

金属基电极

金属-金属电极（第一类）

金属-金属难溶盐电极（第二类）比如银氯化银、甘汞

第三类

惰性金属电极（0类），不参与反应只提供场所，如Pt|Fe³⁺, Fe²⁺

电位分析法主要分为直接电位法和电位滴定法，后者略

直接电位：两电极构成原电池，指示和参比

离子选择性电极

晶体膜：氟离子选择电极

非晶体膜：玻璃电极

玻璃电极

组成

Ag/AgCl, HCl/玻璃膜/待测液// KCl, Hg₂Cl₂ /Hg

待测液左侧为玻璃电极，右侧为饱和甘汞

E_{Ag/AgCl} E_内 E_外 E_{液接电位} E_{SCl} E_{不对称}

E_内和E_外统称E_{膜电位}

原理

先在水中泡12h，产生水化层

然后水化层有pH响应 SiOH可以变成SiO⁻

电池表达式

E_{电池电动势} = E_{SCl} - E_{玻璃电极} + E_{液接电位} + E_{不对称电位}

计算式

$$E_{\text{电动势}} = K + 0.059pH_x$$

注意事项

只能测pH 1-9

酸差：水化层全是H⁺, H₃O⁺的活度偏差。

碱差：水化层全解离了，可能是高浓度Na⁺, K⁺进入玻璃膜进行成分交换。

氟离子选择电极

敏感膜：掺EuF₂的LaF₃单晶

原理

LaF₃难溶盐晶体，晶体有空穴，

F⁻可进入溶液中，溶液中F⁻可进入膜中，双向迁移

F⁻迁移产生双电层

相间电位=膜电位

定量式

$$E_{\text{电动势}} = K - \frac{RT}{F} \ln a(\text{F}^-)$$

然后定量通式的正负号：正离子就是正，负离子就是负

离子选择电极性能

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln (\alpha_i + K_{ij} (\alpha_j)^{n_i/n_j})$$

特点

七. 离子选择电极特点和应用

1. 特点：

简便，快速，有选择性，线性范围宽，响应快，试样少，仪器小，价廉

2. 应用：

除了常用的（如H⁺，F⁻等），其它在实用性方面有待提高，主要问题还是在选择性上。

实际应用

单标准对照法

标准和样品两个方程减一减即可，常数项都是一样的
仪器使用，两次校正，pHs校正截距，温度校正斜率

总离子强度缓冲液 TISAB

氯化钠、醋酸、醋酸钠、柠檬酸钠

单标准加入法

能消除试样中的基体干扰，用于样品基体复杂的情况

影响准确度的因素

五. 影响测定准确度的因素

1. 温度

2. 电动势测量

——直接电位法的固有误差

由于K^{''}受多因素影响，产生电位值波动

通常在1 mV数量级

产生：1价离子测定，产生相对误差**4%**

2价离子测定，产生相对误差**8%**

3. 干扰离子

4. 溶液pH 适当的pH工作范围

5. 待测离子线性范围

10^{-1} —— 10^{-6} M

6. 响应时间 一般 < 10 s