

离子选择电极 分析技术

谢声洛 编著

LIZI XUANZE
DIANJI FENXI

JISHU



化学工业出版社

离子选择电极分析技术

谢声洛 编著

化学工业出版社

内 容 简 介

本书系统介绍近年发展起来的离子选择电极分析技术,内容包括基本原理、电极和测量仪器的种类和特性、各种分析方法和影响精确度的因素等等。同时,本书也介绍应用离子选择电极测定pH、阳离子、阴离子、气体组分和其它组分的各种具体分析方法。

本书可供分析化学工作者、化验人员、环境监测人员以及大专院校分析化学专业师生参考。

离子选择电极分析技术

谢声洛 编著

责任编辑:任惠敏

封面设计:任 辉

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168¹/₃₂印张14³/₈字数379千字印数1—4 470

1985年12月北京第1版1985年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3689定价3.00元

前 言

离子选择电极是六十年代后期以来发展最迅速的分析技术之一，已形成系统的电势分析法。这种方法具有设备简单、操作方便，适合于现场测定及连续自动分析测量等特点，已在许多领域获得广泛的应用。在仪器分析方法中，离子选择电极法可以说是成本最低廉的。

应用离子选择电极必然涉及仪器（电极及测量仪器）、方法及操作技巧等三方面的问题。本书主要介绍这三方面的基本概况，同时也介绍基本原理及实际应用，目的是使读者应用离子选择电极解决具体分析问题时从本书得到一些帮助。限于作者水平，书中肯定有缺点和谬误，希望广大读者予以指正。

在本书编写过程中，作者的导师——武汉大学查全性教授给予不少鼓励和帮助，并审阅本书第二章。国内许多同行也给作者不少鼓励和帮助。国际“离子选择电极评论”杂志主编、英国威尔士（Wales）大学理工学院J. D. R. Thomas博士曾与作者有益地交换意见，并赠送有关资料。在此，作者对他们深表谢意。

刘婉同志帮助抄写部分原稿，也一并表示感谢。

编者

符 号 表

a_i	组分 i 的活度
a°	离子对的有效半径
c_i	组分 i 的浓度
b	膜的厚度
E	电极电势; 电池电动势 (EMF)
F_j	液接界电势
e	电子
e_0	单位电荷
F	法拉第常数
f	活度系数; 滴定分数
G	反应的吉布斯自由能
I	离子强度
i	回路电流
i_0	交换电流密度
J_i	组分 i 的质量流量
K_{sp}	溶度积
K_{of}	络合物形成常数
K_{MN}^{pot}	电势选择性系数
k	玻尔兹曼常数
(m)	膜相
n	摩尔数
P	压力
p^x	组分 x 的活度 (浓度) 的负对数
q	电荷
R	气体常数; 电阻
S	电极斜率
(s)	溶液相
T	绝对温度
t_i	离子 i 的迁移数

t	响应时间
U	电压
V	体积
W	功
x	摩尔分数; 直线坐标
Z	离子电荷
δ	能斯特扩散层厚度
μ	化学势
$\bar{\mu}$	电化学势
Φ	内部电势
$\Delta\Phi_m$	膜电势
X	表面电势
Ψ	外部电势

目 录

第一章 绪论	1
第一节 离子选择电极发展概况	1
第二节 离子选择电极分析方法的特点	3
第三节 离子选择电极应用概况	4
第二章 基本概念	8
第一节 浓度、活度及活度系数	8
第二节 电极、电极电势及电池、电池电动势	12
第三节 电极电势与离子活度的关系——能斯特方程	14
第四节 浓度标准及活度标准	19
一、离子浓度标准	19
二、离子活度标准	20
三、金属离子缓冲液	27
第三章 离子选择电极的种类和特性	32
第一节 玻璃膜电极	32
一、概述	32
二、玻璃膜电极的响应机理	35
三、玻璃膜电势及选择性系数	37
四、动力学过程及响应时间	42
第二节 固态膜电极	44
一、概述	44
二、固态膜电极的响应机理	46
三、固态膜电极电势及选择性系数	48
四、固态膜电极的检测下限	54
五、固态膜电极的动力学及响应时间	57
第三节 流动载体膜电极	60
一、流动载体膜电极的结构	61
二、带电荷的流动载体膜电极	63
三、中性络合载体膜电极	67

