

# 第九章 电位分析法

## Potentiometry

- § 9.1 电位分析法概述
- § 9.2 电位分析法中的电极种类
- § 9.3 离子选择性电极的类型及响应机理
- § 9.4 离子选择性电极的性能参数
- § 9.5 直接电位法

§ 9.6 离子选择性电极电位法的特点及应用

§ 9.7 电位滴定法

# § 9.1 电位分析法概述

电位分析法的实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电位差（即两电极和溶液所构成的原电池的电动势）来进行分析测定。

{ 电位分析法  
{ 电位滴定法

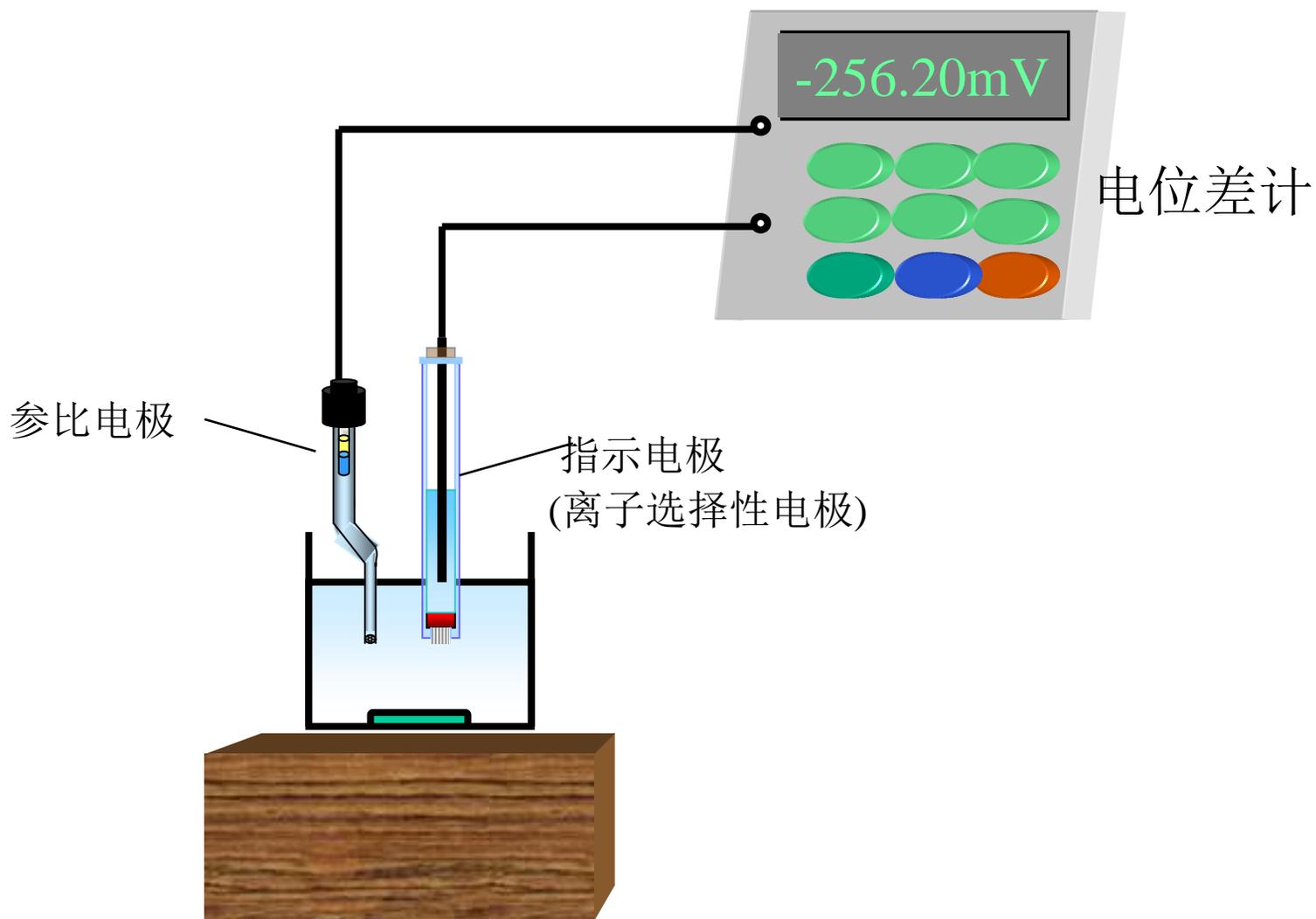


图2-1 直接电位法测定装置

# 一. 直接电位测定法原理:

在直接电位分析法中, 指示电极的电极电位 ( $\varphi_{\text{指示}}$ ) 与待测定离子的活度 (或在一定条件下的浓度) 符合 Nernst 方程式:

$$\varphi = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \log \alpha_i \quad (2-1)$$

根据测量到的某一电极的电极电位, 从 Nernst 关系式电极电位与待测离子的活度  $\alpha_i$  的关系直接求得待测离子活度 (或浓度)。

## 二. 电位滴定法的原理

在滴定分析法中，滴定进行到化学计量点附近时，将发生浓度（活度）的突变（滴定突跃）。如果在滴定过程中在滴定溶液中插入一对适当的电极，则在化学计量点附近则可以观察到指示电极电位的突变（电位突跃），因而根据电极电位突跃可确定终点的到达，从所消耗的滴定剂的体积及其浓度来计算待测物的含量。

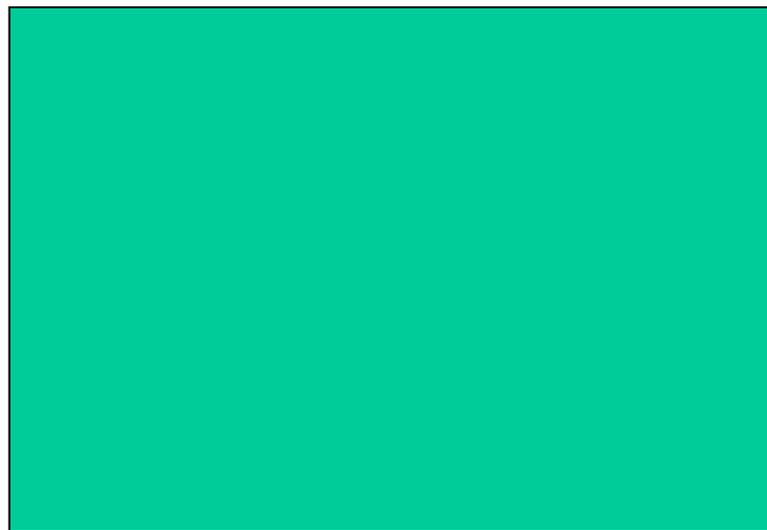
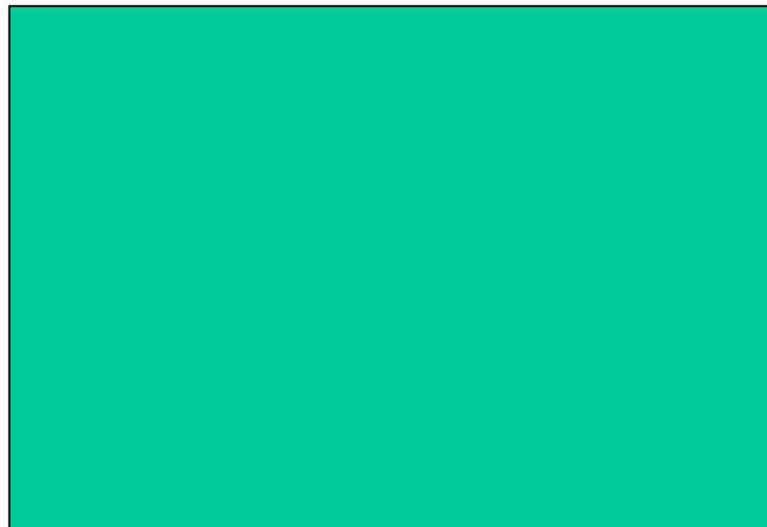
# § 9.2 电位分析法中的电极种类

## 参比电极

测定指示电极的电位则要求另一个电极其电极电位不受试液组成变化的影响，而且有较恒定的数值，该电极称为参比电极。

## 指示电极

在电位分析中，构成电池的两个电极，其中一个电极，其电位随待测离子的浓度的变化而变化，能指示溶液中待测离子的活度（或浓度）及其变化，称为指示电极。



# 一. 参比电极

## 1. 基本要求:

- (1) 电位恒定
- (2) 达到平衡快
- (3) 内参比溶液不干扰测定
- (4) 液接电位小

## 2. 常用的参比电极

### (1) 氢标准电极

(Normal Hydrogen Electrode , NHE)

IUPAC规定，标准氢电极的电极电位为零，其结构如图2—2所示.

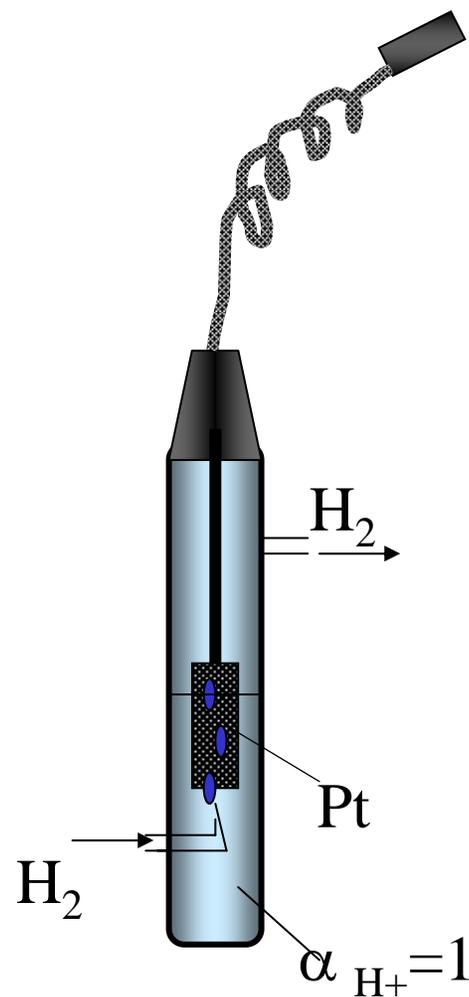


图2-2 标准氢电极

电极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$

电极电位：
$$\varphi = \varphi_{\text{Pt},\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{\alpha_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (2-2)$$

25°C,  $\alpha_{\text{H}^+} = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1\text{atm}$  (101325Pa) 时, 标准氢电极的电极电位为零, 称为绝对零电极电位。

## (2) 饱和甘汞电极 (SCE)

甘汞电极是最为常用的参比电极，其结构如图2-3。

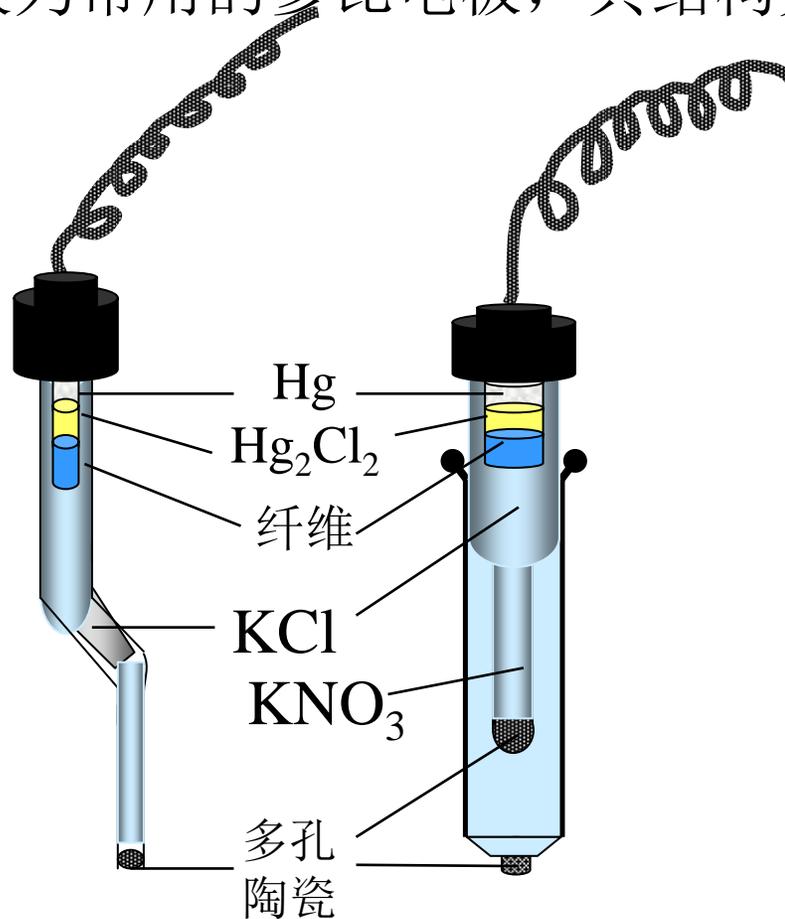


图2-3 甘汞电极

电极反应:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

电极电位:  $\varphi = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \log \alpha_{\text{Cl}^-}$  (2-3)

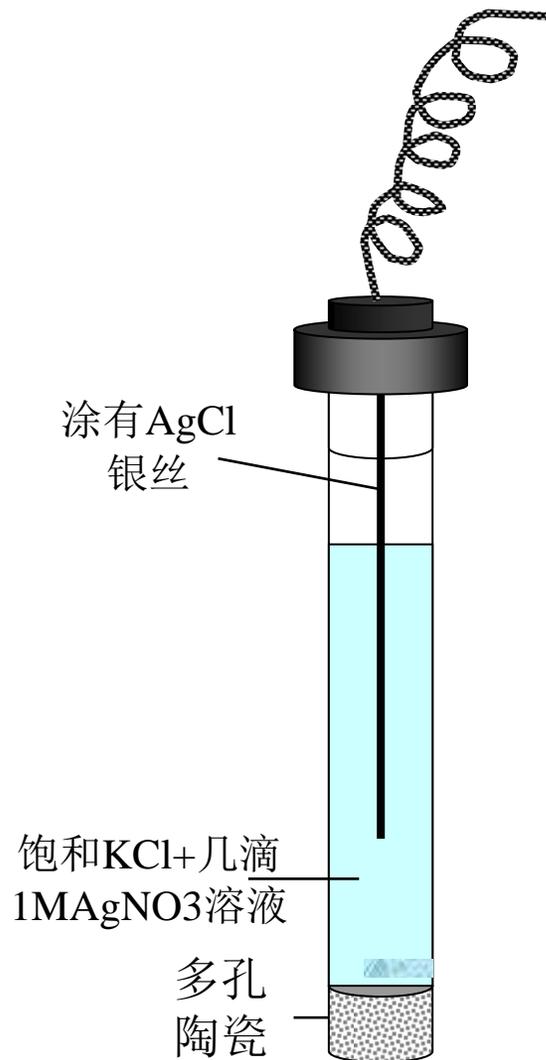
$T^\circ\text{C}$ 恒定时,  $\frac{2.303RT}{F}$ 为常数,  $K_{\text{sp}}$ , 恒定,  $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0$ 为一常数。298K (25°C) 时, :

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{SCE}} = 0.2442\text{V}$$

### (3) Ag/AgCl 电极

Ag/AgCl 电极亦是常用的参比电极之一，其结构如图2-4。

图2-4 银-氯化银电极



电极反应:  $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$\text{电极电位: } \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \log \alpha_{\text{Cl}^-} \quad (2-3)$$

$T^\circ\text{C}$ 恒定时, 为常数,  $K_{\text{sp}, \text{AgCl}}$  恒定,  $\text{KCl}$  的饱和溶解度一定,  $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$  为一定值。

298K (25°C) 时,  $\varphi_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.199\text{V}$

## 二. 指示电极——离子选择性电极

从原则上讲，在第一章中讲到的各类电极均可作为指示电极，但考虑到所测定体系的复杂性，对于指示电极常要求具有一定的选择性，即指示电极的电极应选择性地对溶液中的特定的离子有响应。指示电极用的最多的是膜电极，亦即各种离子选择性电极。

{ 离子选择性电极（膜电极）  
  金属基电极

离子选择性电极（Ion selective Electrode）：

离子选择性电极是一种电化学传感器，敏感膜是它的重要组成部分，故也称膜电极。离子选择性电极对特定离子有选择性响应的重要原因是膜电位的形成。

# 1. 结构

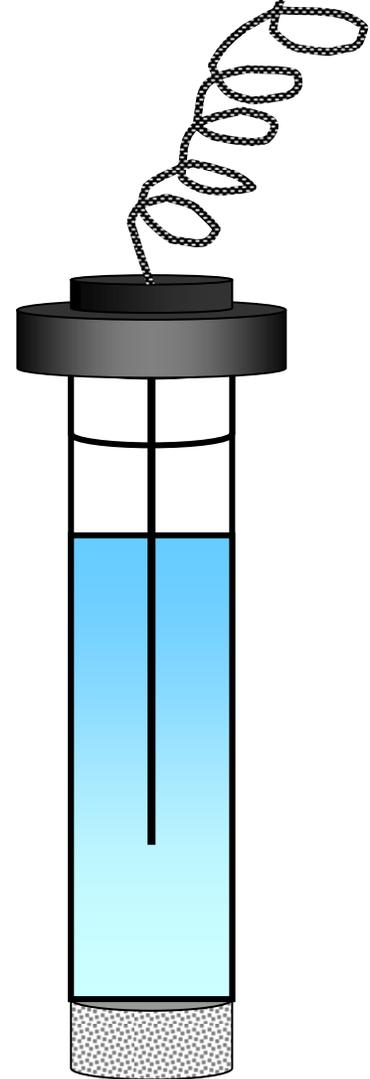
电极腔体系：用玻璃或高分子聚合物材料制成，

内参比电极：银—氯化银丝；

内参比溶液：一般为响应离子的强电解质和氯化物溶液；

敏感膜：种类多。用粘结剂或机械方法固定于电极腔体的端部

\*电极需要良好的绝缘(以免发生旁路漏电)；同时，电极用屏蔽线线与测量仪器连接(以消除周围交流电场及静电感应)



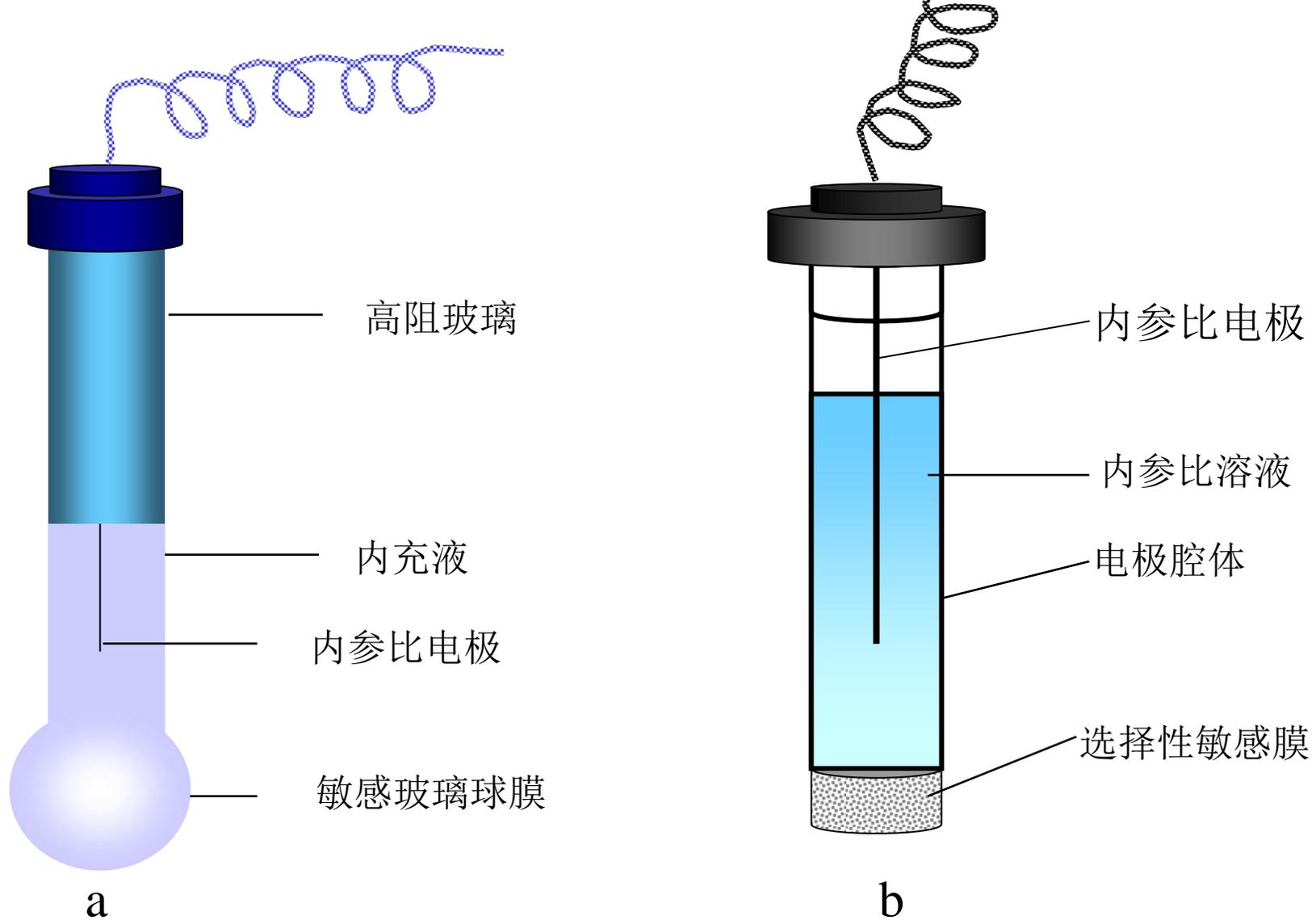


图2-5 离子选择性电极

a.pH玻璃电极 (  $H^+$ 选择电极 )

