

檔 號：

保存年限：

## 經濟部標準檢驗局 開會通知單

23553

新北市中和區建一路186號7樓

受文者：中華民國儀器商業同業公會全國聯合會

發文日期：中華民國109年1月30日

發文字號：經標一字第10910000790號

速別：普通件

密等及解密條件或保密期限：

附件：如文(附件請至本機關附件下載區以發文字號及發文日期下載。網址<http://210.69.140.26/DL/DL1/DLI100.aspx>) 識別碼：ZGOLINXG

開會事由：召開化學工業國家標準技術委員會109年第4次會議  
及第5次會議

開會時間：109年2月12日(星期三)上午9時30分及下午1時30分

開會地點：本局第7會議室(台北市中正區濟南路1段4號標準資料大樓1樓)

主持人：麥委員富德

聯絡人及電話：陳淑惠02-2343-1744#744

出席者：陳委員炳宏、許委員世輝、何委員達仁、李委員佳謀、詹委員正雄、施委員志忠、楊委員國明、張委員厚謙、周委員文章、張委員好、溫委員國慶、孫委員崇文

列席者：行政院環境保護署環境檢驗所、財團法人工業技術研究院材料與化工研究所、中國化學會、中華民國儀器商業同業公會全國聯合會、台北市化工原料商業同業公會、台灣化學產業協會、台灣省化工原料商業公會聯合會、台灣中油股份有限公司、經濟部標準檢驗局基隆分局、經濟部標準檢驗局新竹分局、經濟部標準檢驗局臺中分局、經濟部標準檢驗局臺南分局、經濟部標準檢驗局高雄分局、經濟部標準檢驗局花蓮分局、經濟部標準檢驗局第二組、經濟部標準檢驗局第六組

副本：

備註：

- 一、審查項目：CNS 12508(草-修1080476)「離子選擇電極方法通則」。
- 二、確認CNS 12510(草-修1080477)「非色散式紅外氣體分析儀測定法」之標題及CNS 6492(草-修1080475)「水溶液pH測定法」之表2。
- 三、惠請攜帶原草案等相關資料，準時出席會議；另請公協會轉知廠商。
- 四、為配合政府環保政策，請自備環保杯。
- 五、請儘量搭乘大眾運輸系統，本局不備停車位。

# 經濟部標準檢驗局

**化學工業國家標準技術委員會**  
**109年第4次及第5次會議說明**

一、審查項目：

No.	CNS 總號	草案名稱	主要制修訂理由
1	CNS 12508 (草-修1080476)	離子選擇電極方法 通則	JIS K0122：1997イオン電極測定方法通則(2016確認) <a href="https://kikakurui.com/k0/K0122-1997-01.html">https://kikakurui.com/k0/K0122-1997-01.html</a>

二、討論事項：

確認 CNS 12510 (草-修1080477)「非色散式紅外氣體分析儀測定法」之標題及 CNS 6492 (草-修1080475)「水溶液 pH 測定法」之表2。

三、前述草案內容已寄發各界徵求意見，為求節能減碳，本次會議不再寄發。若再需要草案內容，惠請告知承辦人（[nina.chen@bsmi.gov.tw](mailto:nina.chen@bsmi.gov.tw) 或電話 02- 23431744）。

四、惠請攜帶原草案等相關資料準時出席；CNS 相關標準可至 [www.cnsonline.com.tw](http://www.cnsonline.com.tw) 網站免費全文閱覽相關內容。

備註：本2次會議審查草案時程不確定，第4次會議（上午場次）如已將草案審查完畢，第5次會議（下午場次）則不召開，若委員、單位及廠商預訂僅出席下午會議者，請於會議當日（11時30分後）電詢本局承辦人確認下午是否開會。

# 中華民國國家標準

## C N S

### 離子選擇電極方法通則

**General rules for ion-selective electrode  
method**

**CNS 12508(草-修  
1080476):2019 K0041**

中華民國 78 年 04 月 13 日制定公布

**Date of Promulgation:1989-04-13**

中華民國 109 年月日修訂公布

**Date of Amendment:2020--**

本標準非經經濟部標準檢驗局同意不得翻印



目錄

節次	頁次
前言 .....	2
1. 適用範圍 .....	3
2. 引用標準 .....	3
3. 用語及定義 .....	3
4. 一般原則 .....	3
5. 量測原理 .....	5
6. 裝置 .....	6
7. 量測 .....	11
8. 量測注意事項 .....	22
9. 安全衛生 .....	24
10. 個別標準應記載事項 .....	24
附錄 A 離子選擇電極之性能試驗(參考) .....	21
參考資料 .....	30

前言

本標準係依標準法之規定，經國家標準審查委員會審定，由主管機關公布之中華民國國家標準。CNS12508:1989 已經修訂並由本標準取代。

依標準法第四條之規定，國家標準採自願性方式實施。但經各該目的事業主管機關引用全部或部分內容為法規者，從其規定。

本標準並未建議所有安全事項，使用本標準前應適當建立相關維護安全與健康作業，並且遵守相關法規之規定。

本標準之部分內容，可能涉及專利權、商標權與著作權，主管機關及標準專責機關不負責任何或所有此類專利權、商標權與著作權之鑑別。

## 1. 適用範圍

本標準規定使用離子選擇電極量測有機物或無機物之離子濃度的一般事項，惟不適用於 pH 量測。

備考：本標準採國際單位(SI)制，其中 L 等於 L； $\text{cm}^3$  等於 mL。

## 2. 引用標準

下列標準因本標準所引用，成為本標準之一部分，下列引用標準適用最新版(包括補充增修)。

CNS 3699 化學分析用水

CNS 6492 水溶液 pH 測定方法

CNS 6839 pH 值測定用玻璃電極

CNS 9179 化學分析法通則

CNS 12586 分析化學用語(基礎部門)

CNS 12587 分析化學用語(電化學部門)

## 3. 用語及定義

CNS 12586、CNS 12587 及參考 JIS k0215<sup>[1]</sup>所規定及下列用語及定義適用於本標準。

### 3.1 離子選擇電極(ion selective electrode)

對溶液中特定離子活性產生相應電位之電極。

### 3.2 活性(activity)

一種熱力學性質，為一化學物質(species)之質量莫耳濃度與其化學勢之關係。

### 3.3 活性係數(activity coefficient)

為化學物質(species)之活性對濃度的比值，表示化學物質偏離其理想行為之量度。

### 3.4 離子強度(ionic strength)

該值藉由公式  $1/2 \sum Z_M^2 C_M$  獲得，其  $C_M$  為溶液中  $M$  離子之莫耳濃度， $Z_M$  為離子電荷數。除此之外，該值之定義類似質量莫耳濃度的使用。該值之運用類似質量莫耳濃度。該值與使用質量莫耳濃度相似定義。

### 3.5 響應 回應電位(response potential)

當參考電極設定為相對電極時以離子選擇電極量測得之電位(mV)。

討論 1. 響應或 回應 2. (relative electric potential) 相對電極 或 對比電極

### 3.6 回應梯度(response slope)

2 種不同濃度之參考溶液所量測得的電位差，以電位差及 10 倍濃度差之比值(mV/10 倍濃度差)表示之。

討論 response 響應 或 回應；標準溶液或參考溶液

### 3.7 回應時間(response time)

回應電位到穩定，所界定之值(defined indicated value)所需之持續時間。

### 3.8 選擇性係數(selectivity coefficient)

由實驗獲得之數值，表示共存離子在量測目標離子時之影響程度。

量測的目標離子被共存離子影響之程度。共存離子對目標離子之影響程度。

### 3.9 薄膜電極(membrane electrode)

由各種選擇性膜及安裝於選擇性膜內部之電極所組成之電極系統。

備考：在許多情況下，薄膜電極係由選擇性膜內放置參考電極及電解質溶液安裝而成。

### 3.10 玻璃膜電極(glass membrane electrode)

離子選擇電極，其敏感性膜由  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系統或  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系統之玻璃膜所組成。