四、流动载体膜电极的动力学及响应时间	74
五、有关PVC膜电极的一些问题	77
第四节 气敏电极	79
第五节 酶电极	83
第六节 其它种类电极	85
一、硫属玻璃(半导体)电极	86
二、离子敏感场效应器件	86
第七节 离子选择电极的特性参数及其测试方法	87
一、电极的响应范围及检测下限	88
二、电极的选择性	89
三、响应时间	92
四、电极的稳定性及重现性	94
五、电极适用的pH范围	94
六、电极的内阻	95
七、电极的使用寿命	96
第八节 国内外离子选择电极主要品种一览表	96
第四章 参比电极及液接界	113
第一节 甘汞电极	113
第二节 银-氯化银电极	117
第三节 铊汞齐电极	120
第四节 离子选择电极作参比电极	122
第五节 氧化还原参比电极	123
第六节 液接界及液接界电势	126
第五章 离子选择电极的测量仪器——离子计	139
第一节 对离子计的基本要求	139
一、仪器的输入阻抗	139
二、仪器的输入电流	141
三、仪器的稳定性	141
四、仪器的分辨率及准确度	142
五、仪器的测量范围及调节功能	142
六、仪器的读数显示及记录	143
第二节 离子计线路原理	144
一、以高输入阻抗、低输入电流的电子器件作为输入级	144

二、负反馈的应用	144
三、采用差动放大及稳压、恒流措施减少零点飘移	147
四、运算放大器的应用	148
五、等电势调节的设置	151
六、绝缘和屏蔽	154
第三节 几种典型的离子计	156
一、直接放大式离子计	156
二、调制放大式离子计	159
三、补偿式离子计	160
四、数字式离子计	161
第四节 新型离子计	165
一、双高阻输入式离子计	165
二、新型温度补偿的离子计	167
三、应用反对数转换器的数字直读离子浓度计	169
四、带微处理机的离子计	174
五、展望离子计的发展	176
第五节 离子计的性能测试及使用维护	176
第六节 自动电势滴定仪	181
第六章 离子选择电极分析方法	186
第一节 标准校正法	186
一、计算法	186
二、校正曲线法	188
三、直接读数法	189
第二节 增量法及减量法	190
一、标准加入法	190
二、标准减量法	192
三、样品加入法	193
四、样品减量法	194
五、其它增量法	195
第三节 差分电势法	198
第四节 动力学方法	201
第五节 电势滴定法	204
第六节 格氏作图法	210

第七节	反对数转换器的应用	216
第八节	计算机的应用	220
第九节	自动化测量	224
一、	连续自动测量	224
二、	间断式自动测量	229
三、	流动注射分析	231
第七章	影响测量精确度的因素	238
第一节	离子选择电极测量误差分析	238
一、	误差的来源	238
二、	误差分析	239
第二节	温度对测量的影响	255
第三节	干扰物质及其消除方法	259
一、	干扰的种类	259
二、	消除干扰的方法	259
第四节	如何降低检测下限	264
一、	降低电极敏感膜的溶解度	265
二、	防止沾污	265
三、	采用有利于降低检测下限的分析方法	266
四、	样品的预浓集	267
第五节	条件选择及操作技巧	268
第八章	pH的测定	273
第一节	概述	273
一、	pH定义	273
二、	pH标度和pH测量	274
三、	标准缓冲溶液的配制	279
第二节	用玻璃电极测量pH的方法	280
第三节	特殊条件下的pH测量	284
一、	高温下的pH测量	284
二、	低温下的pH测量	285
三、	高压下的pH测量	285
四、	非水溶液的pH测量	286
第四节	特殊样品的pH测量	288
一、	胶体及浑浊液的pH测量	288

