

离子选择电极及其在水分析中的应用

本 所 三 室

以玻璃电极测定溶液的 pH 已有数十年的历史, pH 玻璃电极是离子选择电极之一。用于测定其他离子活度的离子选择电极, 近年来得到了迅速的发展。离子选择电极就是以电位法测定溶液中某一特殊离子活度的指示电极。在某些工业生产中的控制分析, 包括流动管道中某些成分的监察, 环境污染中三废分析, 水分析, 临床分析和研究工作中均得到了初步的应用。

离子选择电极商品除了 pH 电极外, 现已有数十种, 可用于测定 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 等阳离子, 以及 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等阴离子; 还有用于测定水质硬度和溶解的 CO_2 等。新品种不断出现, 用于测定其他离子的如 Rb^+ 、 Cs^+ 等也有研制报告。

离子选择电极中有一些灵敏度和选择性良好、优于别的分析方法的结果。同时由于它测量设备简单、操作方便, 尤其适宜于痕量和微量分析, 无损于被分析的溶液, 能快速而直接得出结果; 或在容量法中作为指示电极, 适于自动记录, 因而受到了重视。目前研究发展趋向是提高选择性和测量精度(现在较好的可达 $\pm 1\%$), 扩大品种和推广应用。

有关离子选择电极的文章近年来显著增

加^[1-6], 此工作正处于发展成长阶段。

一、机 理

盐类溶液的许多性质(如冰点、沸点等)及在化学平衡中, 不是取决于真实浓度, 而是决定于有效浓度, 即活度。活度 a 与真实浓度 c 的关系是

$$a = r C \quad (1)$$

r 是活度系数。

在无限稀释的电解质溶液中, 离子的活度与相应的浓度可认为相等。在一定浓度时, 由于离子含有的电荷的影响, 离子活度系数值随浓度的增大而减小, 与离子强度有关。活度的负对数定义为

$$\text{PM} = -\log a_M \quad (2)$$

a_M 是 M 离子的活度, pH 单位就是此种表示法的一例。

离子选择电极直接电位法测得的结果是被选择离子的活度, 不过模拟计算机已经发展到线性的电极响应和给出浓度的直接读数。

PM 表示法较粗, 因相应于 PM 从 0 到 1, 活度的改变是 PM 从 2 到 14 的活度变化总和的 90 倍, 所以 PM 低时误差大。

对电池 $M_1|M_1^+A^-|$ 薄膜 $|M_2^+A^-|M_2$, 如经简化, 其电位是由 Nernst 方程式决定的。

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} \quad (3)$$

式中: R 为气体常数, T 是绝对温度, F 是法拉第常数, n 是电子转移数 (此处 +1), E° 是标准电位。这表明, 活度改变 10 倍, 即 1 PM 的变化时, 电极响应 mv (毫伏) 数仅是温度的函数。在 25°C 时, 一价离子是 59.16 mv, 二价离子是 29.58 mv。

用离子选择电极进行测量的示意如图 1。以高阻抗的毫伏计测定离子选择电极与外参考电极构成的电池的电动势。此电动势取决于到达平衡时离子选择电极的电位, 如是膜电极, 即决定于膜电位。由于离子选择电极的内溶液是恒定的, 因而式 (3) 可简化成:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (4)$$

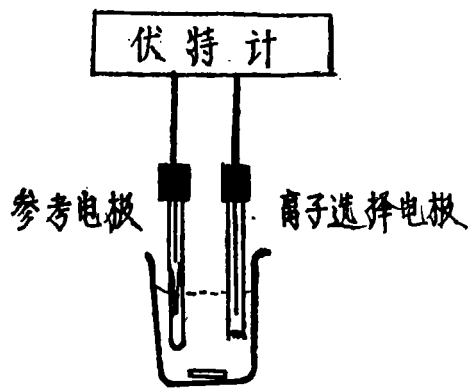
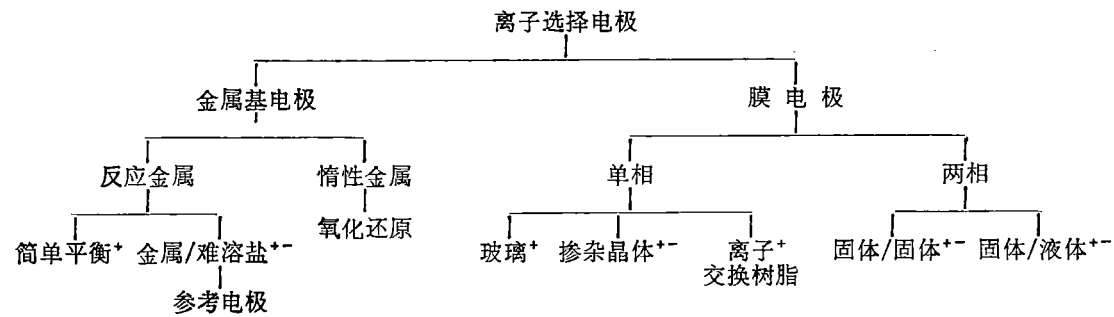