b.离子选择性电极的基本构造

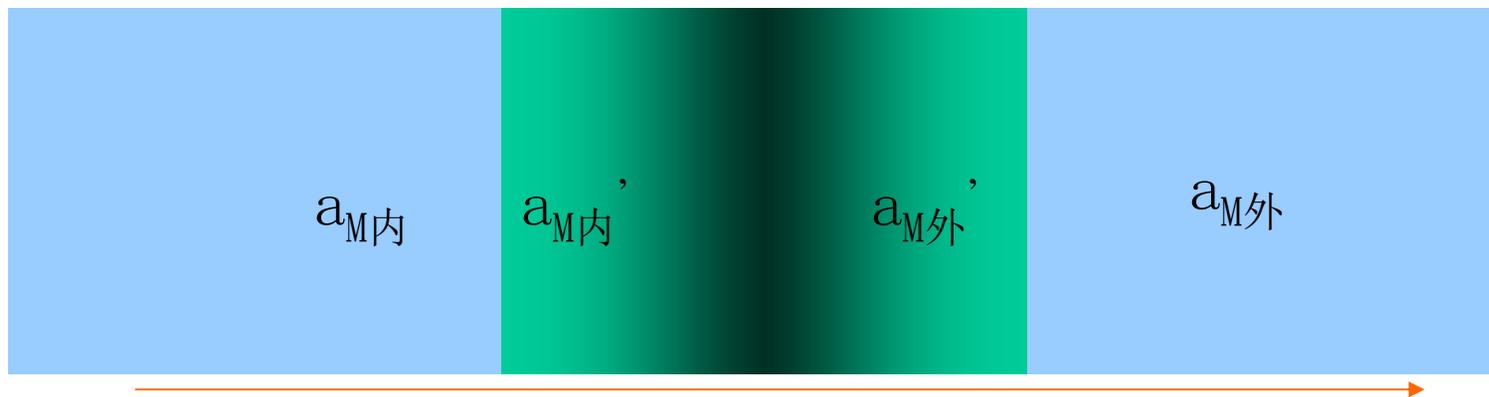
## 2. 作用原理

各种类型的离子选择电极的响应机理虽各有其特点，但其膜电位产生的基本原理是相似的。

### (1) 膜电位的产生：

若在两相界面上含有带电粒子，例如离子、电子和双极分子等，它们在两相中的分布不均匀，就出现正负电荷的分离，那末界面上就有电位差产生，这一电位差称为膜电位。

膜电位 膜内扩散电位  
膜与电解质溶液形成的内外界面的道南（Donnan）电位



# A. 扩散电位

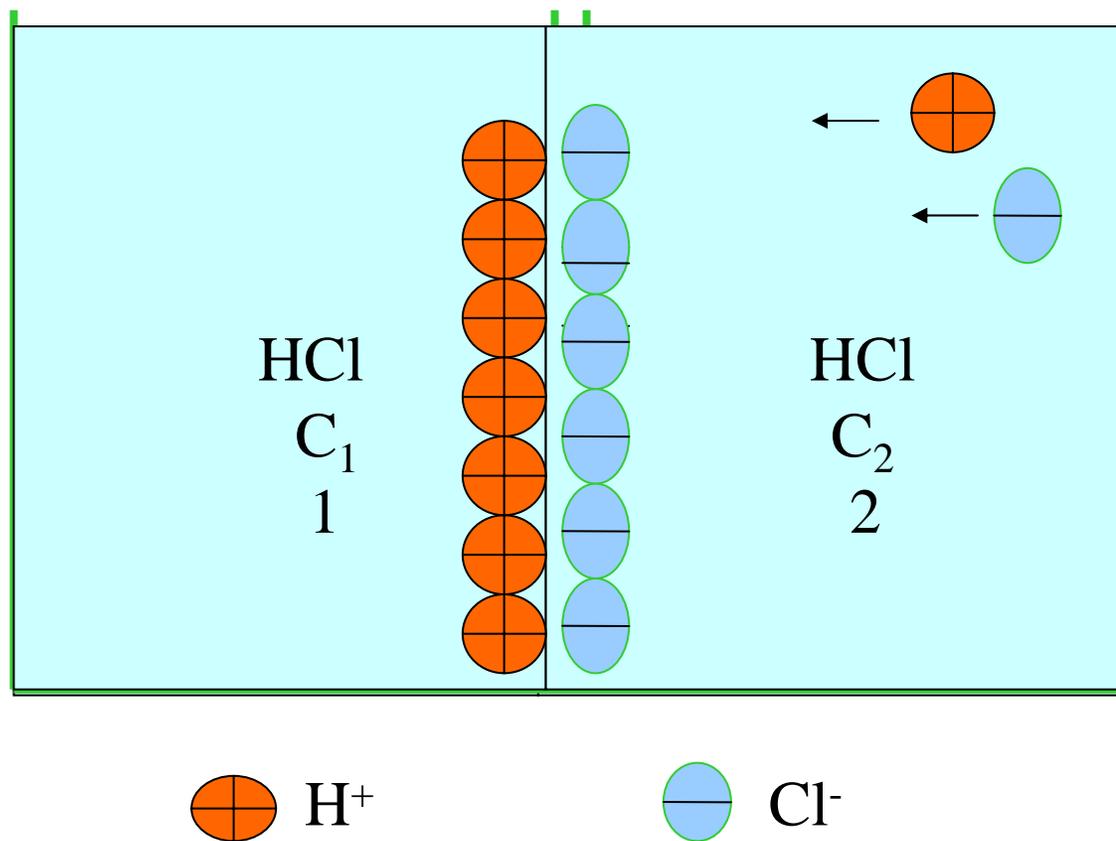


图2-6 扩散电位形成示意图

这种由于带电粒子的扩散在两相界面形成的电位通称扩散电位。

两溶液界面有稳定的界面电位，这一电位就是液接电位。

\* 它不只局限于出现在两个液体界面。

\*\* 这类扩散属于自由扩散，正、负两种粒子子都可以扩散通过界面，没有强制性和选择性。在离子选择电极中，扩散电位是膜电位的组成部分，它存在于膜相内部。

\*\*\* 当正负粒子的迁移数相等时，扩散电位等于零。

B. 道南 (Donnan) 电位

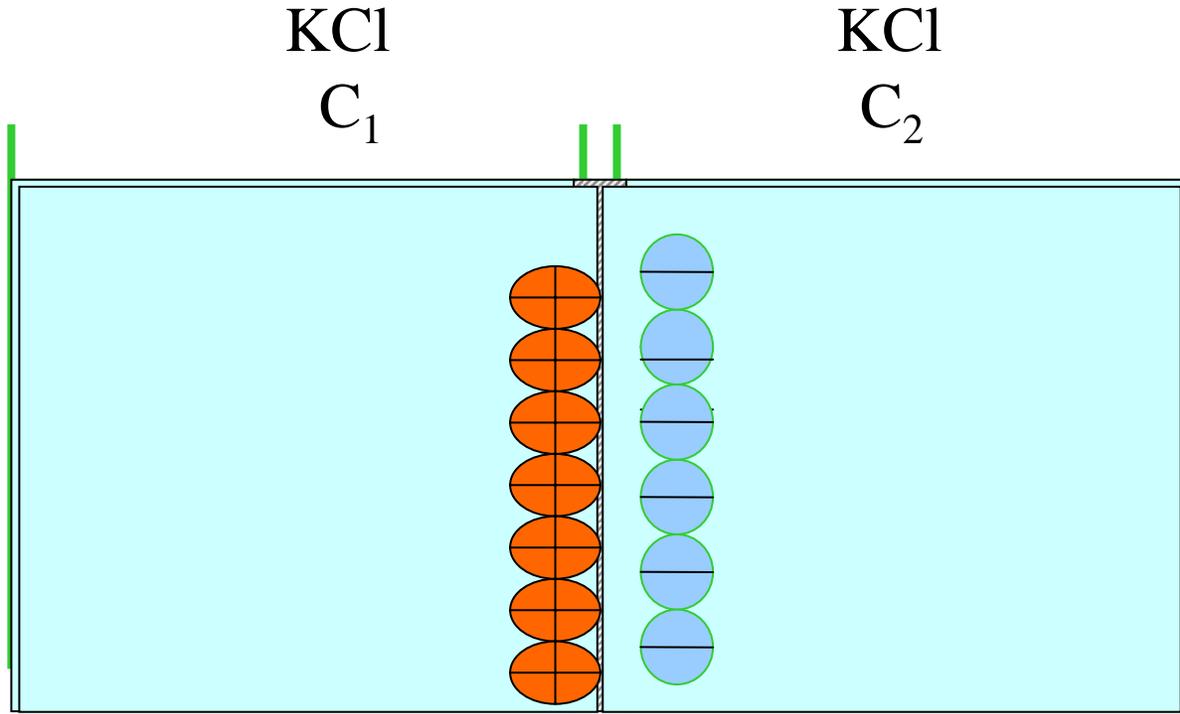
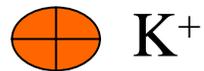


图2-7 道南电位的形成示意图(不同浓度的KCl溶液)



这种由于渗透膜选择性允许某些特定的例子通过而阻止另一些离子从一个液相扩散至另一液相，造成两相界面电荷分布不均匀，产生双电层结构而有电位差，这一电位称为道南电位。

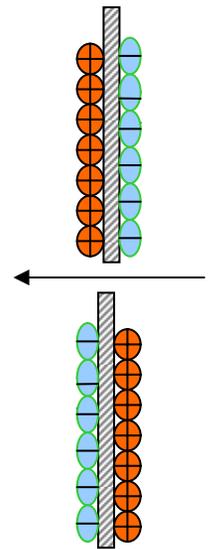
\*这类扩散具有强制性和选择性

**\*\*道南电位的公式为：**

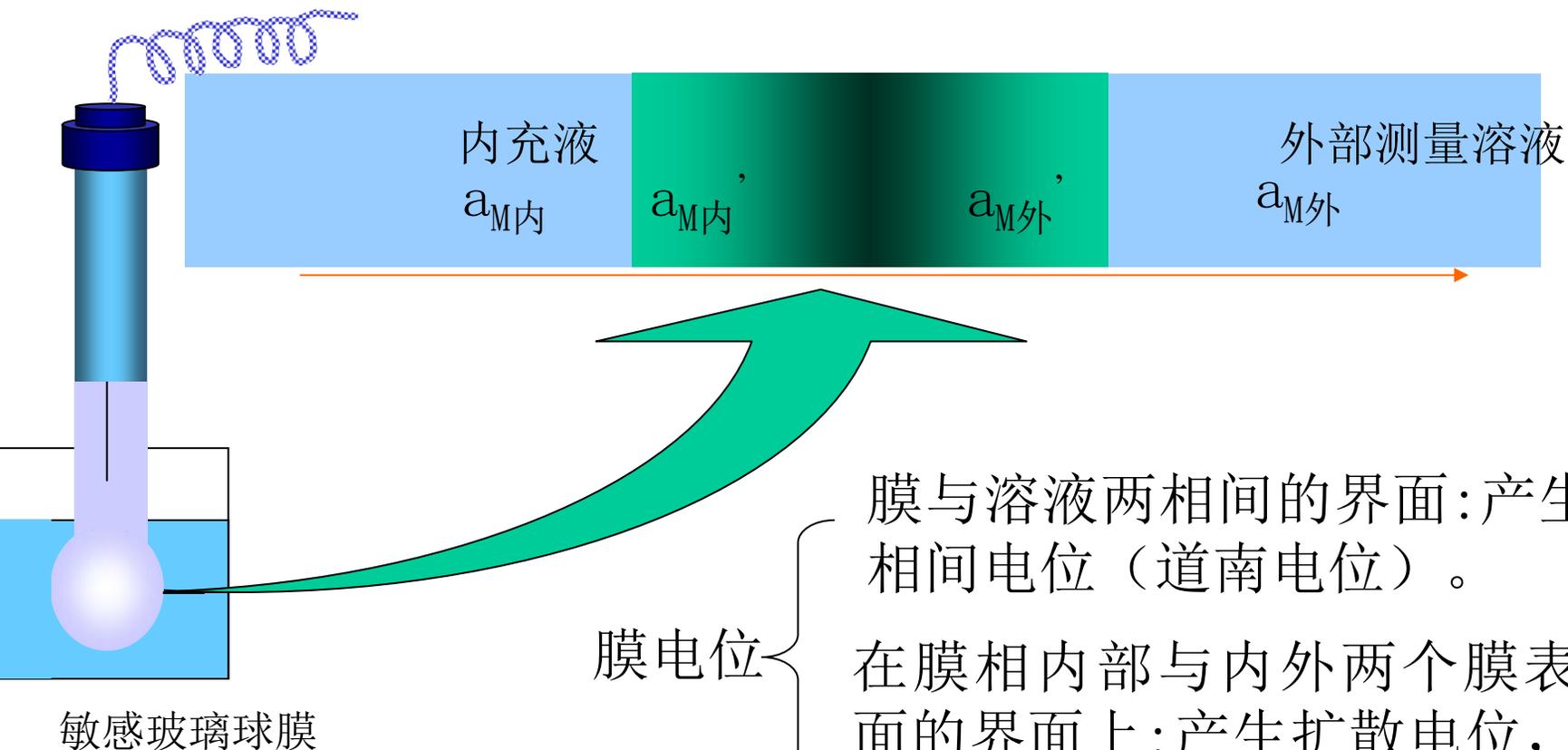
$$\varphi_D = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{+ (2)}}{\alpha_{+ (1)}} \quad (2-5)$$

如系负离子扩散，则：

$$\varphi_D = \varphi_1 - \varphi_2 = - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{- (2)}}{\alpha_{- (1)}} \quad (2-6)$$



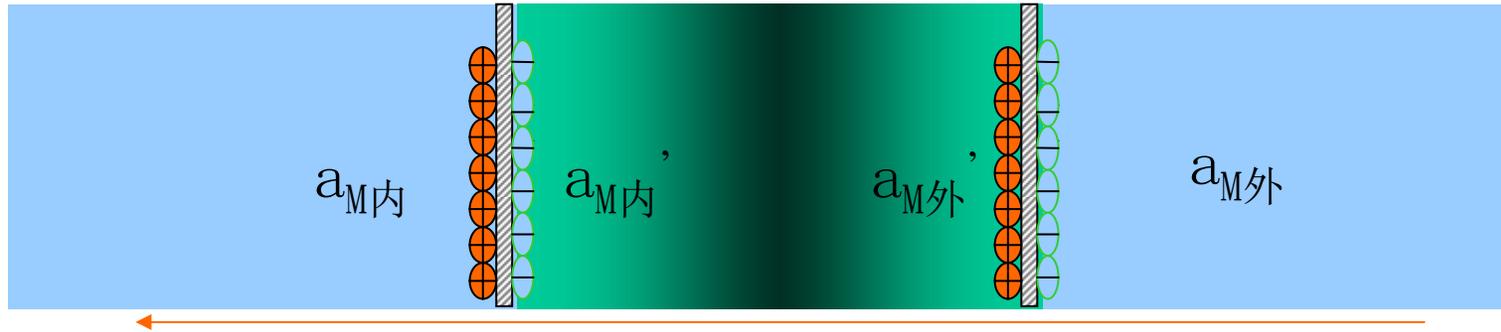
**\*\*\*在离子选择电极中，膜与溶液两相界面上的电位具有道南电位的性质**



膜与溶液两相间的界面:产生相间电位(道南电位)。

在膜相内部与内外两个膜表面的界面上:产生扩散电位,但其大小相同方向相反,互相抵消(如果膜制作均匀对称)。

对阳离子 $M^{z+}$ 有选择性响应的敏感膜:



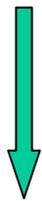
$$\varphi_{内} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha'_{M内}}{\alpha_{M内}} \quad \varphi_{外} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{M外}}{\alpha'_{M外}}$$

$$\varphi_M = \varphi_{外} + \varphi_{内} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{M外}}{\alpha_{M外}'} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{M内}}{\alpha_{M内}'}$$

膜制作均匀对称, 则  $a_{M内}' = a_{M外}'$

$$\varphi_M = \varphi_{外} + \varphi_{内} = + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\alpha_{M外}}{\alpha_{M内}}$$

$a_{M内}$  为常数



$$\begin{aligned}\varphi_M &= -\frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{M内} + \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{M外} \\ &= \text{常数} + \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{M外}\end{aligned}\quad (2-10)$$

\*膜电位与溶液中 $M^{Z+}$ 离子活度之间的关系，符合能斯特公式。

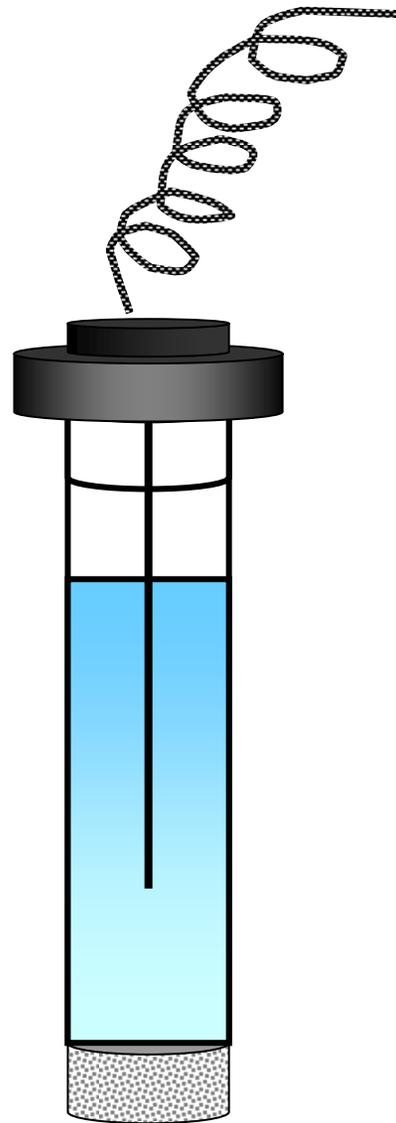
\*常数项为膜内界面上的相间电位  $-\frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{M内}$ 。

\*如果膜制作不均匀对称还应包括由于膜的内外两个表面不完全相同而引起的不对称电位。

离子选择电极的电位:

$$\begin{aligned}\varphi_{ISE} &= \varphi_{\text{内参比}} + \varphi_M = \varphi_{\text{内参比}} + \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{M\text{外}} - \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{M\text{内}} \\ &= k + \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{M\text{外}}\end{aligned}$$

{ 内参比电极的电位  
膜内的相间电位  
不对称电位



对于阴离子 $R^{Z-}$ 有响应的敏感膜其膜电位为:

$$\begin{aligned}\varphi_M &= \left(-\frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{R内} + \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{R外}\right) \\ &= \text{常数} - \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{R外}\end{aligned}$$

离子选择电极的电位:

$$\varphi_{ISE} = \varphi_{参比} - \varphi_M = k - \frac{RT}{ZF} \ln \varphi_{R外}$$