二、土壤样品的pH测量	289
三、高碱、高酸样品的pH测量	289
四、含氢氟酸 (HF) 溶液的pH测量	290
五、高纯水的pH测量	290
第五节 工业过程的pH测量和控制	292
一、在线pH测量	292
二、过程pH控制	294
第九章 阳离子的测定	300
第一节 锂、钠、钾的测定	300
一、锂的测定	300
二、钠的测定	302
三、钾的测定	308
第二节 钙、镁、钡及水硬度的测定	310
一、钙的测定	310
二、镁的测定	314
三、钡的测定	315
四、水硬度的测定	316
第三节 铜、铅、镉的测定	318
一、铜的测定	318
二、铅的测定	320
三、镉的测定	321
第四节 银、汞、铝、铁的测定	324
一、银的测定	324
二、汞的测定	326
三、铝的测定	328
四、铁的测定	330
第五节 其它阳离子的测定	332
第十章 阴离子的测定	342
第一节 氟的测定	342
一、概述	342
二、水及无机溶液中氟的测定	344
三、矿物材料中氟的测定	346
四、有机及生物材料中氟的测定	348

第二节 氯、溴、碘的测定	350
一、氯化物的测定	350
二、高氯酸根的测定	354
三、溴的测定	355
四、碘的测定	356
第三节 氰基化合物（氰化物、氰酸盐、硫氰酸盐）的测定	358
一、氰化物的测定	358
二、氰酸盐的测定	364
三、硫氰酸盐的测定	365
第四节 硫化物、硫酸根、亚硫酸根的测定	366
一、硫化物的测定	366
二、硫酸根的测定	370
三、亚硫酸根的测定	374
第五节 硝酸根、亚硝酸根、氟硼酸根、硼酸根及其它阴离子 的测定	374
一、硝酸根的测定	374
二、亚硝酸根的测定	378
三、氟硼酸根的测定	379
四、硼酸根的测定	382
五、其它阴离子的测定	384
第十一章 气体及其它组分的测定	397
第一节 氨的测定	397
第二节 二氧化碳的测定	402
第三节 氮氧化物及二氧化硫的测定	412
一、氮氧化物的测定	412
二、二氧化硫的测定	415
第四节 氟化氢、氯化氢、氰化氢及硫化氢的测定	421
一、氟化氢的测定	421
二、氯化氢的测定	424
三、氰化氢的测定	424
四、硫化氢的测定	425
第五节 其它组分的测定	425
附录	436

一	浓度单位 (ppm与M) 换算表	436
二	0~150℃的(RT ln10)/F值	437
三	0~100℃的德拜-尤格尔理论常数值	438
四	部分离子的参数 a° 值及活度系数值	439
五	戴维斯 (Davies) 公式计算离子活度系数列线图	440
六	不同电极斜率下的 $\left(\text{antilog} \frac{\Delta E}{S} - 1\right)^{-1}$ 值	441
七	双次标准加入法计算表	445
八	标准加入-稀释一倍法计算表	446
九	反对数标尺	448

第一章 绪 论

第一节 离子选择电极发展概况

离子选择电极是分析溶液中离子的活度或浓度的一种新的分析工具，是过去十五年来发展最迅速的分析技术之一。应用离子电极除了可以直接测量多种离子外，也可以利用间接测量技术，测量许多不能直接测量的组分。目前，离子选择电极的主要品种已达到近五十种^[1]，商品电极已有二十多种，可分析的物质达到八十种以上^[2]，而且还正在不断地增长。在六十年代后期，离子选择电极还被看作是一种新奇的东西，可是时至今日，这门技术几乎在工农业生产和科学技术的所有部门都获得了实际应用。

什么是离子选择电极？国际纯化学与应用化学联合会（IU，PAC）分析化学命名委员会所推荐的定义是：离子选择电极是电化学敏感体（Sensor），它的电势与溶液中给定离子的活度的对数成线性关系，这种装置不同于包含氧化还原反应的体系^[3]。

