

电位分析法 Potentiometry

§ 1 电位分析法原理 Principle of Potentiometry

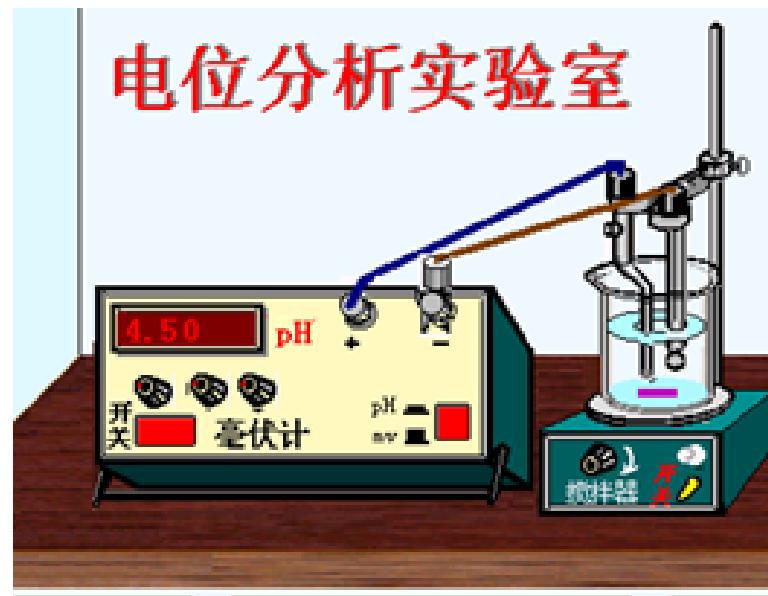
电位分析以测定化学电池两电极间的电位差或电位差的变化为基础的电化学分析法。

$$E = \varphi_c - \varphi_a + \varphi_{\text{液接}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} + \varphi_{\text{液接}}$$

一. 测量装置

参比电极、指示电极、电位差计；

测定时，参比电极的电极电位保持不变，电池电动势随指示电极的电极电位而变，而指示电极的电极电位随溶液中待测离子活度而变。



二. 电位分析法分类

直接电位法：电极电位与溶液中电活性物质的活度有关，通过测量溶液的电动势，根据**能斯特方程**计算被测物质的含量；

电位滴定：用电位测量装置指示滴定分析过程中被测组分的浓度变化，通过记录或绘制滴定曲线来确定滴定终点的分析方法。

三. 理论基础

能斯特方程
(电极电位与溶液中
待测离子间的定量关系)

$$E = \text{常数} + \frac{0.059}{n_A} \lg a_A$$

§ 2 离子选择电极及其响应机理

Principle and Structure of Ion Selective Electrode

一、离子选择电极的作用原理 (Ion selective electrode, ISE)

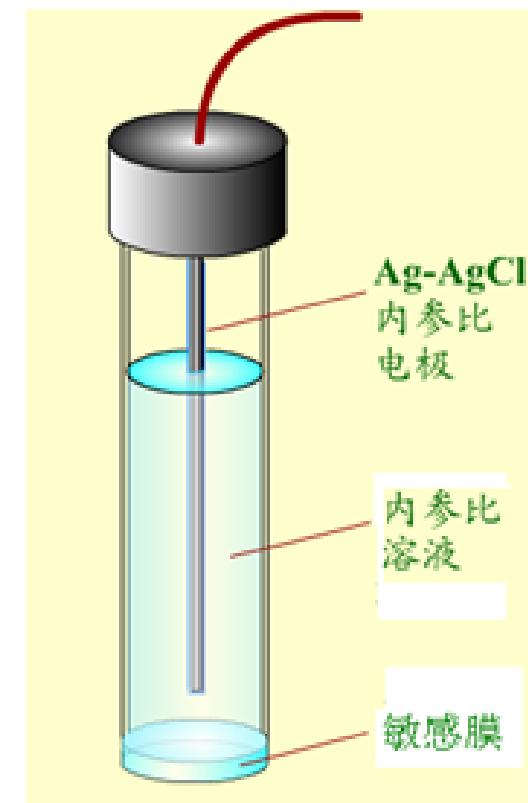
(一) ISE 的组成

敏感膜

电极杆

内参比电极

内参比溶液等部分



(二) ISE的作用原理

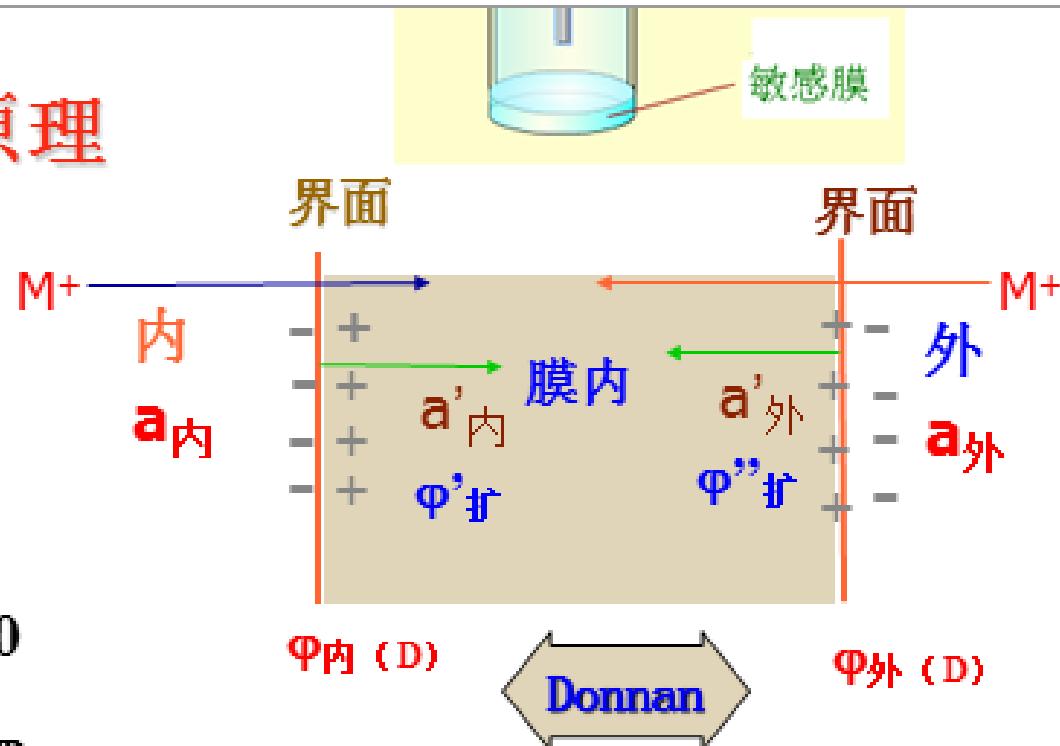
(1) 膜电位

$$\Phi_M = \Phi_D + \Phi_{\text{扩}}$$

①膜相内部

$$\Phi'_{\text{扩}} = \Phi''_{\text{扩}} \quad \Phi_{\text{扩}} = 0$$

$$② \Phi_M = \Phi_D = \Phi_{\text{外(D)}} - \Phi_{\text{内(D)}}$$



$$\Phi_{\text{外(D)}} = k_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a_{M(\text{内})}}$$

$$\Phi_{\text{内(D)}} = k_2 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{内})}}{a_{M(\text{外})}}$$