图 1 用离子选择电极进行测量的示意图

式中 a 是试液中平衡时的离子活度。

二、离子选择电极的分类

离子选择电极类型很多, 分类没有统一。为叙述简便起见, 列成下图^[2]。



+ 阳离子选择; - 阴离子选择

图 2 离子选择电极的分类

(一) 金属基电极

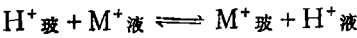
1. 有简单平衡的反应金属电极 (包括汞齐电极)

浸一金属棒 M 于溶液中构成可逆电极,

欲测离子活度和电位的关系如式 (4)。此类电极在分析上较有意义的是汞齐电极, 它无应变, 氢释出有超电压, 表面能连续更新再现, 故它比膜电极有较大精度。Platford 等人^[7,8]用钠汞齐电极测定了海水中 $NaCl$ 和 Na_2SO_4 的平均离子活度系数。汞齐电极的

所以 pH 每增加一单位, 电位变负 59 mv。

由硅酸钠钙玻璃构成的 pH 电极, 碱度大时 (pH > 10), 电极对溶液中存在的其他阳离子也有选择性, 导致电极对氢离子响应偏离理想线性, 即所谓碱误差。这表明溶液中的碱金属离子与玻璃膜中的氢离子发生了交换作用。



此反应的平衡常数是

$$K_{HM} = \frac{a_{H^{+}液} \cdot a_{M^{+}玻}}{a_{H^{+}玻} \cdot a_{M^{+}液}} \tag{6}$$

此时 pH 电极电位是

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{F} \log(a_{H^{+}液} + K_{HM} \cdot a_{M^{+}液}) \tag{7}$$

电位 E 和参加交换的两种离子的活度有关。电极用于测定 H⁺ 离子时, M 为干扰离子。K_{HM} 称为选择常(系)数。它的测定方法很

多, 可参阅文献[5]。选择常数表示共存离子的干扰程度, 如 K_{MN} 为 10⁻⁴, 就是说 N 离子浓度为 M 离子的 100 倍时, M 离子由于 N 离子的影响导致的浓度变化相当于 1/100。

如有多种离子竞相交换, 情况便较为复杂。在海水或卤水中, K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、四种阳离子, 总是竞集在选择性阳离子交换点上, 争相交换。因而对电极设计者来说, 是如何使所有的干扰离子的 K 值尽可能小。如式(7)中, K_{HM} 值很小, 即 a_H >> K_{HM} · a_M, 则式(7)仍成为式(5)。值得注意的是, 有的表示法正好是上述 K 值的倒数。

不同组份和结构的玻璃构成了不同的离子选择电极, 但限于一价阳离子, 有 H⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺, Rb⁺, Cs⁺, Ag⁺ 和 Tl⁺ 等。在 pH 玻璃电极的基础上可构成 PCO₂, PNH₄⁺ 电极。在 PNH₄⁺ 电极基础上构成了对脲、氨基酸和谷酰胺有系统选择性的酶电极, 它利用了酶由于某离子引起的在界面上产生的化学反应。一些玻璃电极的情况如表 2。

表 2 玻璃电极

离子 选择电极	玻璃组成(克分子%)				电极商号	P M 范围	选 择 常 数 K	
	M ₂ O	MO	M ₂ O ₃	SiO ₂				
H ⁺	21.4 Na	6.4 Ca		72.2	Corning 015	1—9	K _{HNa}	10 ⁻⁹
	18.2 Li	9.6 Ca		72.2		1—13	K _{LHNa}	10 ⁻¹²
	28. Li		4. La	6.5		1—13	K _{HNa}	10 ⁻¹²
	3. Cs						温度到90℃安定	
Li ⁺	15. Li		25. Al	60.	LAS 15—25		K _{LiNa}	0.3
							K _{LiK}	10 ⁻³
Na ⁺	11. Na		18. Al	71.	NAS 11—18	-1—5	K _{NaK}	4 × 10 ⁻⁴ (pH11)
	10.4 Li		22.6 Al	67.	LAS 10.4—22.6		K _{NaK}	3 × 10 ⁻³ (pH7)
							10 ⁻⁵ (选择常数随电极年龄而变)	
K ⁺	27. Na		4. Al	69.	NAS 27—4	-1—4	K _{KNa}	5 × 10 ⁻²
Ag ⁺	28.8 Na		19.1 Al	52.1	NAS 28.8—19.1		K _{AgH}	10 ⁻⁵
	11. Na		18. Al	71.	NAS 11—18		(不安定)	
							K _{AgNa}	10 ⁻³