說明：敏感性或感應性。

### 3.11 固態膜電極(solid-state membrane electrode)

離子選擇電極，其敏感性膜由難溶金屬鹽之單結晶，或由難溶金屬鹽粉末高壓模製成形。

### 3.12 液體膜電極(liquid membrane electrode)

離子選擇電極，其敏感性膜由高分子物質構成，該高分子物質以溶解在油溶性有機溶劑中的液體型離子交換劑浸漬。其可為被溶於油溶性有機溶劑中之液態離子所滲透交換。

### 3.13 氣體選擇性膜電極(gas-selective membrane electrode)

將 pH 電極或離子選擇電極與參考電極組合後，以氣體滲透膜覆蓋該組合後電極及內部液體，用於量測特殊氣體組分的電極。

### 3.14 參考電極(reference electrode)

電位穩定且與標準氫電極之電位差為已知的電極。其可用作相對電極以控制或量測離子選擇電極之電位。

說明：輔助電極修訂為相對電極

### 3.15 離子計(ion meter)

使用離子選擇電極量測溶液中離子物質濃度之裝置。

討論：離子物質濃度或離子濃度

### 3.16 離子強度控制溶液(ionic strength control solution)

為維持溶液之離子強度恆定，添加於溶液中之高濃度電解質溶液。

## 4. 一般原則

一般事項須符合 CNS 9179 規定。

## 5. 量測原理

離子選擇電極有對離子回應之敏感膜。離子選擇電極之敏感性膜對離子有回應，其與溶液中規定之離子接觸時，產生對應於離子活性的膜電位。將浸沒於試



樣溶液中的參考電極作為離子選擇電極之相對電極，與具有高電阻的直流電位計連接，以量測該膜電位(membrane electric potential)，此時由電位計量測得之相對電位稱為回應電位。

試樣溶液中回應電位  $E$  與待測之離子活性  $a$  間之關係如下列公式(1)(稱為“能斯特方程式”，Nernst equation)所示。

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{ZF} \cdot \log a \quad \text{..... (1)}$$

式中， $E_0$ ：在 25 °C 之標準電極電位(electrode potential)

$R$ ：氣體常數

$T$ ：絕對溫度

$Z$ ：離子價數(number of ionic valence)

$F$ ：法拉第常數

Log：常用對數

$2.303 RT/ZF$ ：能斯特常數

當離子活性變為 10 倍時，此時之能斯特常數稱為理論回應梯度(theoretical response slope)。例：25 °C 一價離子之理論回應梯度為 59.16 mV，則二價離子之理論回應梯度為 29.58 mV。活性係數為  $\gamma$  時，離子活性  $a$  與離子濃度  $C$  間之關係如公式(2)所示，但通常總離子濃度為  $10^{-3}$  (mol / L) 以下之低濃度溶液，可視為其活性與濃度趨於相等(nearly equal) ( $\gamma \approx 1$ )。

$$a = \gamma C \quad \text{..... (2)}$$

在使用離子選擇電極量測之情況下，實際上，公式(1)可用實際量測回應梯度  $S$  及濃度  $C$  表示，如下列公式(3)所示。

$$E = E_0 + S \cdot \log C \quad \text{..... (3)}$$

通常，在使用離子選擇電極量測之情況下，若使用數個具有不同濃度的已知濃度溶液，預先以公式(3)計算離子濃度  $C$  與回應電位  $E$  間之關係，則試樣溶液中之離子濃度  $C$  可由回應電位  $E$  確定由測定(determine)回應電位而得。

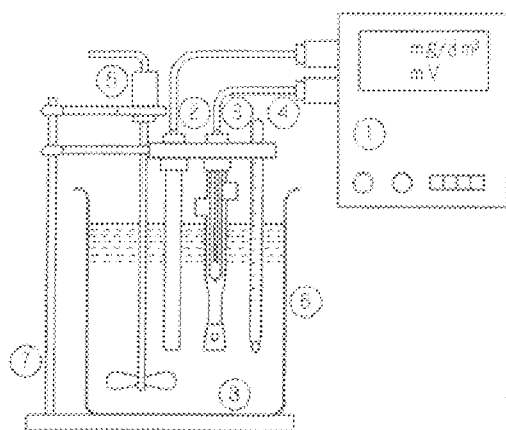
## 6. 裝置

使用配備(equipped with)電壓放大器及顯示器組件之高電阻直流電位計、離子計等，能使用離子選擇電極及作為相對電極之參考電極，量測水溶液中之離子濃度。

討論：counter electrode 輔助電極或相對電極

### 6.1 裝置概述

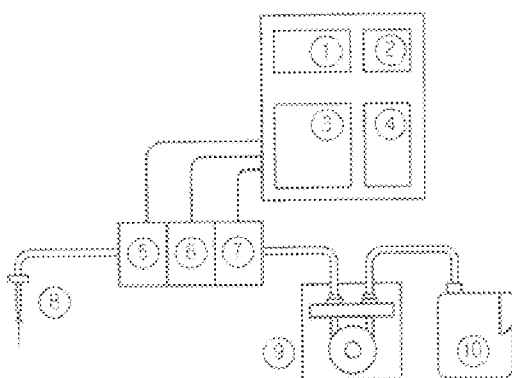
裝置由電位計或離子計、離子選擇電極、參考電極、試樣容器及攪拌器等組成。基本構造之範例如圖 1(批量型)及圖 2(流量型)所示。



說明：

- ① 電位計或離子計
- ② 離子選擇電極
- ③ 參考電極(二重液連接)
- ④ 溫度計
- ⑤ 攪拌器
- ⑥ 試樣容器
- ⑦ 電極架
- ⑧ 試樣溶液

圖 1 使用離子選擇電極之批量型量測裝置圖例



說明：

- ① 顯示器
- ② 列印機
- ③ 信號放大器(包括類比/數位信號轉換器)
- ④ 控制器(包括信號處理器)
- ⑤ 離子電極 A
- ⑥ 離子電極 B
- ⑦ 參考電極
- ⑧ 抽氣器噴嘴
- ⑨ 泵
- ⑩ 廢水槽

圖 2 使用離子選擇電極之流量型量測裝置圖例

## 6.2 量測裝置

### 6.2.1 類型

量測裝置依其類型區分如下。

(a) 電位計：具高輸入電阻( $10^{12} \Omega$ 以上)直流電位計，用以量測離子選擇電極之回應電位，應以繪圖或數據處理將回應電位轉換為離子濃度。

例：數位型 pH-mV 計或具有放大比例的 pH-mV 計。

(b) 離子計：用以量測離子選擇電極之回應電位，並將其轉換為濃度標度 scale 之裝置。

例：類比型或數位型離子計(具有 mg / L、mol / L 刻度 scale)。

### 6.2.2 應用

量測裝置依其應用區分如下。

(a) 實驗室用或可攜型：專用於量測鈉離子、氟離子、氫離子等。

(b) 離子監測器用：專用於離子監測器，例：氰化物離子監測器、氯離子監測器、

氟離子監測器、鈉離子監測器，或其他內置於水質自動監測設備中的各種離子監視器。

(c)臨床檢查用：裝置於自動分析儀中，用於檢測試樣例:血液。

有些自動分析儀可量測存在於血液中的鈉離子、鉀離子、氯離子及鎂離子。

(d)流動注入分析儀用：可用於流動注入分析檢測器，以測定(determine)離子濃度。

(e)煙道氣監測器用：用以量測煙道氣中之成分。可用於氯化氫氣體之監測器。

### 6.3 離子選擇電極之類型

此等電極應具有離子選擇性且具有根據離子濃度產生電位的膜 其膜可依離子濃度產生電位。根據敏感性膜之類型，可分為玻璃膜電極，固態膜電極，液體膜電極及氣體選擇性膜電極。主要離子選擇電極之類型如表 1 所示，其結構圖如圖 3 所示。

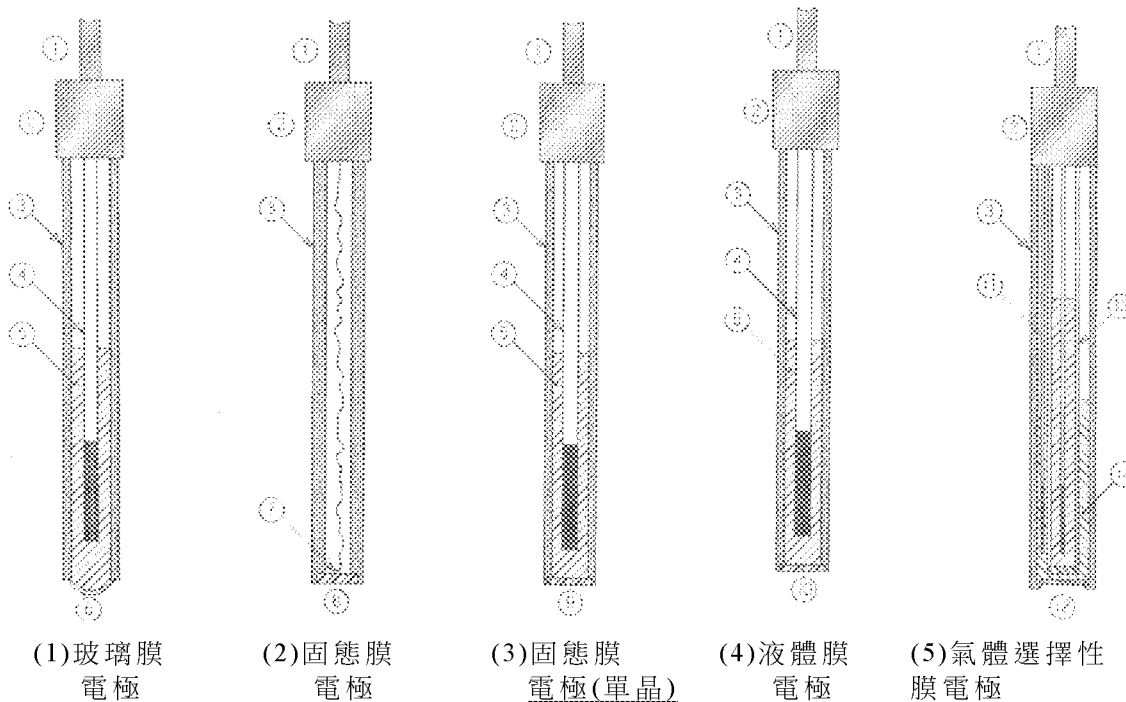
### 6.4 參考電極之類型

參考電極根據其電極形狀，及其內部使用之電極，例:銀-氯化銀電極或甘汞[汞-氯化汞(1)(1)電極]，可分為單一液連接型及二重液連接型。根據液體連接形狀可區分為套筒型或陶瓷型。主要參考電極結構如圖 4 所示。