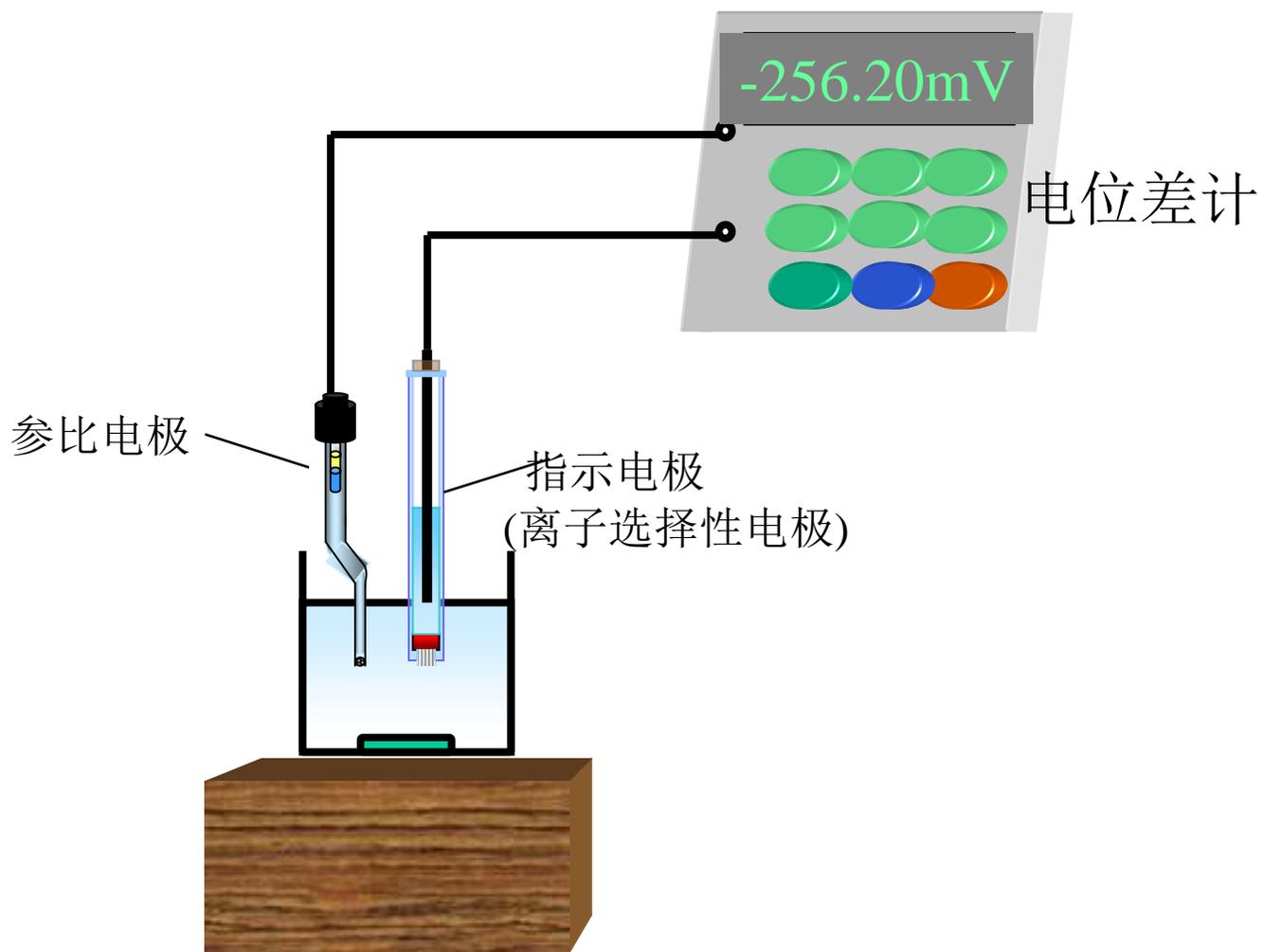
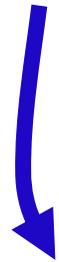


图2-1 直接电位法测定装置

$$E = \varphi_{ISE} - \varphi_{SCE} = k \pm \frac{RT}{ZF} \ln \alpha_{外} - \varphi_{SCE}$$
$$= K \pm \frac{RT}{ZF} \ln \alpha_{外}$$



内参比电极的电位

膜内的相间电位

不对称电位

外参比电极电位

外参比电极与试液的两个液相界面上有液接电位

# § 9.3 离子选择电极的类型及响应机理

原电极	晶体膜电极	非均相膜电极	PVC电极
		均相膜电极	LaF <sub>3</sub> 电极
敏化电极	非晶体膜电极	硬质电极(刚性基质电极)	玻璃电极
		流动载体电极	Ca电极
	气敏电极	氨气敏电极, 二氧化碳气敏电极	
	酶电极	尿素酶电极	

# 一. 玻璃电极

pH玻璃电极

p锂、 p钠、 p钾、 p银等电极

# 一. 玻璃电极

pH玻璃电极

p<sub>Li</sub>

p<sub>Na</sub>

p<sub>K</sub>

p<sub>Ag</sub>

## 1. 玻璃电极的构造

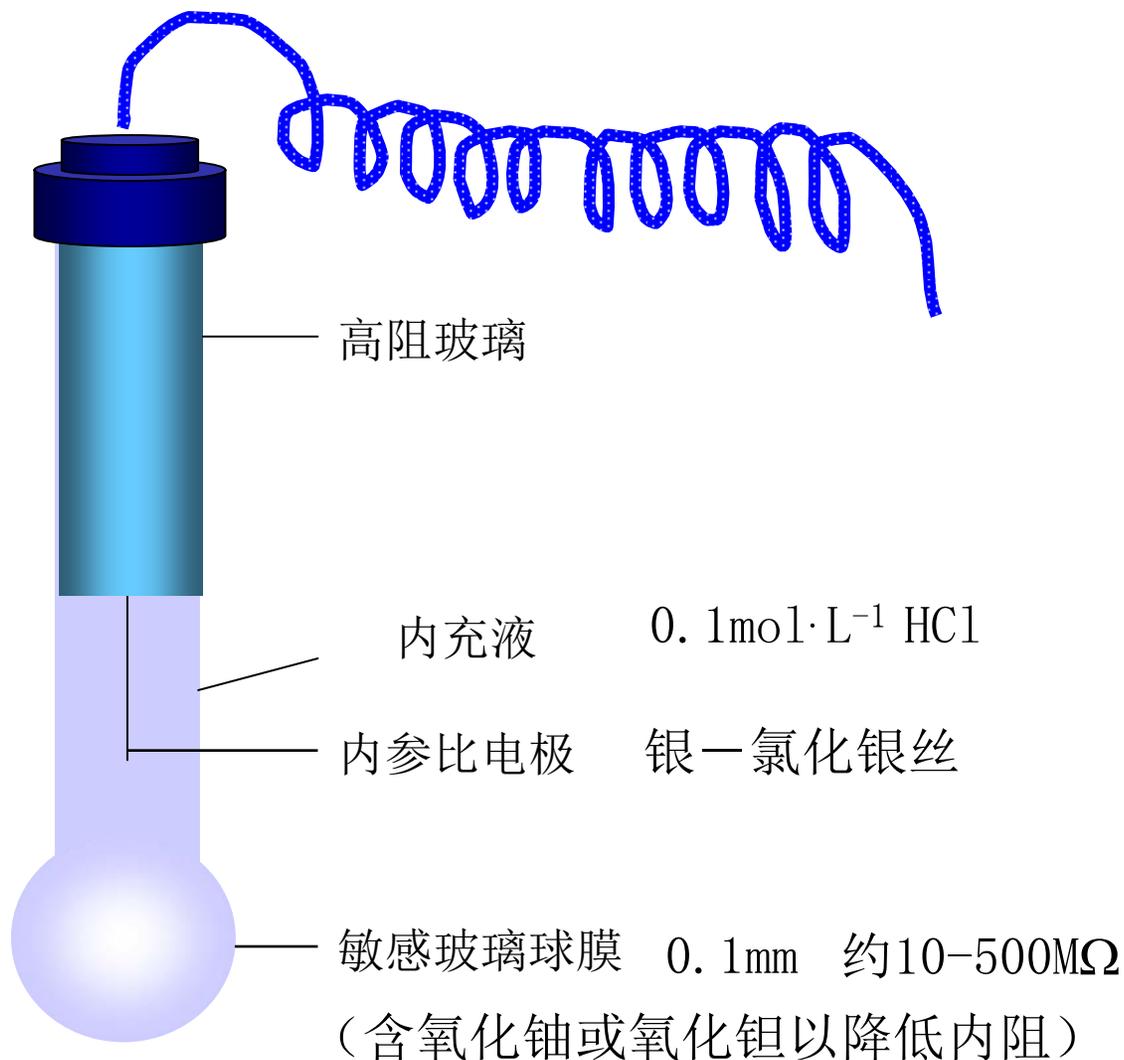


图2-8 玻璃电极构造



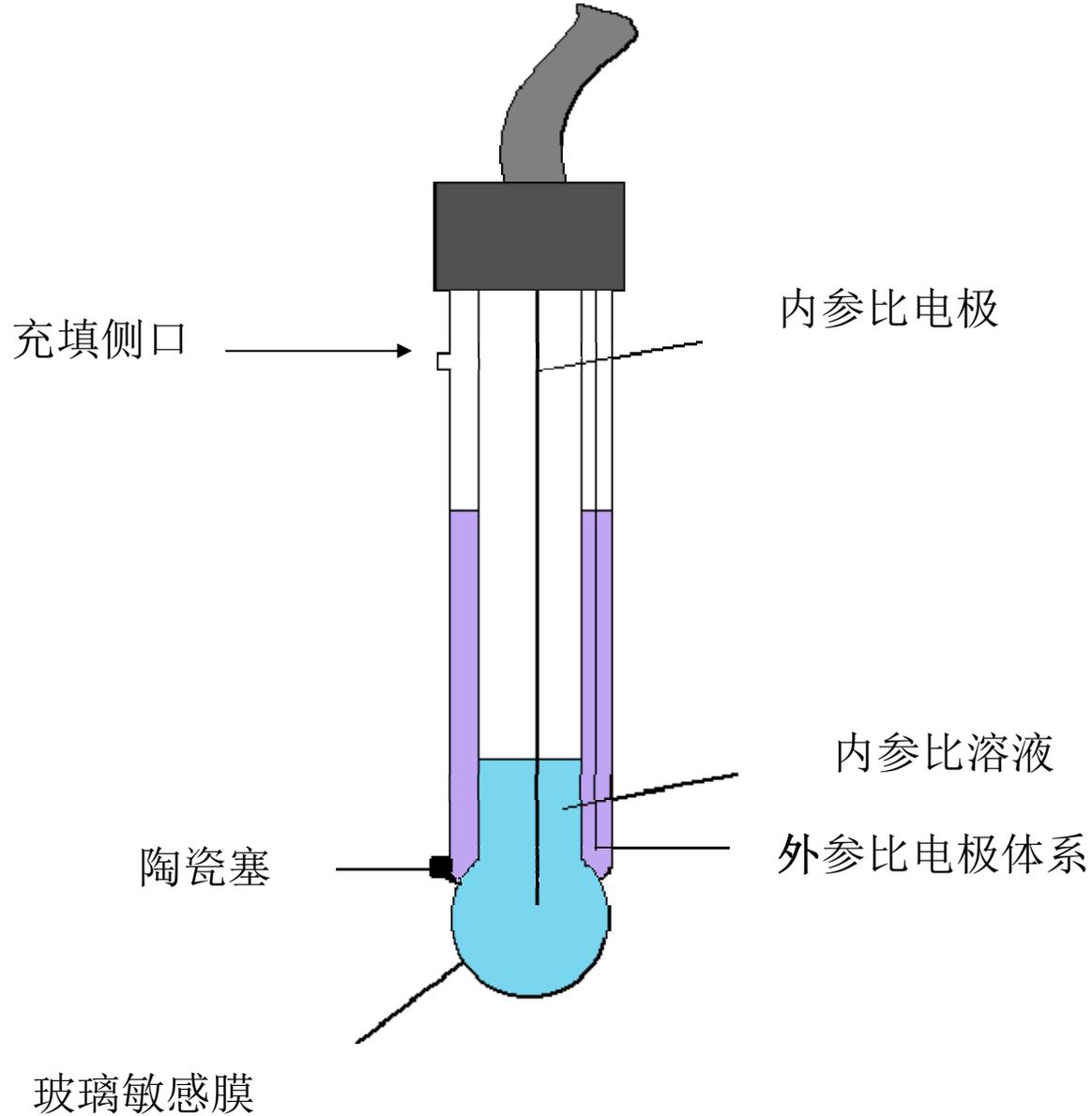


图2-9 复合pH玻璃电极

## 2. 玻璃膜的响应机理\_离子交换理论

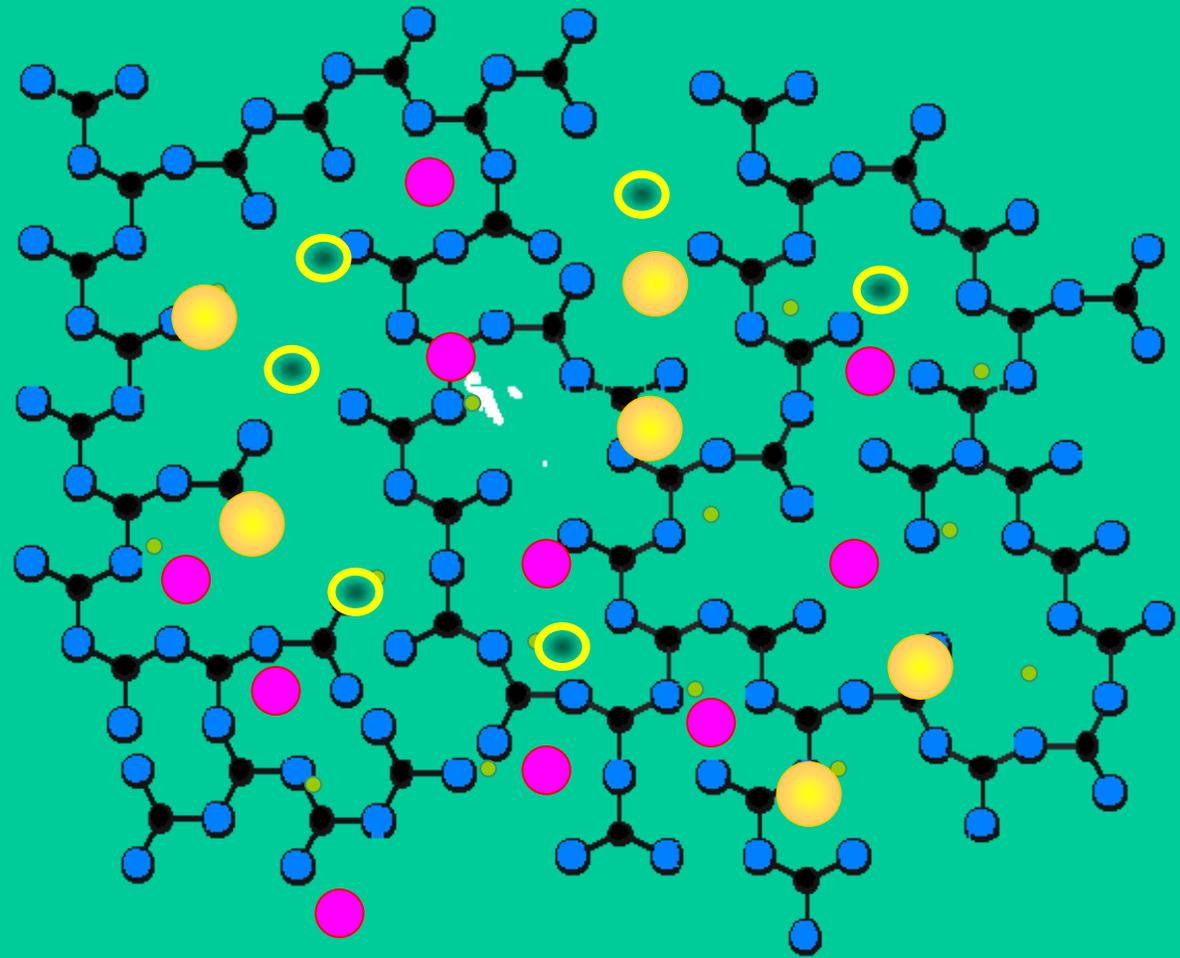
组成:

常用于制造pH玻璃电极的考宁 (Corning) 015玻璃的组成为:  $\text{Na}_2\text{O}$  21.4,  $\text{CaO}$  6.4,  $\text{SiO}_2$  72.2 (摩尔百分数)。

结构:

固定的带负电荷的硅与氧组成骨架 (载体)

在骨架的网络中存在体积较小但活动能力较强的阳离子 (主要是一价的钠离子, 并起导电的作用). 如图2-10所示。



● Si原子    ● O原子    ● 阳离子

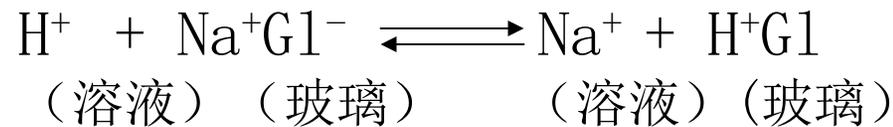
图2-10 Corning 玻璃的结构示意图

## 为什么玻璃膜允许H<sup>+</sup>选择性进入？

### 1. 特定结构允许H<sup>+</sup>选择性进入Na<sup>+</sup>位点

溶液中的氢离子能进入网络并代替钠离子的点位，但阴离子却被带负电荷的硅氧载体所排斥，高价阳离子也不能进出网络，特定结构允许H<sup>+</sup>选择性进入Na<sup>+</sup>位点。

2. 当玻璃膜浸泡在水中时，由于硅氧结构与氢离子的键合强度远大于其与钠离子的强度（约为10<sup>14</sup>倍），因此发生如下的离子交换反应：



反应的平衡常数很大，有利于反应朝正向进行，使得玻璃膜表面的点位在酸性或中性溶液中基本上全为氢离子所占有而形成类似硅酸（H<sup>+</sup>Gl<sup>-</sup>）的水化胶层。只有在氢氧化钠溶液中，由于逆反应的进行，才使得钠离子仍占有某些点位。

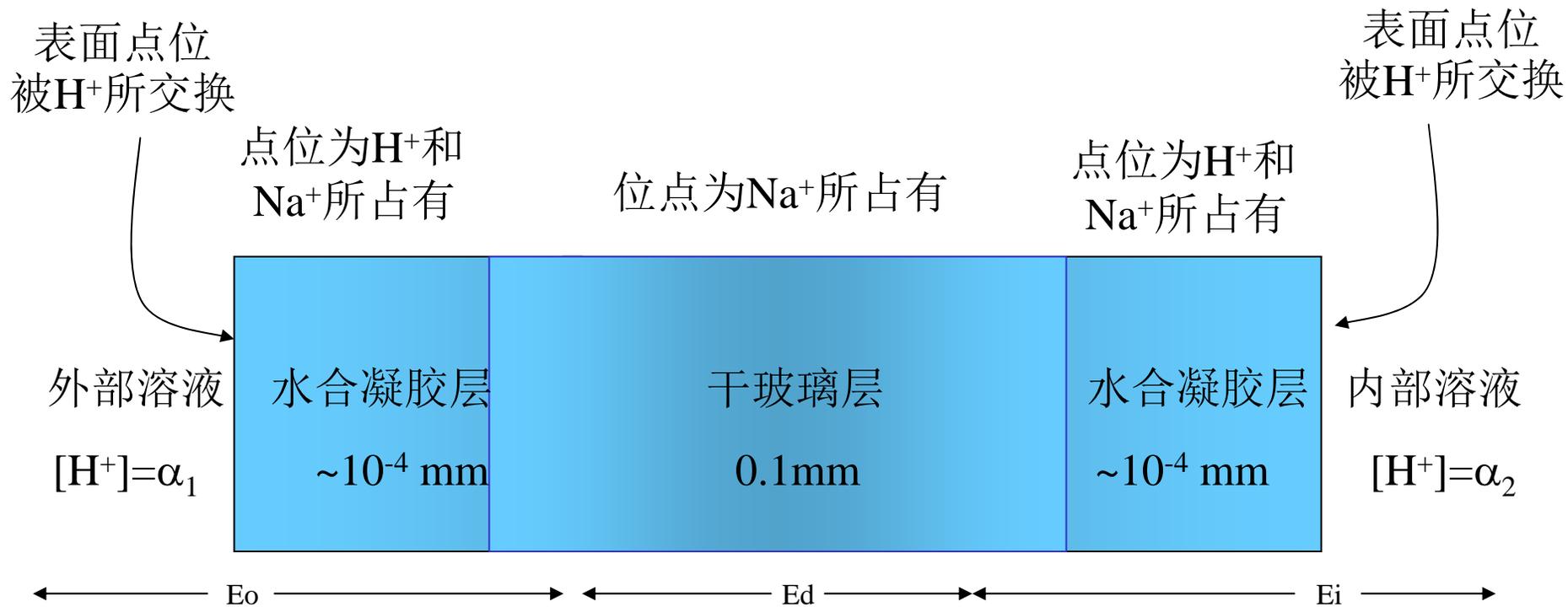


图2-11 氢离子选择性电极玻璃膜的结构

表面点位  
被 $H^+$ 所交换

表面点位  
被 $H^+$ 所交换

点位为 $H^+$ 和  
 $Na^+$ 所占有

点位为 $Na^+$ 所占有

点位为 $H^+$ 和  
 $Na^+$ 所占有

外部溶液

$[H^+] = \alpha_1$

水合凝胶层

$\sim 10^{-4}$  mm

干玻璃层

0.1mm

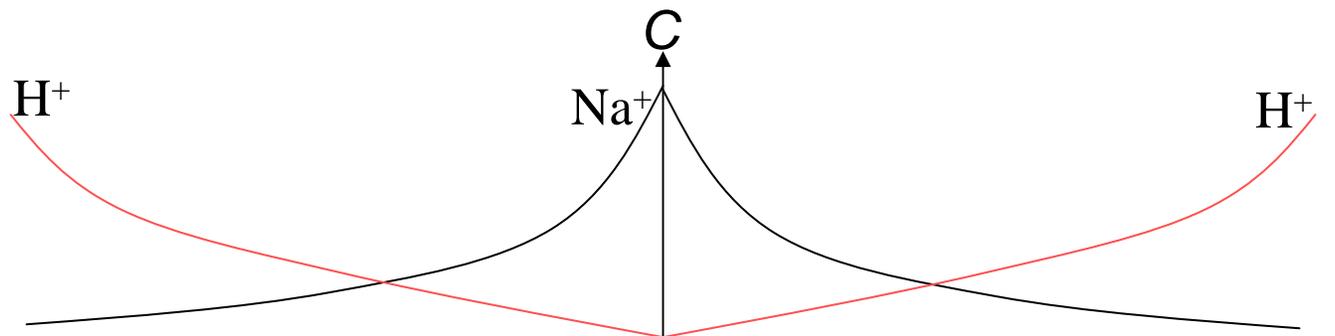
水合凝胶层

$\sim 10^{-4}$  mm

内部溶液

$[H^+] = \alpha_2$

$E_o$   $E_d$   $E_i$



玻璃膜中浓度分布示意图

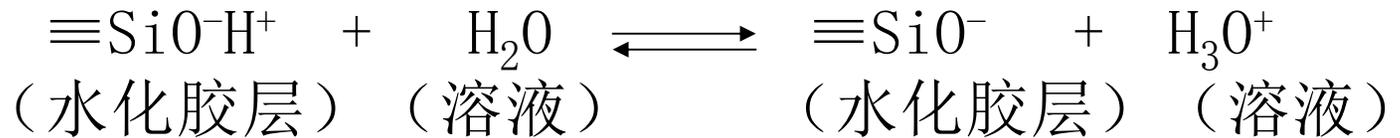
在玻璃主体层中：荷电最少、离子半径最小的钠离子传导电流；

在表面水化胶层中：氢离子的扩散传导电流；

在中间过渡层中： $\equiv\text{SiOH}$ 的活动性较差，电阻最大，其电阻率为干玻璃层的一千倍。

电位差的产生：

水化胶层表面  $\equiv\text{SiOH}$  的离解平衡是决定玻璃膜电位的因素：



$\text{H}_3\text{O}^+$  在水化胶层表面与溶液的界面上进行扩散，破坏了界面附近原来正负电荷分布的均匀性。于是在两相界面形成双电层结构，从而产生电位差。

\*玻璃电极在使用前，必须在待测离子的稀溶液中浸泡活化两小时以上，使膜表面的水化胶层能充分形成，以利于离子的稳定扩散。这些胶体具有离子导电的功能。

电极的选择性：

由于阴离子和其它阳离子难以进出玻璃膜表面，所以玻璃膜对氢离子具有选择性响应。

玻璃电极的电位与溶液的pH值有如下关系：

$$\varphi_{\text{玻}} = K + 0.059 \log \alpha_{H^+}$$

$$\varphi_{\text{玻}} = K - 0.059 \text{pH} \quad (2-13)$$

\* 用考宁015玻璃制成的pH玻璃电极，只能适用于pH 1—10.