$k_1 = k_2$

$$\Phi_M = \Phi_{\text{外(D)}} - \Phi_{\text{内(D)}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a_{M(\text{内})}}$$

$$\Phi_M = k + \frac{RT}{nF} \ln a_{M(\text{外})}$$

k 为常数项，除了包括 $a_{M(\text{内})}$ 外，还应包括膜内外两表面不完全相同所引起的 Φ 不对称

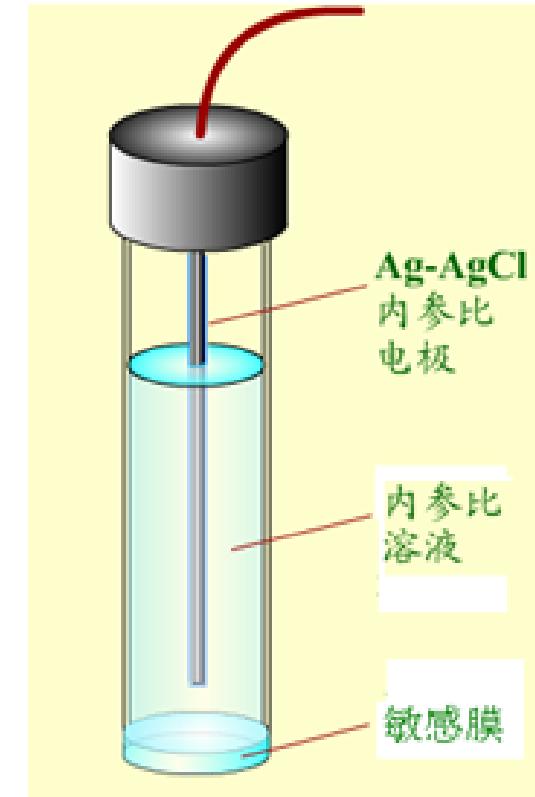
(2) ISE 电极电位

$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_M = k' + \frac{RT}{nF} \ln a_M \quad \text{正离子}$$

$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_M = k' - \frac{RT}{nF} \ln a_N \quad \text{负离子}$$

$$\varphi_{\text{ISE}} = k' \pm \frac{0.059}{n_A} \lg a_A$$

k' 包括 k , $\varphi_{\text{内参}}$



(3) Φ_{ISE} 的测量

电池符号: ISE || 参比电极

$$E_{\text{池}} = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{ISE}}$$

ISE | 参比电极

$$E_{\text{池}} = \Phi_{\text{参比}} - \Phi_{\text{ISE}} + \Phi_{\text{液接}}$$

$$E_{\text{池}} = K \mp \frac{RT}{nF} \ln a_M$$

$$K = \Phi_{\text{外参比}} - (\Phi_{\text{内参}} + \Phi_{\text{不对称}} + k) + \Phi_{\text{液接}}$$

例：流动载体膜钙电极的内参比电极为Ag-AgCl，内参比溶液为 1.0×10^{-2} mol/L CaCl₂，计算钙电极的K值。已知 $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.222\text{V}$

解： $\because \varphi_{\text{Ca}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_M = K + \frac{RT}{nF} \ln a_M$

$$\therefore K = \varphi_{\text{内参}} - \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Ca}(\text{内})} + \underline{\varphi_{\text{不对称}}} = \varphi_{\text{内参}} - \frac{0.059}{2} \lg a_{\text{Ca}(\text{内})}$$

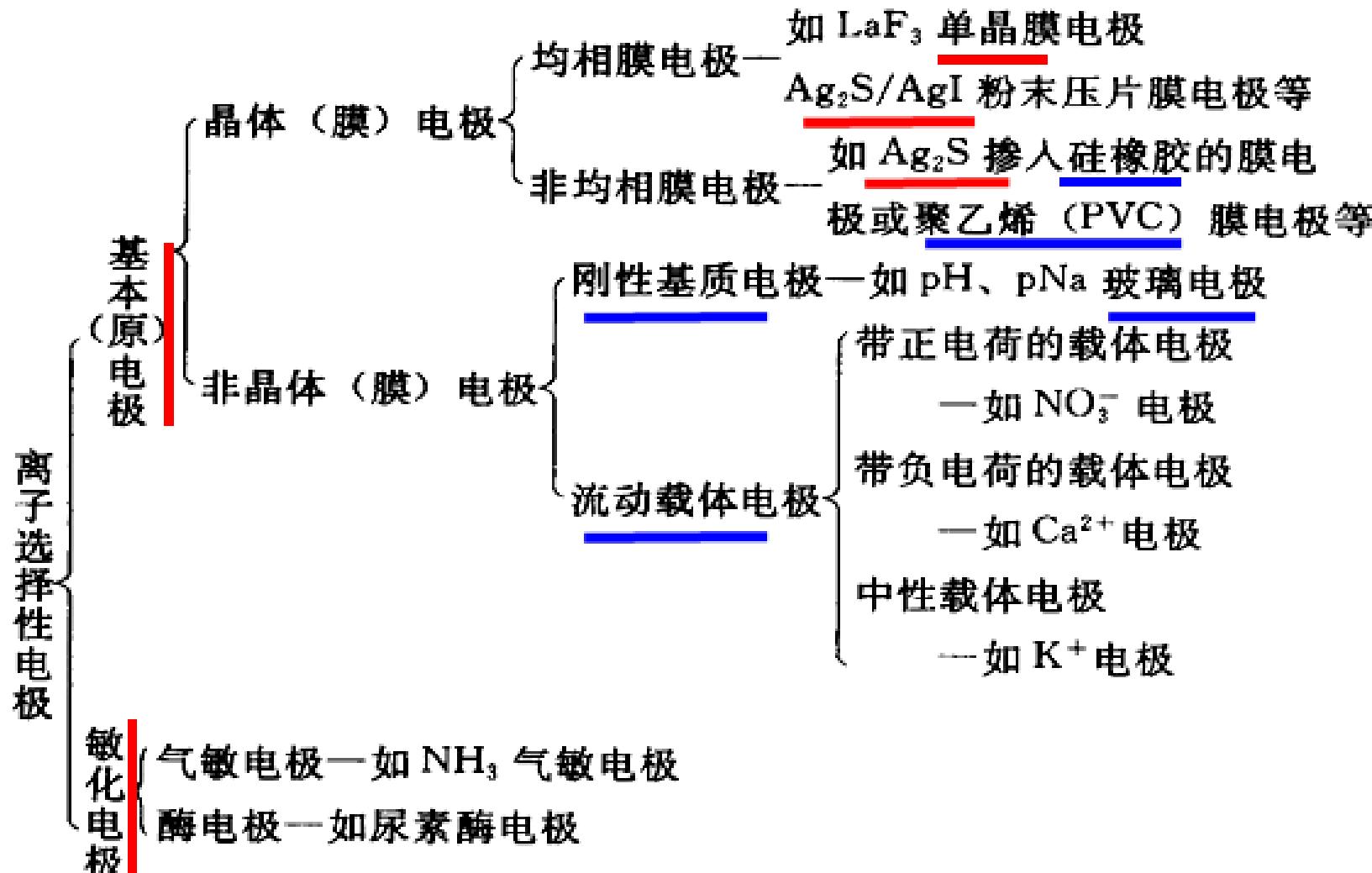
$$= \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} + 0.059 \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]} - \frac{0.059}{2} \lg [\text{Ca}^{2+}]$$

$$= 0.222 - 0.059 \lg (2.0 \times 10^{-2}) - \frac{0.059}{2} \lg (1.0 \times 10^{-2})$$

$$= 0.381\text{V}$$

二、离子选择电极的分类

敏感元件：单晶、混晶、液膜、功能膜及生物膜等构成。



(一) 原电极 (Primary electrode)

1. 晶体膜电极 (Crystalline membrane electrode)