表 1 離子選擇電極之類型

使用之離子選擇電極		大約測定之範圍		回應梯度 (mV/10倍 濃度變化)	pH量 測範圍	主要干擾離子
電極類型	電極種類	mg/L	mol/L			
玻璃膜電極	Na <sup>+</sup>	0.2~23,000	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>0</sup>	50~60	6~11	Ag <sup>+</sup> 、H <sup>+</sup>
固態膜電極	Cl <sup>-</sup>	2~35,000	5×10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>0</sup>	-50~-60	2~11	S <sup>2-</sup> 、CN <sup>-</sup> 、S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、Br <sup>-</sup>
	Br <sup>-</sup>	0.1~80,000	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>0</sup>	-50~-60	2~12	S <sup>2-</sup> 、CN <sup>-</sup>
	I <sup>-</sup>	0.1~13,000	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-1</sup>	-50~-60	3~12	S <sup>2-</sup> 、CN <sup>-</sup>
	CN <sup>-</sup>	0.03~260	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-2</sup>	-50~-60	11~13	S <sup>2-</sup> 、I <sup>-</sup>
	S <sup>2-</sup>	0.03~32,000	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>0</sup>	-25~-30	13~14	—
	Ag <sup>+</sup>	0.01~100,000	10 <sup>-7</sup> ~10 <sup>0</sup>	50~60	2~9	Hg <sup>2+</sup>
	Pb <sup>2+</sup>	0.2~20,000	10 <sup>-6</sup> ~10 <sup>-1</sup>	25~30	4~7	Hg <sup>2+</sup> 、Ag <sup>+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、 Cd <sup>2+</sup> 、Cl <sub>2</sub>
Cd <sup>2+</sup>	0.01~11,000	10 <sup>-7</sup> ~10 <sup>-1</sup>	25~30	3~7	Hg <sup>2+</sup> 、Ag <sup>+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup> 、 Pb <sup>2+</sup> 、Cl <sub>2</sub>	

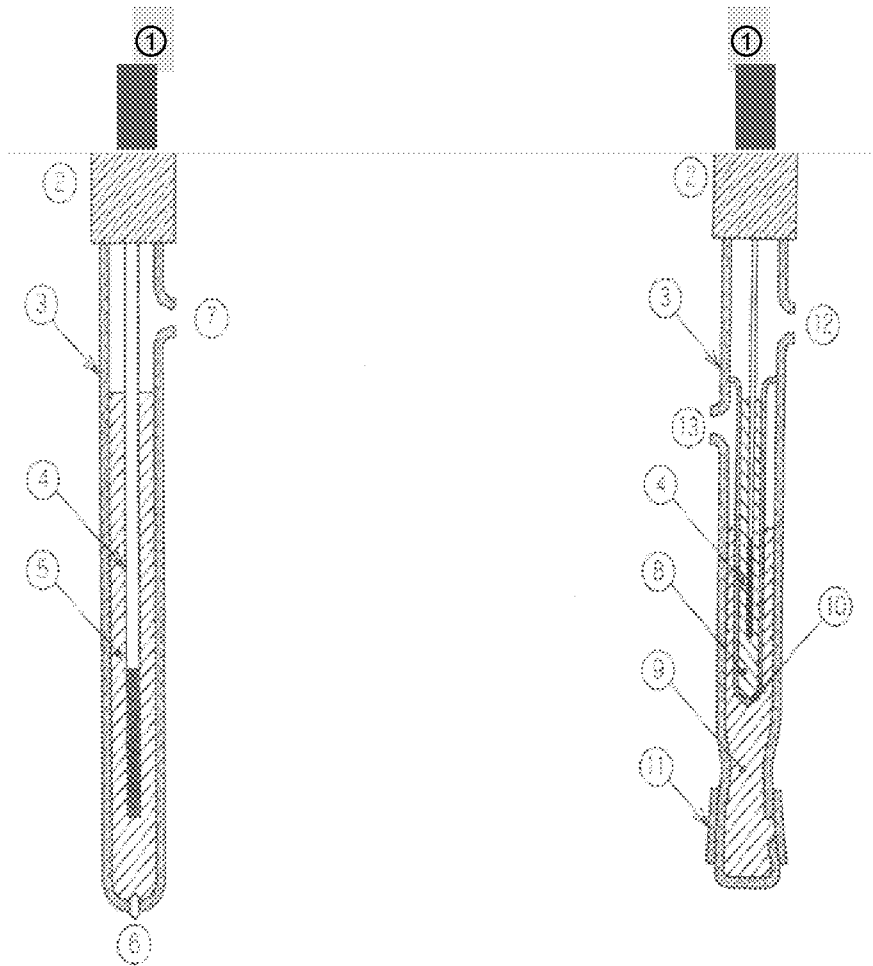
	$\text{Cu}^{2+}$	0.01~6,000	$10^{-7}\sim 10^{-1}$	25~30	3~7	$\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$
固態膜電極 (單晶)	$\text{F}^{-}$	0.02~20,000	$10^{-6}\sim 10^0$	-50~-60	5~8	$\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{OH}^{-}$
液體膜電極	$\text{Cl}^{-}$	3~3,500	$10^{-4}\sim 10^{-1}$	-50~-60	3~10	$\text{ClO}_4^{-}$ 、 $\text{I}^{-}$ 、 $\text{Br}^{-}$ 、 $\text{NO}_3^{-}$
	$\text{NO}_3^{-}$	6~6,000	$10^{-4}\sim 10^{-1}$	-50~-60	3~10	$\text{ClO}_4^{-}$ 、 $\text{I}^{-}$
	$\text{Li}^{+}$	0.1~700	$10^{-5}\sim 10^{-1}$	50~60	3~10	$\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Cs}^{+}$
	$\text{Na}^{+}$	0.2~20,000	$10^{-5}\sim 10^0$	50~60	3~10	$\text{K}^{+}$
	$\text{K}^{+}$	0.4~4,000	$10^{-5}\sim 10^{-1}$	50~60	3~10	$\text{Cs}^{+}$
	$\text{NH}_4^{+}$	0.2~18,000	$10^{-5}\sim 10^0$	50~60	4~8	$\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$
	$\text{Ca}^{2+}$	0.4~4,000	$10^{-5}\sim 10^{-1}$	25~30	5~8	$\text{Zn}^{2+}$
	二價陽離子	0.4~4,000	$10^{-5}\sim 10^{-1}$	25~30	5~8	—
氣體選擇性 膜電極	$\text{NH}_3$	0.03~170	$2\times 10^{-6}\sim 10^{-2}$	-50~-60	11~13	揮發性胺
	$\text{CO}_2$	4~440	$10^{-4}\sim 10^{-2}$	50~60	0~4	$\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$
	$\text{NO}_2$	0.2~460	$5\times 10^{-6}\sim 10^{-2}$	50~60	0~1	$\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$



說明：

- |                     |         |              |
|---------------------|---------|--------------|
| ① 導體 導線( conductor) | ⑥ 玻璃膜   | ⑩ 銀-氯化銀電極或類似 |
| ② 蓋 套帽( cap)        | ⑦ 電導黏著劑 | ⑫ 玻璃選擇性膜     |
| Conductive adhesive |         |              |
| ③ 支撐管(例:如玻璃、環氧樹脂等)  | ⑧ 固態膜   | ⑬ pH 電極或類似   |
| ④ 銀-氯化銀電極或類似        | ⑨ 單晶膜   | ⑭ 薄膜式電極內部液體  |
| ⑤ 內部液體              | ⑩ 液體膜   |              |