表 3 固 态 电 极

离 子 选择电极	膜 材 料	log Ks (溶度积)	P M 范 围	P H 范 围	主 要 干 扰 离 子 (选择常数K)								温度范围	内 阻 (MΩ)
					OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	CN ⁻	S ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	NH ₄ ⁺		
Cl ⁻	AgCl	-9.8	1—4.7	0—14	1.2×10 ⁻²		3×10 ²	2×10 ⁶	5×10 ⁶	a	1×10 ²	8	0—100℃	<50
Br ⁻	AgBr	-12.3	1—5.7	0—14	3×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻³		5×10 ³	1.2×10 ⁴	a		0.5	0—100℃	<10
CN ⁻	AgCN	-13.8	2—6	0—14		1×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁴	10		a			0—100℃	<0.1
I ⁻	AgI	-16	0—7.7	0—14		1×10 ⁻⁶	2×10 ⁻⁴		2.5	a	1×10 ⁻⁵		0—100℃	1—5
SCN ⁻			1—6	2—10	1×10 ⁻²	5×10 ⁻²	3×10 ²	1×10 ⁶	1.4×10 ²	1×10 ⁶	1×10 ²	8	0—80℃	<1
S ²⁻	Ag ₂ S	-49	0—7	0—14	无 干 扰								-5—100℃	<1
F ⁻	LaF ₃ (+EuF ₂)	-29	0—6	1—8.5	1000 倍以上的 Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ 无干扰								-5—100℃	<1
Ag ⁺	Ag ₂ S	-49	0—7	0—14	同 S ²⁻ 电 极								-5—100℃	<1
Cu ²⁺	CuS	-45	1—8	0—14	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , a, a, 必须除去								0—80℃	<1
Cd ²⁺	CdS	-29	1—7	1—14	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ a, [Fe ³⁺], [Pb ²⁺] < [Cd ²⁺]								0—80℃	<1
Pb ²⁺	PbS	-28	1—7	2—14	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ a, [Fe ³⁺], [Cd ²⁺], < [Pb ²⁺]								0—80℃	<1

Na^+ , K^+ 离子选择电极已用于水质分析中, PNa^+ 电极在浓盐水中也有应用。

3.难溶盐膜电极

属于此类电极的有难溶盐单晶膜或箔片制成的薄膜, 还有在石墨表面沉积有难溶盐的和离子选择半导体电极等, 和玻璃薄膜不同, 它无水合层。测定的离子有 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} 等, 一些特性见表 3。

很多固态电极用来测定水质中有关系离子, 如 F^- , Cl^- , I^- , S^{2-} 等, 其中有些已用于海水或盐水的分析中。Mesmer^[24]和 Wasner^[25] 讨论了在大量 Cl^- 离子存在时, 氟离子选择电极的性能。以氟化镧单晶制成的氟离子选择电极是实用最成功的电极。

4.含固体离子交换材料的两相膜

将难溶盐等离子交换材料细粒固定在硅橡胶、石蜡、或其他塑料、高

聚物的惰性基体上制得, 即 Pungor 电极。其原理与应用类似于固态电极。目前已有 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 及其他离子选择电极。由于导入了聚合物, 改善了电极的性能^[23,34]。一些 Pungor 电极情况见表 4。

5.液膜电极

此类电极和前述几种是不同的, 它利用溶有离子交换剂的有机溶剂形成的薄膜, 将

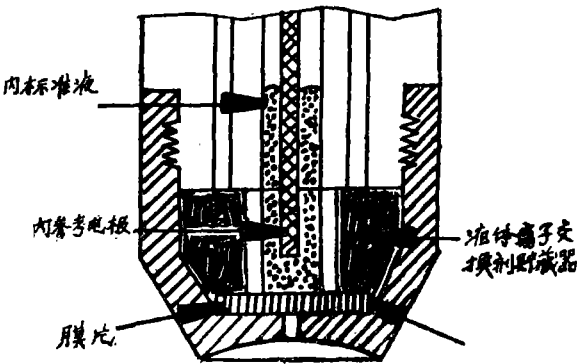


图 3 液膜离子选择电极 (orion)