均相膜电极：敏感膜是由单晶或由一种化合物和几种化合物均匀混合的多晶压片制成

非均相膜电极：由多晶中掺惰性物质经热压制成

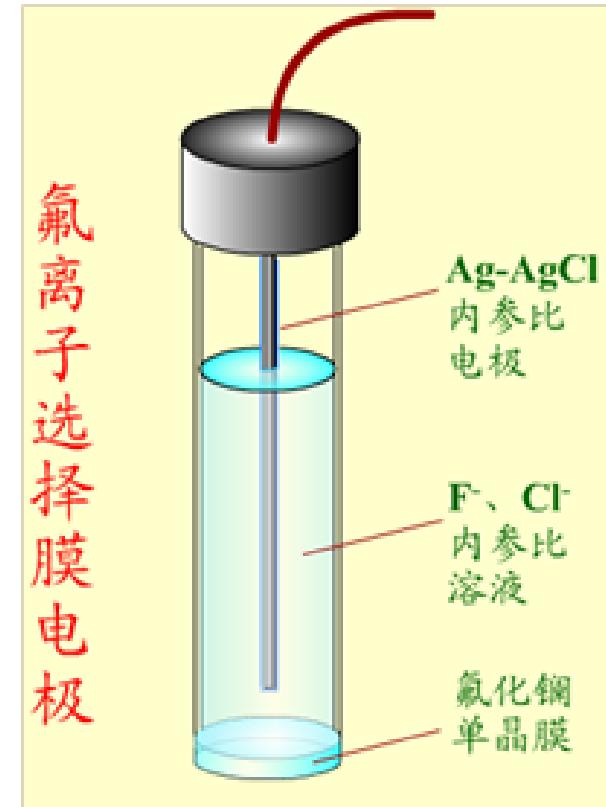
(1) 氟离子选择电极—单晶膜电极

结构：

敏感膜： LaF_3 单晶(掺有 EuF_2)切片；

内参比电极：Ag-AgCl电极

内参比溶液：0.1mol/L的 NaCl 和
0.01mol/L的 NaF 混合溶液。



膜电位响应机理：晶格缺陷引起离子导电

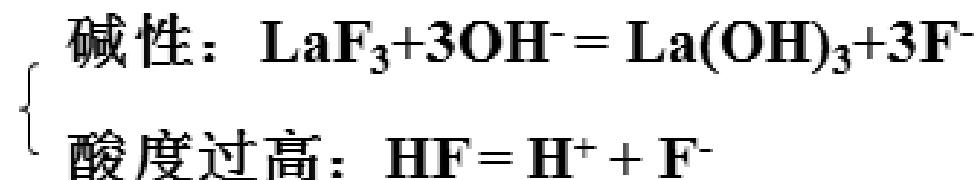
$$\varphi_{\text{ISE}} = k - 0.059 \lg a_{\text{F}^-}$$

线性范围: $1 \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$

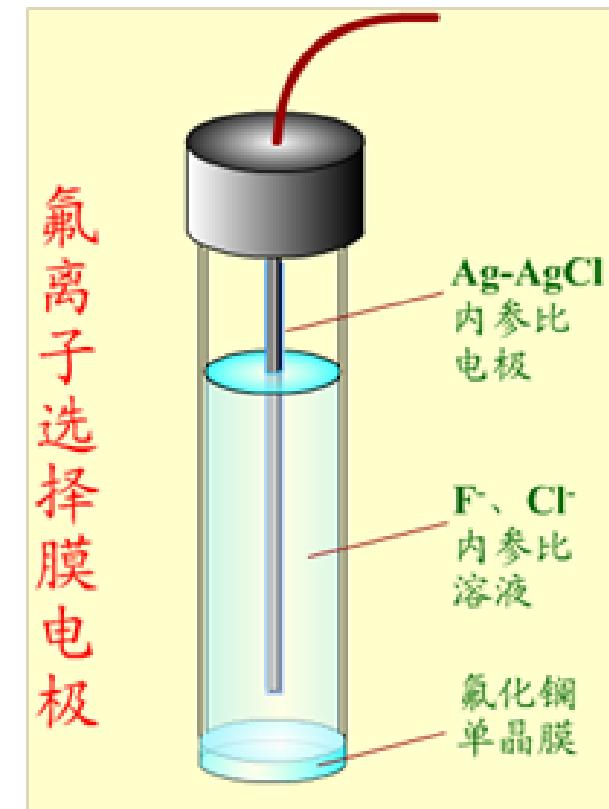
特点: 选择性高, 干扰少。

干扰: OH^- ; Fe^{3+} 、 Al^{3+}

● 氟电极适用的pH范围为 5~7

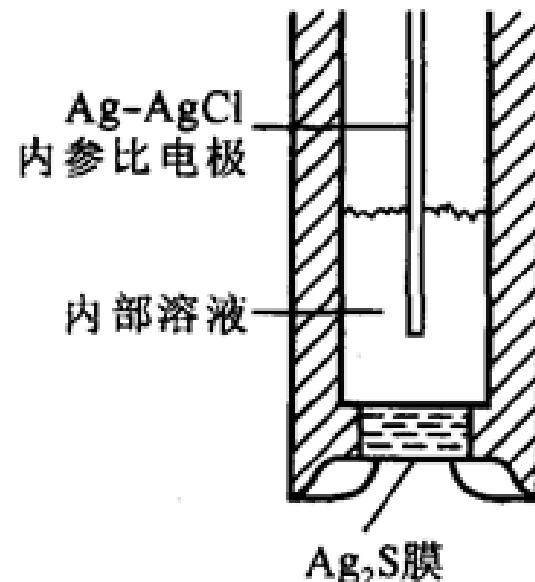


● 掩蔽剂

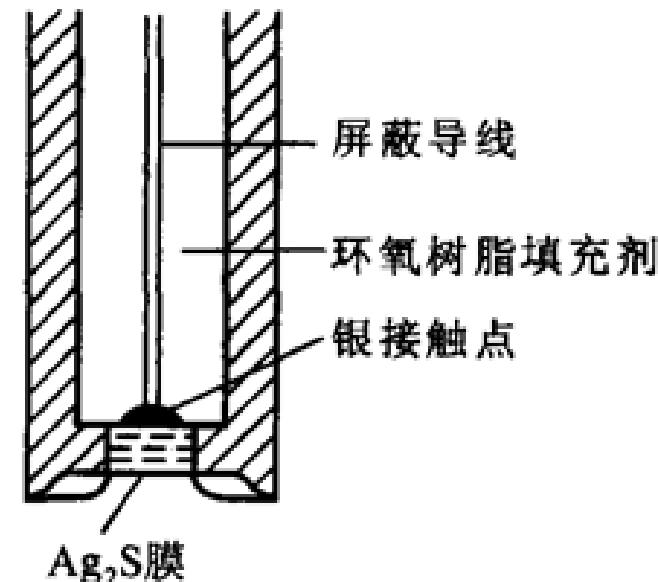


(2) 其它晶体膜电极

难溶盐 Ag_2S 和 AgX 以及 Ag_2S 和 MS 做成的电极，可测定 Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , Ag^+ , S^{2-} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 等



(a) 离子接触型



(b) 全固态型

硫化银膜电极

$$\text{膜电位: } \varphi_M = k + \frac{RT}{nF} \ln a_{M(\text{外})}$$

k为常数项,除了包括 $a_{M(\text{内})}$ 外,还应包括膜内外两表面不完全相同所引起的 φ 不对称

$$\text{离子选择电极电位: } \varphi_{\text{ISE}} = k' \pm \frac{0.059}{n_A} \lg a_A \quad k' \text{ 包括 } k, \varphi_{\text{内参}}$$

φ_{ISE} 的测量 电池符号: ISE || 参比电极

$$E_{\text{池}} = K \mp \frac{RT}{nF} \ln a_M$$

$$K = \varphi_{\text{外参比}} - (\varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{不对称}} + k) + \varphi_{\text{液接}}$$