圖 3 璃子選擇性電極構造圖例



(1) 單一液連接型參考電極

(2) 二重液連接型參考電極

說明：

- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| ① 導體 導線(conductor) | ⑧ 內管之內部液體(氯化鉀溶液)  |
| ② 蓋 套帽(cap)        | ⑨ 外管之內部液體         |
| ③ 支撐管(例:玻璃管)       | ⑩ 內管之液連接組件(例:陶瓷)  |
| ④ 銀-氯化銀電極或類似       | ⑪ 外管之液連接組件(如玻璃套筒) |
| ⑤ 內部液體(例:氯化鉀溶液)    | ⑫ 內管之內部液體補液開孔     |
| ⑥ 液體連接組件(例:陶瓷)     | ⑬ 內管之內部液體補液開口     |
| ⑦ 內部液體補液開口         |                   |

圖 4 參考電極構造圖例

## 7. 量測

### 7.1 取樣

於判定(judging)待測樣品之狀況後進行取樣。充分考慮樣品之量測目的，以決定取樣之日期、地點及頻率等。樣品容器之材質宜為不會溶出離子的塑膠，例：聚乙烯、聚四氟乙烯等。樣品取樣後應儘快提交試驗。量測水質時，如需儲存及運輸樣品，可參考 JIS K0094 [2]。

### 7.2 試驗溶液配製

當量測系統中含有存在(contained)影響試驗結果之干擾離子，可藉由蒸餾或錯合作用之程序掩蔽或去除之，再將其調整以使試驗溶液儘可能具有適當的 pH 值及離子強度以作分析。必要時，進行稀釋、濃縮或萃取等預處理(pretreatment)。樣品以外之用水須依 CNS 3699 規定 A2 等級以上之純度。水溶液之 pH 值，須使用符合 CNS 6839 規定的電極，依 CNS 6492 規定量測。

### 7.3 量測準備

量測應準備下列項目。

- 試藥：試藥純度除另有規定外，所有試驗都必須使用試藥級化學品，亦可使用其他等級試藥，惟須確定該試藥有足夠的純度而不至於降低測試準確性。
- 標準溶液配製：將含有量測目標離子所需量之試藥置入容器中，加入純水或其他適當試藥溶解後，移入量瓶，再加純水或適當試藥稀釋至標線，將此溶液作為儲備溶液。某些儲備溶液於儲存期間可能會因分解而改變其離子濃度，應予留意。量測校正需要標準溶液時，以適當量之儲備溶液稀釋。如離子濃度會急劇變化，則應於每次使用時配製儲備溶液。
- 離子選擇電極：須在良好條件下能長久持續保存，或為已充分穩定經再生處理的電極。經再生處理已充分穩定的電極。離子選擇電極於使用、儲存、再生或處理時所需之一般預防措施(操作注意事項)應依表 2 規定。

(d) 參考電極：使用在良好條件下保存之參考電極。在使用二重液連接型參考電極之情況下，須更新內外圓筒內所裝之液體，進行完整維護後使用。參考電極於使用、儲存、再生或處理時所需之一般預防措施(操作注意事項)須依表 2 規定。參考電極在使用時，其內部溶液(例:氯化鉀溶液)會少量流出與試樣溶液混合 互溶 mingle。因此，應選取適當內部溶液以消除對量測之干擾。使用氯化鉀溶液以外之內部溶液時，一般使用二重液連接型參考電極。每個離子選擇電極，使用的二重液連接型參考電極，其外筒所裝內部液體的類型如表 3 所示之範例。

表 2 離子選擇電極及參考電極於使用前、維護、再生及處理的預防措施(操作注意事項)示例

電極類型	使用前	維護(短期)	再生	處理預防措施(操作注意事項)
玻璃膜電極	浸入稀釋之標準溶液中數 h。	用純水澈底清洗後，浸入稀釋之標準溶液中。	以中性清潔劑浸濕海綿，拭除玻璃膜上附著的污垢後，用純水澈底清洗。	敏感膜玻璃膜容易損壞，切勿撞擊。需留意。小心勿使內部液體變空。
固態膜電極	將敏感性膜以粒度約 P1,200 之砂紙拋光後，浸入純水或稀釋之標準溶液中數 h。	用純水澈底清洗後，浸入稀釋之標準溶液。	以粒度約 P1,200 之砂紙拋光敏感性膜後，用純水澈底清洗。	儘管固態膜在離子選擇電極中屬相當堅固，勿使敏感性膜碰撞硬物。
固態膜電極(單晶)	浸入稀釋之標準溶液中數 h。	用純水澈底清洗後，浸入稀釋之標準溶液。	以乙醇浸濕脫脂棉，拭除附著在敏感性膜上之污垢後，用純水澈底清洗。	損傷敏感性膜導致特性劣化，切勿使敏感性膜碰撞硬物。小心勿使內部液體變空。
液體膜電極	浸入稀釋之標準溶液中數 h。	用純水澈底清洗後，浸入稀釋之標準溶液。	將其浸入濃標準溶液中數 h，或更換新的敏感性膜。	敏感性膜柔軟且為凝膠狀，因此勿以手指或物體碰觸。小心勿使內部液體變空。
氣體選擇性膜電極(隔膜型電極)	浸入稀釋之標準溶液中數 h。	用純水澈底清洗後，浸入稀釋之標準溶液。	更換內部液體或氣體敏感性膜。	由於氣體敏感性膜為薄膜，勿以手指或物體碰觸或刮擦而致損傷。小心勿使內部液體變空。
參考電極(單一液連接型)	用純水徹底清洗陶瓷液連接面。	陶瓷液連接面蓋上套帽後，塞住內部液體補液口。	用純水澈底清洗陶瓷液連接面，再更換內部液體。	保持陶瓷液連接面清潔。小心勿使內部液體變空。
參考電極(二重液連接型)	用新的液體更新外管內液體，並適當緊固密封緊封 tighten 套筒。	塞住內管之內部液體補充液開孔。	用純水澈底清洗外管，並於外管內加入新的內部液體。更換內管之內部液體。	勿過度緊固套筒。勿使內部液體變空。



表 3 二重液連接型參考電極內管之內部液體示例

使用之離子選擇電極		參考電極外管中之內部液體
電極類型	電極種類	
玻璃膜電極	Na <sup>+</sup>	1 mol/L 氯化銨溶液
固態膜電極	Cl <sup>-</sup>	1 mol/L 硝酸鉀溶液
	Br <sup>-</sup>	1 mol/L 硝酸鉀溶液
	Ag <sup>+</sup>	1 mol/L 硝酸鉀溶液
	Pb <sup>2+</sup>	1 mol/L 硝酸鉀溶液
液體膜電極	Cl <sup>-</sup>	1 mol/L 醋酸鋰溶液
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.5 mol/L 氯化鉀溶液
	Li <sup>+</sup>	1 mol/L 氯化銨溶液
	Na <sup>+</sup>	1 mol/L 醋酸鋰溶液
	K <sup>+</sup>	1 mol/L 醋酸鋰溶液
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 mol/L 醋酸鋰溶液

## 7.4 量測方法

### 7.4.1 絕對校正曲線法

此為使用離子選擇電極量測離子濃度最常用之方法。將離子選擇電極及參考電極浸入試樣溶液，量測此兩電極間之電位差（離子選擇電極之回應電位），使用校正曲線以獲得目標離子濃度。在此方法中，用於繪製校正曲線之標準溶液組成成分 composition 應與試樣溶液組成類似。必要時，將離子強度控制溶液添加至標準溶液及試樣溶液中，使兩者之離子強度相同，再進行量測。

如要量測之目標離子形成之錯合物，須添加錯物解離溶液或調節 pH 值，解離錯合物後量測之。測量操作步驟依下列定。

- (a) 準備數個標準溶液，以製備目標離子濃度逐步變化之校正曲線。將其分別放入量瓶中，並加入定量之離子強度控制溶液。必要時，添加 pH 緩衝液或錯物解離溶液。以純水加至標線，使其成為繪製校正曲線之標準溶液。
- (b) 用純水澈底清洗離子選擇電極及參考電極的尖端後，並拭除附著其上的水。
- (c) 連接離子選擇電極及參考電極至電位計後，將兩電極浸入參照步驟(a)所製備之濃度最低的標準溶液，然後邊攪拌溶液邊用電位計讀取電位，至回應電位穩定為止。
- (d) 依次量測其他較高濃度標準溶液之電位。
- (e) 以標準溶液濃度之對數值為橫軸，所測得電位之對數值為縱軸，繪製校正曲線。或者，於半對數座標紙上，以標準溶液的濃度為對數軸，以回應電位為等分標度軸，繪製校正曲線。校正曲線之示例如圖 5 所示。
- (f) 在進行步驟(b)之後，將離子強度控制溶液添加至試樣溶液中，並量測回應

