

# 离子选择性电极

离子选择性电极是一类利用膜电势测定溶液中离子的活度或浓度的电化学传感器,当它和含待测离子的溶液接触时,在它的敏感膜和溶液的相界面上产生与该离子活度直接有关的膜电势。离子选择性电极离子选择性电极也称膜电极,这类电极有一层特殊的电极膜,电极膜对特定的离子具有选择性响应,电极膜的点位与待测离子含量之间的关系符合能斯特公式。这类电极由于具有选择性好、平衡时间短的特点,是电位分析法用得最多的指示电极。

## 基本理论

主要是 TMS [T.特奥雷尔 (Teorell)、K.H.迈尔(Meyer)、J.F.西弗斯(Si 离子选择性电极 evers)]理论及美国艾森曼学派和苏联尼科尔斯基学派对它的发展。

当一片电化学膜将两种电解质溶液隔开时,如果膜对任何离子的通过均无阻碍,而只起防止两种溶液迅速混合的作用时,则在膜两侧的溶液间就产生一个来自溶液中各离子的浓度和淌度差别的扩散电势,称为液体接界电势。另外一种情况是,如果膜至少完全阻止其中的一种离子通过,则产生所谓唐南电势。离子选择电极的敏感膜是一种选择性渗透膜,它对不同离子的渗透只有相对选择性而无专一性,因此,膜电势介于上述两种极端情况之间。

TMS 理论的基本假设是:膜的总电势由三部分组成,它等于膜两侧面与溶液界面上的两个相界面电势与膜内的扩散电势之和。在此基础上,导出了包含唐南项与汉德森项的膜电势方程式。艾森曼等通过求解能斯特-普朗克流量方程,分别推导出不同类型电极的膜电势方程式。

在电极膜只允许带同样电荷的离子通过而不允许带相反电荷的离子和溶剂分子通过,穿过膜的离子均有理想行为和膜电流为零的前提下,可用统一的公式来表示膜电势  $E_m$ : (1) 式中  $a_{i1}$  和  $a_{i2}$  为  $i$  离子在溶液 1 和 2 中的活度;  $a_{j1}$  和  $a_{j2}$  为总数为  $N$  种的  $j$  离子在溶液 1 和 2 中的活度;  $Z_i$  和  $Z_j$  为离子  $i$  与  $j$  的电荷数;  $T$  为绝对温度;  $R$  为气体常数;  $F$  为法拉第常数;  $K_{ij}$  为电极对主要离子  $i$  相对于其他离子  $j$  的选择性系数。当溶液 2 中的组成不变时,  $a_{j2}$  和  $a_{i2}$  均为恒定值,则得: 上式就是尼科尔斯基-艾森曼方程式,是离子选择性电极分析中的基本方程式。

如果电极对  $i$  离子有高度的选择性,即所有的  $K_{ij}$  均接近于零,则上式变成: 其形式与能斯特公式完全一致。这就是人们习惯于用能斯特关系来描述离子选择性电极的响应特性的原因。

## 电极结构与电势测量

离子选择性电极的基本结构见图。电极的敏感膜固定在电极管的顶端,管离子选择性电极内装有内充溶液,其中插入内参比电极(通常为  $Ag | AgCl$  电极),内充溶液的作用在于保持膜内表面和内参比电极电势的稳定。

离子选择性电极是一个半电池(气敏电极例外),它的电势不能单独测量,而必须和合适的外参比电极组成完整的电化学电池,然后测量电池的电动势,它包括以下几项:

$E = E_m + E_n + E_1 - E_w$  式中  $E_n$  为内参比电极的电势;

