

离子选择性电极的工作原理

阎秉峰

(包头轻工职业技术学院, 内蒙古 包头 014045)

摘要: 本文通过对膜电势理论、玻璃电极工作原理、固体膜电子选择性电极和液体膜电子选择性电极工作原理的阐述, 为分析检测各种离子提供了理论依据和检测方法。

关键词: 离子; 选择性电极; 工作原理

中图分类号: TQ151 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007—6921(2005)03—0106—03

离子选择性电极是一种对某种特定的离子具有选择性的指示电极。如玻璃电极就是对 H^+ 离子具有选择性的电极, 是测定 PH 值最常用的 H^+ 离子浓度的指示电极。玻璃电极于 1906 年问世以来, 已有近百年的历史。之后又相继出现了对 Na^+ 、 Cl^- 、 I^- 、 Ca^{2+} 等离子敏感的指示电极。但是离子选择性电极的迅速发展还是 20 世纪 60 年代以后的事。目前, 已有几十种离子选择性电极投入使用, 这是近年来迅速发展起来的一种新型的测量和检测工具。由于用离子选择性电极测量所用设备简单, 操作方便, 而且能快速连续测定, 在工业自动分析, 环境监测方面得到广泛应用。现在已做成的酶电极、细菌电极, 在医疗卫生和病理上得到广泛的应用。一种离子的选择性电极是专门用来测量溶液中这种特定离子浓度(实际应为活度)的指示电极。各种不同的离子选择性电极的工作原理大体是相似的。

1 膜电势

离子选择性电极的应用决定于其膜电势的测定。膜电势是一种相间电势。所谓相间电势是指不同两相接触, 并发生带电粒子的转移, 待达到平衡后, 两相间的电势差。

膜可以是固体的也可以是液体的。有的能让离子通过, 如细胞膜和渗透膜; 有的不能让离子直接通过, 如玻璃膜。无论何种类型的膜其膜电势是不能单独直接测定出来的。但可以通过测定电化学电池(即原电池)的电动势而计算出来的。例如:

电极 A | 溶液(1) | 膜 | 溶液(2) | 电极 B

(A 电极电势) 膜电势 (B 电极电势)

其中膜电势是膜两边溶液(1)和溶液(2)之间的相间电势差。设 A、B 电极为同一可逆参比电极(如

饱和甘汞电极), 两个溶液的溶质为同一种电解质, 但浓度不同。上述原电池就成为一浓差电池。膜的各个部分的组成和结构完全相同和均匀, 此原电池的膜电势就像浓差一样与溶液中离子的浓度(活度)相关:

$$E_{膜} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(1)}{a(2)} \quad (1-1)$$

式中 $E_{膜}$ 为膜电势; Z 为电荷数(或溶液中离子的价态); F 为法拉第常数; R 摩尔气体常数; T 为热力学温度; $a(1)$ 、 $a(2)$ 分别为两溶液中同种离子浓度(实际应为活度), 其中一个溶液为已知离子浓度(活度)的标准溶液, 而膜的另一边的溶液中离子的浓度(活度)为未知的。膜电势 $E_{膜}$ 将随未知离子浓度(活度)的值的不同而改变。所以只要测定上述原电池的电动势就可以计算出该膜的膜电势 $E_{膜}$, 根据上式就可以求出非标准溶液中离子的浓度(活度)。

2 玻璃电极

玻璃电极是对氢离子敏感的指示电极, 它是由特种玻璃膜制成的球形薄膜。此种玻璃膜的组成为: SiO_2 72%, Na_2O 22%, CaO 6%。用此种玻璃膜把 pH 值不同的两溶液隔开, 膜电势的值由两边溶液的 pH 差值决定。如果固定一边溶液的 pH 值, 则整个膜电势只随另一边溶液的 pH 值变化, 因此, 用它制成氢离子指示电极。在球形玻璃膜内放置一定 pH 值的缓冲溶液, 或 0.1M HCl 溶液。并在溶液中浸入一支 Ag - AgCl 电极(称为内参比电极)。使用时与另一电极如甘汞电极一起插入待测溶液中组成原电池: $Ag, AgCl(S) | HCl(0.1M) | 玻璃薄膜 | 待测溶液 | 甘汞电极$

