175
(七) 动力学	179
(八) 非水溶液	180
三、硫化银膜电极	182
四、杂类固态电极	184
五、钙选择性电极	184
六、杂类液体离子交换电极	190
七、结论	191
参考文献	192
第六章 离子选择性电极的活度标准	196
一、引言. 电极响应与离子活度	196
二、pA 的操作定义	198
三、残余液体接界电势	200
四、离子选择性电极的功能试验	201
五、活度的规定标度	201
(一) pH 规定法	202
(二) 几种合理的规定法的比较	203
(三) 自相一致的离子活度标度	204
六、标准参比溶液	207
七、pA 的实验值与定义值的比较	207
(一) 氯离子选择性电极	208
(二) 钠离子选择性电极	210
(三) 钙离子选择性电极	212
(四) 氟离子选择性电极	214

八、pA 实际测量的限制	216
参考文献	219
第七章 用离子交换钙电极研究生物液体：生物医学研 究和临床医学中的一些应用	220
一、引言	220
(一) 钙的生理作用	221
(二) 历史文献	222
(三) 血清离子化钙的意义	223
二、电极特性和分析技术	224
(一) 静止型电极	224
(二) 流通电极	226
(三) 电极选择性	227
(四) 电极校准	229
(五) 超滤和其它方法	231
三、正常实验对象的测定结果	234
(一) Ca^{+2} 电极能测定生物液体吗?	234
(二) 血清离子化钙和总钙对比	236
(三) pH 对离子化钙的影响	240
(四) 血清总钙的组成	242
(五) 正常血清的扩散性钙络合物 $[\text{CaR}]$	243
(六) 全血 Ca^{+2}	245
(七) 钙-肝素络合物	246
(八) 电极测量的准确度	247
四、正常血清蛋白质与钙结合的研究	250
(一) 朊缀钙与总钙	250
(二) 血清的钙成分	251
(三) 血清 $[\text{Ca}^{+2}]$ 的推算和观测	252
(四) 白朊化钙的离解常数	252
五、钙在血液-脑脊髓液壁障间的分布	255
(一) 以前的观点	255

(二) 用 Ca^{+2} 电极对人体和狗进行的试验	256
六、甲状旁腺机能亢进的研究	258
七、肝硬变血清钙的研究	260
(一) 血清的钙组成	261
(二) 血清蛋白质	264
(三) $[\text{Ca}^{+2}]$ 和总钙以及白朊的关系	265
(四) 朊缀钙和血清蛋白质的关系	267
(五) 总钙和[朊缀钙]以及[Alb]的关系	269
(六) pH 的影响: 朊缀钙的算图	271
(七) 小结	277
八、癌血钙过多症的研究	278
(一) 血清的钙组成	278
(1) 总钙、超滤钙和朊缀钙	278
(2) $[\text{Ca}^{+2}]$ 和 $[\text{CaR}]$	279
(3) $[\text{Ca}^{+2}]$ 、朊缀钙和 $[\text{CaR}]$ 的相对值	280
(二) 血清蛋白质	281
(三) $[\text{Ca}^{+2}]$ 与血清[Alb]和[Ca]的关系	282
(四) 总钙和[Alb]与朊缀钙的关系	284
(五) 朊缀钙的组成	286
(六) 小结	290
九、结论	292
参考文献	292
第八章 离子选择性电极在生物医学研究方面的应用	296
一、生物系统中的电势法	296
(一) 混合电解质溶液	297
(二) 胶体溶液	299
(三) 液体接界电势	299
(四) 生物标准	301
(五) “生物电极”	302
二、体外和体内	303

(一) 体外电势法测量	303
(二) 活体内的电势法测量	304
(1) 细胞外的分析	305
(2) 细胞内的分析	306
三、生物医学的应用	308
(一) 玻璃电极	308
(1) 氢玻璃电极	310
(2) 钠玻璃电极	314
(3) 钾玻璃电极	315
(二) 非玻璃电极	317
(1) 金属电极	317
(2) 氧化-还原电极	318
(3) 离子交换膜电极	319
参考文献	321
第九章 离子选择性膜电极的分析研究	326
一、引言	326
二、原理	326
三、络合物	332
四、动力学	345
五、分析	352
参考文献	356
第十章 用离子选择性电极进行工业分析和控制	358
一、引言	358
二、离子选择性电极	359
三、Nernst 方程式及其修正式	362
(一) 选择性系数	362
(二) 温度系数	363
(三) 准确度	364
四、活度和浓度	366
(一) 游离的和总的离子浓度	367