電位。必要時，添加 pH 緩衝液或錯合物解離溶液至試樣溶液中。

(g)從繪製之校正曲線[參照(e)步驟]取得離子濃度。在此情況下，宜在如圖 5 所示之線性範圍內取得離子濃度。

備考 1.若量測之離子濃度很低，則其對應之校正曲線範圍將失去線性度。

在此情況下，可使用下述之方法。

在試樣溶液中加入定量之低濃度標準溶液，使離子濃度落至校正曲線之線性範圍內。將此時校正曲線取得之離子濃度減去因標準溶液增加之離子量濃度，即可量測得試樣溶液中離子濃度。

備考 2.離子計以量測值顯示離子濃度(例：批量式(batch type)離子計、或臨床測試用流量型(flow type)自動分析儀)時，使用 2 種不同離子濃度之標準溶液校正電位計，以量測得試樣溶液中目標離子濃度，可取代依上述步驟(c)至步驟(g)所繪製之校正曲線。

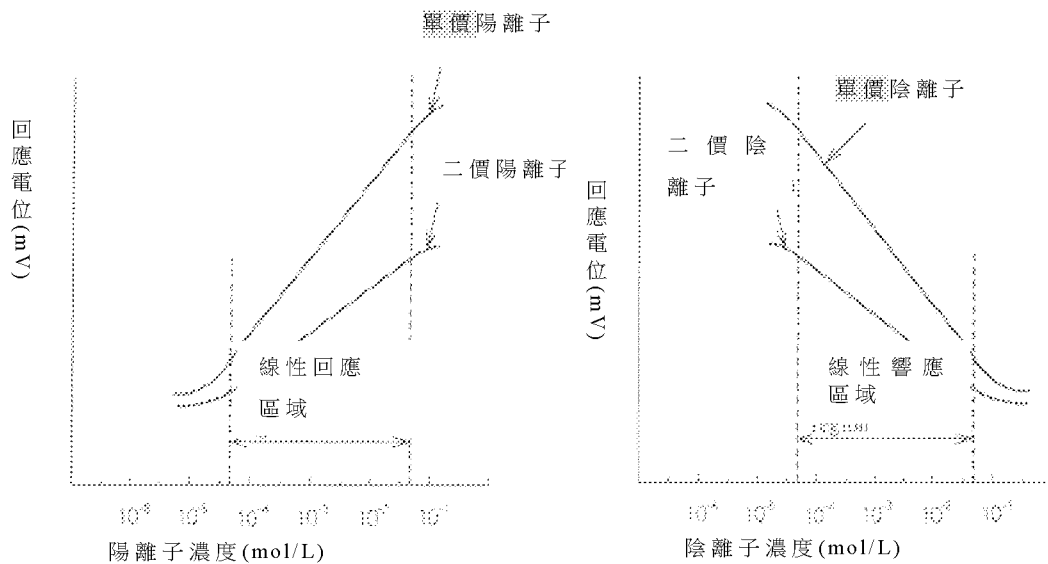


圖 5 絕對校正曲線法繪製校正曲線之圖例

#### 7.4.2 標準添加法

##### 7.4.2.1 通用法

將一定量的標準溶液添加至試樣溶液中，量測回應電位於添加前後之變化，以確定(Obtain)離子濃度。此方法稱為已知量添加法，由於試樣溶液中共存成分之影響，因此可應用於試樣溶液回應梯度及理論回應梯度不同之情況，惟必須滿足以下條件：在標準溶液及試藥添加前後，目標離子之活性係數不變，且目標離子形成錯合物時，錯合度不變。

操作方法示例如下所示。若試樣溶液中的目標離子濃度為  $x$ ，添加標準溶液後目標離子濃度之增量為  $m$ ，回應電位之變化量  $\Delta E$ ，則下列公式(4)及(5)成立。

$$E = E_0 + S \cdot \log x \dots\dots\dots (4)$$

$$E + \Delta E = E_0 + S \cdot \log (x + m) \dots\dots\dots (5)$$

式中， $E$ ：回應電位(mV)

$E_0$ ：標準電極電位(mV)

$\Delta E$ ：回應電位變化量(mV)

$S$ ：回應梯度

$x$ ：待量測目標離子濃度(mol/L)

$m$ ：待量測目標離子之濃度增量(mol/L)

從公式(4)及(5)，可由下列公式表示試樣溶液中目標離子濃度( $x$ )。

$$x = \frac{1}{10^{\Delta E/S - 1}} \times m \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{式中，} \frac{1}{10^{\Delta E/S - 1}} = A \dots\dots\dots (7)$$

此  $A$  值稱為轉換因子。依序量測回應電位對目標離子濃度增量( $m$ )之變化量( $\Delta E$ )，依公式(6)計算試樣溶液中目標離子濃度。量測步驟依下列規定。

(a)進行 7.4.1(a)至(e)步驟，以繪製校正曲線。

備考：由於此校正曲線用於求得試樣溶液中目標離子之近似濃度，無需於每次量測時重新繪製。

(b)於 100 cm<sup>3</sup> 量瓶中置入一定量試樣溶液  $V_0$  cm<sup>3</sup>，並加入一定量離子強度控制溶液，添加純水至標線，量測其回應電位，並使用步驟(a)所繪製之校正曲線求得目標離子的近似濃度。

備考：若試樣溶液中之離子鹽 salt 濃度高，則無需添加離子強度控制溶液。

由於添加此控制溶液 1 cm<sup>3</sup>~2 cm<sup>3</sup>，可使試樣溶液之離子強度及 pH 值調整至規定值。

(c)配製濃度為上述溶液 100 倍~1,000 倍的標準溶液。

備考：若目標離子為單價離子，高濃度標準溶液之濃度應選擇能使(f)之回應電位變化量  $\Delta E$  為 20 mV~60 mV 者；若為二價離子則選擇為 10 mV~30 mV 者。

(d)於 3 個 100 cm<sup>3</sup> 量瓶中分別置入一定量試樣溶液  $V_0$  cm<sup>3</sup>，並加入一定量離子強度控制液。

備考：若試樣溶液中之離子濃度高，則無需添加離子強度控制溶液。由於添加此控制溶液 1 cm<sup>3</sup>~3 cm<sup>3</sup>，使試樣溶液之離子強度及 pH 值調整至規定值。

(e)於每個量瓶中分別加入依步驟(c)配製之標準溶液 1 cm<sup>3</sup>、2 cm<sup>3</sup> 及 3 cm<sup>3</sup>，

並加純水至標線。

(f)將各個量瓶中的液體移至燒杯中，分別量測其回應電位，並減去依步驟(b)所測得之回應電位，得到每個回應電位之變化量( $\Delta E_1$ 、 $\Delta E_2$ 及 $\Delta E_3$ )。

(g)依步驟(a)繪製之校正曲線，取得試樣溶液濃度附近的回應梯度( $S$ )，並依公式(7)計算回應梯度( $S$ )及回應電位變化量( $\Delta E_1$ 、 $\Delta E_2$ 及 $\Delta E_3$ )對應的轉換因子( $A_1$ 、 $A_2$ 及 $A_3$ )。

備考：當試樣溶液之濃度位於校正曲線線性範圍之外時，配製 2 個標準溶液，其濃度分別為 10 倍及 0.1 倍，然後分別量測其回應電位並應對每種潛在的回應，求得變化量及回應梯度( $S$ )。

(h)依下列公式計算試樣溶液之目標離子濃度( $x$ )。

$$x_1 = A_1 \times \frac{C_s}{V_0} \dots\dots\dots (8)$$

$$x_2 = A_2 \times \frac{2C_s}{V_0} \dots\dots\dots (9)$$

$$x_3 = A_3 \times \frac{3C_s}{V_0} \dots\dots\dots (10)$$

$$x = \frac{1}{3} \times (x_1 + x_2 + x_3) \dots\dots\dots (11)$$

式..中， $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ ：加入 1 cm<sup>3</sup>、2 cm<sup>3</sup>、3 cm<sup>3</sup> 標準溶液之目標離子濃度(mol/L)

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ ：加入 1 cm<sup>3</sup>、2 cm<sup>3</sup>、3 cm<sup>3</sup> 標準溶液之轉換因子

$C_s$ ：標準溶液濃度(mol/L)

$V_0$ ：試樣溶液量(cm<sup>3</sup>)

$x$ ：試樣溶液中之目標離子濃度(mol/L)

備考：與上述“已知添加量方法”相反，尚可使用“已知量減少方法”確定離子濃度，即添加一定量試藥，與試樣溶液中待測目標離子進行定量反應因而降低離子濃度，再量測添加前後回應電位之變化量。此外，亦可使用樣品添加方法，將試樣溶液添加到標準溶液中，再量測標準溶液之回應電位變化量。