在 25℃ 时, 该电池的电动势 E 可通过实验测

* 收稿日期: 2005 年 1 月 10 日

得,并已知:

$$E = (\text{甘汞}) - (\text{玻璃}) \quad (1)$$

25 时摩尔甘汞电极的 (甘汞) 为 0.2801V, (玻璃) = $\phi^0(\text{玻璃}) - 0.05916\text{pH}$, 将 (甘汞) 和 (玻璃) 代入上式得:

$$\text{pH} = \frac{E - 0.2801 + \phi^0(\text{玻璃})}{0.05916} \quad (2)$$

(2) 式中 $\phi^0(\text{玻璃})$ 对给定的玻璃电极为一常数。对不同的玻璃电极, 由于玻璃的组成、制作、处理不同, 所以它们的 $\phi^0(\text{玻璃})$ 也不同。此外对于同一个玻璃电极而言, 各次使用时, $\phi^0(\text{玻璃})$ 也会不同。因此, 每次测量未知溶液前, 先用已知 pH 值的缓冲溶液进行标定。要求所用的标准缓冲溶液的 pH 值应尽量与待测溶液的 pH 值接近。原则上用已知 pH 值的缓冲溶液, 测得其 E 值, 再求出该电极的 $\phi^0(\text{玻璃})$ 。但实际上每次使用时, 是先已知 pH 值的标准缓冲溶液, 在 pH 计上进行调整, 使 E 与 pH 的关系满足 (2) 式, 然后即可用来测定未知溶液的 pH 值, 而不必算出 $\phi^0(\text{玻璃})$ 的具体值。因为玻璃的电阻很大, 一般可达 10—100 兆欧。这样大的内阻要求通过的电池的电流必须很小, 不然由于 iR 电势降就会产生不可忽视的误差。因此不能用普通的电位差计而要用电子管或晶体管伏特计。这种用玻璃电极专门用来测量溶液 pH 值的仪器称为 pH 计。

玻璃膜的电势随着溶液中 H^+ 浓度 (实际为活度) 而变。这是因为玻璃膜与两边的溶液建立了相间电势。玻璃相是由 SiO_2 为骨架和骨架空隙中的 Na^+ 离子、 Ca^{2+} 离子所构成。当玻璃与水溶液接触时, 玻璃表面会吸收水分, 形成溶胀的硅酸盐层 (或称为溶胀层、水化凝胶层), 厚度约为 0.05 ~ 1 μm (所以玻璃电极在使用前要在水中充分浸泡以形成溶胀层), 而中间的干玻璃层厚度则约为 50 μm 。溶胀层中的钠离子可以与待测溶液中的氢离子交换, 允许氢离子进入玻璃结构的空隙中。氢离子进入溶胀层后, 可把一部分钠离子顶替出来。由于钙离子所带电荷多, 静电作用强, 不能被氢离子顶替出来。也就是说, 在玻璃膜与溶液的界面上, 不断发生氢离子与钠离子的交换作用, 在达到交换平衡后, 在玻璃膜的界面上产生了相间电势。整个玻璃电极由如下礁层构成:

内参电极 | 内部溶液 | 溶胀层 | 干玻璃 (玻璃膜) | 溶胀层 | 待测溶液

虽然氢离子能进入玻璃膜的溶胀层进行交换作用, 但是它并未透过玻璃膜。测定电势时, 必然会有

少量有限的电量通过玻璃膜, 即电荷通过整个玻璃膜进行迁移。电荷可由离子交换通过溶液与溶胀层的界面, 继续在溶胀层中扩散。溶胀层中的扩散系数是干玻璃的 1000 倍。已有实验证明, 电荷可以在干玻璃中扩散, 但没有一个氢离子能透过干玻璃层的全部厚度。电荷在干玻璃中的交换机理是进行电量的迁移。每个电荷载体把它的能量传给另一个载体, 仅仅需移动几个原子直径的距离。由于溶胀层中的氢离子浓度与所接触溶液的氢离子浓度不相等, 因而形成了膜电势 (膜)。(玻璃) 与待测溶液的 pH 值有如下关系 (在 25 时):

$$\begin{aligned} (\text{玻璃}) &= (\text{内参}) + (\text{膜}) \\ &= \phi^0(\text{玻璃}) - \frac{RT}{F} 2.303 \text{pH} \\ &= \phi^0(\text{玻璃}) - 0.05916 \text{pH} \quad (3) \end{aligned}$$