氯离子选择电极电位
:

$$\varphi_{\text{ISE}} = k - 0.059 \lg a_{\text{F}^-}$$

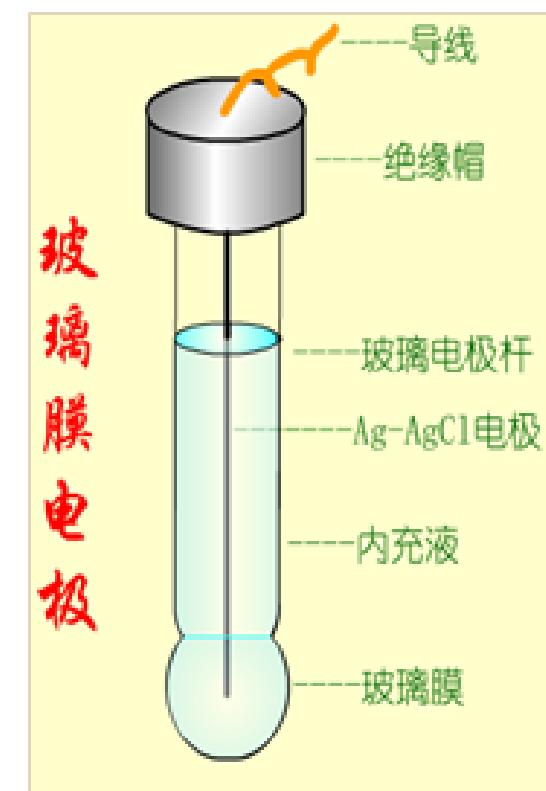
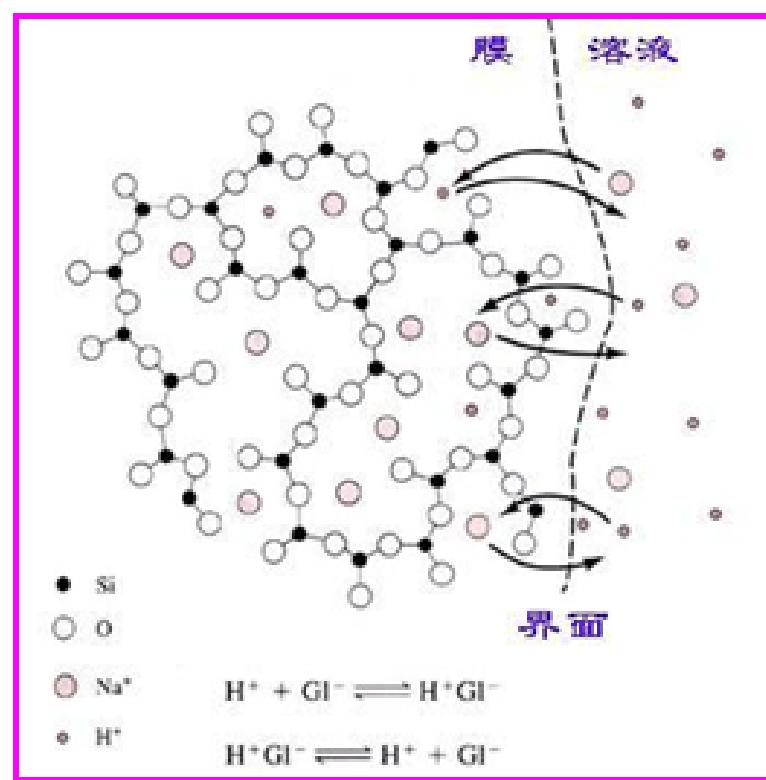
2、非晶体膜电极

(1) 刚性基质电极—玻璃电极

1) 结构

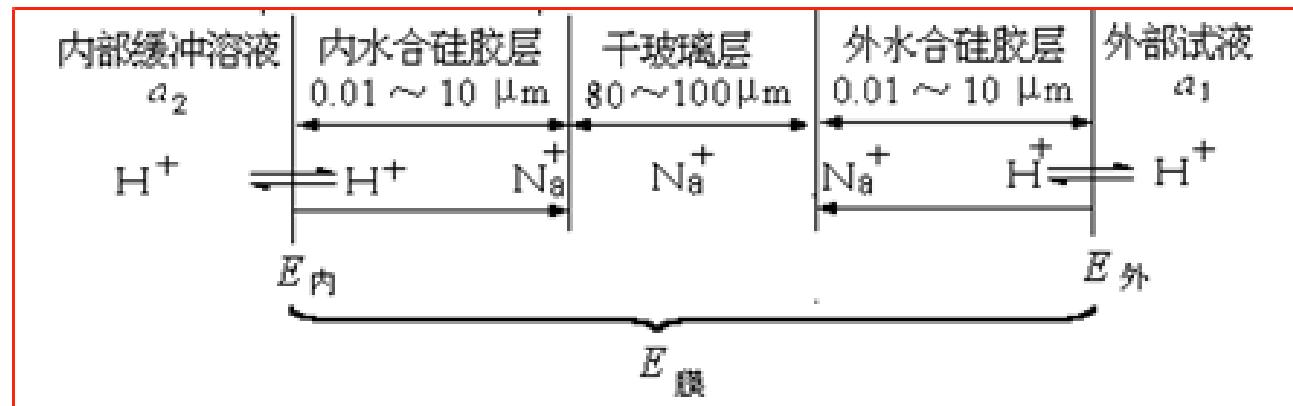
球状玻璃膜是由 SiO_2 基质中加入 Na_2O 、 Li_2O 和 CaO 烧结而成的特殊玻璃膜

pH、pNa、pK
等玻璃电极



2) 玻璃膜电位的形成

玻璃电极使用前，必须在水溶液中浸泡，生成三层结构，即中间的干玻璃层和两边的水化硅胶层。



玻璃电极测量的**前提**：形成水化硅胶层，厚度： $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 。
测量pH时：在水化层，玻璃上的 H^+ 与溶液中 H^+ 浓度不同而产生相界电位。

玻璃膜内 H^+ 经水化层扩散至干玻璃层产生扩散电位。
(方向相反，大小相同的扩散电位相抵消)

构成膜
电位

pH玻璃电极电位

$$\varphi = K' + 0.059 \lg a_1 = K' - 0.059 \text{ pH}_{\text{试液}}$$

其中：

$$K' = \varphi_{\text{内参}} + 0.059 \lg \frac{1}{a_{\text{内}}} + \varphi_{\text{不对称}}$$

3) pH玻璃电极的特点

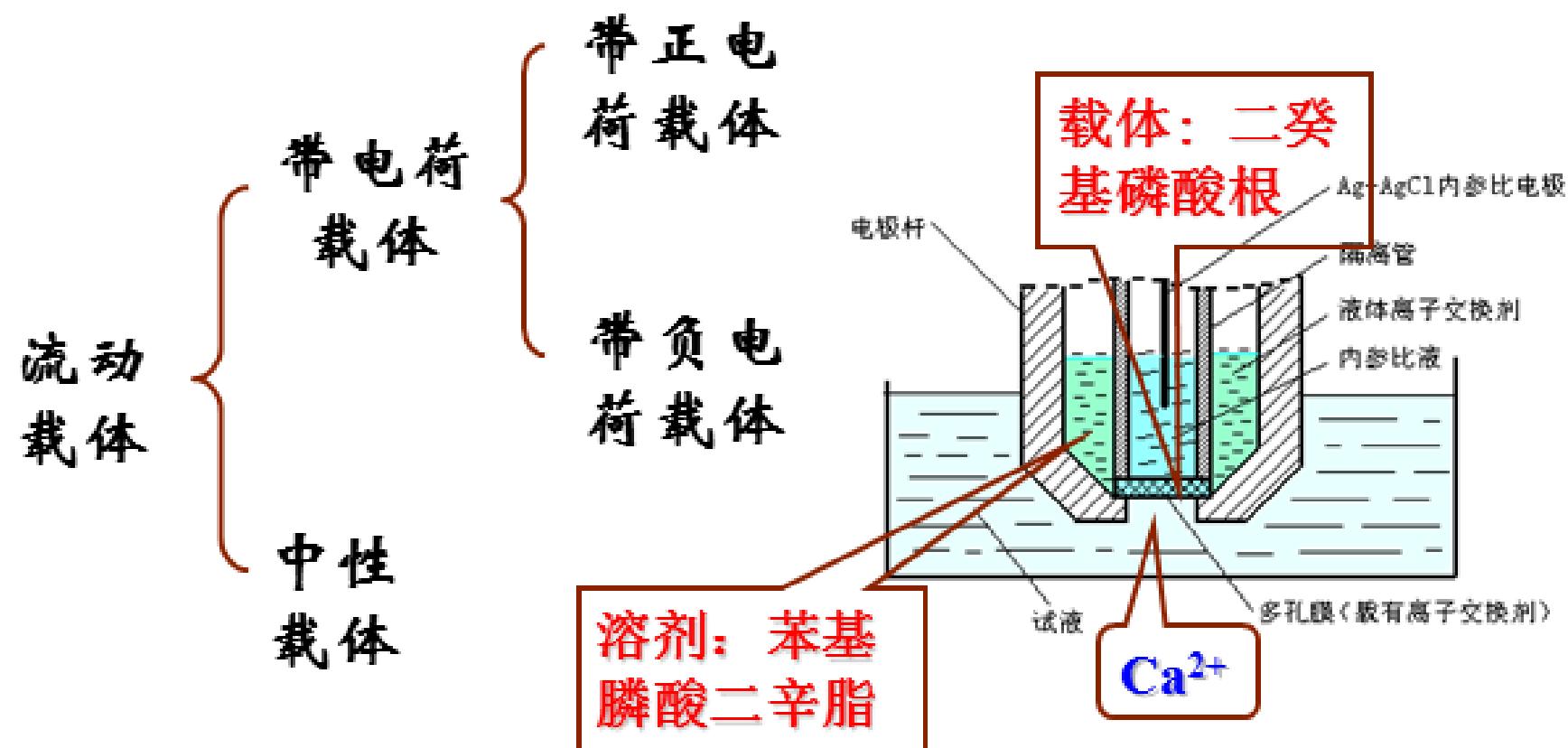
- a. pH玻璃电极在使用前应先在水中浸泡，使表面形成水化硅胶层而活化
- b. pH玻璃电极内阻很高，需用高输入阻抗仪器（pH计或离子计）测量
- c. pH玻璃电极适合在1-10（考宁015玻璃）pH范围内使用，防止“酸差”“钠差”