图1-1是离子选择电极分析测量原理示意图，其中离子选择电极包含有由特殊的电活性物质组成的敏感膜，对溶液中某种离子的活度（浓度）具有

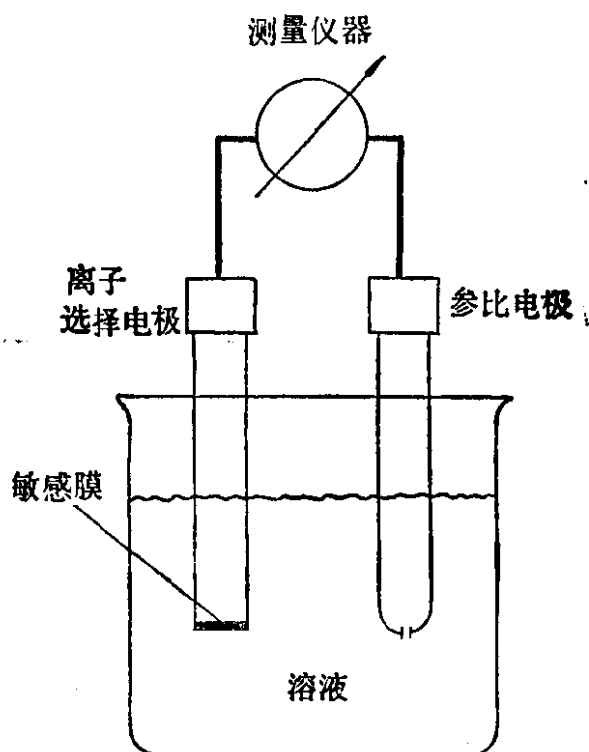


图 1-1 离子选择电极测量原理示意图

选择性响应，从而产生一定的平衡电势，同时浸在溶液中的参比电极产生固定的参比电势。用测量仪器测出离子电极与参比电极组成的电池的电动势，就可以计算出被测溶液中某种离子组分的活度（浓度）。

为了使读者概括地了解离子选择电极的发展过程，这里简单回顾一下电势分析法的发展历史。

电势分析法包括直接电势法和电势滴定法。1889年能斯特(Nernst)^[4]提出了电极电势与溶液组分的关系式——能斯特方程，这是现代应用离子选择电极电势分析方法的定量基础。1893年比郎德(Behrend)^[5]用汞电极和银电极作卤化物的滴定，稍后波特格(Böttger)用氢电极作酸碱滴定^[6]。由此看到，电势分析法已有近九十年的历史。

测量溶液pH值使用的玻璃电极是最早的一种离子选择电极，这种对氢离子活度响应的电极是1906年开始发现^[7]，1909年得到更详细的研究^[8]，可是直到三十年代初期才出现商品玻璃电极及专用的测量仪器—pH计。其原因是由于玻璃电极具有很高的内阻（达 10^8 欧姆），只有解决高输入阻抗测量仪器问题之后，用玻璃电极测量pH值这一技术才进入到实际应用阶段。

1934年有人发现含有 Al_2O_3 或 B_2O_3 的玻璃对钠离子具有响应^[9]。五十年代艾森玛(Eisenman)及尼科里斯基(Никольский)等人研究了玻璃电极的组成与响应性能之间的关系^[10]，从理论上阐明了玻璃电极电势的起源。从此开始出现了可供实际应用的 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等阳离子玻璃电极。

1961年庞格(Pungor)等人首次制成了以AgI为活性材料的石蜡膜碘离子电极^[11]，后来又制成了将活性材料分散在硅橡胶中的非均相膜电极。

1966年，弗兰特(Frant)及罗斯(Ross)^[12]采用掺有氟化铈的氟化镧单晶膜制成氟离子选择电极，这是第一次出现的固态单晶膜电极。此后陆续制成了卤素离子以及 Ag^+ 、 S^{2-} 、 CN^- 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等固态压片膜电极。