待测溶液中的氢离子与玻璃相中的钠离子进行交换, 达到了交换平衡后, 溶液中氢离子的电化学势与玻璃相中的氢离子的电化学势 (μ) 相等, 氢离子不再发生转移。就有:

$$\mu_{\text{H}^+}(\text{溶液}) = \mu_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) \quad (4)$$

其中 $\mu_{\text{H}^+}(\text{溶液})$ 、 $\mu_{\text{H}^+}(\text{玻璃})$ 分别表示氢离子在溶液中和玻璃中的电化学势。

因为电化学势 $\mu = \mu^0 + ZF$ 就有:

$$ZF(\text{玻璃}) + \mu_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) = ZF(\text{溶液}) + \mu_{\text{H}^+}(\text{溶液}) \quad (5)$$

$$(\text{玻璃}) - (\text{溶液}) = \frac{\mu_{\text{H}^+}(\text{溶液}) - \mu_{\text{H}^+}(\text{玻璃})}{ZF} \quad (6)$$

对于氢离子来说 $Z = 1$:

$$\begin{aligned} (\text{玻璃}) - (\text{溶液}) &= \frac{\mu_{\text{H}^+}(\text{溶液}) - \mu_{\text{H}^+}(\text{玻璃})}{F} \\ &= \frac{\mu_{\text{H}^+}^0(\text{溶液}) - \mu_{\text{H}^+}^0(\text{玻璃})}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}(\text{溶液})}{a_{\text{H}^+}(\text{玻璃})} \quad (7) \end{aligned}$$

氢离子和钠离子在玻璃膜的界面上的交换不断地进行着达到平衡时, 交换平衡常数为 K, K 的数值在 $10^{-10} \sim 10^{-14}$ 之间。平衡关系如下:



$$K = \frac{a_{\text{H}^+}(\text{溶液}) \cdot a_{\text{Na}^+}(\text{玻璃})}{a_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) \cdot a_{\text{Na}^+}(\text{溶液})} \quad (8)$$

溶胀层中可以允许进行钠离子、氢离子交换的孔隙是固定的, 是一个常数, 设其为 $a_0(\text{玻璃})$, 则有:

$$\begin{aligned} a_0(\text{玻璃}) &= a_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) + a_{\text{Na}^+}(\text{玻璃}) \\ K &= \frac{a_{\text{H}^+}(\text{溶液}) \cdot \langle a_0(\text{玻璃}) \cdot a_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) \rangle}{a_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) + a_{\text{Na}^+}(\text{玻璃})} \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K a_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) \cdot a_{\text{Na}^+}(\text{溶液}) &= a_{\text{H}^+}(\text{溶液}) \cdot a_0(\text{玻璃}) \cdot a_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) \\ &= a_{\text{H}^+}(\text{溶液}) a_0(\text{玻璃}) \cdot a_{\text{H}^+}(\text{溶液}) \cdot a_{\text{H}^+}(\text{玻璃}) \end{aligned}$$

$$K_{aNa^+}(\text{溶液}) + a_{H^+}(\text{溶液}) = \frac{a_0(\text{溶液})}{a_0(\text{玻璃})} \quad (10)$$

$$\frac{a_{H^+}(\text{溶液})}{a_{H^+}(\text{玻璃})} = \frac{K_{aH^+}(\text{溶液}) + a_{H^+}(\text{溶液})}{a_0(\text{玻璃})}$$

将(10)式代入(7)式得:

$$\begin{aligned} (\text{玻璃}) - (\text{溶液}) &= \frac{\mu_{H^+}^0(\text{溶液}) - \mu_{H^+}^0(\text{玻璃})}{F} \\ &+ \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{aH^+}(\text{玻璃}) + a_{H^+}(\text{溶液})}{a_0(\text{玻璃})} \quad (11) \end{aligned}$$

将(11)式中的常数项 $\frac{\mu_{H^+}^0(\text{溶液}) - \mu_{H^+}^0(\text{玻璃})}{F}$ 及 $\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_0(\text{玻璃})}$ 合并为 $^0(\text{玻璃})$

并且令 $(\text{玻璃}) = (\text{玻璃}) - (\text{溶液})$, 则有:

$$(\text{玻璃}) = ^0(\text{玻璃}) + \frac{RT}{F} \ln [K_{aNa^+}(\text{溶液}) + a_{H^+}(\text{溶液})] \quad (12)$$