$E_w$  与  $E_1$  为外参电极的电势及其液接部分的液接电势。

在一般测量中,上述三项都要求保持不变,因此电动势  $E$  与  $E_m$  之间只差一个常数项,它的变化完全能反映  $E_m$  的变化。

电极性能 离子选择性电极的基本特性是衡量电极优劣的指标。

电极在对一种主要离子产生响应时,会受到其他离子,包括带有相同和相反电荷的离子

的干扰。公式(1)反映了相同电荷离子对膜电势的影响,它用选择性系数  $K_{ij}$  来表示, 此值愈小, 电极对  $i$  离子的选择性愈高, 一般要求  $K_{ij}$  值在  $10^{-3}$  以下。 $K_{ij}$  不是一个严格的常数, 它随测定的方法和条件而异, 因此只能用来估量电极对不同离子响应的相对大小, 而不能用来定量校正干扰离子所引起的电势变化。电极的选择性主要决定于电极活性材料的物理、化学性质和膜的组成。

#### 测量范围

电极有很宽的测量范围, 一般有几个数量级。根据膜电势的公式, 以电势对离子活度的对数作图, 可得一直线, 其斜率为  $RT/Z_iF$ 。这就是校正曲线。实际上, 当活度  $a_i$  很低时, 由于膜物质本身的溶解以及干扰离子的影响等, 校正曲线明显弯曲。电极的线性响应范围是指校正曲线的直线部分, 它是定量分析的基础, 大多数电极的响应范围为  $10^{-1} \sim 10^{-5}M$ , 个别电极可达  $10^{-7}M$ , 所以测定的灵敏度往往满足不了痕量分析的要求。在采用离子缓冲液时, 电极的线性响应范围可大大扩展 (如银电极可达  $10^{-2}M$ ), 使电极可用于理论研究。

#### 响应速度

电极的响应时间有不同的表示方法, 浸入法测定的响应时间是指从电极接触溶液至达到稳定电势值 ( $\pm 1$  毫伏) 的时间; 注射法则通过迅速改变测量溶液浓度, 测量达到电势最终变化值  $\Delta E$  的固定百分数的时间, 如  $t_{90}, t_{95}$  等。电极的响应时间随电极种类、溶液的浓度、温度、电极处理方法而异。一般, 固态电极响应较快, 有的只有几毫秒 (如硫化银电极); 液膜电极响应较慢, 通常从几秒到几分钟。电极的响应速度是判断电极能否用于连续自动分析的重要参数。

电极的响应时间有不同的表示方法, 浸入法测定的响应时间是指从电极接触溶液至达到稳定电势值 ( $\pm 1$  毫伏) 的时间; 注射法则通过迅速改变测量溶液浓度, 测量达到电势最终变化值  $\Delta E$  的固定百分数的时间, 如  $t_{90}, t_{95}$  等。电极的响应时间随电极种类、溶液的浓度、温度、电极处理方法而异。一般, 固态电极响应较快, 有的只有几毫秒 (如硫化银电极); 液膜电极响应较慢, 通常从几秒到几分钟。电极的响应速度是判断电极能否用于连续自动分析的重要参数。

#### 准确度

通过测量电势直接计算离子的活度或浓度, 其准确度不高, 且受到离子价态的限制。理论计算表明, 对于一价离子, 1 毫伏的测量误差会导致产生  $\pm 4\%$  的浓度相对误差。离子价态增加, 误差也成倍增加。此外, 电极在不同浓度范围有相同的准确度, 因此它较适用于低浓度组分的测定。

#### 其他性能

电极的内阻较高, 一般在几百千欧到几兆欧之间, 玻璃电极和微电极则更高, 所以要求使用高输入阻抗的测量仪器。一般, 电极寿命在数月至数年间。

#### 氢离子选择性电极 (玻璃膜电极)

电极的构造电极内成方一定浓度的 HCl 溶液 (内参比溶液), 插入银-氯化银电极 (内参比电极), 玻璃泡的下端是一层特殊的玻璃膜 (电极膜), 该玻璃膜由  $SiO_2$  中加入  $Na_2O$  和少量  $CaO$  烧结而成, 膜的厚度约  $0.1mm$ 。玻璃膜中的  $Na^+$  于溶液中的  $H^+$  可以发生交换, 对  $H^+$  有选择性响应。将氢离子选择性电极插入含  $H^+$  的试液, 该电极记作  $Ag, AgCl(s)|HCl$  溶液|玻璃膜|试液 ( $a_{H^+}$ )