## 碱差和酸差

“碱差”: 当试液的pH值大于10时，测得的pH值比实际数值要低，这种现象称为“碱差”，它来源于钠离子的扩散作用，故又称为“钠差”。

在强碱性溶液中，氢离子浓度很低，而有大量钠离子存在，将使钠离子重新进入玻璃膜的硅氧网络，并与氢离子交换而占有少数点位。玻璃电极的膜电位除了决定于水化胶层和溶液中的氢离子活度外，还增加了因钠离子在两相中扩散而产生的相间电位。如用 $\text{Li}_2\text{O}$ 代替 $\text{Na}_2\text{O}$ 制作玻璃膜，由于锂玻璃的硅氧网络中的空间较小，钠离子的半径较大，不易进入与氢离子进行交换，因而避免了钠离子的干扰。

## “酸差”

在 $\text{pH} < 1$ 时，如强酸性溶液中，或盐浓度较大时，或在某些非水溶液中， $\text{pH}$ 测量数往往偏高。这是由于传送 $\text{H}^+$ 是靠 $\text{H}_2\text{O}$ ，水分子活度变小， $(\text{H}_3\text{O}^+)$ 也就变小了，这种现象称为“酸差”。

### 3. 阳离子玻璃电极

改变玻璃的成分和结构，可制成对其它一价阳离子具有选择性的电极。表2—1列出了几种阳离子玻璃膜的组成及其选择性系数。

表2-1 阳离子玻璃电极

主要响应离子	玻璃组成 (摩尔百分数)			电位选择系数
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	
Na <sup>+</sup>	11	18	71	K <sup>+</sup> 3.3×10 <sup>-3</sup> (pH7), 3.6×10 <sup>-4</sup> (pH11) Ag <sup>+</sup> 500
K <sup>+</sup>	27	5	68	Na <sup>+</sup> 5.0×10 <sup>-2</sup>
Ag <sup>+</sup>	11	18	71	Na <sup>+</sup> 1.0×10 <sup>-3</sup>
	28.8	19.1	52.1	H <sup>+</sup> 1.0×10 <sup>-5</sup> Li <sup>+</sup> Li <sub>2</sub> O
Na <sup>+</sup> 0.3	15	25	60	K <sup>+</sup> <1.0×10 <sup>-3</sup>

## 二. 晶体电极

晶体电极，其敏感膜系用厚约1—2mm难溶的晶体制成，这些晶体具有离子导电的功能。

离子在晶体中的导电过程，是藉助于晶格缺陷而进行的。挨近缺陷空穴的导电离子能移动至空穴中。

晶体中离子传导及膜表面上相同离子间的扩散作用。

氟化镧:对氟离子有选择性响应

硫化银:对银离子、硫离子有选择性响应

卤化银:卤离子及银离子有选择性响应

\*在晶体敏感膜中，只有待测离子能进入膜相，并参与导电过程，从而使晶体敏感膜具有选择性。

\*\*已知只有很少几种晶格能较低的晶体在室温下具有离子导电性，在晶体中，一般仅有一种晶格离子参加导电过程。这通常是离子半径最小和电荷最小的晶格离子。

如 $\text{LaF}_3$ 中的 $\text{F}^-$ ， $\text{Ag}_2\text{S}$ 和 $\text{AgX}$ 中的 $\text{Ag}^+$ 等。

# 1. 氟离子选择性电极

## (1) 结构

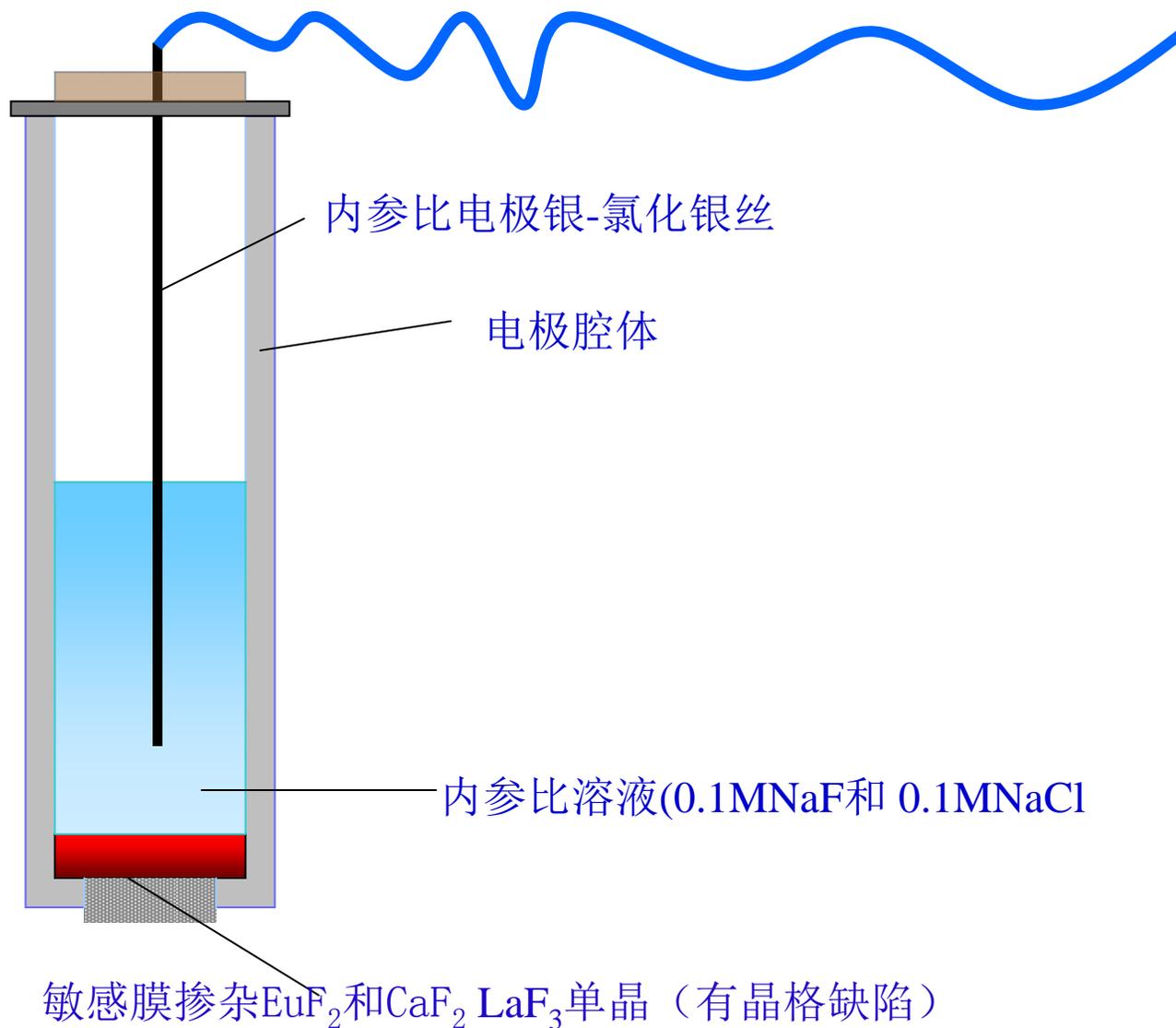


图2-12 氟离子选择性电极结构

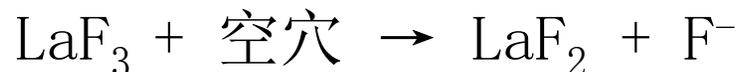
F<sup>-</sup>离子在空穴的移动便传导电流。其导电离子移动过程可表示

## (2) 响应机理

膜电位的产生:

仅是由于溶液中的待测离子 $F^-$ 能扩散进入膜相的缺陷空穴, 而膜相中的晶格缺陷上的离子也能进入溶液相, 因而在两相界面上建立双电层结构所致。

可表示如下:



选择性:

由于缺陷空穴的大小、形状和电荷分布, 只能容纳特定的可移动的晶格离子, 其它离子不能进入空穴, 故亦不能参与导电过程。因此, 在 $LaF_3$ 单晶晶体敏感膜中, 只有待测 $F^-$ 能进入膜相, 并参与导电过程, 从而使晶体敏感膜对 $F^-$ 具有选择性。

\*由于晶体膜表面不存在离子交换作用，所以电极在使用前不需浸泡活化。

\*\*对晶体膜电极的干扰，主要不是由于共存离子进入膜相参与响应，而是来自晶体表面及溶液中的化学反应。

例如：溴离子和碘离子影响氯化银膜对氯离子的响应。  
氢氧根影响 $\text{LaF}_3$ 敏感膜对氟离子的干扰。

\*\*\*晶体膜电极的选择性与构成膜的物质的溶度积，和共存离子与晶格离子离子形成沉淀的溶度积的相对大小有关。

\*\*\*\*晶体膜电极的检出线与构成膜的物质的溶度积（或溶解度）有关。

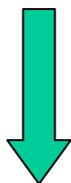


电极电位:

$$\varphi = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{M}}$$

$$= \varphi_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^- (\text{内})} - \frac{RT}{F} (\ln \alpha_{\text{F}^- (\text{内})} + \ln \alpha_{\text{F}^- (\text{外})}) \quad (2-14)$$

$\varphi_{\text{Ag/AgCl}}^0$   $\alpha_{\text{Cl}^- (\text{内})}$   $\alpha_{\text{F}^- (\text{内})}$  均为常数

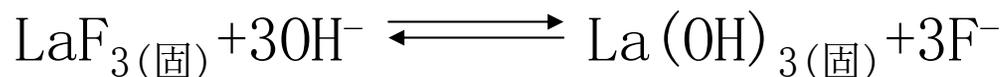


$$\varphi_{\text{F}} = k - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{F}^- (\text{外})}$$

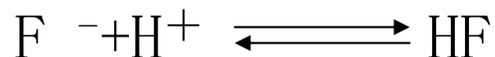
\* 线性响应范围： $5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

\* \* 干扰情况：选择性很高，唯一的干扰是氢氧根离子。

如pH值过高：



如pH值过低：



\* \* \* 在实际工作中，通常用柠檬酸盐的缓冲溶液来控制测试液的pH值为5—5.5。WHY？

柠檬酸盐尚能与铁、铝等离子形成络合物，藉此可以除它们因与氟离子发生络合反应而产生的干扰。

在测定中为了将活度与浓度联系起来及消除一些干扰，总离子强度调节缓冲剂（Total Ion Strength Adjust Buffer, TISAB）。

如氟电极来说，它由 $\text{KNO}_3$ ， $\text{NaAc-HAc}$ 缓冲液、柠檬酸钾组成，控制pH5.5。

### 3. 硫、卤素离子电极

硫离子电极：

用 $\text{Ag}_2\text{S}$ 粉末在 $10^8$  Pa以上的高压下压制而成。它同时也是银离子电极。硫化银是低电阻的离子导体，其中可移动的导电离子是银离子。

硫化银膜电极对银离子响应时的膜电位为：

$$\varphi_M = K + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (2-15)$$

\*硫化银膜电极还可以用于测定硫离子的活度。

$$\alpha_{Ag} = \left[ \frac{K_{SP(Ag_2S)}}{\alpha_{S^{2-}}} \right]^{1/2}$$

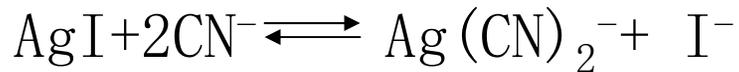
代入式 (2-15) 得:

$$\varphi = K' - \frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{F} \ln \alpha_{S^{2-}} \quad (2-16)$$

\*氯化银————→氯电极  
溴化银————→溴电极  
碘化银————→碘电极

氯化银和溴化银在室温下均具有较高的电阻，并具有较强的光敏性。把氯化银或溴化银晶体和硫化银研匀后一起压制，使氯化银或溴化银分散在硫化银的骨架中，再制成敏感膜，能改善上述缺陷。

\*\*碘电极或硫电极尚能用于测定氰离子的活度。例如，碘化银与氰离子间存在下列平衡，



平衡趋向于正方向进行。因此，通过上述反应，可间接测定氰离子浓度。

\*\*\*铜、铅或镉等重金属离子的硫化物与硫化银混匀压片，能分别制得对这些二价阳离子有响应的敏感膜，它们的响应也是通过溶液溶度积平衡由银离子来实现的。

\*\*\*\*氟电极和上述各种卤化银和硫化物晶体膜电极一般均制成不需内参比体系的全固态形式。制造时，可在内膜表面加上银粉，再压制成型；或在膜表面上真空喷镀银。然后再在此银膜表面上焊接银丝引出即成。也可以采用石墨棒与内膜直接接触，构成电的通路。这类电极的内阻较低，一般为 $0.2\text{M}\Omega$ 。

当上述卤素离子电极在具有内参比体系（银—卤化银丝与卤化物溶液）时，其电极电位为：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{ISE}} &= \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{M}} \\ &= \varphi_{\text{AgCl, Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^- (\text{内})} + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{X}^- (\text{内})} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{X}^- (\text{外})}\end{aligned}$$

常数项 $\varphi_{\text{AgX, Ag}}^0$ 即为银—卤化银电极的标准电极电位。很明显，上式与第二类电极的电位公式相同。

当上述卤素离子电极在具有无参比体系时，其电极电位为：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{ISE}} &= \varphi_{\text{M}} \\ &= k - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{X}^- (\text{外})}\end{aligned}$$

表2-2 常用的晶体膜商品电极和性能参数

电极	膜材料	线性响应范围	pH适用范围	主要干扰离子
F <sup>-</sup>	LaF <sub>3</sub> +Eu <sup>2+</sup>	5×10 <sup>-7</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	5-6.5	OH <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	AgCl+Ag <sub>2</sub> S	5×10 <sup>-5</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	2-12	Br <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> ,
Br <sup>-</sup>	AgBr+Ag <sub>2</sub> S	5×10 <sup>-6</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	2-12	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> ,
I <sup>-</sup>	AgI+Ag <sub>2</sub> S	1×10 <sup>-7</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	2-11	S <sup>2-</sup> ,
CN <sup>-</sup>	AgI	1×10 <sup>-6</sup> —1×10 <sup>-2</sup>	>10	I <sup>-</sup> ,
Ag <sup>+</sup> , S <sup>2-</sup>	Ag <sub>2</sub> S	1×10 <sup>-7</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	2-12	Hg <sup>2+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	CuS+Ag <sub>2</sub> S	5×10 <sup>-7</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	2-10	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ,
Pb <sup>2+</sup>	PbS+Ag <sub>2</sub>	5×10 <sup>-7</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	3-6	Cd <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cl <sup>-</sup>
Cd <sup>2+</sup>	CdS+Ag <sub>2</sub> S	5×10 <sup>-7</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	3-10	Pb <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ,

# 三、流动载体电极(液膜电极)

## 1. 流动载体电极:

流动载体电极膜中的活性物质为液态，与玻璃电极不同，其载体可在膜相中流动。但不能离开膜，而离子可以穿过膜。

## 2. 分类:

- 带正电荷的流动载体电极
- 带电荷的流动载体电极
- 带负电荷的流动载体电极
- 中性载体电极

## 3. 结构:

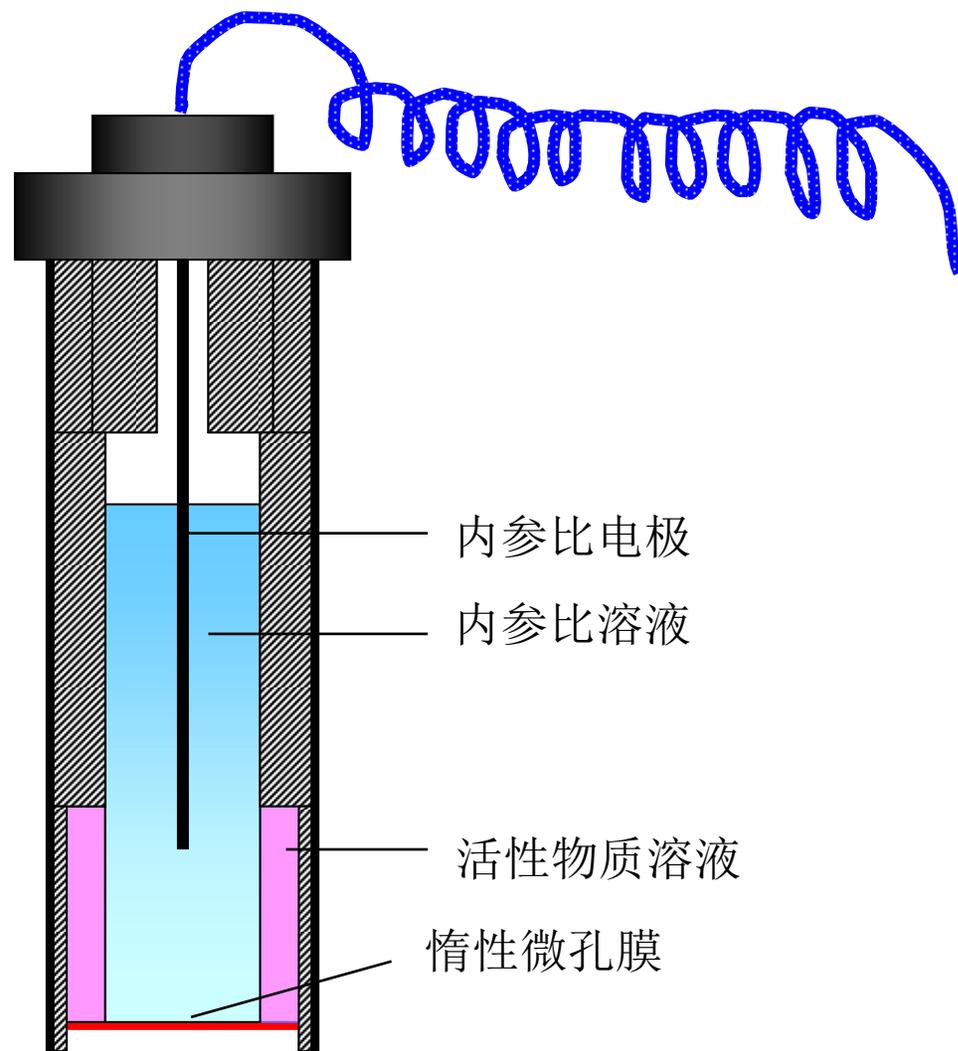


图2-13 流动载体电极（液膜电极）

腔体：双层体腔，中间圆形体腔贮内参比溶液，下端环形体腔则贮活性物质溶液，并均与敏感膜相接触。

微孔膜：惰性微孔膜用垂熔玻璃、素烧陶瓷或高分子材料（聚四氯乙烯、聚偏氟乙烯）制成，膜上分布直径小于1  $\mu\text{M}$ 的微孔，孔与孔之间上下左右彼此连通，