在酸性和中性溶液中,溶液内只含有少量钠离子时,则有 $a_{H^+} \gg a_{Na^+}$, $K_{aNa^+}(\text{溶液})$ 可忽略不计(12)式变为:

$$\begin{aligned} (\text{玻璃}) &= ^0(\text{玻璃}) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \\ &= ^0(\text{玻璃}) - \frac{RT}{F} 2.303 \text{pH} \quad (13) \end{aligned}$$

当在 pH 值大于 10 的强碱性溶液中时,溶液中存在着大量钠离子时,(13)式的关系被破坏了, K_{aNa^+} 不可忽略,通常称为“钠误差”。平衡常数 K 也可称为选择性常数,当 K 越大,说明玻璃电极对氢离子(PH 值)的指示范围越窄。改变玻璃的配方使 K 值减小,以增加 pH 值的测定范围。目前,一般玻璃电极的测定范围在 pH 1 ~ 9 之间,好的玻璃电极的测定范围可达到 pH 值 1 ~ 14 之间。

如果我们调整玻璃的配方,使 K 增加,即使玻璃相中的钠离子更容易与溶液中的钠离子发生交换。当 $K_{aNa^+}(\text{溶液}) > a_{H^+}(\text{溶液})$, 这时玻璃电极的电极电势公式成为:

$$(\text{玻璃}) = ^0(\text{玻璃}) + \frac{RT}{F} \ln a_{Na^+}(\text{溶液})$$

此时的玻璃电极实际上已经是钠离子的指示电极了。我们利用玻璃表面溶胀层与水溶液中离子交换

表 1 不同组成的玻璃电极及所检测的离子

Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	测定的离子
18	11	71	Na ⁺
5	27	68	K ⁺
19	28.8	52.2	Ag ⁺

换的特性,通过改变玻璃成分,便能制出对各种一价正离子有选择特性的玻璃电极,如 Li⁺ 电极、Na⁺ 电极、K⁺ 电极和 Ag⁺ 电极等等。这些电极的玻璃组

成,应尽可能在最低的 pH 时呈现出金属离子的交换性能。把 Al₂O₃ 加到碱金属的硅酸盐玻璃中,调整 Na₂O、Al₂O₃、SiO₂ 的含量,可以制作成不同种类的离子选择电极。

3 固体膜离子选择性电极

除了玻璃电极外,如果把第二类电极的难溶盐压成薄片或制成单晶切片,就可以制成各种负离子的选择性电极。如指示氯离子浓度(活度)的 AgCl 电极,指示 S²⁻ 离子浓度(活度)的 Ag₂S 电极和指示氟离子的浓度(活度)的 LaF₃ 电极等,这些难溶膜电极对难溶盐中的负离子敏感,其原因是可以对卤素离子(X⁻)敏感的难溶盐电极为例进行说明:

内部溶液 | Ag 盐膜(AgX) | 含 X⁻ 待测溶液

卤素难溶盐膜上的卤素离子与溶液中的卤素离子进行交换并达到平衡,被测溶液中的卤素离子的量受膜表面上银离子活度的制约:

$$a_{Ag^+} = \frac{K_{sp}}{a_{X^-}}$$

此电极的电极电势为:

$$\begin{aligned} &= ^0 + \frac{RT}{F} a_{Ag^+} = ^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{sp}}{a_{X^-}} \\ &= ^0 + \frac{RT}{F} (\ln K_{sp} - \ln a_{X^-}) \\ &= ^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-} \quad (14) \end{aligned}$$

根据(14)式,只要配制一系列已知浓度(活度) X⁻ 的标准溶液,并已测得的原电池的电动势 E 与相应的 |ln a_{X⁻}| 值绘制校正曲线,即可按相同步骤求得未知溶液中欲测离子的浓度(活度)。

4 液体膜离子选择性电极

除了用固体膜作离子选择性电极之外,还有用液体离子交换剂制成液体膜型的离子选择性电极。将不溶于水的有机溶剂中的离子交换剂渗透在多孔的塑料膜中,在膜的内侧装入已知浓度(活度)的盐溶液,膜的外侧为待测溶液。它和固体离子交换剂的区别在于离子交换剂可在膜内自由移动。液体膜可分为两类,一类是可电离的离子交换剂,另一类是大环状化合物作为中性载体。如钙电极就是一种液体离子交换剂的液体膜电极,内参比溶液为 10⁻³ Ag 的 CaCl₂ 溶液,液体离子交换剂为二癸基磷酸钙溶于 2-n-辛基磷酸酯只的溶液,它于水互不相溶,渗透在多孔塑料中形成液体膜。钙指示电极是一个三相体系,内参比溶液 CaCl₂ 水相与外部被测溶液的水相,被惰性多孔膜中的一薄层液体——有机离子交换剂相分开。相间混合作用极小。有机相薄膜