(二) 高离子强度的介质	368
五、使用离子选择性电极的工业模式	369
参考文献	381
第十一章 离子选择性电极的分析技术及其应用	383
一、引言	383
二、直接电势法	383
(一) Nernst 公式	383
(二) 浓差电池技术	385
(三) 校准曲线	387
(四) 电极校准	389
(五) 添加技术	390
三、电势滴定	394
四、应用	399
(一) 氟化物	399
(二) 钙	405
(三) 硝酸根	408
(四) 四氟硼酸盐(硼)	409
(五) 高氯酸根	410
(六) 卤化物	410
(七) 氰化物	413
(八) 硫化银	414
(九) 两价阳离子(镁)	418
(十) 铜(两价铜离子)	419
(十一) 铅和镉	419
(十二) 硫酸根和磷酸根	420
(十三) 硫氰酸根	420
(十四) 其它	421
(十五) 结论	422
五、补遗——补充文献	423
(一) 一般应用	423

(二) 氟化物	423
(三) 钙	424
(四) 硝酸根	425
(五) 卤化物	425
(六) 硫化银	426
参考文献	426
第十二章 讨论会记录(摘译)	429

第 一 章

膜电极电势理论：决定固体和 液体离子交换剂以及中性螯合 分子的选择性的参数的研究

GEORGE EISENMAN

一、引 言

由本书所介绍的内容可以说明，对多种离子具有特效性的膜电极正趋于成熟。自从本世纪初 Cremer^[1] 和 Haber 及 Klemensiewicz^[2] 发现 H^+ 的选择性玻璃电极，以及随后五十年中 Eisenman 及其同事^[3-6] 提出了对诸如 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 NH_4^+ 、 Tl^+ 、 Li^+ 和 Cs^+ 等有特殊选择性的特殊组成的玻璃以来，目前已经发展到利用液体离子交换剂于两价阳离子^[7] 和各种阴离子^[8]。Frant 和 Ross^[9] 发展了以固态晶体为基础的电极，而一类新的基于中性大环分子（典型的有环状抗菌素和聚醚）对阳离子的特效性螯合作用的特效性离子电极则刚在出现，它们所提供的极其良好的选择性完全可与为生物膜所特有的高选择性相媲美^[10-12]。关于在超薄（100 埃）磷脂双层膜中这些不荷电的分子能形成如此高特效性电极的机理，近来被表明是由于这类分子在这些膜的似液体的内部对阳离子起着特殊的增溶作用^[13,14]。业已有人报导，含有这类物质的大多数溶剂能对 K^+ 和 Rb^+ 等离子产生高特效性的响应^[12]，但其

斜率低于理论值. 可以将上述几种类型的膜适当地归为三类, 它们有不少共同的特点, 但亦存在重要的理论和实际差别: (A) 固体离子交换剂, (B) 液体离子交换剂, (C) 中性螯合剂.

开始, 我将通过对这三类电极中每一类的膜电势起源的分析, 扼要叙述基本的理论预期结果, 为读者提供详尽的附录, 但同时也明确探讨决定离子选择性的每种参数. 然后, 将讨论这些机理间的相似性与差别, 以及它们各自的优越性和局限性. 讨论将只限于一价阳离子, 因为相似的论证亦适用于一价阴离子.

二、固体离子交换剂(例如玻璃电极)

当将一玻璃薄膜插入两种溶液之间时, 即可观察到一个电势差, 后者简单而重现地决定于溶液中存在的离子^[3-6]. 根据玻璃组成的不同, 响应可主要针对 H^+ ^[2], 或者针对如碱金属阳离子^[3]、碱土金属阳离子^[5]之类的其他阳离子, 或者甚至针对某些有机阳离子^[5]. 目前已有充分实验数据证明, 这类玻璃电极是对各种一价阳离子具有特高选择性的简单的阳离子交换膜^[15].

关于这类电极的膜电势起源的理论, 始于 Planck^[16] 和 Nernst^[17] 对液体接界流量方程式的求解. Teorell^[18,19], Meyer 和 Sievers^[20] 将膜-溶液界面的 Donnan 平衡的效应估计在内, 首先将其用于半透性膜. Helfferich^[21]、Mackay 和 Meares^[22] 将他们的分析扩展至适用于离子交换剂的边界条件. Karremman 和 Eisenman^[23] 认为, 玻璃电极是具有“ n -型”非理想行为(活度对数对浓度对数的导数为常数)特征的简单的阳离子交换膜, 而且求得了用离子交换平衡常数和反映玻璃特征的阳离子的淌度表示的玻璃电极电势的分析表示式. 该工作已

由 Conti 和 Eisenman^[24,25] 予以扩充和归纳,其结果概述于附录之(一)节。Nicolsky 及其同事^[26] 以及 Doremus 和 Isard^[28] 最近也进行了与此一致的理论处理;因此,这一理论当前已被普遍接受^[6]。