内参比电极：银—氯化银丝

内参比溶液：

响应离子为阳离子时，以其氯化物溶液为内参比溶液；  
响应离子为阴离子时，则以其碱金属盐及氯化钾溶液为内参比溶液。

$\text{Ca}^{2+}$  电极  $\text{CaCl}_2$

$\text{NO}_3^-$  电极  $\text{KCl}+\text{KNO}_3$

用作活性物质的溶剂：

二羧酸的二元酯、磷酸酯和硝基芳香族化合物等。

## 4. 流动载体

带负电荷的载体：

烷基磷酸盐

羧基硫醚  $R-S-CH_2COO^-$ 、

四苯硼酸盐  $(C_6H_5)_4B^-$

带正电荷的载体：

三类喹类阳离子、

邻二氮杂菲与过渡金属的络阳离子

碱性染料类阳离子

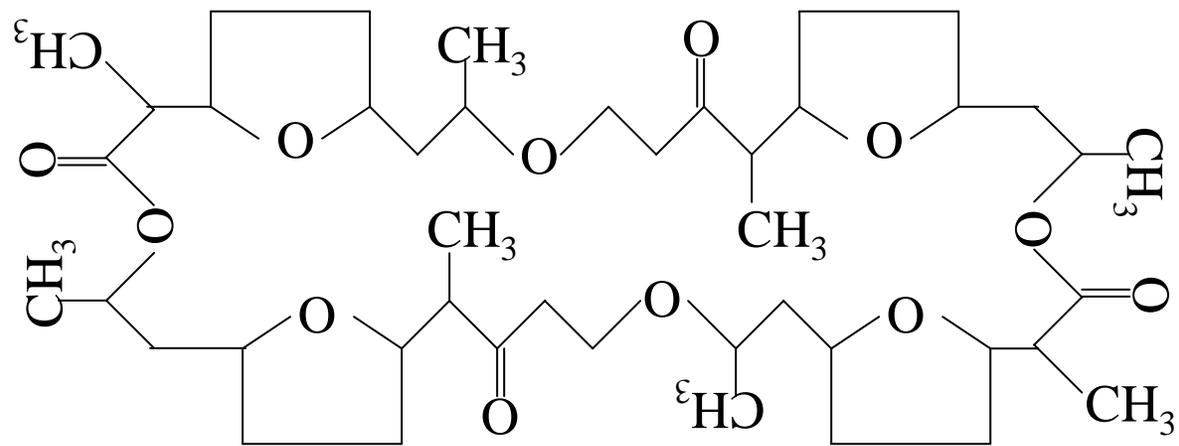
中性载体：

抗生素、

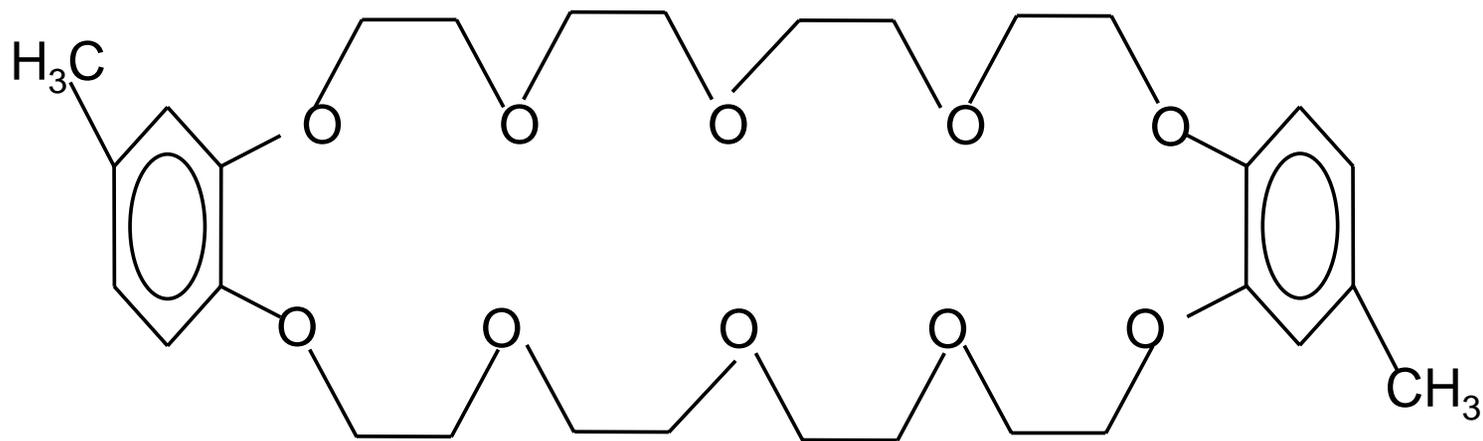
冠醚化合物

开链酰胺

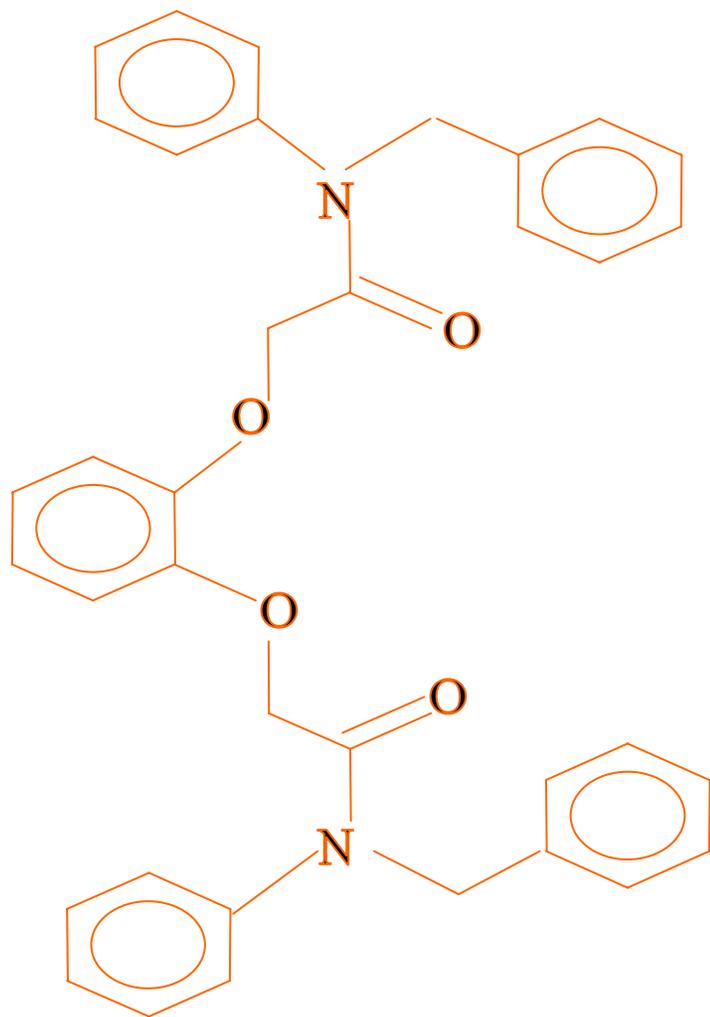
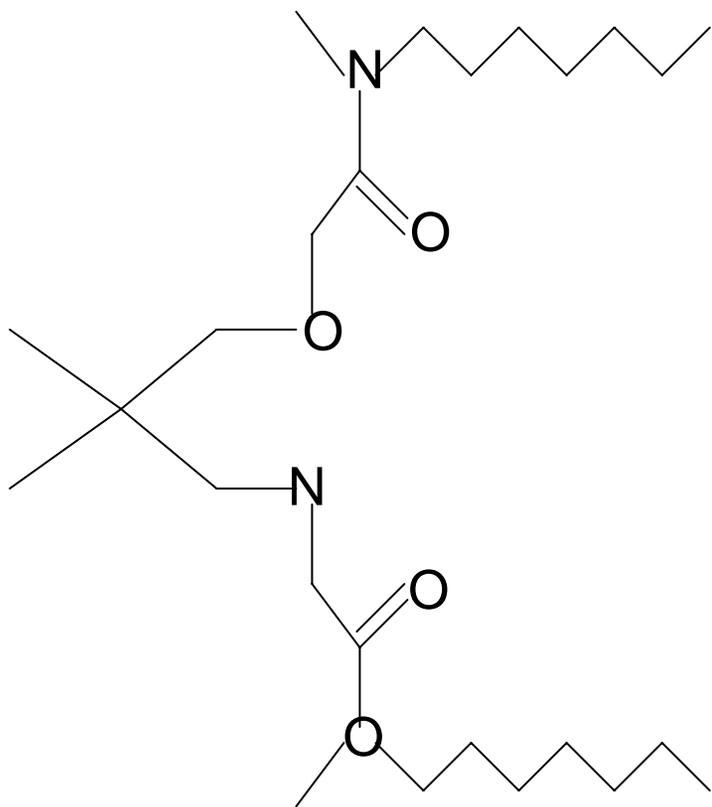
其结构如下：



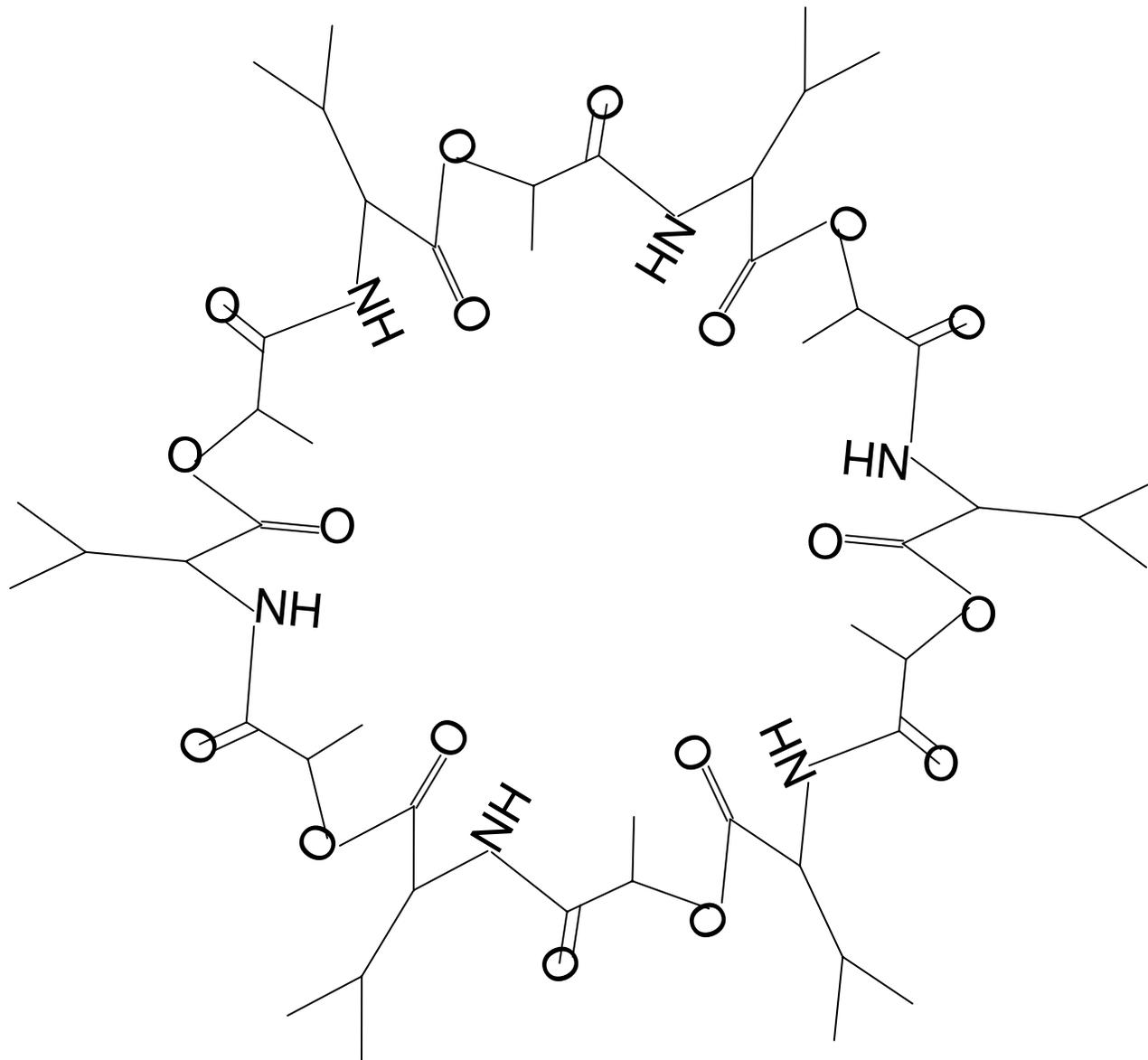
类放射线菌



二甲基二苯并30-冠醚-10

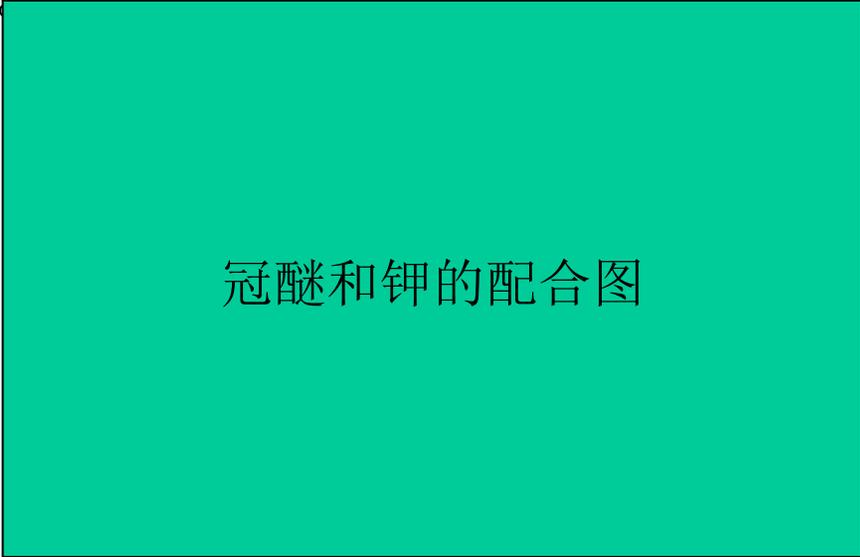


开链酰胺



缬氨酶素

它们都是中性的有机物，不带荷电基团，因此也不导电。如类放线菌素、冠醚化合物。他们具有环氧排列的结构，与水有相似的环境，因而能取代阳离子周围的水合层，使阳离子进入环状空穴。但环的外部是非极性的，因此载体本身仍易溶于低介电常数溶剂中。当溶有中性载体的介质与溶液接触时，阳离子穿过绝缘介质，与中性载体生成荷电的能够移动的络阳离子，从而使介质有导电性。中性载体对进入环氧空穴的阳离子，是具有选择性的。



冠醚和钾的配合图

## 5. 响应机理

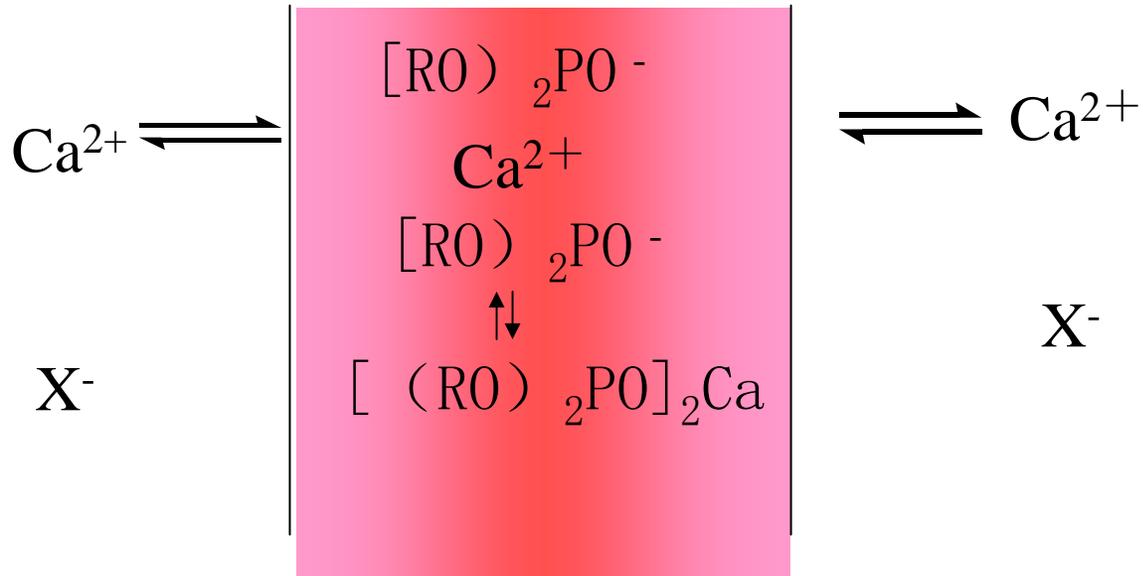
### 例一:钙离子电极的响应机理

钙离子电极是一种带负电荷的流动载体电极，它用二癸基磷酸根  $(RO)_2PO^-$  作为载体，此试剂与钙离子作用生成二癸基磷酸钙  $[(RO)_2PO]_2Ca$ 。当其溶于癸醇或苯基磷酸二辛酯等有机溶剂中，即得离子缔合型的液态活性物质，以此可制得对钙离子有响应的液态敏感膜。

外溶液

膜

内溶液



$\text{Ca}^{2+}$  —响应离子     $(\text{RO})_2\text{PO}^-$  —载体     $\text{X}^-$  —伴随离子

$[(\text{RO})_2\text{PO}]_2\text{Ca}$  —离子缔合性活性物质

图2-14 带电荷的流动载体电极作用示意图

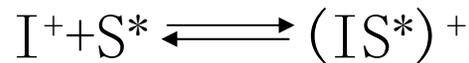
图中表明，响应离子 $\text{Ca}^{2+}$ 能自由出入溶液相及膜相，而有机载体离子 $[\text{RO})_2\text{PO}^-$ 则被陷于膜相中。相反，溶液相中的伴随离子 $\text{X}^-$ 则被排除在膜相之外。由于只有响应离子 $\text{Ca}^{2+}$ 能通过膜与溶液的界面进行扩散，因此破坏了两相界面附近电荷分布的均匀性，产生相间电位。

**选择性:**对带电荷的流动载体电极来说，载体与响应离子生成的缔合物越稳定，响应离子在有机溶剂中的淌度越大，选择性就越好。

**灵敏度:**取决于活性物质在有机相和水相中的分配系数，分配系数越大，灵敏度越高。

## 例二：中性载体膜的响应机理

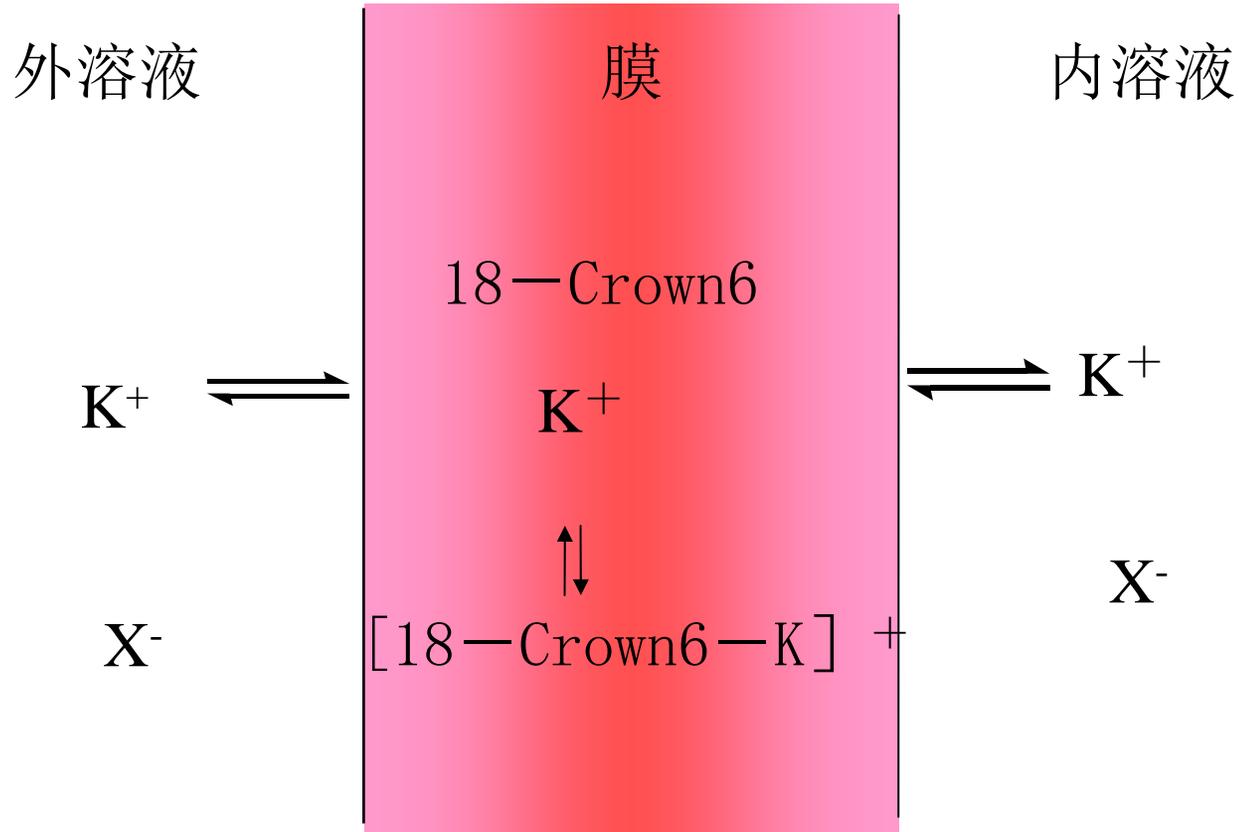
溶液中的响应离子  $I^+$  扩散并萃取进入膜相，与膜相中的中性载体分子  $S^*$  生成带正电荷的络阳离子  $(IS^*)^+$