7.4.2.2 格蘭圖法(Gran’s plot method)

此為利用離子選擇電極之回應電位計算出  $10^{E/S}$  及目標離子濃度  $C$  間的線性關係，以獲得目標離子濃度之方法。在離子選擇電極之回應梯度恆定時， $10^{E/S}$  及目標離子濃度  $C$  間之線性關係可保持於此範圍內。

此方法除了具有 7.4.2.1 通用方法所示之特性外，亦具有可確認離子選擇電極回應梯度之均勻性，以及因不需要配製標準溶液及繪製校正曲線，相當簡單程序之特性。試樣溶液加入標準溶液後之回應電位，依下列公式計算之。

$$E = E_0 + S \cdot \log\left(\frac{xV_0 + C_s V_s}{V_0 + V_s}\right) \dots\dots\dots (12)$$

式中， $E$ ：回應電位(mV)

$E_0$ ：標準電極電位(mV)

$S$ ：試樣溶液之梯度

$x$ ：目標離子濃度(mol/L)

$V_0$ ：試樣溶液量( $\text{cm}^3$ )

$C_s$ ：標準溶液濃度(mol/L)

$V_s$ ：標準溶液加入量( $\text{cm}^3$ )

若公式(12)使用  $k = 10^{E/S}$  轉換，則可得到下列公式。

$$(V_0 + V_s)10^{E/S} = k(xV_0 + C_s V_s) \dots\dots\dots (13)$$

依標準溶液之多個添加量 ( $V_s$ ) 及  $(V_0 + V_s) 10^{E/S}$  間的關係繪製圖線，可獲得 1 條直線。將此直線延伸到與橫軸相交，得相交點  $V_s^*$ ，則可依下列公式得目標離子濃度( $x$ )。

$$x = \frac{-C_s \times V_s^*}{V} \times \frac{100}{V_0} \dots\dots\dots (14)$$

式中， $x$ ：目標離子濃度(mol/L)

$V_s^*$ ：標準溶液添加量( $V_s$ )與  $(V_0 + V_s) 10^{E/S}$  關係直線之延伸與橫軸相交點的值

$C_s$ ：標準溶液濃度(mol/L)

$V_0$ ：試樣溶液量( $\text{cm}^3$ )

$V$ ：一定量離子強度控制溶液加入後之試樣溶液量( $\text{cm}^3$ )

量測步驟依下列規定。

(a)進行 7.4.1(a)至(e)之步驟，以繪製校正曲線。

備考：由於此校正曲線用於求得試樣溶液中目標離子之近似濃度，無需於每次量測時重新繪製。

(b)於  $100 \text{ cm}^3$  量瓶中置入一定量試樣溶液  $V_0 \text{ cm}^3$ ，並加入一定量離子強度控制液，添加純水至標線。

備考：若試樣溶液中之離子鹽(salt)濃度高，則無需添加離子強度控制溶液。

由於添加此控制溶液  $1 \text{ cm}^3 \sim 2 \text{ cm}^3$ ，使試樣溶液之離子強度及 pH 值調整至規定值。

(c)將量瓶中之溶液移入燒杯中，量測其回應電位，並使用在 7.4.1(a)中繪製之校正曲線，進行量測目標離子的大約濃度及接近該濃度的電位梯度。

- (d)配製濃度為上述溶液 100 倍~1,000 倍的標準溶液。
- (e)將(d)配備之標準溶液 1 cm<sup>3</sup>、2 cm<sup>3</sup>、3 cm<sup>3</sup>、…(V<sub>s</sub>)，添加到(c)之燒杯中。  
每次添加後量測回應電位(E)。
- (f)將 (V<sub>s</sub>) 與 (V+V<sub>s</sub>) 10<sup>E/S</sup> 間之關係繪製成圖線，將此線延伸到與橫軸相交，得點 V<sub>s</sub><sup>\*</sup>值，依公式(14)計算試樣溶液中目標離子濃度(x)。

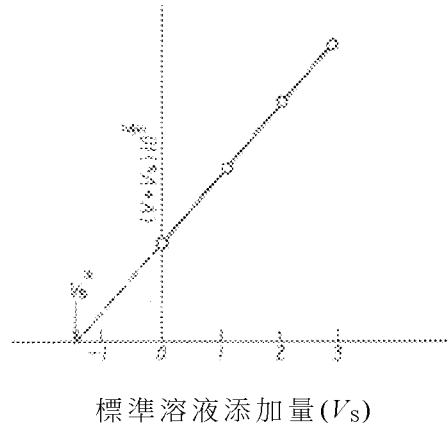


圖 6 應用格蘭圖法至標準添加法之圖例

### 7.4.3 電位滴定

#### 7.4.3.1 通用法

使用離子選擇電極作為指示電極，用滴定溶液滴定，建立滴定曲線，以確定終點，利用至終點所耗之滴定溶液體積定量分析目標離子濃度。由於使用離子選擇電極具有離子選擇性，回應電位變化量通常在終點附近變大，因此易於找到確切終點。測定程序參照參考 JIS K0113<sup>[3]</sup>。

#### 7.4.3.2 格蘭圖法

儘管由於自動電位滴定儀之普及，而使此方法之使用機會降低，但經常顯示在稀釋之溶液電位滴定接近終點時，回應電位變化量較小，此種方法可用於確定終點。

若 I 為待測目標離子，T 為滴定劑，且滴定反應式為  $aI + bT = I_aT_b$  (a 及 b 為正整數)，在滴定液加入試樣溶液反應後，其回應電位可依下列公式計算。

$$E = E_0 + S \cdot \log\left(\frac{xV_0 - \frac{a}{b}C_T V_T}{V_0 + V_T}\right) \dots\dots\dots (15)$$

- 式中，E：回應電位(mV)
- E<sub>0</sub>：標準電極電位(mV)
- S：試樣溶液之回應梯度
- x：待測目標離子濃度(mol/L)
- V<sub>0</sub>：試樣溶液量(cm<sup>3</sup>)

- $V_T$ ：滴定溶液加入量( $\text{cm}^3$ )
- $C_T$ ：滴定溶液濃度( $\text{mol/L}$ )
- $a$ ：滴定反應化學計量數
- $b$ ：滴定反應化學計量數

若公式(15)使用  $k = 10^{\frac{E}{S}}$  轉換，則可得到下列公式。

$$(V_0 + V_T)10^{E/S} = k(xV_0 - \frac{a}{b}C_T V_T) \dots\dots\dots (16)$$

將滴定溶液的加入量( $V_T$ )與 $(V_0 + V_T)10^{E/S}$ 間之關係繪製圖線時，可獲得 1 條直線。將此直線延伸到與橫軸相交，得終點  $V_E$ ，則可依下列公式算得目標離子濃度( $x$ )。

$$x = \frac{a}{b} C_T \frac{V_E}{V_0} \dots\dots\dots (17)$$

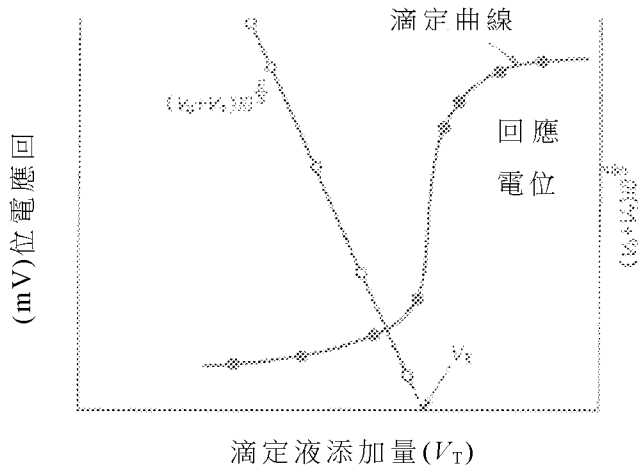


圖 7 將格蘭圖法應用於電位滴定之圖例

8. 量測注意事項

8.1 量測範圍

離子選擇電極之離子濃度量測範圍通常從上限約  $10^{-1} \text{ mol/L}$  至下限約  $10^{-4} \text{ mol/L} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

此方法之適用下限取決於離子選擇電極之類型及其結構，因此必要使用標準溶液確認下限附近之重複性。

8.2 離子強度

活性係數因離子強度之影響而波動，導致量測誤差，因此試樣溶液離子強度應保持恆定。保持其恆定的對策之一，為添加不與目標離子反應影響回應電位之輔助鹽(中性鹽(indifferent salt))，其類型及添加量之不同取決於目標離子之種類或其濃度。