表 4 Pungor 电极

离子选择电极	膜中难溶盐	log Ks	干 扰	PM 范 围
Cl^-	AgCl^*	-9.8	类似固态电极	1—4
Br^-	AgBr^*	-12.3	类似固态电极	
I^-	AgI^*	-16.	Cl^- 35000 倍, SO_4^{2-} 10^5 倍	1—7
S^{2-}	Ag_2S	-49	没有干扰	0—17
PO_4^{3-}	磷 酸 锰	-22	Cl^- 40 倍, SO_4^{2-} 100 倍	1—5
SO_4^{2-}	BaSO_4	-8.8	Cl^- 40 倍, PO_4^{3-} 100 倍	1—5
Ni^{2+}	丁二酮肟镍		Co^{2+} 200 倍	1—5
Al^{3+}	八羟基喹啉铝			
F^-	ThF_2 CaF_2 LaF_3	-25 -10.5 -29		2—4

* 也能用于测定 Ag^+ 离子活度
温度范围 5—90; 电阻 1—10 MΩ; 响应时间 15—60 秒。

待检液与标准液隔开。液膜固定的方法之一如图 3。多孔柔软的塑料膜或玻璃砂片作为膜架子。充满膜的溶剂在水中应极难溶，高粘度，使用时不易挥发。图 3 所示的电极是多能的，因为膜，内标液和液体交换剂均易调换，所以一个电极本体能用作多种离子选择电极。

磷酸二烷基（8—10 个碳原子链）钙的磷酸二正苯酯溶液作为液膜，可构成钙离子选择电极，如溶剂改用癸醇，则成二价阳离子电极。一些液膜电极的性能见表 5。有些离子如 ClO_4^- ， BF_4^- 等，通常的测定方法较为

麻烦，如改用它们的选择电极，在某些场合下可大大简化分析手续。

经验表明，干扰决定于液膜中离子交换点的特性，不像固态电极与溶度积密切相关。因而液膜电极可弥补固态电极之不足，如液膜氯离子电极比之相应的固态电极，对 S^{2-} 和 CN^- 不灵敏，对 Br^- 、 I^- 少灵敏，但对 NO_3^- 和 ClO_4^- 灵敏。液膜电极使用限于较窄的 pH 和温度范围。

钙电极和二价阳离子电极已用于水质测定，可测定海水中的 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 。