平衡趋向于正方向进行。由于  $(IS^*)^+$  的过量存在，破坏两相界面附近电荷分布的均匀性，产生了相间电位。

可以预计，络阳离子  $(IS^*)^+$  越稳定，电极的选择性就越好；响应离子的萃取常数越大，电极的灵敏度也就越高。

中性载体膜主要对碱金属和碱土金属离子响应。常见的中性载体电极及其性能列于表2-4。这类电极的内阻较带电荷的流动载体膜为高，一般约  $2-10M\Omega$ 。



$K^+$  — 响应离子 18-Crown6 — 中性载体  $X^-$  — 伴随离子

$[18-Crown6-K]^+$  — 离子缔合性活性物质

图2-14 中性流动载体电极作用示意图

\*流动载体膜也可制成外观类似固态的“固化”膜，如PVC (polyvinyl chloride) 膜电极。它是将活性物质溶入有机溶剂（同时起增塑剂作用）后，再一起溶于聚氯乙烯（PVC）的四氢呋喃溶液，然后倾注入下垫玻璃板的玻璃环中，待四氢呋喃挥发后，即得以PVC为支持体的薄膜。把薄膜切割成圆片，粘结在有机玻璃电极管的一端，配上内参比电极，便制成所需电极。这种电极叫做PVC膜电极。与一般的流动载体膜电极相比，这种薄膜的稳定性和寿命有很大提高。

表2-3 带电荷的流动载体电极

离子电极	活性物质	线性响应范围 (mol.L <sup>-1</sup> )	主要干扰离子
Ca <sup>2+</sup>	二(正辛基苯基)磷酸钙 溶于苯基磷酸二辛脂	1×10 <sup>-5</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	二癸基磷酸钙溶于癸醇	1×10 <sup>-5</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	四(十二烷基)硝酸铵	5×10 <sup>-6</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	邻二氮杂菲铁(II)络阳离子	1×10 <sup>-5</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	OH <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	三庚基(十二烷基)氟硼酸铵	1×10 <sup>-6</sup> —1×10 <sup>-1</sup>	I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

## 四、气敏电极

气敏电极是一种气体传感器，能用于测定溶液中气体的含量，它的作用原理，是利用待测气体对某一化学平衡的影响，使平衡中的某特定离子的活度发生变化，再用离子选择电极来反映该特定离子的活度变化，从而求得试液中被测气体的分压（含量）。

气敏电极的构造见图2-15：

其主要部件：

微多孔性气体渗透膜（由醋酸纤维、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等材料制成，具有增水性，但能透过气体）

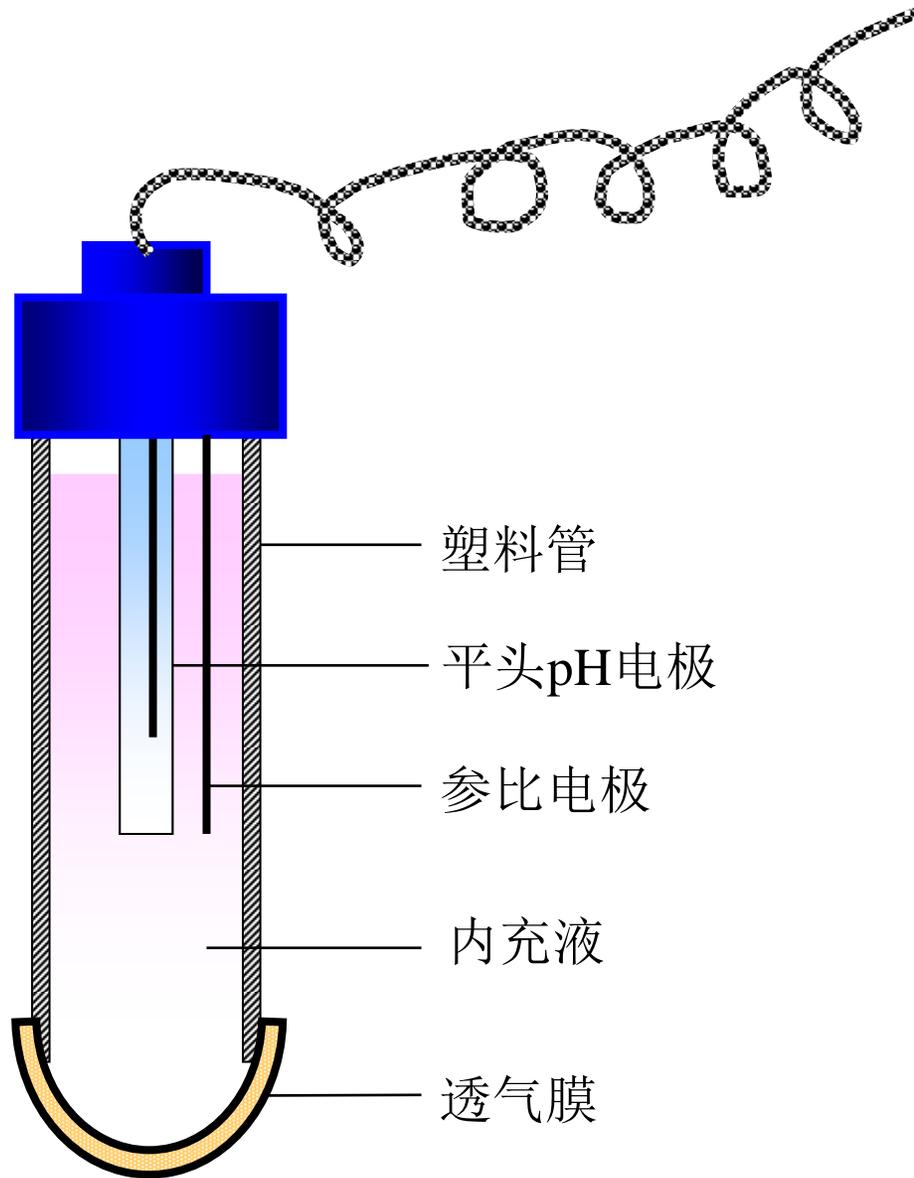


图2-15 CO<sub>2</sub> 气敏电极结构

例如，当测定二氧化碳时，二氧化碳气体通过气体渗透膜，与中介溶液（中间电解质溶液）相接触，中介溶液为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠，于是二氧化碳与水作用生成碳酸，从而影响碳酸氢钠的电离平衡，其反应如下：



$K_s$ 为反应的平衡常数：

$$K_s = \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (2-17)$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_2} = K_2 p_{\text{CO}_2} \quad (2-18)$$

碳酸与碳酸氢根离子之间的离解平衡为：



$$\alpha_{\text{H}^+} = \frac{K_{a1} \alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{\alpha_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2-19)$$

将式(2-18)代入式(2-19)，得

$$\alpha_{\text{H}^+} = \frac{K_{a1} K_s p_{\text{CO}_2}}{\alpha_{\text{HCO}_3^-}} \quad (2-20)$$

由于  $K_{a1}$ 、 $K_s$  为常数， $\text{HCO}_3^-$  的浓度较高，在反应中其活度可看成是常数，则

$$\alpha_{\text{H}^+} = K \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (2-21)$$

中介溶液中的氢离子活度与试液中二氧化碳的分压成正比，而pH玻璃电极的电位为：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{玻}} &= k + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}^+} \\ &= \text{常数} + \frac{RT}{F} \ln p_{\text{CO}_2}\end{aligned}\quad (2-22)$$

可用pH玻璃电极的电位来指示二氧化碳的分压。

\*测量测量溶液时，将气敏电极浸入试液，控制试液的酸碱性使待测气体扩散通过气透膜、在中介溶液中插入参比电极，再与离子指示电极组成电池。（实际是一复合电极）。

表2-5 气敏电极的品种及性能

气敏电极	离子指示电极	中介溶液	化学反应平衡	检测限 (mol·L <sup>-1</sup> )	试液pH	干扰
CO <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	0.01mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O = H <sup>+</sup> +HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-5</sup>	< 4	
NH <sub>3</sub>	H <sup>+</sup>	0.01mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O = NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	10 <sup>-6</sup>	>11	挥发性氨
NO <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	0.02mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	2NO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O=NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> +H <sup>+</sup>	5×10 <sup>-7</sup>	柠檬酸盐 缓冲液	SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
SO <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	0.01mol·L <sup>-1</sup> NaHSO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O = HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	10 <sup>-6</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 缓冲液	Cl <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup>	pH5 柠檬酸盐缓冲液	H <sub>2</sub> S = HS <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	10 <sup>-8</sup>	<5	O <sub>2</sub>
HCN	Ag <sup>+</sup>	0.01mol·L <sup>-1</sup> KAg(CN) <sub>2</sub>	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> = Ag <sup>+</sup> +2CN <sup>-</sup>	10 <sup>-7</sup>	< 7	H <sub>2</sub> S
HF	F <sup>-</sup>	1mol·L <sup>-1</sup> H <sup>+</sup>	HF = F <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	10 <sup>-3</sup>	< 2	
HAc	H <sup>+</sup>	0.1mol·L <sup>-1</sup> NaAc	HAc = H <sup>+</sup> + Ac <sup>-</sup>	10 <sup>-3</sup>	< 2	
Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 缓冲液	Cl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O=2H <sup>+</sup> +ClO <sup>-</sup> +Cl <sup>-</sup>	5×10 <sup>-3</sup>	< 2	

# 五、生物电极

生物电极是一种将由生物化学与电化学分析相结合而研制成的电极。

## 1. 酶电极

将生物酶涂布在电极（离子选择电极或其它电流型传感器）的敏感膜上，通过酶催化作用，使待测物质产生能在该电极上响应的离子或化合物，来间接测定该物质。这就是酶电极的工作原理。（结构如图2-16）

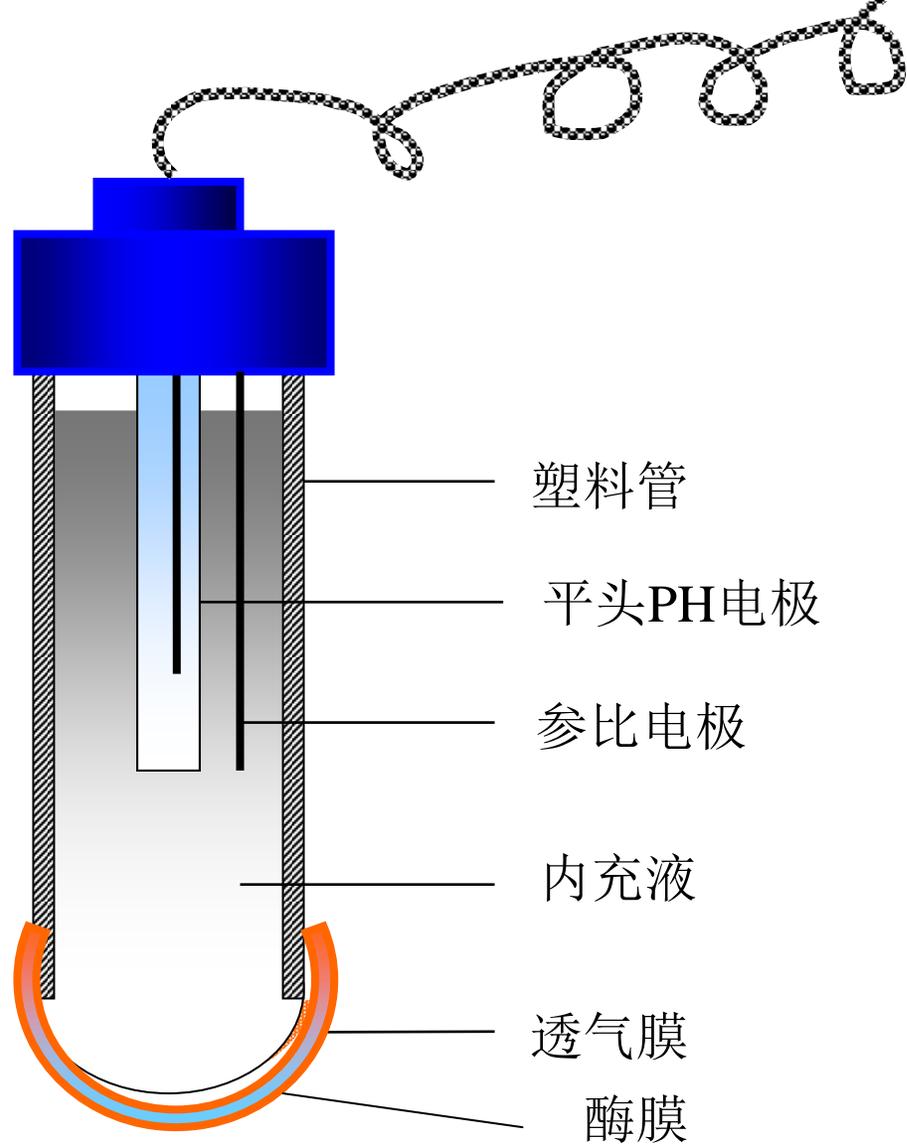
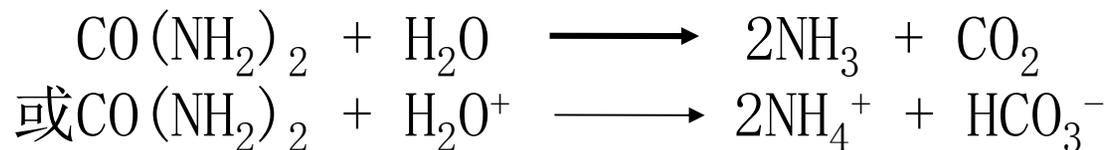


图2-16 酶电极结构示意图

例如：脲酶能催化脲（尿素）分解产生氨或铵离子，其反应如下：



可用氨气敏电极或中性载体铵电极检测生成的氨或铵离子，从而测得脲的含量。

再如：葡萄糖氧化酶能催化葡萄糖的氧化反应：



可采用电流型氧电极检测试液中氧含量的变化，间接测定葡萄糖的含量。

- \* 由于酶的催化作用对底物具有很高的选择性，所以酶电极的选择性是相当高的。
- \*\* 酶电极作为一种生物传感器，适用于生物医学研究及临床诊断。
- \*\*\* 要制作酶电极，除选择合适的指示电极外，还必须制成具有催化活性的水不溶性酶膜，并固定在电极表面上（酶的固定化）。

表2-6 酶电极的组成与性能

测定物质	酶	指示电极或检测物	测定范围 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
葡萄糖	葡萄糖氧化酶	$\text{O}_2$	$1\times 10^{-4}$ — $2\times 10^{-2}$
脲	脲酶	$\text{NH}_3$	$2\times 10^{-5}$ — $1\times 10^{-2}$
胆固醇	胆固醇氧化酶	$\text{H}_2\text{O}_2$	$1\times 10^{-5}$ — $1\times 10^{-2}$
L-谷氨酸	谷氨酸氧化酶	$\text{NH}_4^+$	$1\times 10^{-4}$ — $1\times 10^{-1}$
L-赖氨酸	赖氨酸氧化酶	$\text{CO}_2$	$1\times 10^{-4}$ — $1\times 10^{-1}$

## 六、离子敏感场效应晶体管

离子敏感场效应晶体管（ISFET, Ion Sensitive Field Effective Tube）是一种微电子化学敏感元件。它既具有离子选择电极对敏感离子响应的特性，又保留场效应晶体管的性能，是离子选择电极制造工艺和半导体微电子技术相结合的产物。

金属—氧化物—半导体场效应晶体管（MOS FET）的结构如图2-17所示。

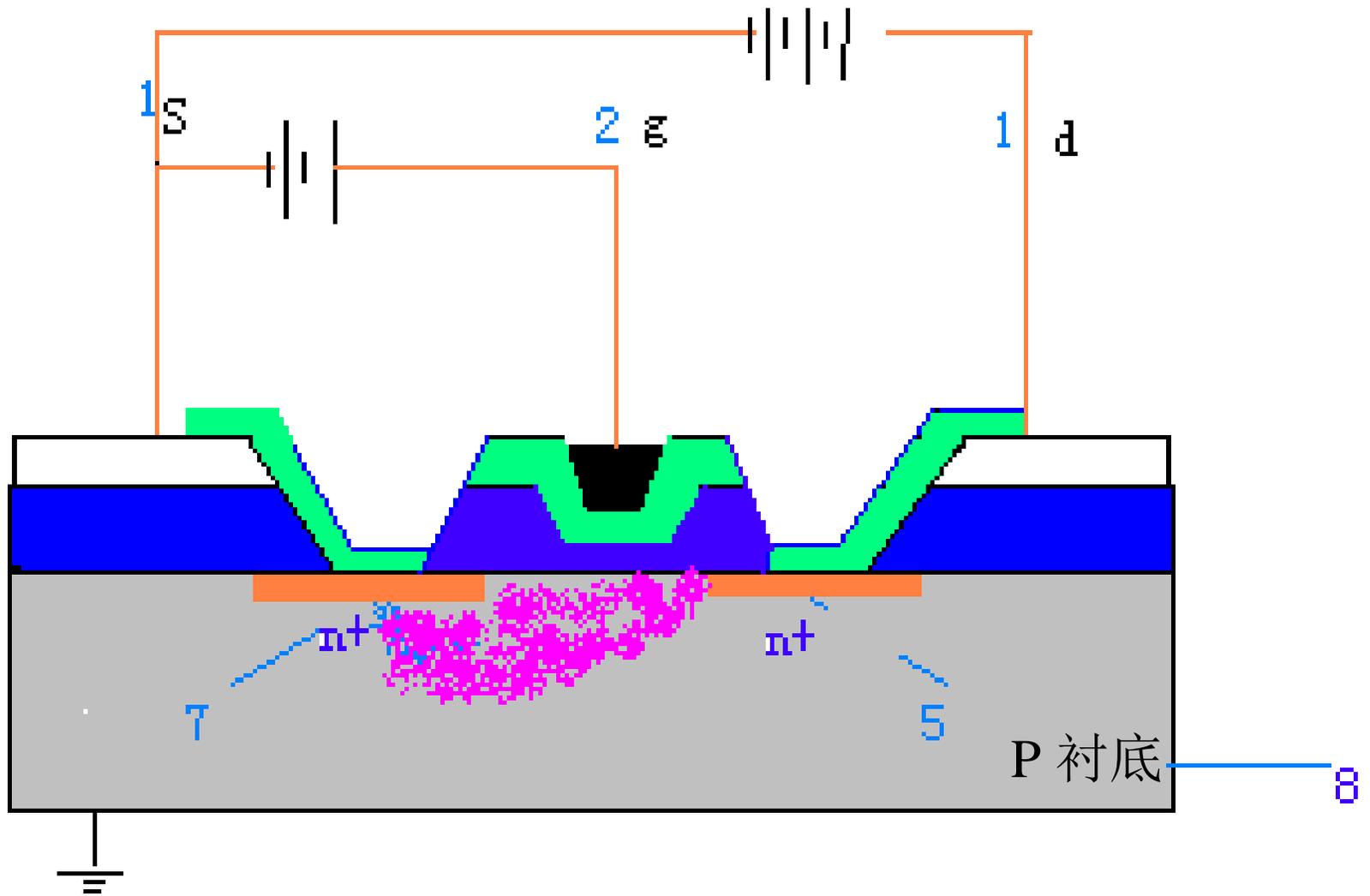


图2-17 场效应管的结构示意图

在半导体硅上有一层  $\text{SiO}_2$  栅绝缘层，绝缘层上则为金属栅极，构成金属—氧化物—半导体（MOS）组合层。它具有高阻抗转换的特性。

如在源极和漏极之间施加电压，电子便从源极流向漏极，即有电流通过沟道。此电流称为漏电流（ $I_d$ ）。 $I_d$  的大小受栅极与源极间电压（ $V_g$ ）控制，并是栅压和源极与漏极间电压（ $V_d$ ）的函数。

如将MOSFET的金属栅极去掉而代之以离子选择电极的敏感膜，即成为对相应离子有响应的ISFET。当它与试液接触并与参比电极组成测量体系时，由于膜与溶液的界面产生膜电位，叠加在栅压上，将引起MOSFET漏电流  $I_d$  的变化。 $I_d$  与响应离子活度之间具有类似于能斯特公式的关系。这就是ISFET定量关系的基础。

ISFET是全固态器件，体积小，响应较快，易于微型化和多功能化，适用于自控监测和流程分析等体系。它本身具有高阻抗转换和放大功能，集敏感器件与电子元件于一体，因而简化了测试仪表的电路。