8.3 回應時間

離子選擇電極所需之回應時間，依電極之類型與結構、離子之種類與濃度及離子強度而不同。

從低濃度目標離子量測至高濃度時，其回應時間趨向於相當短；而反向進行量測時，其回應時間則相反地長。

接近測定下限時，回應時間通常變長，且有時需要數 min。

#### 8.4 pH 值之影響

pH 值之可用範圍，取決於離子選擇電極之類型及結構，其範圍通常隨著目標離子濃度之減量而變窄。

另外，離子選擇電極之敏感性膜成分可被共存的酸或鹼溶出，或有時可能導致校正曲線平行移動。

為消除此等影響，試樣溶液 pH 值於量測期間須保持一致。

#### 8.5 溫度之影響

離子選擇電極測得之回應梯度受試樣溶液溫度影響。因此，用於製備校正曲線之標準溶液的液體溫度，應與試樣溶液的液體溫度相同。

測量之進行，應免於受到攪拌器之馬達等電機設備影響，而致試樣溶液溫度波動。

#### 8.6 攪拌之影響

試樣溶液之攪拌狀態會影響回應電位變化量、回應速率及離子選擇電極量測電位時之測定下限。為避免此等影響，應在限制範圍內及不干擾量測之恆定速率的攪拌下進行量測。

#### 8.7 光之影響

某些離子選擇電極可能會受到光的影響，從而導致回應電位的波動。使用此類型離子選擇電極時，須使用棕色燒杯，以避免受光影響。

#### 8.8 共存離子之影響

離子選擇電極為能選擇與特定離子種類有反應之電極。惟並非所有電極皆能阻擋所有共存離子之影響。因此，使用離子選擇電極之方法時，其關鍵在於須瞭解共存離子所產生之阻礙作用。若共存離子對回應電位產生影響，則必須採取避免影響的對策。

共存離子對回應電位產生之影響，能從離子敏感膜之成分與共存離子之間的交互作用及反應性預測。例：使用固態膜電極的情況下，共存離子與離子敏感膜成分產生微溶沉澱或錯合物時，此種共存離子會造成量測障礙。若使用液體膜電極，共存離子形成穩定離子聚集體或錯合離子，會干擾量測。

通常，共存離子對試樣溶液中所含目標離子之回應電位的干擾程度由選擇性係數 ( $k_{M,N}^{POT}$ ) 表示。選擇性係數為離子選擇電極能針對目標離子 (M) 選擇性識別干擾離子 (N) 之指標。通常，離子選擇電極對選擇離子之性能可由此指標估算，此指標越小則干擾離子所造成之影響越小。若要獲得此選擇性係數 ( $k_{M,N}^{POT}$ )，參照 A.5。

#### 8.9 量測之精密度

離子選擇電極之電位變化量與離子濃度變化量之間的關係由下列公式(18)提



供。

$$\frac{\Delta C}{C} = 10^{\Delta E / (2.303RT/ZF)} - 1 \dots\dots\dots (18)$$

因此，使用離子選擇電極量測，在 25 °C 下，1 mV 的電位變化量時，使一單價離子的濃度誤差為 3.97%，二價離子則為 8.22%，須使用至少可讀出 1 mV 之電位計，以量測得準確電位。

依能斯特方程式(1)計算回應梯度，在液體溫度變化 10 °C，如目標離子為一價時，變化約為 2 mV，為二價時約為 1 mV，因此應在恆定溫度下進行測量。示例如下。

表 4 溫度與理論回應梯度間之關係

單位：mV/(10 倍濃度差)

溫度(°C)	10	20	25	30	40	50
單價離子	56.18	58.16	59.16	60.15	62.13	64.11
雙價離子	28.09	29.08	29.58	30.07	31.07	32.06

儘管實際回應梯度與理論回應梯度略有不同，但離子選擇電極量測方法容易由輕微的電位變化產生誤差，因此進行時要格外小心。應使用標準溶液確認使用之離子選擇電極的重複性/再現性，並確認測定上限及測定下限。參考 JIS Z8402<sup>[4]</sup>計算量測值之精密度。

## 9. 安全衛生

符合一般化學分析所採用的安全衛生準則，進行安全衛生管理。在處理量測後之標準溶液及試樣溶液時，遵守相關法律及法規之規定，並應周全考慮對環境之影響。

## 10. 個別標準應記載事項

採用離子選擇電極量測方法作為定量分析方法之個別標準，應記載下列事項。惟無必要之事項可省略其一部分。

- (a) 定量分析方法類型
- (b) 待量測目標離子及其適用濃度範圍
- (c) 離子選擇電極類型及敏感性膜構造
- (d) 參考電極類型，液體連接組件(liquid junction part)之形狀及其液體連接方法
- (e) 試樣溶液之配製方法(干擾離子種類及其影響之排除、離子強度控制溶液及 pH 值調節溶液之類型及添加量)
- (f) 量測條件(是否需要攪拌或量測溫度)
- (g) 標準溶液之使用及配製
- (h) 分析結果顯示(離子名稱及測定值，其單位為 g/L、mg/L、µg/L、mol/L、mmol/L 或其他)

(i) 其他必要事項

## 附錄 A

### 離子選擇電極之性能試驗

(參考)

應使用電位計進行離子選擇電極性能試驗，依下列規定。

#### A.1 回應梯度

取 2 個不同濃度之標準溶液置入 2 個燒杯中，將離子選擇電極及參考電極浸入溶液中，用電位計量測回應電位變化量  $\Delta E$ ，並依下列公式計算相當於 10 倍標準溶液濃度差之電位。

$$S = \Delta E / \log(C_2/C_1) \dots\dots\dots (A.1)$$

式中， $S$ ：回應梯度(mV/10 濃度差)

$\Delta E$ ：回應電位差(mV)

$C_1$ ：低濃度之標準溶液濃度(mol/L)

$C_2$ ：高濃度之標準溶液濃度(mol/L)

一般而言，2 個標準溶液濃度  $C_1$  及  $C_2$  應合適配製，使其落在  $10^{-4}$  mol/L ~  $10^{-1}$  mol/L 濃度範圍。

#### A.2 重複性

配製 2 個濃度比為 10 之標準溶液，浸入離子選擇電極及參考電極，使用電位計量測回應電位。對稀釋之標準溶液及濃標準溶液交替進行此量測至少 3 次。利用試驗結果計算標準偏差及差異係數。

#### A.3 回應時間

配製 2 個濃度比為 10 之標準溶液分別置入燒杯中。先將離子選擇電極及參考電極浸入稀釋之標準溶液中，並用電位計量測回應電位。電位計顯示值達穩定後，將 2 支電極移入濃標準溶液中，然後每隔數 s 或每隔 10 s 記錄電位計之顯示值，直至顯示值達到穩定。從記錄之數據，獲得達 90 % 規定顯示值(100 %回應時間)所需要之時間，或達 95% 規定顯示值所需要之時間，分別作為 90 %回應時間或 95 %回應時間。

#### A.4 絕緣電阻

使用絕緣電阻試驗器於室溫下量測，離子選擇電極之導體與絕緣披覆之間或與電極套帽之間的絕緣電阻。

#### A.5 選擇性係數

離子選擇電極之離子選擇性通常以選擇性係數( $k_{M,N}^{POT}$ )表示。選擇性係數為 1 個數值，能估算共存離子(N)對目標離子(M)在回應電位上之影響。一般而言，該值的

大小提供離子選擇電極之離子選擇性性能的評估。於選擇性係數( $k_{M,N}^{POT}$ )、離子活性及電極電位之間，有如下列公式(A.2)所示之關係，稱為“尼科爾斯基-艾森曼方程式”(Nicolovsky-Eisenman's equation)。

$$E = E_0 + \frac{2.303RT}{Z_M} \log [a_M + (k_{M,N}^{POT}) \cdot a_N^{\frac{Z_M}{Z_N}}] \dots\dots\dots (A.2)$$

式中， $Z_M$ 及 $Z_N$ ：分別為目標離子 $M$ 及共存離子 $N$ 之價數

確定選擇性係數之量測方法，大致分為以下2種：在含有2類型離子之混合溶液中進行的方法(混合溶液法)，以及在單一溶液中進行的方法(個別溶液法)。其典型的計算方法如下所示。原則上，選擇性係數應由活性 $a$ 表示，惟在具未知溶液活性之情況下，可用濃度 $C$ 替換。

**A.5.1 混合溶液法**

**A.5.1.1 共存離子濃度恆定且目標離子濃度變動之量測法**

若在含有恆定濃度共存離子之溶液中，目標離子濃度( $M$ )增加，如圖 A.1 所示，起初，回應電位不會由於共存離子而改變。因其共存離子的影響使回應電位沒有變化，惟當目標離子一有明確之濃度後，回應電位即開始隨目標離子濃度成比例地變化。回應電位無改變(由於共存離子)之線性範圍的延長線，將會與回應電位隨目標離子濃度成比例變化之線性範圍的延伸線相交，其交會點的目標離子濃度稱為( $C_M$ )，並使用共存離子濃度( $C_N$ )依下列公式(A.3)計算選擇性係數。

$$k_{M,N}^{POT} = \frac{a_M}{a_N^{(Z_M/Z_N)}} = \frac{C_M}{C_N^{(Z_M/Z_N)}} \dots\dots\dots (A.3)$$