表 5 液膜离子选择电极

离子选择电极	PM 范围	PH 范围	主要干扰离子 (选择常数K)	内阻 (MΩ)
NH_4^+	1—5		$\text{H}^+(0.016)$, $\text{Na}^+(0.002)$, $\text{K}^+(0.12)$	
K^+	0—6	1—12	$\text{H}^+(0.01)$, $\text{Na}^+(2 \times 10^{-4})$, $\text{NH}_4^+(3 \times 10^{-2})$, $\text{Li}(1 \times 10^{-4})$, $\text{Cs}^+(1.0)$, $\text{Ag}^+(1 \times 10^{-3})$	
Ca^{2+}	0—5	5.5—11	$\text{Zn}^{2+}(3.2)$, $\text{Fe}^{2+}(0.8)$, $\text{Pb}^{2+}(0.68)$, $\text{Cu}^{2+}(0.27)$, $\text{Ni}^{2+}(0.08)$, $\text{Sr}^{2+}(0.017)$, $\text{Mg}^{2+}(0.014)$, $\text{Ba}^{2+}(0.01)$, $\text{Na}^+(3 \times 10^{-4})^*$	<25
Ca^{2+} , Mg^{2+} (二价阳离子)	0—8	5.5—11	$\text{Zn}^{2+}(3.5)$, $\text{Fe}^{2+}(3.5)$, $\text{Cu}^{2+}(3.1)$, $\text{Ni}^{2+}(1.35)$, $\text{Ca}^{2+}(1.0)$, $\text{Mg}^{2+}(1.0)$, $\text{Ba}^{2+}(0.94)$, $\text{Sr}^{2+}(0.54)$, $\text{Na}^+(1.5 \times 10^{-2})^*$	<25
Cu^{2+} , Fe^{2+} (已为相应的固态电极代替)	1—5	4—7	Na^+ , $\text{K}^+(1 \times 10^{-4})^*$, Cu^{2+} , $\text{Fe}^{2+}(1.0)$, $\text{Ni}^{2+}(5 \times 10^{-3})$, $\text{Zn}^{2+}(1 \times 10^{-3})$, $\text{Ca}^{2+}(5 \times 10^{-4})$, Sr^{2+} , $\text{Ba}^{2+}(2 \times 10^{-4})$, $\text{Mg}^{2+}(<1 \times 10^{-4})$	<30
BF_4^-	1—5	2—12	$\text{F}^-(1 \times 10^{-3})$, $\text{Cl}^-(1 \times 10^{-3})$, $\text{Br}^-(4 \times 10^{-2})$, $\text{NO}_3^-(0.1)$, $\text{OH}^-(1 \times 10^{-3})$, $\text{SO}_4^{2-}(1 \times 10^{-3})$, $\text{HCO}_3^-(4 \times 10^{-3})$, $\text{OAc}^-(4 \times 10^{-3})$	
Cl^-	0—5	2—10	$\text{ClO}_4^-(32)$, $\text{I}^-(17)$, $\text{NO}_3^-(4.2)$, $\text{Br}^-(1.6)$, $\text{OH}^-(1.0)$, $\text{OAc}^-(0.32)$, $\text{HCO}_3^-(0.19)$, $\text{SO}_4^{2-}(0.14)$, $\text{F}^-(0.1)$	<30
ClO_4^-	1—5	4—11	$\text{OH}^-(1.0)$, $\text{I}^-(1.2 \times 10^{-2})$, $\text{NO}_3^-(1.5 \times 10^{-3})$, $\text{HCO}_3^-(3.5 \times 10^{-4})$, $\text{OAc}^-(5.1 \times 10^{-4})$, $\text{Br}^-(5.6 \times 10^{-4})$, $\text{F}^-(2.5 \times 10^{-4})$, $\text{Cl}^-(2.2 \times 10^{-4})$, $\text{SO}_4^{2-}(1.6 \times 10^{-4})$	<30
NO_3^-	1—5	2—12	$\text{ClO}_4^-(1 \times 10^3)$, $\text{I}^-(20)$, $\text{ClO}_3^-(2)$, $\text{Br}^-(0.9)$, $\text{S}^{2-}(0.57)$, $\text{NO}_2^-(6 \times 10^{-2})$, $\text{CN}^-(2 \times 10^{-2})$, $\text{HCO}_3^-(2 \times 10^{-2})$, $\text{F}^-(9 \times 10^{-4})$, Cl^- , OAc^- , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{SO}_3^{2-}(6 \times 10^{-3})$, $\text{SO}_4^{2-}(6 \times 10^{-4})$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-(3 \times 10^{-4})$, $\text{PO}_4^{3-}(3 \times 10^{-4})$, $\text{HPO}_4^{2-}(8 \times 10^{-5})$	<30

* Na^+ ， K^+ 选择常数，对 0.1M Na^+ ， K^+ 溶液，被选择离子浓度 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ 。温度范围：0—50℃。响应时间：1—20 秒。

如离子交换成份包含在大环化合物的液膜中,则成中性载体液膜电极。大环化合物大都是电中性的,有抗菌作用的物质,易与碱金属、铵离子形成络合物。它们在非极性溶剂中比在水中安定,故可制得有选择性的 K^+ 、 NH_4^+ 离子选择电极,近年来也出现了 Ba^{2+} 离子选择电极,对 Ba^{+2} 离子浓度从 10^{-1} — 10^{-6} M响应呈线性关系。此类电极电位产生机理还不够清楚。

三、测量技术

(一)离子选择电极用于分析的方法

1.直接电位法

测定离子选择电极的电位确定被选择离子的活度。如同以 pH 玻璃电极测定溶液的 pH,用离子计直接测得 PM,或以电位计测定 mv 数算得活度。

2.其他的分析方法

将离子选择电极用作电位滴定的指示电极。不管是沉淀或络合滴定,比之直接电位法有较高的精度。

线性零点电位法就是以离子选择电极作为电位滴定的一例^[9]。对电池:

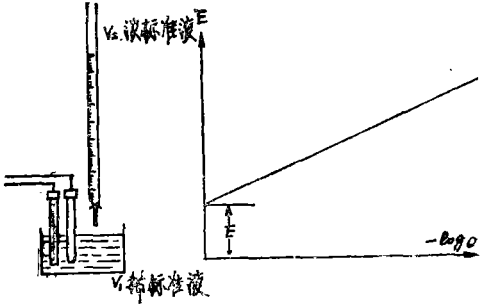
氟电极 | F^- (未知), $KNO_3(0.1M)$ || F^- (标准), $KNO_3(0.1M)$ | 氟电极,将适当浓度的 KF 的 0.1M KNO_3 标准液加入到右边半电池中,直到电池的电动势为零,于是标准溶液浓度等于样品的未知浓度。