其制作工艺比较复杂。整个器件除敏感层外，必须绝级密封，以防止漏电。

# § 9.4 离子选择电极的性能参数

检测限

响应斜率

离子选择系数

响应时间

滞迟效应

# 一. 检测限与响应斜率

以离子电极的电位（或电池电动势  $E$ ）对响应离子活度的负对数（ $pa$ ）作图，所得曲线叫做校准曲线。校准曲线以电位作纵坐标，较正的电位值在坐标上端； $pa$ 为横坐标，较高的活度值则在左端，如图2-18所示。在一定的活度范围内，校准曲线呈直线（CD），这一段为电极的线性响应范围。当活度较低时，曲线就逐渐弯曲，如图中FG所示。直线CD部分的斜率即为电极的响应斜率（ $S$ ）。当斜率与理论值 $2.303 \times 10^3 RT/ZF$ （ $mV/pa$ ）基本一致时，就称为电极具有能斯特响应。

检测限是灵敏度的标志。在实际应用中定义为CD与FG两外推线交点A处的活度（或浓度）值。

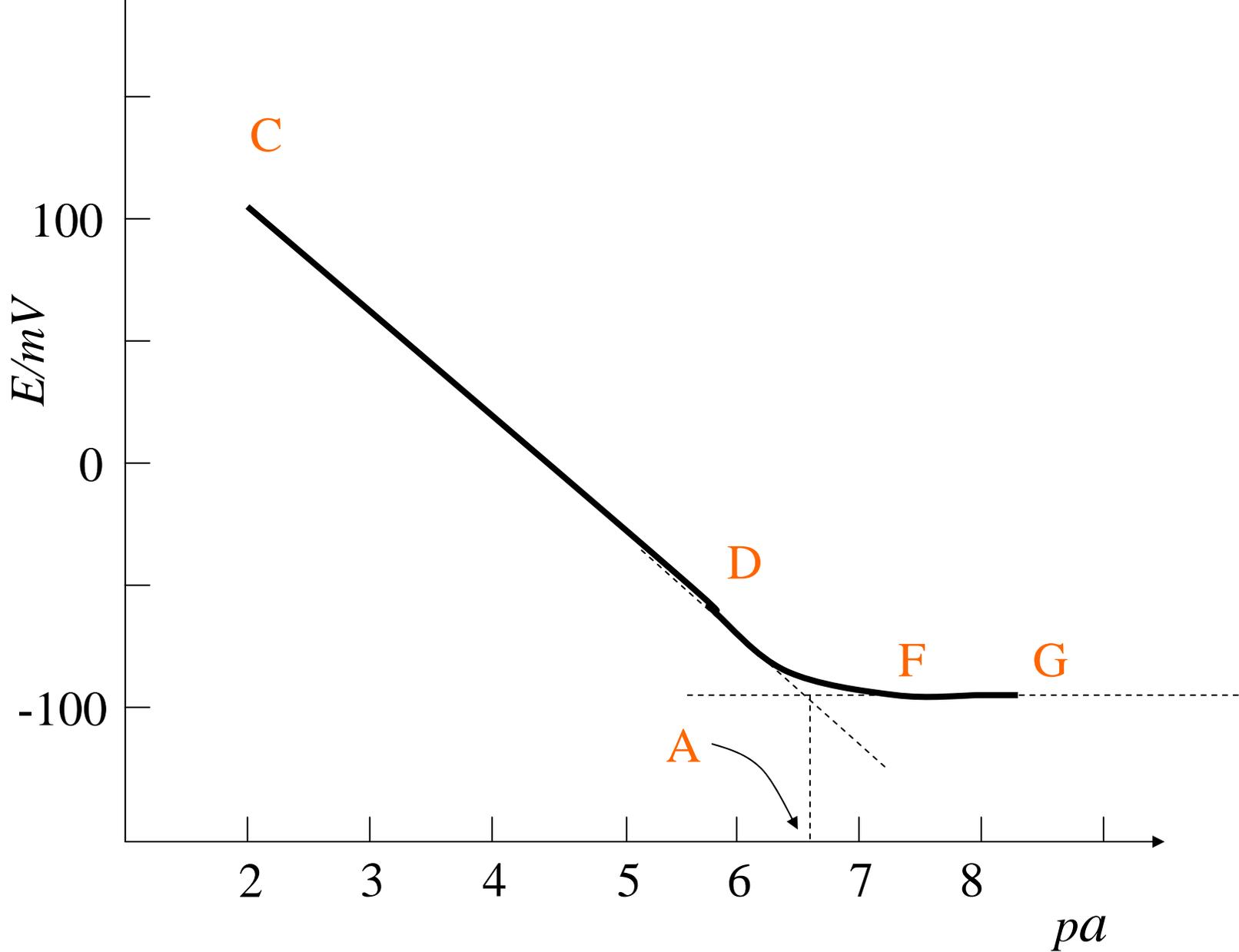


图2-18 校准曲线及检测限的确定

## 二、电位选择性系数

在同一敏感膜上，可以有多种离子同时进行程度不同的响应，因此膜电极的响应并没有绝对的专一性，而只有相对的选择性。电极对各种离子的选择性，可用电位选择性系数来表示。

当有共存离子时，膜电位与响应离子  $A^{z_A^+}$  及共存离子  $B^{z_B^+}$  的活度之间的关系，由尼柯尔斯基（Nicolisky）方程式表示：

$$\varphi_M = K + \frac{RT}{z_A F} \ln(\alpha_A + K_{AB} \alpha_B^{z_A/z_B})$$

式中  $K_{AB}$  为电位选择性系数，它表征了共存离子B 对响应离子A干扰的程度。

当有多种离子A、B、C 存在时，上式可写成：

$$\varphi_M = K + \frac{RT}{Z_A F} \ln(\alpha_A + K_{AB} \alpha_B^{z_A/z_B} + K_{AC} \alpha_C^{z_A/z_C}) \quad (2-24)$$

式中 $Z_A$ 、 $Z_B$ 、 $Z_C$ 分别为A、B、C离子的电荷数。从式(2-23)可以看出，电位选择性系数越小，则A离子电极对A的选择性越高。B离子电极对A离子测定的干扰越小。如果 $K_{AB}^{Pot}$ 为 $10^{-2}$ ，表示电极对A的敏感性为B的100倍。可通过分别溶液法和混合溶液法测定。

\*最后必须指出：电位选择性系数是表示某一离子选择电极对各种不同离子的响应能力，并无严格的定量关系，其值随被测离子活度及溶液条件而有所变异。因此，它只能用于估计电极对各种离子的响应情况及干扰大小，而不能用来校正因干扰所引起的电位偏差。

### 三. 响应时间

膜电位的产生是由于响应离子在敏感膜表面扩散及建立双电层结构的结果。电极达到这一平衡的速度，可用响应时间来表示。

响应时间首先取决于敏感膜的结构本质。一般说来，晶体膜的响应时间短，但有些流动载体膜的响应因涉及表面的化学反应过程而达到平衡慢。此外，响应时间尚与响应离子的扩散速度与浓度、共存离子的种类、试液温度等因素有关，扩散速度快，则响应时间短；响应离子浓度低，达到平衡就慢；试液温度高，响应速度也就加快，响应时间快者以毫秒为单位，慢者甚至需数十分钟。在实际工作中，通常采用搅拌试液的办法来加快扩散速度，缩短响应时间。

IUPAC对响应时间的定义：

IUPAC将响应时间定义为静态响应时间，即从离子选择电极与参比电极一起与试液接触时算起，直至电池电动势达到稳定值（即变化在 1 mV以内）时为止，在此瞬间所经过的时间，称之为实际响应时间。

# § 9.5 直接电位法

## 一. 测量装置

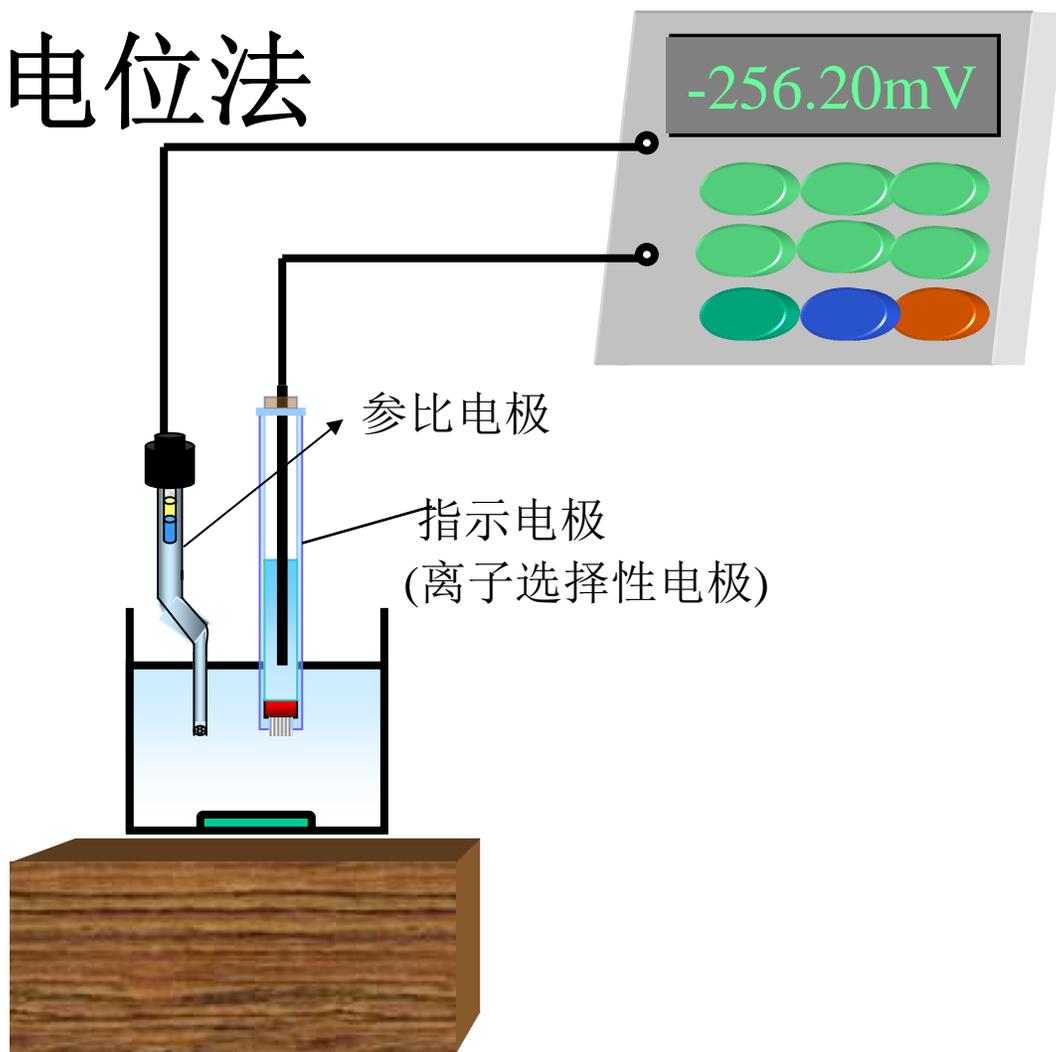


图2-1 直接电位法测定装置

离子选择电极  
参比电极  
试液  
pH / mV计, 离子计 (高输入阻抗)  
磁力搅拌器

} 电池体系



**Why?**

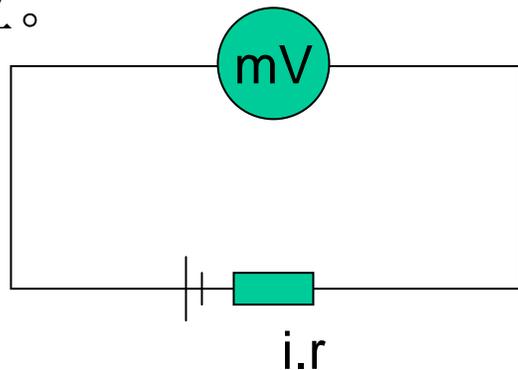


离子选择电极的内阻很高，尤以玻璃电极为最高，可达 $10^8 \Omega$  数量级，故不能用普通电位计来测量它的电位，否则会引起很大的测量误差。

假设pH玻璃电极内阻为 $100M\Omega$ ，如果指示平衡点的检流计的灵敏度很高，检出电流为 $10^{-9}A$ ，也就是说，此时可能造成电池的测量误差仅为 $10^{-9}A$ ，尽管这样小的电流，但流经电极时，由于电压降所产生的电动势测量误差可达：

$$\Delta E = \Delta i \cdot R = 10^{-9} \times 10^8 = 0.1V$$

而0.1V的测量误差，对酸度测定来说，差不多相当于2个pH单位。



$$i(r + R) = E$$

在高阻抗仪表中，一般用MOS型场效应管作为仪器的输入级，其输入阻抗常高达 $10^{13} \Omega$ ，这样流过电池回路中的电流极微，至少小于 $10^{-12} \text{A}$ 。

此时，当电极的内阻为 $100 \text{M} \Omega$ 时，电动势的测量误差仅为 $0.0001 \text{V}$ ，只不过相当于约 $0.002 \text{pH}$ 单位。

电位测量仪表所需的输入阻抗值可按下式估算：

$$\text{测量误差}\% = \frac{R_{\text{电极}}}{R_{\text{电极}} + R_{\text{仪表}}}$$

如电极的电阻为 $10^8 \Omega$ ，要求测量误差小于 $0.1\%$ ，则仪表的输入阻抗不应低于 $10^{11} \Omega$ 。

## 二. pA (pH) 值的实用定义

离子选择电极的定量基础是能斯特(Nernst)公式, 其电极电位与响应离子的活度之间有下列关系:

$$\varphi_{ISE} = K \pm \frac{RT}{ZF} \ln \alpha \quad (2-25)$$

式中“+”号表示响应的是阳离子, “-”号则为阴离子。

\* 常数项K包括内参比电极电位、膜内相间电位和不对称电位, 会受多种因素影响。

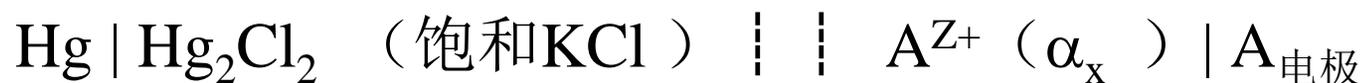
\* \* 无法测量离子选择电极的电极电位绝对值, 测量时还需与外参比电极构成电池, 因此测量时外参比电极电位与液接电位也会影响到测量。

\* \* \* 溶液中存在的所有电解质都会影响被测离子活度。



pH (A) 的实用定义

将一支对阳离子 $A^{z+}$ 响应的离子电极与饱和甘汞电极组成电池：



分别测定标准溶液 ( $pA_s$ ) 的电动势 $E_s$ 及试液 ( $pA_x$ ) 的电动势 $E_x$ 。  $E_x$ 及 $E_s$ 分别为：

$$E_s = \varphi_{ISE} - \varphi_{SCE} = K + \frac{RT}{ZF} \ln \alpha_s - \varphi_{SCE} = K + \frac{2.303RT}{ZF} \lg \alpha_s - \varphi_{SCE}$$

$$E_x = \varphi_{ISE} - \varphi_{SCE} = K + \frac{RT}{ZF} \ln \alpha_x - \varphi_{SCE} = K + \frac{2.303RT}{ZF} \lg \alpha_x - \varphi_{SCE}$$

两式相减并进行整理后，得到

$$\frac{Z(E_x - E_s)F}{2.303 RT} = \log \alpha_x - \log \alpha_s$$

$$\log \alpha_x = \frac{Z(E_x - E_s)F}{2.303 RT} + \log \alpha_s \quad pA_x = -\frac{Z(E_x - E_s)F}{2.303 RT} + pA_s$$

对于阴离子A<sup>z-</sup>响应的离子电极

$$pA_x = pA_s + \frac{Z(E_x - E_s)F}{2.303 RT} \quad (2-27)$$

上述两式就是pA（pH）值的实用定义的数学表达式。由此可见，用电位法测定所得溶液的pH值或pA值，是以某些标准溶液为基准的活度的负对数值，而不是有关组份的浓度的负对数值（ $-\lg[H^+]$ 或 $-\lg[A]$ ）。

这一定义同样适用于其它离子选择电极的测量中，作为被测离子A的pA（ $-\lg\alpha_A$ ）值的实用定义。

### 三、活度与浓度

应用离子选择电极进行电位分析时，能斯特公式表示的是电极电位与离子活度之间的关系，所以测量得到的是离子的活度，而不是浓度。但是对分析化学来说，要求测量的一般是离子的浓度，而不是活度。如以电位对浓度的对数作图，当被测离子浓度稍高时，就不成直线关系，被测离子的浓度越高，误差也就越大，如图2-20所示。

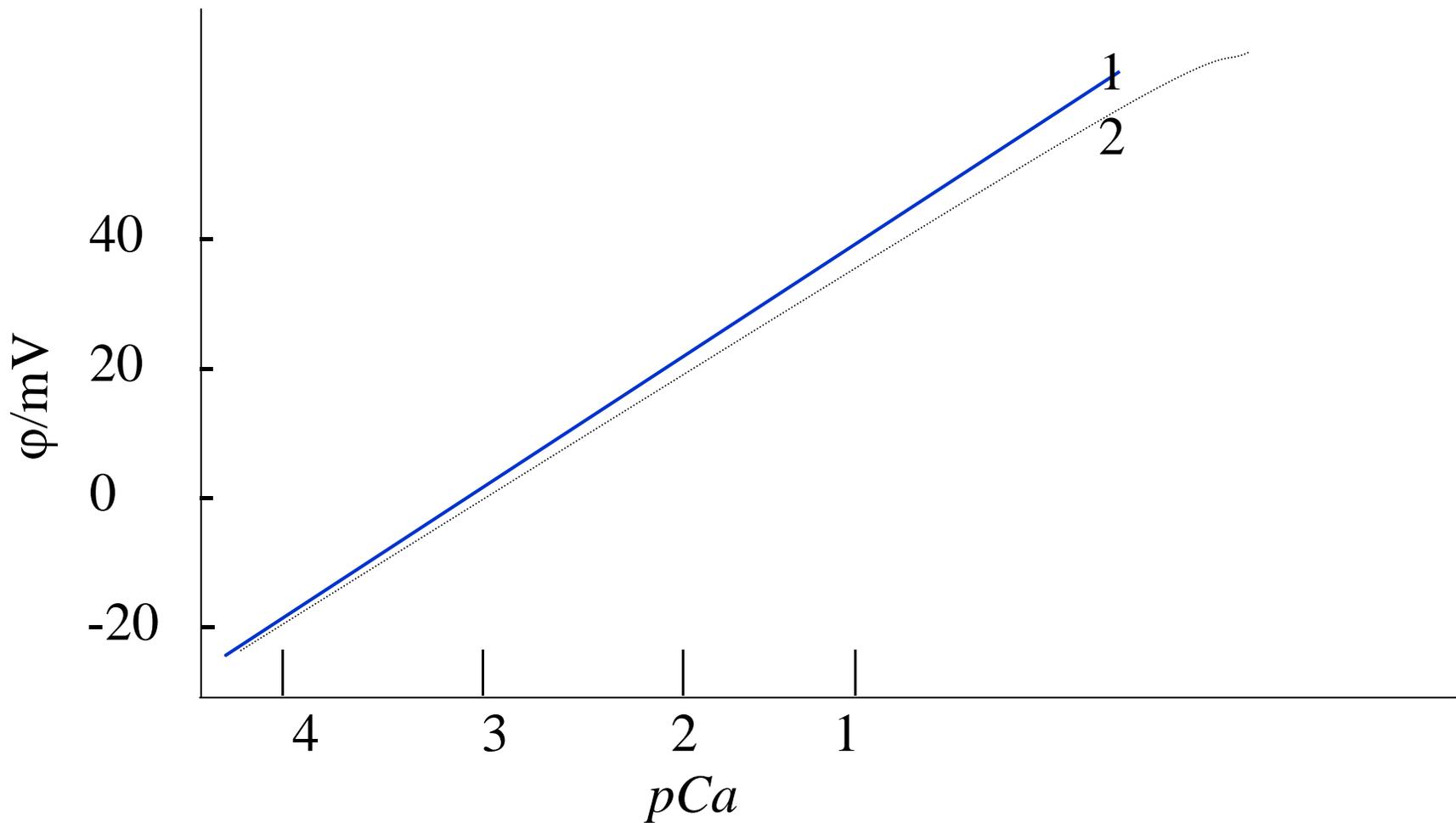


图2-20 钙电极的校准曲线  
1-活度 2-浓度

按照离子选择性电极响应的公式：

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{ISE}} &= K \pm \frac{RT}{nF} \ln \alpha \\ &= K \pm \frac{RT}{nF} \ln C \cdot \gamma\end{aligned}$$

控制溶液的总离子强度。由于活度系数可视为恒定值，并入常数项，则

$$\varphi_{\text{ISE}} = K' \pm \frac{RT}{nF} \ln C \quad (2-28)$$

如果分析时能控制试液与标准溶液的总离子强度相一致，那末试液和标液中被测离子的活度系数也就相同。说明电位与浓度的关系仍符合能斯特公式。

## 四. 直接比较法

直接比较法主要用于以活度的负对数来表示结果的测定，如溶液pH值的测量。对试样组份较稳定的试液，也可采用此法。如电厂水汽中钠离子浓度的监测。测量仪通常以pH或pA值作为标度。测量时，先用一、二个标准活度溶液校正仪器，然后测量试液，即可直接读取试液的pH或pA值。仪器的一个pA值标度，相当于59.1mV（25℃，对一价离子）或29.5mV（对二价离子）电位值，根据试液的温度和电极的响应斜率，可使用温度补偿和斜校正装置来调整能斯特系数。