式中， $k_{M,N}^{POT}$ ：選擇性係數

$a_M$ ：待測目標離子活性

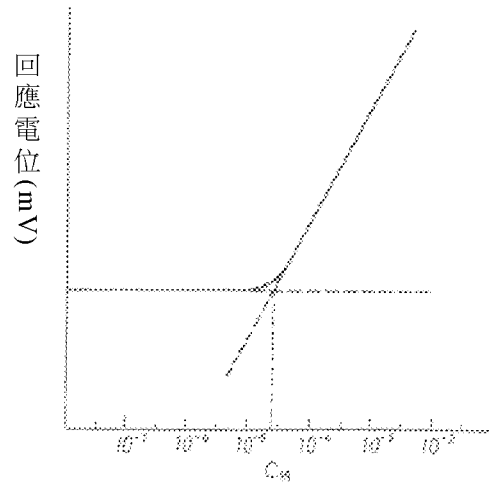
$a_N$ ：共存離子活性

$Z_M$ ：待測目標離子( $M$ )之離子價數

$Z_N$ ：共存離子( $N$ )之離子價數

$C_M$ ：待測目標離子濃度( $M$ ) (mol/L)

$C_N$ ：共存離子濃度( $N$ ) (mol/L)



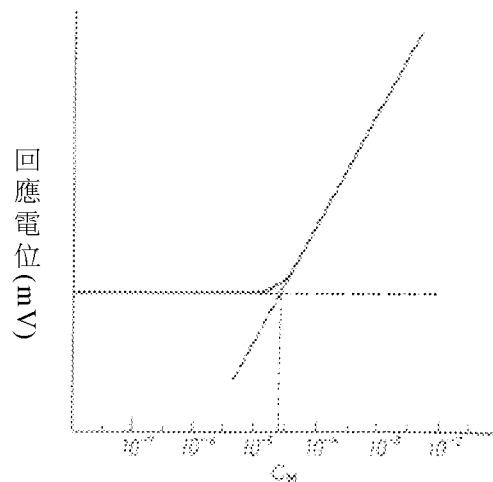
待測目標離子濃度 (mol/L)

圖 A.1 決定選擇性係數(共存離子濃度恆定)之圖例

備考：實際上，濃度低於  $C_M$  會引起電位波動，且經常觀察到漂移，因此，由共存離子成比例變化之線性回應電位範圍的延長線與實際量測值間之差異變為  $18/Z_M$  mV 時，其濃度可設為  $C_M$

**A.5.1.2 目標離子恆定且共存離子濃度變動之量測法**

若在含有目標離子濃度 ( $M$ ) 恆定之溶液中，共存離子濃度增加如圖 A.2 所示，起初，會發現無影響，惟隨共存離子濃度增加，逐漸開始出現干擾，回應電位隨共存離子濃度成比例變化。回應電位無變化(由於共存離子)之線性範圍的延長線，將會與回應電位隨目標離子濃度成比例變化之線性範圍的延伸線相交，其交會點的共存離子濃度稱為 ( $C_N$ )，依公式 (A.3) 計算選擇性係數。



$C_N$

共存離子濃度 (mol/L)

圖 A.2 決定選擇性係數(待測目標離子濃度恆定)之圖例

**A.5.1.3 分別添加共存離子及目標離子之量測方法**

於已置入確定濃度( $C_{M,0}$ )目標離子之溶液中添加另 1 種目標離子( $M$ )，量測其回應電位。

於另行配製已置入確定濃度( $C_{M,0}$ )目標離子之溶液中，在保持離子濃度恆定的同時添加共存離子( $N$ )，量測其回應電位，然後可得到 2 條回應曲線，如圖 A.3 所示。

在此，利用具有變化後電位相同值之共存離子濃度( $C_N$ )及對應於目標離子添加濃度 ( $C_M - C_{M,0}$ )，依下列公式(4)計算選擇性係數。

$$k_{M,N}^{POT} = \frac{C_M - C_{M,0}}{C_N} \dots\dots\dots (A.4)$$

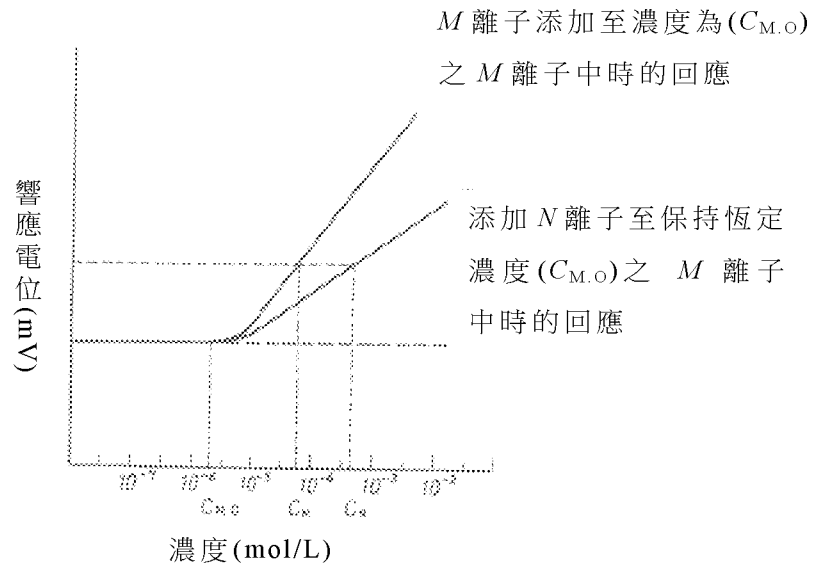
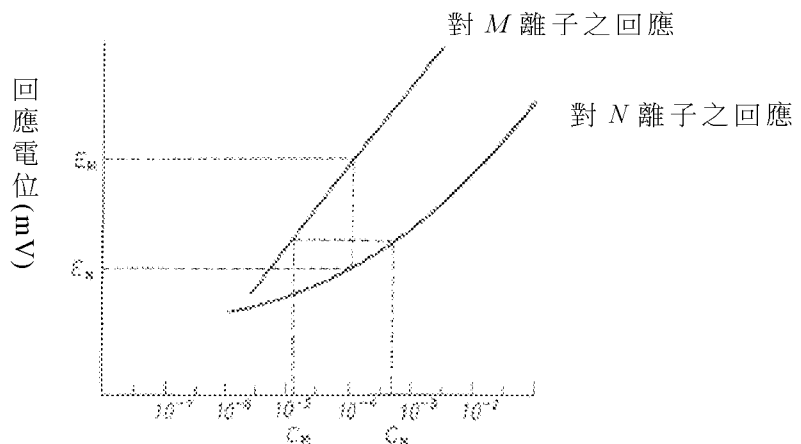


圖 A.3 決定選擇性係數(分別添加共存離子及目標離子)圖例

**A5.2 單一溶液法**

個別量測對應於目標離子濃度變化及共存離子濃度變化之回應電位，如圖 A.4 所示。



濃度(mol/L)

圖 A.4 決定選擇性係數(不同離子溶液法)圖例

此時，相同濃度之  $M$  離子溶液及  $N$  離子溶液的回應電位為  $E_M$  及  $E_N$ ，則依下列公式(5)計算選擇性係數。

$$\log k_{M,N}^{POT} = (E_N - E_M) \frac{Z_M F}{2.303 RT} - \log C_M^{(Z_M - Z_N)/Z_N} \dots\dots\dots (A.5)$$

$Z_M = Z_N$  時，

$$\log k_{M,N}^{POT} = (E_N - E_M) \frac{Z_M F}{2.303 RT} \dots\dots\dots (A.6)$$

$M$  離子溶液及  $N$  離子溶液之濃度，給予相同回應電位  $C_M$  及  $C_N$  時，

$$k_{M,N}^{POT} = \frac{C_M}{C_N^{Z_M/Z_N}} \dots\dots\dots (A.7)$$

$Z_M = Z_N$  時，

$$k_{M,N}^{POT} = \frac{C_M}{C_N} \dots\dots\dots (A.8)$$

除了上述得到選擇性係數之量測及計算外，尚建議數個方法，惟依量測方法及所量測濃度之不同，會獲得些微波動值。

參考資料

- [1] JIS K0215 Technical terms for analytical chemistry (Analytical instrument part)
- [2] JIS K0094 Sampling methods for industrial water and industrial wastewater
- [3] JIS K0113 General rules for methods of potentiometric, amperometric
- [4] JIS Z8402 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

關鍵字:離子選擇電極

關鍵字：離子選擇電極