(二)直接测定方法

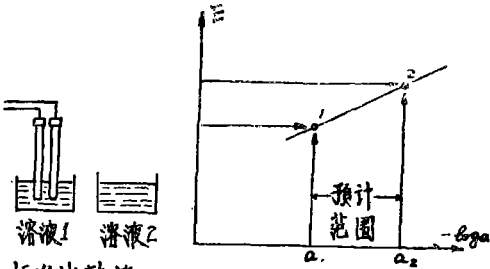
根据分析对象,常用的有标准曲线法,标准比较法和信号法(标准加入法)。

1.标准曲线法

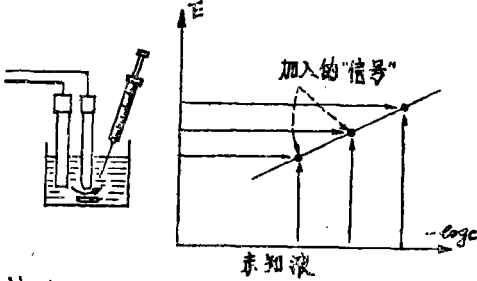
一般以滴定法制得标准曲线。如图 4 (1) 所示,被选离子的浓溶液滴入含工作电极的



(1) 标准曲线法



(2) 标准比较法



(3) 信号法

图 4 直接测定的方法

较稀溶液中。开始时的溶液 V_1 是以缓冲溶液和预计被选离子的最低浓度并加入适量的调节离子强度的溶液制成。滴定管中含被选离子的纯盐溶液 V_2 , 它与 V_1 的总离子强度相同。当 V_2 加入到 V_1 时,被选离子在 V_1 中的活度或浓度增加了,而离子强度不变。在半对数坐标纸上以电位对 $\log a$ 或 $\log c$ 作图得标准曲线。试样溶液的电位直接与标准曲线比较。对较复杂的体系,为了尽可能消除干扰物质,活度系数和液接电位的影响,可使标准液与待检液的成分尽可能近似。此

法适用于活度或浓度较正。

如果在溶液中加入大量的惰性电解质(通常是 1 M),使得被选择离子的浓度增加时,活度系数保持不变。这样溶液的浓度与活度一样,与电极电位成正比。这对测定常量组份中的微量成分是合宜的。

2. 标准比较法

如图 4(2)。选择两个标准溶液,使其在预计的待测液的活度范围内,以此两液经常地定时地浸入电极,核对电池电位,测定斜率和校正曲线位置的变化。如未知液与此两液范围接近,此法能得到准确结果。以 pH 玻璃电极测定 pH,一般采用此法。现有的一些用于测量离子活度的仪器——离子计也多利用此法设计的。简化了离子选择电极的应用技术。

3. 信号法^[2,10]

信号法即标准加入法,如图 4(3)。它特别适用于较复杂体系中(如有络合物形成)未知成分的测定。少量浓的标准液(信号)加入被研究的溶液中,观察到的电位变化与加入的浓度有关。如忽略体积的变化,浓度增加很少,离子强度和被选择离子的活度系数均保持不变。令 a_x 、 r_x 和 C_x 分别为待测液中被选择离子的活度,活度系数和浓度,则由式(4)和(1)得到

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_x \\ &= E^\circ + S \log C_x \end{aligned} \quad (8)$$

被选择离子浓度增加 ΔC 时,电池电位成为

$$E + \Delta E = E^\circ + S \log (C_x + \Delta C) \quad (9)$$

式(9)减去式(8)得到

$$\Delta E = S \log \left[\frac{C_x + \Delta C}{C_x} \right] \quad (10)$$

从标准液测得斜率因素 S , 取反对数重排式(10)得到

$$C_x = \frac{\Delta C}{10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1} \quad (11)$$

只要 ΔC 与 ΔE 知道,就可算得 C_x 。此时

$$\Delta C = \frac{C_s \cdot V_s}{V_x} \quad (12)$$

式中 C_s , V_s 是加入的标准液的浓度和体积, V_x 为待测液的体积。 ΔE 可由实验测得。

若考虑到体积的变化(即 V_s 与 V_x 比较不能忽略时),则更一般的方程式是

$$C_x = \frac{C_s \cdot V_s}{V_x + V_s} \left(10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1} \quad (13)$$

标准加入法的优点是操作简便,并由于在标准液加入前后,体系变化甚微,故离子强度、活度系数和液接电位等保持不变,如能高精度测得电动势,则准确度是相当高的。现有的商品离子计如 Orion 407 型,其标度有直接显示待测液中被选择离子的浓度与加入的“信号”量的比率,更简化了计算过程,直接得到了欲测离子的浓度。