酸差：用一般玻璃电极在测定pH值小于1的溶液时，所测值比实际值偏高的现象。

钠差：测pH值大于10的溶液时，所测值比实际值偏低的现象称为“钠差”或“碱差”。

(2) 流动载体电极（液膜电极）

由电活性物质（载体）、溶剂（增塑剂）、微孔膜（作为支持体）以及内参比电极和内参比溶液等部分组成



(二) 敏化电极 (Sensitized electrode)

敏化电极是在原电极上再覆盖一层物质，从而提高或改变电极的选择性。

1、气敏电极

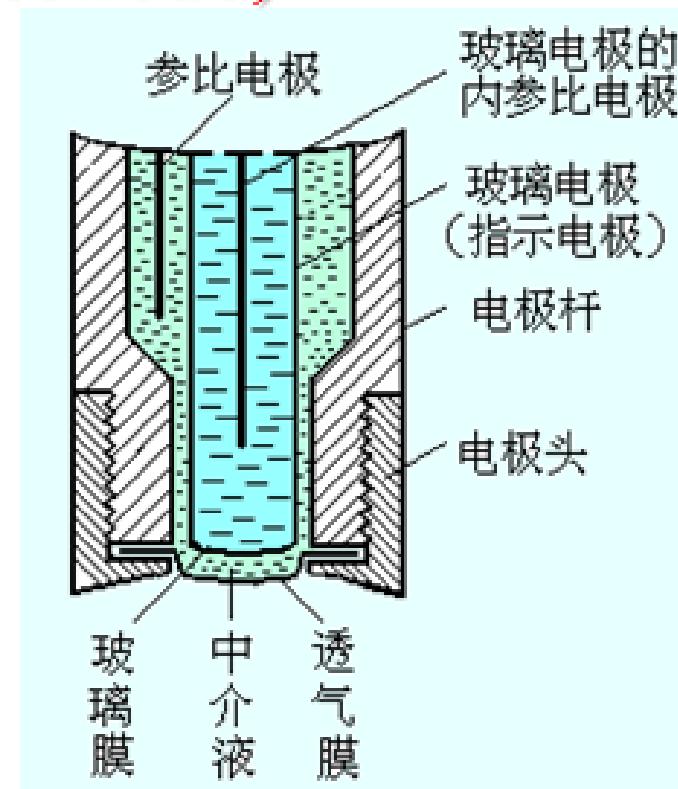
如：氨气敏电极

用 PH玻璃电极作为指示电极，
中介液为0.1mol/L的氯化铵。
氨气通过透气膜进入中介液与H⁺结合。



$$a_{\text{H}^+} = K \cdot \frac{1}{P_{\text{NH}_3}}$$

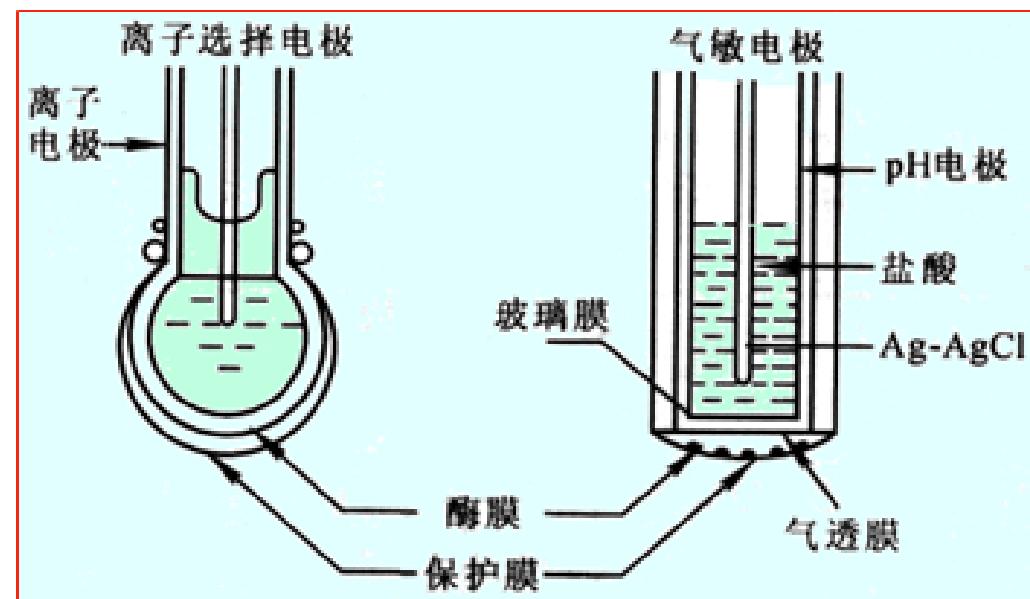
$$\varphi = \text{常数} + 0.0592 \lg a_{\text{H}^+} = k - 0.0592 \lg P_{\text{NH}_3}$$



2、酶电极 (Enzyme electrode)

在指示电极，如离子选择电极的表面覆盖一层**酶活性物质**，这层酶活性物质与被测的有机物或无机物（底物）反应，形成一种能被指示电极响应的物质。

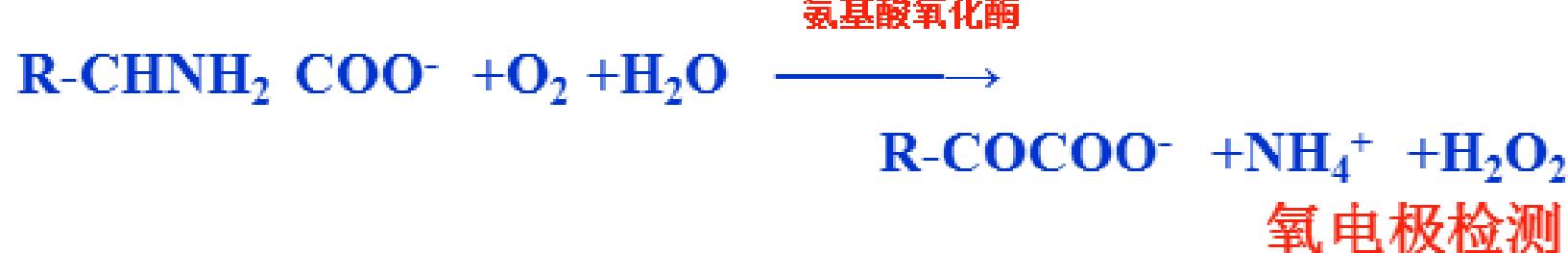
酶特性：酶是具有特殊生物活性的催化剂，对反应的选择性强，催化效率高，可使反应在常温、常压下进行。