膜电位的概念 玻璃电极使用前, 必须在纯水中浸泡一段时间。由于玻璃的硅氧结构与  $H^+$  的键合作用大于  $Na^+$ , 浸泡过程中, 玻璃膜表面的  $Na^+$  被  $H^+$  取代, 形成了一层很薄的水合硅胶层 (因在玻璃膜的外部, 也称外水合硅胶层)。水合硅胶层中的氢离子或独于水中氢离子活动存在差异, 在水合硅胶层与水的接触界面形成了电位差。

膜电位的概念 玻璃电极使用前, 必须在纯水中浸泡一段时间。由于玻璃的硅氧结构与  $H^+$  的键合作用大于  $Na^+$ , 浸泡过程中, 玻璃膜表面的  $Na^+$  被  $H^+$  取代, 形成了一层很薄的水合硅胶层 (因在玻璃膜的外部, 也称外水合硅胶层)。水合硅胶层中的氢离子或独于水中氢离子活动存在差异, 在水合硅胶层与水的接触界面形成了电位差。

当浸泡的玻璃电极进入待测溶液时, 由于待测溶液与纯水的氢离子活度的差异, 氢离子在水和硅胶层与待测溶液两项之间重新进行交换, 水合硅胶层与待测溶液的接触界面形成了新的电位差 (记作  $\phi_{外}$ ), 这个电位差与待测溶液中氢离子活度  $a_{外}$  有关。

在电极内部, 由于玻璃膜始终浸泡在内参比溶液中, 在玻璃膜的内表面也形成了一层

内水合硅胶层，内水合硅胶层与内参比溶液的接触界面也存在电位差（记作 $\varphi_{内}$ ）。这个电位差与内参比溶液中氢离子的活度 $a_{内}$ 有关，但由于内参比溶液中的氢离子活度是一定的，这个电位差也是一定的。

既然外水合硅胶层与待测溶液、内水合硅胶层与内参比溶液的接触界面均存在电位差，那么，跨越玻璃膜两端（从内参比溶液经玻璃膜到外部待测溶液）也存在电位差，这个电位差称作膜电位，记作 $\varphi_{膜}$ 。显然，膜电位等于上述两个电位差的代数和，即

$$\psi_{膜} = \psi_{外} - \psi_{内}$$

因为 $\psi_{外}$ 与 $a_{外}$ 有关，而 $\psi_{内}$ 有是一定的，所以， $\psi_{膜}$ 与 $a_{外}$ 有关。

#### 分析技术

主要有两类方法：

①直接电势法，通过测量电势，由校正曲线或算法求得待测物的浓度。为使样品和标准溶液中的离子的活度系数一致，要加入含高浓度惰性电解质的离子强度调节缓冲液。

②电位滴定法，利用离子选择性电极作为电位滴定的指示电极，它能达到与一般容量法相同的高准确度。由于可用电极指示待测离子和滴定剂离子甚至指示剂离子的浓度变化，所以该法扩大了电极的应用范围。

#### 应用

离子选择性电极是一种简单、迅速、能用于有色和混浊溶液的非破坏性分析工具，它不要求复杂的仪器，可以分辨不同离子的存在形式，能测量少到几微升的样品，所以十分适用于野外分析和现场自动连续监测。与其他分析方法相比，它在阴离子分析方面特别具有竞争能力。电极对活度产生响应这一点也有特殊意义，使它不但可用作络合物化学和动力学的研究工具，而且通过电极的微型化已被用于直接观察体液甚至细胞内某些重要离子的活度变化。离子选择性电极的分析对象十分广泛，它已成功地应用于环境监测、水质和土壤分析、临床化验、海洋考察、工业流程控制以及地质、冶金、农业、食品和药物分析等领域。