以此法测定了海水中的钠离子,结果与标准分析数据符合,偏差在 $\pm 1\%$ 以内。

如在待测液中加入已知量的沉淀剂或络合剂,使被测离子的浓度减小一定值时,也能得到类似的结果,此即已知减量法。

反之,将待测液加入到标准液中进行测定计算,此即待检液加入法。

四、应用

虽然离子选择电极正处于发展成长时期,但已在多方面得到了应用,成为实验室和野外分析工作的手段之一。本文只略提一些电极在分析方面的应用,深入地了解可参阅有关文献[1-6,54]。

氟离子选择电极较为成熟,实用上也最成功。如在矿物、金属钨、发烟硝酸、电镀液、三废、土壤、天然水及生物、有机物中的

氟离子的测定，也用作稀土、硷土、铝和锂离子等的电位滴定中的指示电极、氟微电极能在 10 微升中测定 F⁻。

碘离子选择电极用作卤素混合物、Hg⁺² 的电位滴定的指示电极，也能直接测定水样中的 I⁻，并可转变成 CN⁻ 选择电极测定废水中的 CN⁻。别的卤素离子选择电极也已用于矿样和水样中测定 Cl⁻ 和 Br⁻。

硫离子选择电极除用作卤素离子、CN⁻、SCN⁻、S²⁻、多硫化物、S₂O₃²⁻ 和 SO₃²⁻ 等

电位滴定的指示电极外，尚用于 Ag⁺（定影液及催化剂回收方面）及三废中的 S⁻² 的直接测定。

在水分析中应用离子选择电极，除文中提及以外，根据 Orion 电极性能综合成表 6 可作参考。除了少数几种离子选择电极外，尚未见有在卤水等浓盐溶液中应用的报导，但很明显，用它来测定矿水中的某些成份，尤其是一些微量组份还是有可能的。

表 6 在天然水中工作电极的性能

检出离子	采用电极类型	干 扰 情 况			参考文献
		计 算 法 消 除	二电极测定消除	干扰严重不能用	
Ag ⁺	S, G				11
Br ⁻	I, S, P	I ⁻ (S. W.)		S ²⁻ (a)	12, 13
Ca ²⁺	L, M	Na ⁺ , Mg ²⁺ (S.W.)			14—16
Cd ²⁺	S			Fe ³⁺ (S. W. ?)	17
Cl ⁻	I, S, P L	Br ⁻ (S. W.)	Br ⁻ , I ⁻ (S. W.)	S ²⁻ (a)	13, 18—20
ClO ₄ ⁻	L			Cl ⁻ (S. W.)	21
CN ⁻	S, P			S ²⁻ (a), I ⁻ (S. W.)	22, 23
Cu ²⁺	L S		H ⁺ (f. W.) Cl ⁻ (S. W.)	H ⁺ (S. W.) Na ⁺ (S. W.)	
F ⁻	S, P	OH ⁻ (S. W.)			18, 24—33
H ⁺	G				
I ⁻	I, S, P			S ²⁻ (a)	34
K ⁺	G L		Na ⁺ (S. W.)		35—38
Mg ²⁺	L, M	Na ⁺ , Ca ²⁺ (S.W.)			39
Na ⁺	G	H ⁺ (S. W.)			40—42
NO ₃ ⁻	L			SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ (S.W.)	43—50
Pb ²⁺	L S		Na ⁺ (S. W.)	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ (S. W.?)	
PO ₄ ³⁻	(?) P		H ⁺	Cl ⁻ (S. W.)	51