酶催化反应：



氨基酸



3、组织电极 (Tissue electrode)

特性：以动植物组织为敏感膜；

优点：

- a. 来源丰富，许多组织中含有大量的酶；
- b. 性质稳定，组织细胞中的酶处于天然状态，可发挥较佳功效；
- c. 专属性强；
- d. 寿命较长；
- e. 制作简便、经济，生物组织具有一定的机械性能。

制作关键：生物组织膜的固定

通常采用的方法有物理吸附、共价附着、交联、包埋等。

单选题 1分

下列说法哪一种是正确的？氟离子选择电极的电位

- A 随试液中氟离子浓度的增高向正方向变化
- B 随试液中氟离子活度的增高向正方向变化
- C 与试液中氢氧根离子的浓度无关
- D 上述三种说法都不对

单选题 1分

在电极Ag/AgCl中，穿越相界面的有

- A 电子
- B Cl^-
- C Ag^+
- D H^+ 及 OH^-

单选题 1分

离子选择电极在使用时，每次测量前都要将电位清洗至一定的值，即固定电极的预处理条件，这样做的目的是

- A 避免存储效应（迟滞效应或记忆效应）
- B 消除电位不稳定性
- C 清洗电极
- D 提高灵敏度

§ 3 离子选择电极的特性

Specific Property of Ion Selective Electrode

$$\Phi_M = K \pm \frac{0.059}{n_i} \lg [a_i + K_{i,j} a_j^{n_j/n_i} + K_{i,k} a_k^{n_k/n_i} + \dots]$$

$K_{i,j(k)}$ 为干扰离子 j(k) 对欲测离子 i 的选择性系数

分别溶液法

$K_{i,j(k)}$ 的确定:

混合溶液法

$$\text{测量误差 \%} = \frac{K_{i,j} a_j^{n_j/n_i}}{a_i} \times 100\%$$

例：钾离子选择电极的选择性系数为 $K_{\text{K}^+,\text{Mg}^{2+}}=1.8\times10^{-6}$ ，当用该电极测浓度为 $1.0\times10^{-5}\text{ mol/L K}^+$ ，浓度为 $1.0\times10^{-2}\text{ mol/L Mg}^{2+}$ 溶液时，由 Mg^{2+} 引起的 K^+ 测定误差为多少？

解：

$$\begin{aligned}\text{测量误差\%} &= \frac{1.8 \times 10^{-6} \times (1.0 \times 10^{-2})^{1/2}}{1.0 \times 10^{-5}} \times 100\% \\ &= 1.8\%\end{aligned}$$

二、线性范围和检测下限

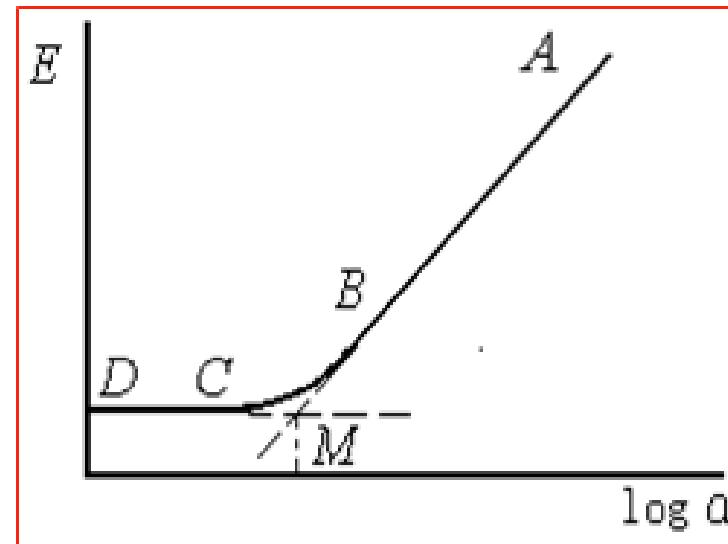
1. 线性范围

*AB*段对应的检测离子的活度（或浓度）范围。

*AB*段的斜率用*S*表示

理论上： $S=0.059/n(V)$

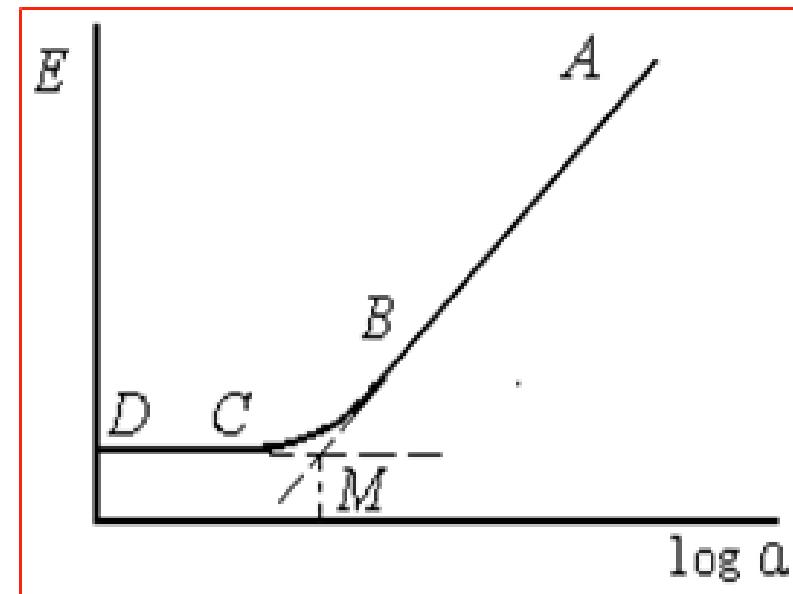
$$\varphi = k \pm \frac{0.059}{n_A} \lg a_A$$



2. 检测下限

图中 AB 与 CD 延长线的交点 M 所对应的测定离子的活度（或浓度）。离子选择性电极一般不用于测定高浓度试液（ 1.0mol/L ），高浓度溶液对敏感膜腐蚀溶解严重，也不易获得稳定的液接电位。

离子选择电极的检测下限与膜材料有关，通常为 $10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



三. 响应时间和温度影响

1. 响应时间

指参比电极与离子选择电极一起接触到试液起直到电极电位值达到稳定值所需的时间。

通常通过搅拌试液来缩短响应时间。

2. 温度影响

离子选择性电极的电极电位受温度影响是显而易见的。

$$\varphi = k \pm \frac{RT}{n_A F} \ln a_A$$

Nernst方程中的截距项：由电极膜的性质，测定离子特性，内参比电极和内充液等决定，这些都与温度有关。

Nernst方程中的斜率项：直接与T有关，对于 $n=1$ ，温度每改变 1°C ，校正曲线的斜率改变0.1984。离子计中通常设有温度补偿装置，对该项进行校正。

单选题 1分

离子选择电极的电位选择性系数可用于

- A 估计电极的检测限
- B 估计共存离子的干扰程度
- C 校正方法误差
- D 估计电极的线性效应范围

单选题 1分

用离子选择电极进行测量时，需用磁力搅拌器搅拌溶液，这是为了

- A 减小浓差极化
- B 缩短响应时间
- C 使电极表面保持干净
- D 降低电极内阻

关于离子选择电极的相应时间，不正确的说法是

- A 浓试样比稀试样长；
- B 光滑的电极表面和较薄的膜相会缩短响应时间；
- C 共存离子对响应时间有影响；
- D 一定范围内温度升高会缩短响应时间。

§ 4 测定离子活(浓)度分析方法

Methods of Potentiometric Analysis

ISE | 试液 || SCE

$$E = k \mp \frac{0.059}{n} \lg a_A ("+" \text{对应阴离子}, "-" \text{对应阳离子})$$

电位法包括：直读法、标准曲线法和标准加入法

一、直读法（直接比较法）

在pH计或离子计上直接读出试液的pH（pM）值的方法称为直读法



$$E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_g = \varphi_{\text{SCE}} - (k - 0.059\text{pH})$$

$$E = b + 0.059\text{pH}$$

$$b = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{不对称}} - \varphi_{\text{内参}} - 0.059 \lg \frac{1}{a_{\text{H(内)}}}$$