高液限土的处理方法

武宏业¹,武恒业¹,王群力^{2*}

(1. 乌兰察布市公路工程局;2. 乌兰察布市公路管理局,内蒙古 乌兰察布 012000)

摘 要:本文主要阐述了高液限土的力学性能、力学特性,以及现阶段处理的常用方法。

关键词:高液限土;力学特性;处理方法

中图分类号:TU **文献标识码:**A **文章编号:**1007—6921(2005)03—0109—02

高液限土路基的填筑与稳定技术是当前公路建议领域所必须面临和解决的技术难题之一。根据《公路工程试验规程》(JTJ051—93)有关土的工程分类可知:高液限土是一种细粒土,同时具备两个分类特性:小于0.074mm的颗粒含量大于50%;液限50%以上。根据《公路路基施工技术规范》(JTJ093—95)5.1,4.2的规定:液限大于50%,塑性指数大于26的土,以及含水量超过规定的土,不得直接作为路基填料,需要用时,必须采取满足设计要求的技术措施,经检验合格后方可使用。由于高液限土的物理特性,若将其直接用于填筑路堤,会产生路基填土难以压实、翻浆、边坡的坍塌等一系列不良病害,尤其是用在路槽段时,由于其强保水性能,不但施工难以进行,而且施工后难以解决其毛细水的破坏。致使其修筑的路基水稳性较差,难以满足公路工程的需要。

1 高液限土的土质力学及工程性质

解离出的极小量的钙离子是传递电荷的主要离子。由于钙离子能进出有机相,水相与有机相中的钙离子的浓度(活度)存在差别,因此在两相界面上产生相间电势。内参比溶液的CaCl₂浓度(活度)固定,溶液中的钙离子与膜的内表面有一定的电势,整个电极的电势的变化仅仅是由待测溶液中的钙离子浓度(活度)的不同引起的。

另一类液体膜是不带电荷的大环状化合物。它含有一连串的定位电荷(通常是未共用的电子对),能与被选择的阳离子形成偶极,取代正离子周围的水化膜。这样产生的带有电荷的阳离子配合物与周围的阳离子达到平衡。这种中性载体配合物可溶于拥挤相中。中性载体与阳离子形成带电配合物是可以流动的,因此,形成了阳离子通过有机介质进行迁移的通道,故形成了离子选择膜。例如,属于该种中

1.1 高液限土的土质特性

对于高液限土,由于土内粗颗粒含量较少(小于50%),颗粒零星分散,其骨架作用不明显。因此,高液限土的工程性质主要取决于土粒间的各种相互作用力,即与土粒的结晶格架特征有关。过去的试验研究表明:高液限土通常含有大量的蒙脱石、伊利石等黏土成分,这些成分与水分子发生相互作用时,其晶格活动性较大,甚至晶格层间可能完全分散,成为高度分散且横向延伸较大的薄膜性粒子。因此,此类矿物成分具有较大的塑性,如蒙脱石的液限变化范围可达140%~710%,塑限50%~100%;伊利石的液限变化范围可达80%~120%,塑限为45%~60%,同时具有膨胀性,极易产生崩解,结果高液限土也具有相似的工程性质。

由于高液限土颗粒粒径小,因此毛细水上升高度较大,但速度较慢,又由于其中含有的矿物成分带有较多的负电荷,亲水性强,造成土粒结合水膜厚度

性载体的钾离子选择性电极,它可在大量钠离子存在的情况下,不影响钾离子的测定。

理想的离子选择性电极应仅对一种有响应,其他离子的干扰应很小。但实际上有些电极选择性不高,只在一定条件和一定浓度范围内可以使用,使用时应考虑干扰离子的影响。另外还应注意膜电势反映的是离子的活度,而活度系数又随溶液中离子强度变化,所以,应控制在一定离子强度的条件下进行测定。从以上讨论可以看出离子选择性电极的应用实际上是电动势测定的应用,事实上电动势测定的应用是极其广泛的。需要指出的是,在目前技术条件下,电动势测定的精度要比其他方法高的多,因此利用电化学的方法所得到的数据往往比其他方法更为准确可靠,而且可以快速、连续操作。

* 收稿日期:2005年1月9日