1967年洛斯^[13]首先报道了用磷酸酯作为活性材料的液态离子交换膜钙离子电极。几乎与此同时，赛蒙 (Simon)^[14,15]等人根据中性载体抗菌素分子对碱金属离子具有选择性络合作用的原理，制成了以缬氨霉素为活性材料的中性载体液态膜钾离子电极，这种电极抗钠离子干扰性能要比钾离子玻璃电极好得多。1971年穆特 (Moody) 及托马斯 (Thomas) 等人^[16]首先将液态膜电极的活性材料固着在聚氯乙烯 (PVC) 膜中，制成PVC膜电极，从而将液态膜电极改进为使用方便的塑料膜电极。

从六十年代后期以来，世界各国发表的离子选择电极的文献已达五千篇以上。1969年美国标准局 (NBS) 召开了第一次离子选择电极国际会议^[17]，此后曾召开过多次国际会议。比较著名的有1973年在英国卡迪夫 (Cardiff) 召开的国际纯化学与应用化学联合会 (IUPAC) 离子选择电极讨论会^[18]及1977年1980年在匈牙利布达佩斯召开的离子选择电极国际讨论会^[19,34]。国外已出现多本有关离子选择电极的专门著作^[20~30]，国际“离子选择电极评论”杂志也已创刊发行^[31]。此外，美国分析化学杂志从1970年起每隔两年发表一篇文献评述^[32]。国际分析化学学报刊登了三篇有关离子选择电极理论和应用方面的长篇综述^[33]。

我国离子选择电极分析技术的研究和应用发展也很迅速^[34,35,39]。五十年代后期就有人从事阳离子玻璃电极的研制工作。六十年代后期我国离子选择电极制备和应用的研究迅速兴起，至目前已研制出卅多种离子电极，商品电极已达到廿多种。同时研制和生产了与离子电极配套的各种测量仪器，许多产品已达到国际上同类产品的先进水平。离子电极的推广应用也获得很大进展，先后召开了多次学术交流会议^[36,37,38,39]，专业性杂志“离子选择电极通讯”也出刊。离子选择电极已成为许多化学实验室必备的分析手段。

第二节 离子选择电极分析方法的特点

与其它分析方法相比较，离子选择电极具有许多独特的

优点。

(一) 离子选择电极是一种直接的、非破坏性的分析方法，它不受样品溶液的颜色、浑浊、悬浮物或粘度的影响，用少量样品即可实现测量。

(二) 离子电极分析法所需设备简单、操作方便，仪器及电极均可携带，适合现场测定不需要很多的设备费用及维护费用。

(三) 离子电极分析速度快，典型的单次分析只需1~2分钟。当样品中加入必要的试剂在搅拌下浸入电极1分钟后即可读数。因此应用电极可以反复测量，达到减少误差的目的。

(四) 电极输出为电信号，不需要经过转换就可以直接放大及测量记录。因此采用电极法容易实现自动、连续测量及控制。

(五) 电极法测量的范围宽广，灵敏度也高，一般可达4个、5个或6个浓度数量级范围，而且电极的响应为对数特性，因此在整个测量范围具有同样的准确程度。

总的来说，虽然有许多方法可以用来测定溶液中各种离子及其它组分，但是用较少的时间、人力和物力就能实现测量，并且相当精确和灵敏——这就是离子选择电极分析方法无可比拟的优越之处。

第三节 离子选择电极应用概况

离子选择电极的主要应用范围可以归纳为下列三大类：

实验室的分析；

工业流程的分析；

医学上的分析。

具体说来，离子选择电极已应用于许多生产部门，包括石油、化工、冶金、机械、地质、电力、轻工、纺织、食品、农业、土壤、海洋、医药、医学、环境保护、地震预测等等。在科学研究上离子电极也是一种不可缺少的实验工具，包括溶液平衡、络合物、反应动力学的研究等等。离子电极直接响应溶液中的离子组分，因此应用电极对溶液体系例如各种水质、工业流程