标准pH缓冲液作基准：

$$E_s = b_s + 0.059 \text{pH}_s$$

$$E_x = b_x + 0.059 \text{pH}_x$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.059}$$

(设 $b_s=b_x$)

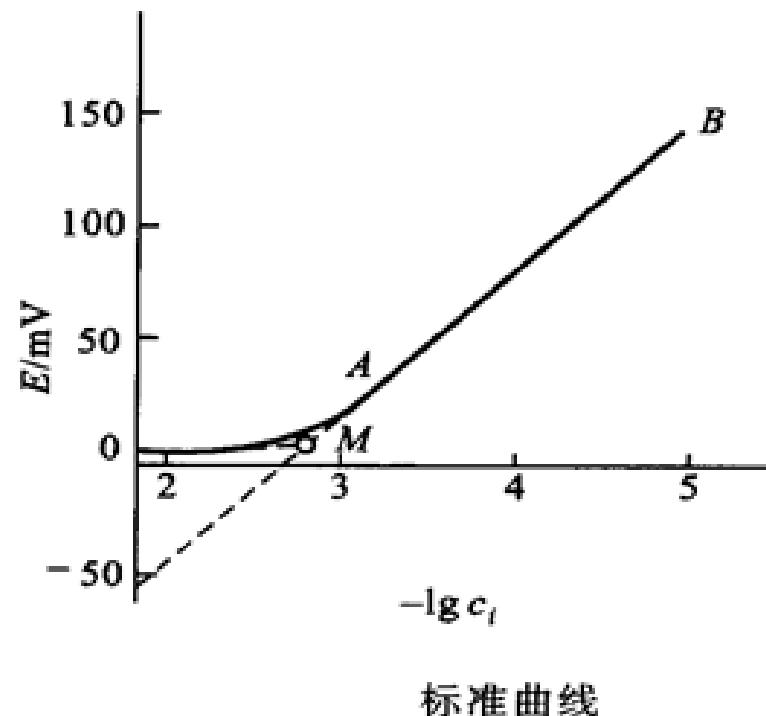
pH的操作定义
(实用定义) 或
pH标度

二、标准曲线法

$$E = k \mp \frac{0.059}{n} \lg a_A = k \mp \frac{0.059}{n} \lg \gamma_A C_A$$

用测定离子的纯物质配制
一系列不同浓度的标准溶液，
并用**总离子强度调节缓冲溶液**
(TISAB) 保持溶液的离子强
度相对稳定，分别测定各溶液
的电位值，并绘制：

$E - \lg c_i$ 关系曲线。



总离子强度调节缓冲溶液

(Totle Ionic Strength Adjustment Buffer简称TISAB)

测F⁻过程所使用的TISAB典型组成：1mol/L的NaCl，使溶液保持较大稳定的离子强度；0.25mol/L的HAc和0.75mol/L的NaAc，使溶液pH在5左右；0.001mol/L的柠檬酸钠，掩蔽Fe³⁺、Al³⁺等干扰离子。

TISAB的作用：

- ①保持较大且相对稳定的离子强度，使活度系数恒定；
- ②维持溶液在适宜的pH范围内，满足离子电极的要求；
- ③掩蔽干扰离子。

三、标准加入法 — 待测溶液的成分比较复杂

样品溶液 $E_x = k + s \lg \gamma_x C_x$

加入一定量标准溶液 $E = k + s \lg \gamma_s (C_x + \Delta C_s)$

$$\gamma_s = \gamma_x \quad \Delta E = |E - E_x| = s \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{(V_s + V_x) C_x}$$

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_s + V_x} \left(10^{\frac{\Delta E / s}{s}} - \frac{V_x}{V_s + V_x} \right)^{-1}$$

使 $V_s \ll V_x$ ，则 $V_s + V_x \approx V_x$ ，因此可简化为：

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x} \left(10^{\frac{\Delta E / s}{s}} - 1 \right)^{-1} = \Delta C \cdot \left(10^{\frac{\Delta E / s}{s}} - 1 \right)^{-1}$$

四、应用

离子选择电极电位法测定优点：

- 测量的线性范围较宽，一般有4—6个数量级，而且在有色或混浊的试液中也能测定；
- 响应快，平衡时间较短（约1分钟），适用于流动分析和在线分析，且仪器设备简便；
- 采用电位法时，对样品是非破坏性的，而且能用于小体积试液的测定；
- 可用作色谱分析的检测器。

电位分析的**应用**较广，它可用于环保、生物化学、临床化工和工农业生产领域中的成分分析，也可用于平衡常数的测定和动力学的研究等。

电位选择系数 $K_{i,j}$

$$\text{测量误差\%} = \frac{K_{i,j} a_j^{n_i/n_j}}{a_i} \times 100\%$$

测定离子活(浓)度分析方法

一、直读法(直接比较法)

$$E = b + 0.059 \text{pH}$$

$$b = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{不对称}} - \varphi_{\text{内参}} - 0.059 \lg \frac{1}{a_{\text{H(内)}}}$$

二、标准曲线法

$$E = k \mp \frac{0.059}{n} \lg a_A = k \mp \frac{0.059}{n} \lg \gamma_A C_A \quad E - \lg c_i \text{ 关系曲线。}$$

三、标准加入法

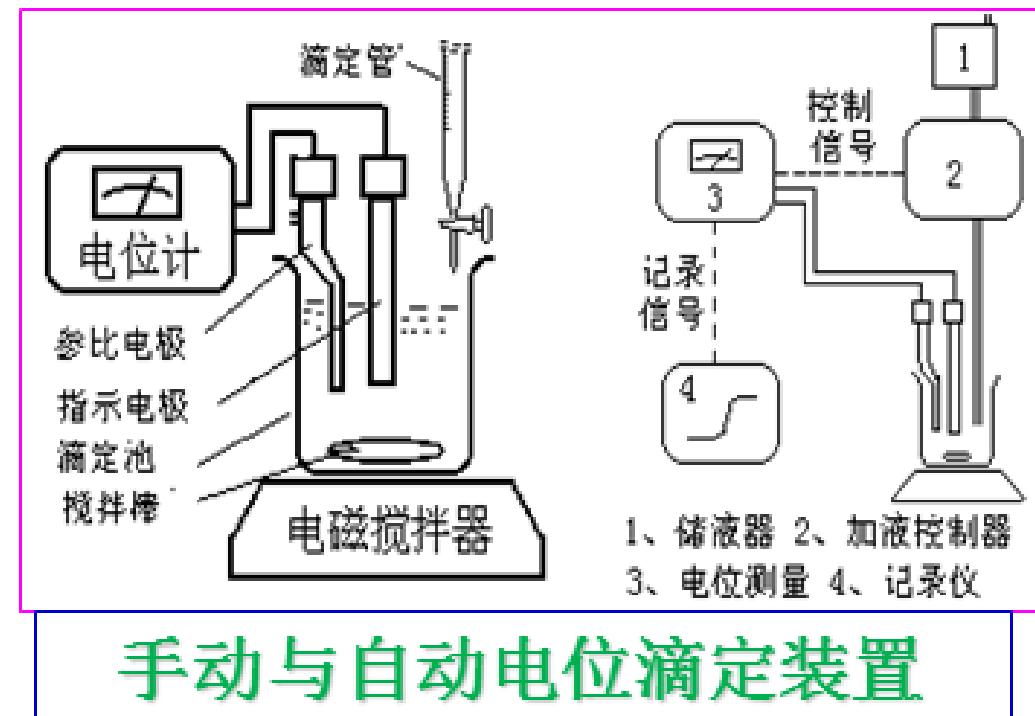
当 $V_s \ll V_x$ ，则 $V_s + V_x \approx V_x$ ，因此可简化为：