S ²⁻	I, S, P				52, 53
SO ₄ ²⁻	I, P			Cl ⁻ (S. W.)	51

S: 固态电极, G: 玻璃电极, I: 金属/难溶盐电极, L: 液膜电极, P: Pungor 电极, M: 匀相离子交换电极,

S. W.: 海水, a: 无氧水, f. W.: 淡水。

五、参考文献

- [1] R. P. Buck, Anal. Chem., 44, 270 R (1972).
- [2] M. Whitfield, "Ion Selective Electrodes for the Analysis of Natural Water" SYDNEY 1971.
- [3] J. Koryta, Anal. Chim. Acta 61, 329 (1972).
- [4] 中国科学院上海冶金研究所, "离子选择电极的发展" 1972.
- [5] G. J. Moody 等, "Selective Ion Sensitive Electrode" 1971.
- [6] R. A. Durst "Ion - Selective Electrode" N. B. S. 1969.
- [7] R. F. Platford, J. Mar. Res., 23, 55 (1965).
- [8] ibid, 23, 63 (1965).
- [9] R. A. Durst, Anal. Chem., 40, 931 (1968).
- [10] M. J. D. Brand 等, Anal. Chem., 42, 1172 (1970).
- [11] T. S. Light 等, Anal. Lett., 1, 825 (1968).
- [12] J. T. Pearson 等, J. Pharm. Pharmacol., (Suppl.) p. 126-130 (1970).
- [13] D. Weiss, Chem. Listy, 65, 305 (1971).
- [14] Z. F. Lin 等, Anal. Chem., 40, 696 (1968).
- [15] M. E. Williams, Nature, 218, 937 (1968).
- [16] M. Whitfield 等, Anal. Chem., 42, 444 (1970).
- [17] M. J. D. Brand 等, Anal. Lett., 2, 523 (1969).
- [18] P. M. Williams, Nature, 218, 937 (1968).
- [19] Gieskes, J. M. T. M. Kieler Meeresforschungen 23, 75 (1967); 24, 18 (1968).
- [20] N. Back, Am. Water Works Assoc. J. 52, 923 (1960)
- [21] T. M. Hseu 等, Anal. Lett., 1, 629 (1968).
- [22] C. Collombel 等, J. Eur. Toxicol., 3, 291 (1970).
- [23] E. Pungor 等, Analyst, 95, 625 (1970).
- [24] E. Mesmer, Anal. Chem., 40, 443 (1968).
- [25] T. B. Warner, Anal. Chem., 41, 527 (1969).
- [26] T. B. Warner, Science, 165, 178 (1969).
- [27] T. B. Warner, Water Res., 5, 459 (1971).
- [28] T. B. Warner, U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform., AD 1970, № 717595.
- [29] T. Anfalt 等, Anal. Chim. Acta, 53, 13 (1971).
- [30] P. J. Ke 等, Anal. Chim. Acta, 53, 23 (1971).
- [31] S. J. Patterson 等, Water Treat. Exam., 18, 182 (1969)

- [32] D. E. Collis 等, *ibid* 18,192 (1969).
- [33] F. Schoeller 等, *Gas, Wasser, Waerme*, 24,372 (1970).
- [34] E. Pungor, *Anal. Chem.*, 39, (13) 28A(1967).
- [35] L. A. R. Pioda 等, *Anal. Lett.*, 2,665 (1969).
- [36] S. Lal 等, *ibid* 3,11 (1970).
- [37] I. H. Krull 等, *ibid* 3,43(1970).
- [38] J. N. Butler 等, *Anal. Chem.*, 42,676 (1970).
- [39] M. E. Thompson, *Science*, 153, 866 (1966).
- [40] C. A. Bower, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 23,29 (1959).
- [41] A. H. Truesdell, *Science*, 161, 884 (1968).
- [42] R. Huston 等, *Anal. Chem.*, 41, 1695 (1969).
- [43] S. S. Potterton 等, *Anal. Lett.*, 1,11 (1967).
- [44] P. J. Milham 等, *Analyst*, 95, 751 (1970).
- [45] W. J. Abbott, *J. Miss. Acad. Sci.*, 14,11 (1968).
- [46] N. G. Bunton 等, *Water Treat. Exam.*, 18,338(1969).
- [47] D. R. Keeney 等, *Analyst*, 95, 383 (1970).
- [48] D. Langmuir 等, *Environ. Sci. Technol.*, 4,834 (1970).
- [49] S. E. Manahan, *U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform.*, P B Rep. 1970 № 195167.
- [50] *ibid* 1970, № 192809.
- [51] G. A. Rechnitz 等, *Anal. Lett.*, 1,29 (1967).
- [52] R. A. Berner, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 27,563(1963).
- [53] R. Bock 等, *Z. Anal. Chem.*, 240,381 (1968).
- [54] J. B. Andelman, *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 40,1 (1968).

(上接 64 页)

W_{HCl} —溶液中 HCl 的重量百分含量;

与此同时,相应气相中氯化氢的分压按下述线型关系上升。

$$H_{\text{HCl}} = 23.77 W_{\text{HCl}}$$

综上所述,我们对 LiCl—HCl—H₂O 三元水盐体系的固液平衡和相应的气液平衡研究结果表明,该体系在 25℃ 时不存在相反应的过程。

参 考 文 献

[1] W. Herz, *Z. Anorg. Chem.*, 73,

274 (1912)

- [2] E. Berecz und Gr. Horany, *Acta Chimica*, 29,75-83 (1961)
- [3] E. Berecz und Gr. Horany, *Acta Chimica*, 29,155-169(1961)
- [4] E. Berecz und Gr. Horany, *Acta Chimica*, 29,297-307(1961)
- [5] 高世扬、高惠民, *化学通报*, 4 期, 50-51(1966年)
- [6] G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*, P. 261(1961), New York Sec. Edition.