玻璃电极是由三价或三价以上元素(如 Si, Al)的氧化物和一价或两价元素(如 Na, Ca)的氧化物的混合物制成。这样的氧化物经过熔融及随后的冷却后,就形成一种三维固体,其中最容易活动的荷电体是一价阳离子。因此,由这种玻璃制成的膜几乎只允许阳离子通过而起阳离子交换剂的作用,其结果为:当用这种膜隔开一种盐的两种浓度不同的溶液时,就能观察到 Nernst 电势:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_i}{a''_i} \quad (1)$$

其中 a'_i 和 a''_i 分别为以(')和('')表示的膜两边两种水溶液中阳离子 I^+ 的活度, R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数。

如果用固定组成的盐溶液充满具有薄壁的玻璃球而制成电极,则以此半电池测出的电势仅与球外溶液(')中 I^+ 的活度有关,且能简单地写成:

$$E = \text{常数} + \frac{RT}{F} \ln a'_i \quad (2)$$

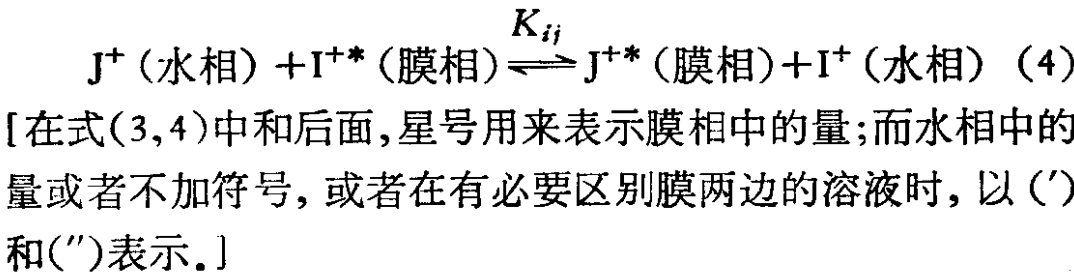
这就提供了测定不同溶液中阳离子 I^+ 的活度的方法,但它应以用适当的参比电极组成完整的电路为前提。

若有数种阳离子同时存在,则对某些水合玻璃^[15]及干玻璃^[29]进行的列于附录之(一)节中的理论分析和实验结果均表明,膜电势和每种离子的含量间的关系符合下列方程式:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_i + \left[\frac{u_i^*}{u_j^*} K_{ij} \right] a'_j}{a''_i + \left[\frac{u_i^*}{u_j^*} K_{ij} \right] a''_j} \quad (3)$$

为简单起见,只考虑有两种阳离子 I^+ 和 J^+ , 并且存在理想行为(即 $n = 1$) 的情况. 式(3) 与时间无关,只要在膜-溶液界面上建立起平衡,它就总能适用^[24].

式(3)中的参数 $[(u_j^*/u_i^*)K_{ij}]$ 是反映所用薄膜的选择性的重要因素. $[(u_j^*/u_i^*)K_{ij}]$ 的值等于 10 表示,对测定电极电势而言,离子 J^+ 的效能按克分子比为离子 I^+ 的 10 倍. I^+ 与 J^+ 之间的选择性由它们在膜上的淌度比 (u_j^*/u_i^*) 和反映它们在水相和膜相间交换的离子交换平衡常数(K_{ij})的乘积确定:



三、液体离子交换剂

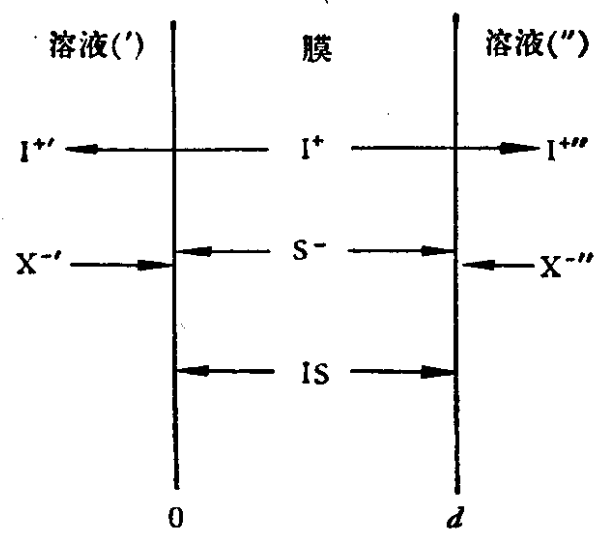


图 1. 液体离子交换膜示意图(复制自文献[34]的图 1). I^+ 、 S^- 和 X^- 分别表示抗衡离子、定域体和伴离子. 为简单起见,表示膜中物质的星号从略.

由不与水混溶的溶剂组成的插入两水溶液间的膜,是电学性能业经鉴定的第一批膜中的一种^[30]. 最近, Shean 和 Sollner^[31] 扼要叙述了它们的历史. 当这类膜中含有适当浓度易溶于膜相的可电离物质(如脂肪酸或脂族胺)时,就起液体离子交换剂的作用^[32], 它们和固体离子