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x} (10^{\Delta E/s} - 1)^{-1} = \Delta C \cdot (10^{\Delta E/s} - 1)^{-1}$$

§ 5 电位滴定法 potentiometric titration

一. 电位滴定装置与滴定曲线

电位滴定的基本原理与普通容量分析相同，其区别在于确定终点的方法不同。



特点

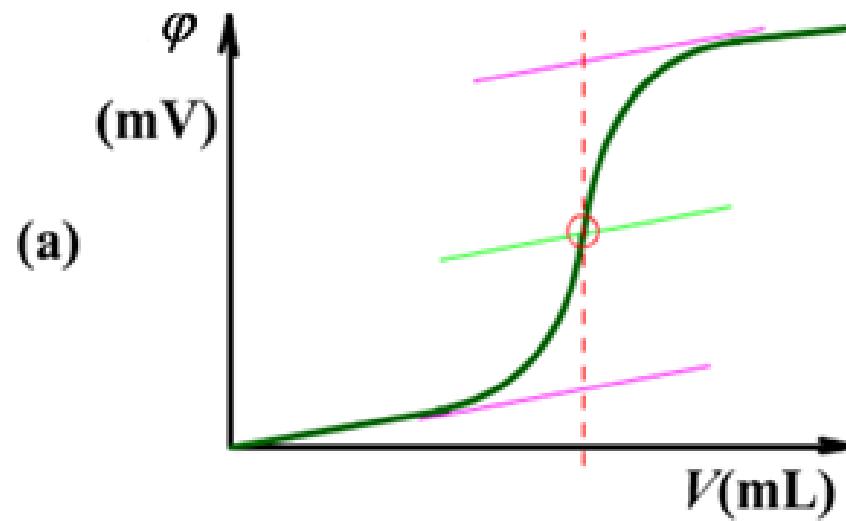
- (1) 准确度较直接电位法高，与普通容量分析一样，测定的相对误差可低至0.2%.
- (2) 能用于难以用指示剂判断终点的浑浊或有色溶液的滴定.
- (3) 用于非水溶液的滴定. 某些有机物的滴定需在非水溶液中进行，一般缺乏合适的指示剂，可采用电位滴定.
- (4) 能用于连续滴定和自动滴定，并适用于微量分析.

二、电位滴定终点确定的方法

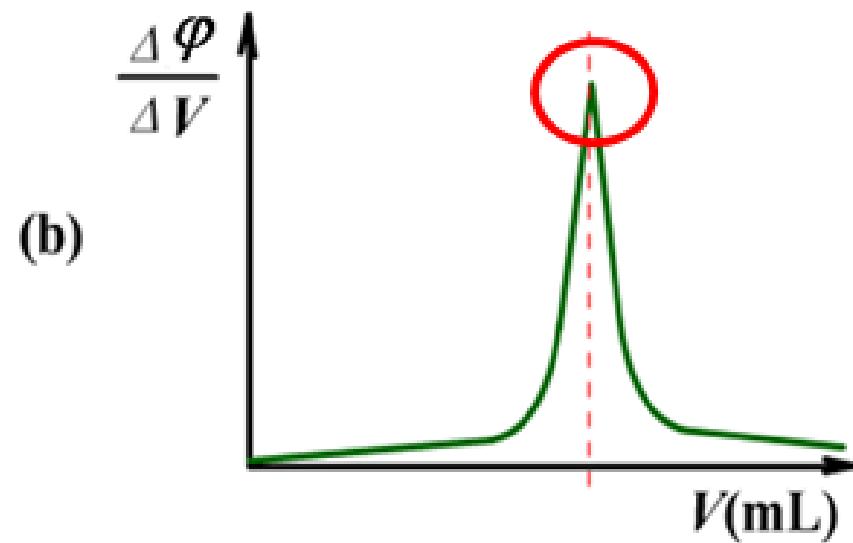
电位滴定法采用作图和微商计算法求滴定终点。

1. 作图法

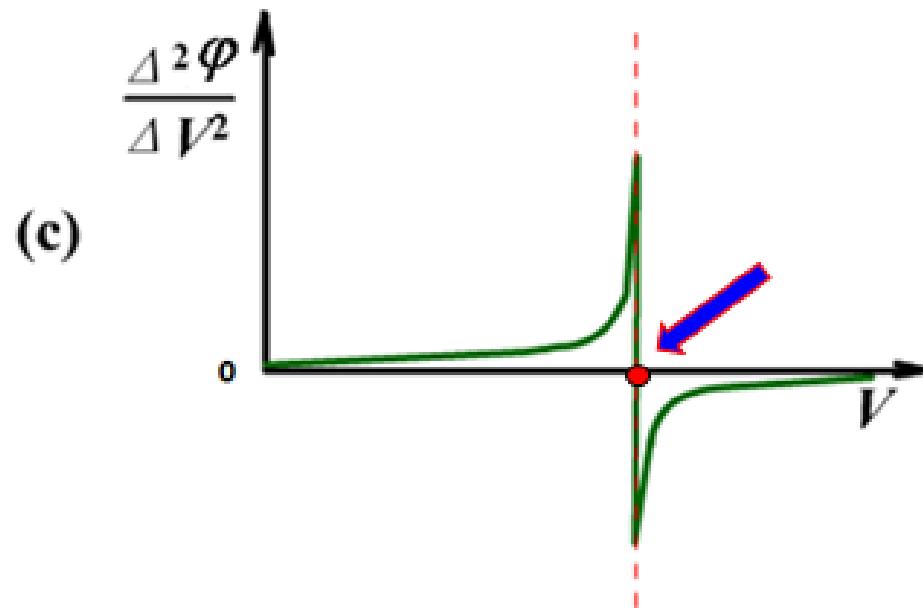
(1) Φ —V 曲线



(2) $\frac{\Delta \phi}{\Delta V}$ - V 曲线



(3) $\frac{\Delta \dot{\varphi}}{\Delta V^2}$ - V 曲线



2. 二级微商计算法

作图法求终点很费时间，可用数学上二级微商的近似求法计算终点体积

表 4-7 以 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液滴定 NaCl 溶液

加入 AgNO_3 的体积 V/mL	E/V	$\Delta E/\Delta V$ ($\text{V}\cdot\text{mL}^{-1}$)	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
5.0	0.062	0.002	
15.0	0.085	0.004	
20.0	0.107	0.008	
22.0	0.123	0.015	
23.0	0.138	0.016	
23.50	0.146	0.050	
23.80	0.161	0.065	
24.00	0.174	0.09	
24.10	0.183	0.11	
24.20	0.194	0.39	
24.30	0.233	0.83	2.8
24.40	0.316	0.24	4.4
24.50	0.340	0.11	-5.9
24.60	0.351	0.07	-1.3
24.70	0.358	0.050	-0.4
25.00	0.373	0.024	
25.5	0.385	0.022	
26.0	0.396	0.015	
28.0	0.426		

单选题 1分

用离子选择电极以标准曲线法进行定量分析时，
应要求

- A 试样溶液与标准系列溶液的离子强度相一致
- B 试样溶液与标准系列溶液的离子强度大于1
- C 试样溶液与标准系列溶液中待测离子的活度相一致
- D 试样溶液与标准系列溶液中待测离子的离子强度相一致

单选题 1分

在电位滴定中，以 $\Delta E/\Delta V \sim V$ （E为电位，V为滴定剂体积）作图绘制滴定曲线，滴定终点为

- A 曲线突跃的转折点
- B 曲线的最大斜率点
- C 曲线的最小斜率点
- D 曲线的斜率为零时的点

单选题 1分

在电位滴定中，以 $\Delta^2E/\Delta V^2 \sim V$ （E为电位，V为滴定剂体积）作图绘制滴定曲线，滴定终点为

- A $\Delta^2E/\Delta V^2$ 为最正值的点
- B $\Delta^2E/\Delta V^2$ 为最负值的点
- C $\Delta^2E/\Delta V^2$ 为零时的点
- D 曲线的斜率为零时的点