由于本法测得的是pA值，因此需要有相应的以活度表示的标准溶液。

# 五. 校准曲线法

校准曲线法适用于大批量试样的分析。标准系列的配制及试液的处理有两种情况。

当试样中除待测离子外，还含有较高含量但组成基本固定的其它离子时，可配制一系列组成与试液相似的标准溶液，使两者具有相近的总离子强度及活度系数。

在多数情况下，试样组成的差异较大；此外在测定中，还须控制溶液的pH值及掩蔽一些干扰离子等。这就需要在标准系列和试液中加入总离子强度调节缓冲液（TISAB）或离子强度调节液（ISA）。

总离子强度调节缓冲液有三个方面的作用：首先，保持试液与标准溶液有相同的总离子强度及活度系数；其次，含有缓冲剂可控制溶液的pH值；第三，含有络合剂，可以掩蔽干扰离子。

## 六、标准加入法

标准加入法又称为添加法或增量法。这种方法通常是将一定体积的已知浓度的标准溶液加到已知体积的试液中，根据电位的变化来求得试液中被测离子的浓度。由于加入前后试液组成基本不变，离子强度一致，所以方法的准确度较高，标准加入法适用于组成较为复杂以及份数不多的试样分析。

## 1. 一次标准加入法

设试液体积 $V_x$ 、浓度为 $C_x$ 、测得溶液电池电动势为 $E_x$ ，根据式（2-28）：

$$E_x = K_1' - S \log C_x$$

于试液中加入体积为 $V_s$ 浓度为 $C_s$ 的标准溶液，此时电池电动势：

$$E_x = K_2' + S \log \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \quad (2-30)$$

由于试液中原有大量惰性电解质，标准溶液的加入不会引起试液组成发生显著的变化。标准溶液加入前后离子强度基本不变，所以 $k_1' = k_2'$ 。由式(3-30)与式(3-29)相减，可得到加入标准溶液后由电池电动势的变化值 $\Delta E$ ：

$$\Delta E = (E_{x+s} - E_x) = S \log \frac{C_x V_x + C_s V_s}{(V_x + V_s) C_x}$$

经整理重排得到

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} \left( 10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1} \quad (2-32)$$

上式为一次标准加入法的精确计算公式

加入标准溶液的体积一般较小， $V_x \gg V_s$ ，则 $V_x + V_s \cong V_x$ ，从式（2-32）可得下列近似计算公式：

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x + V_s} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \quad (2-33)$$

根据加入标准溶液后电池电动势的变化值 $\Delta E$ ，并已知电极的响应斜率 $S$ ，即可由式（2-32）或式（2-33）求得试液中被测离子的浓度 $C_x$ 。

在测定过程中， $\Delta E$ 的数值一般要稍大一些，以减少测量与计算中的误差。 $\Delta E$ 的数值以30—40mV为宜，在100mL试液中加入标准溶液的量以2—5mL为佳。

## 2. 连续标准加入法（格氏作图法）

连续标准加入法在测量过程中连续多次加入标准溶液，根据一系列的  $\Delta E$  值对相应的  $V_s$  值作图来求得结果。方法可消除偶然误差。准确度较一次标准加入法为高，方法的原理如下：

$$E_x = K_2' + S \log \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$$

将式 (2-30) 重排, 得

$$E - K' = S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$$

$$10^{(E - K')/S} = \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$$

$$(V_x + V_s) 10^{E/S} = 10^{K'/S} (C_s V_s + C_x V_x) \quad (2-34)$$

上式中  $K'$  和  $S$  均为常数,  $10^{K'/S}$  以常数  $K''$  表示, 则

$$(V_x + V_s) 10^{E/S} = K'' (C_s V_s + C_x V_x)$$

以  $(V_x + V_s) 10^{E/S}$  对  $V_s$  作图, 可得到一直线, 如图 2-21 所示。

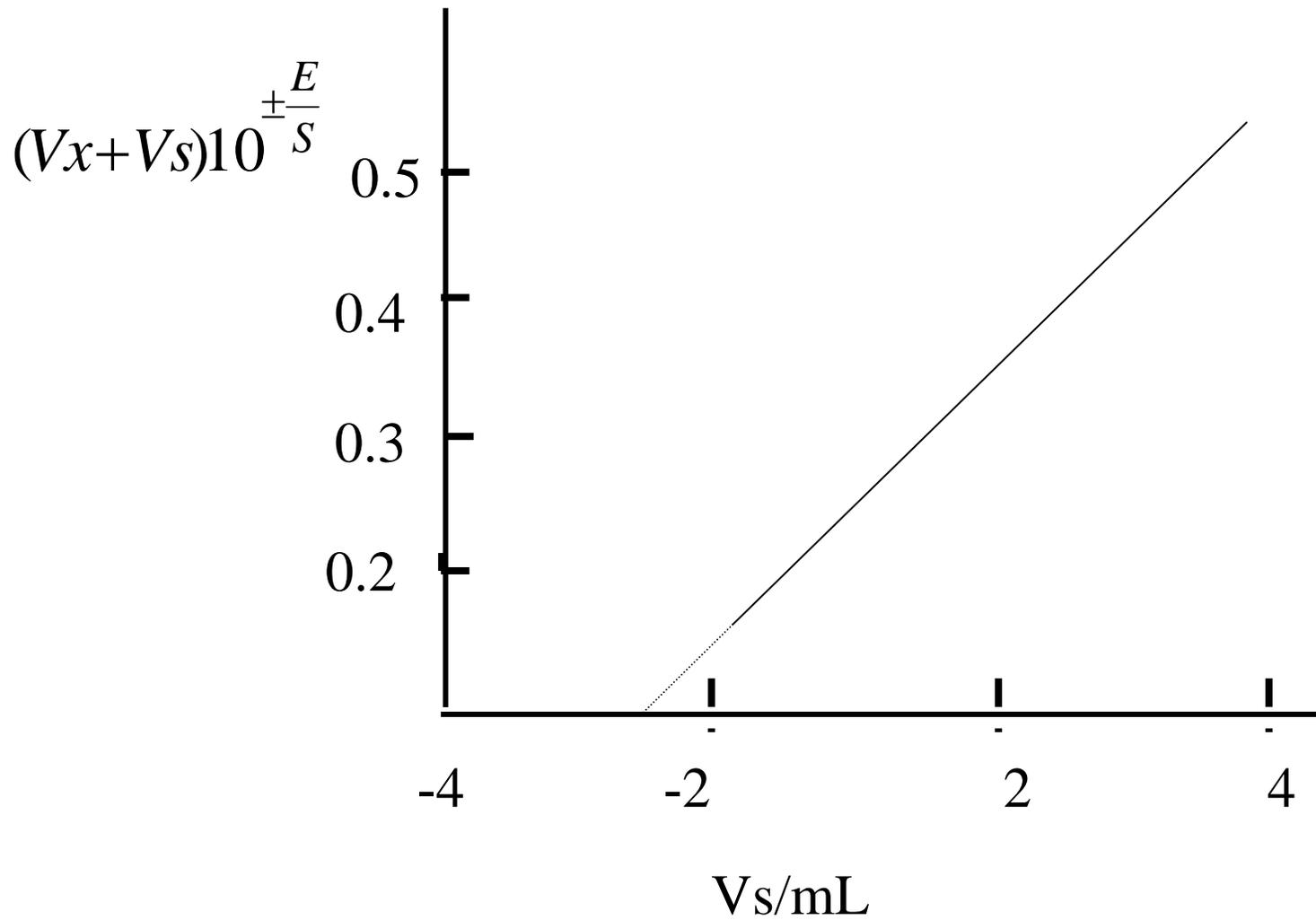


图2-21 多次标准加入法

当  $(V_x + V_s) 10^{E/S} = 0$ , 即直线与  $V_s$  轴相交时, 可得到

$$C_x V_x + C_s V_s = 0$$

设交点处  $V_s$  值为  $V$  (为负值), 则

$$C_x = -\frac{C_s V_s}{V_x} \quad (2-35)$$

在图中求得  $V$  后, 即可按 (2-35) 计算出试液中被测离子的浓度  $C_x$ 。

(Gran) 计算图纸处理数据

计算机编程

# 七、影响测定的因素

## 1. 电位测量

电动势对准确度的影响，可计算如下：  
对式（14-26）进行微分得

$$\varphi_{\text{ISE}} = K \pm S \ln \alpha \quad (2-25)$$

$$d\varphi = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{dc}{c}$$

以有限增值  $\Delta E$ 、 $\Delta c$  代替  $dE$ 、 $dc$ ，在  $25^\circ\text{C}$  时

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\Delta c}{c}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = 39Z \cdot \Delta E \quad (\text{mV}) \quad (2-36)$$

浓度测定的相对百分误差为：

$$\text{百分误差}\% = \frac{\Delta c}{c} \times 100\% = 3900Z \cdot \Delta E$$

当电动势的测量误差为0.001V时，根据上式对一价离子测定的相对误差为3.9%，二价离子为7.8%。

## 2. 干扰离子

在同一敏感膜上，可以有多种离子同时进行程度不同的响应，因此膜电极的响应并没有绝对的专一性，而只有相对的选择性。电极对各种离子的选择性，可用电位选择性系数来表示。

由尼柯尔斯基（Nicolisky）方程式表示：

$$\varphi_M = K + \frac{RT}{Z_A F} \ln(\alpha_A + K_{AB} \alpha_B^{Z_A/Z_B}) \quad (2-23)$$

$$\text{百分误差 (\%)} = \frac{K_{AB} \alpha_B^{Z_A/Z_B}}{\alpha_A} \times 100\%$$

## § 9.6 离子选择电极的特点及应用

1. 能用于测定许多阳、阴离子以及有机离子、生物物质，特别是用其它方法难以测定的碱金属离子及一价阴离子，并能用于气体分析。
2. 适用的浓度范围宽，能达几个级差。
3. 适用于作为工业流程自控及环境保护监测设备中的传感器，测试仪表简单。
4. 能制成微型电极，甚至做成管径小于 $1\ \mu\text{M}$ 的超微型电极，用于单细胞分析及活体监测。
5. 电位法反映的是离子的活度，因此适用于测定化学平衡的活度常数，如离解常数、络合物稳定常数、溶度积常数、活度系数等，并能作为研究热力学、动力学、电化学等基础理论的手段。

# § 9.7 电位滴定法

## 一. 方法原理与特点

电位滴定法就是用电位测定的方法来指示滴定终点的容量分析方法。

\*与直接电位法的异同：

相同之处：指示电极、参比电极与试液组成电池，

测量仪表和磁力搅拌器。

不同之处：电位滴定法要加入滴定剂进行滴定，观察滴定过程中指示电极电位的变化。在化学计量点附近，以指示电极的电

\*\*电位滴定的基本原理与普通容量滴定相同，其区别在于确定终点的方法不同。

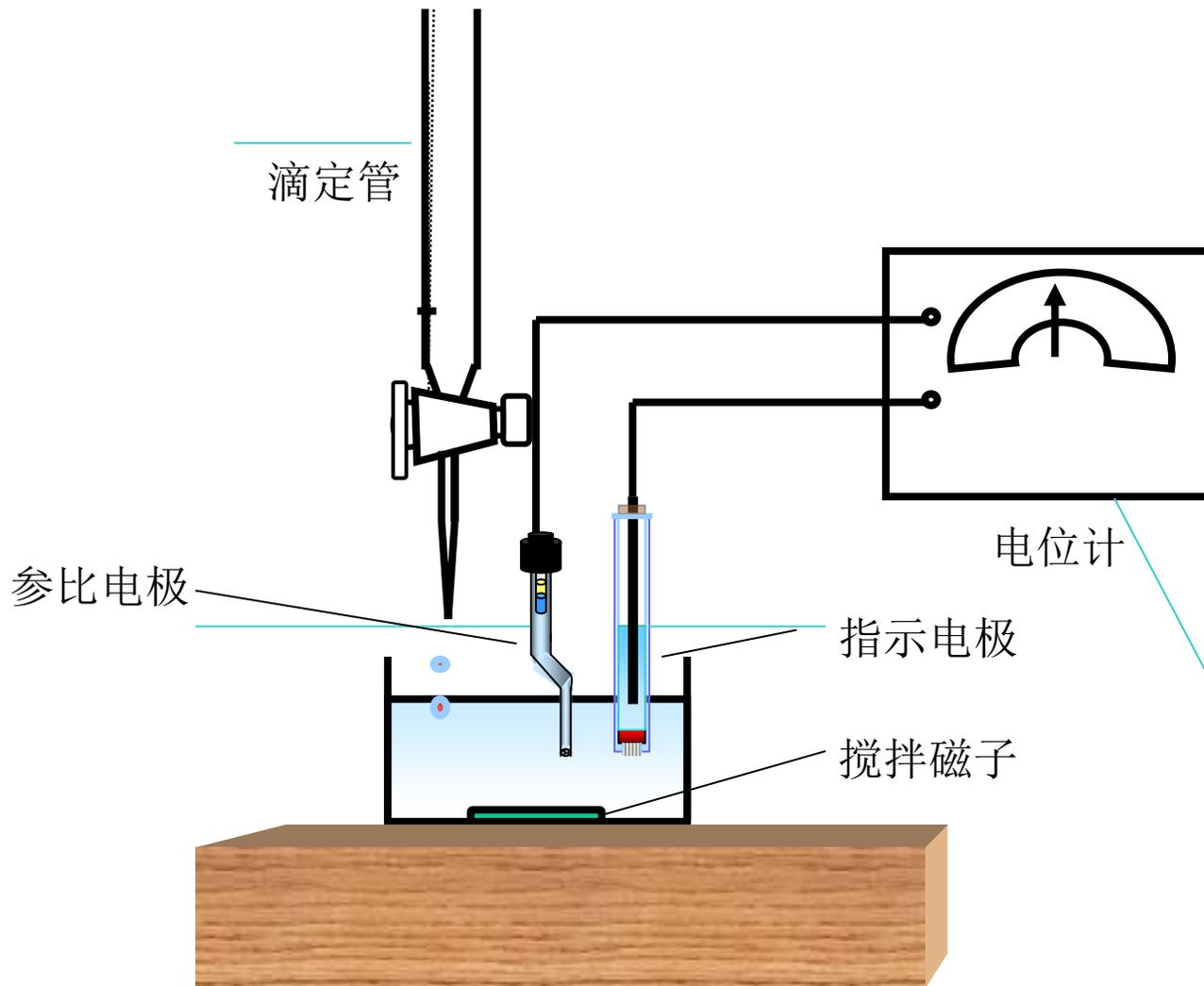


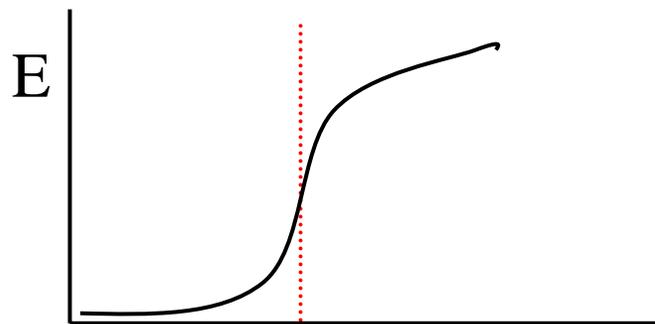
图2-23 电位滴定的基本装置

## 特点:

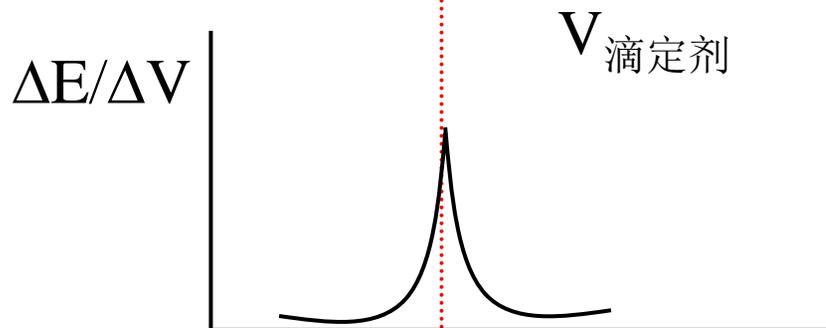
- 1) 准确度较电位法高, 与普通容量分析一样, 测定的相对误差可低至0.2%。
- 2) 能用于难以用指示剂判断终点的浑浊或有色溶液的滴定。
- 3) 用于非水溶液的滴定, 某些有机物的滴定需在非水溶液中进行, 一般缺乏合适的指示剂, 可采用电位滴定法
- 4) 能用于连续滴定和自动滴定, 并适用于微量分析。
- 5) 测定的是溶液中待测物质的总浓度。

## 二、滴定终点的确定

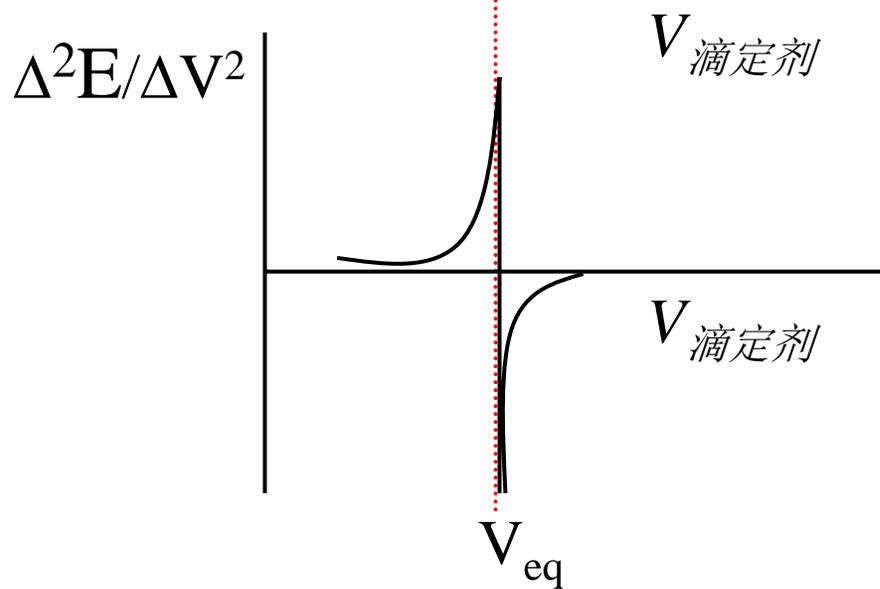
以电池电动势 $E$ （或指示电极的电位 $\varphi$ ）对滴定剂体积 $V$ 作图，得图2-24（A）的滴定曲线，对反应物系数相等的反应来说，曲线突跃的中点（转折点）即为等当点；对反应物系数不相等的反应来说，曲线突跃的中点与等当点稍有偏离，但偏差很小，可以忽略，仍可用突跃中点作为滴定终点。



(a) E-V曲线



(b)  $\Delta E / \Delta V$ -V曲线



(c)  $\Delta^2 E / \Delta V^2$ -V曲线

图2-24 电位滴定曲线

如果滴定曲线的突跃不明显，则可绘制如图2-24 (b) 所示的  $\Delta E / \Delta V$  对  $V$  的一级微商滴定曲线，曲线上将出现极大值，极大值指示的就是滴定终点。

也可以绘制  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  对  $V$  的二级微商滴定曲线。见图2-24 (c)。图中  $\Delta^2 E / \Delta V^2$  等于零的点即为滴定终点。

例如，用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸银溶液滴定含  $2.433 \text{ mmol}$  氯离子的溶液，以银电极为指示电极，所得数据列于表2-8。

表2-8 以 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银溶液滴定含氯离子的溶液

$V_{\text{硝酸银}}/\text{mL}$	$E/V$	$\Delta E/\Delta V$ (V/mL)	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
5.00	0.062		
15.00	0.085	0.002	
20.00	0.107	0.004	
22.00	0.123	0.008	
23.00	0.138	0.015	
23.50	0.146	0.016	
23.80	0.161	0.050	
24.00	0.174	0.065	
24.10	0.183	0.090	
24.20	0.194	0.110	
24.30	0.233	0.39	2.8
24.40	0.316	0.83	4.4
24.50	0.340	0.24	-5.9
24.60	0.351	0.11	-1.3
24.70	0.358	0.07	-0.4
25.00	0.373	0.050	
25.50	0.385	0.024	
26.00	0.396	0.022	
28.00	0.426	0.015	

应该指出，当作  $\Delta E/\Delta V-V$  图时，与  $\Delta E/\Delta V$  相应的  $V$ ，系相邻两次加入体积的平均值。例如表中第一行的  $\Delta E/\Delta V$  为 8，它所相应的体积  $V$  为  $(20+22)/2=21$ ，由表中可看出  $\Delta E/\Delta V$  取极大值时对应的体积约为 24.35mL，同理，作  $\Delta^2 E/\Delta V^2-V$  图时，也应注意  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  与其相应  $V$  的位置，如表中第一行的  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  为 280，它对应的  $V$  为  $(24.15+24.25)/2=24.20$ 。

此外，滴定终点尚可根据滴定至终点时的电动势值来确定，此时，可以先从滴定标准试样获得的经验等当点来作为终点电动势值的依据。这也就是自动电位滴定的方法依据之一。

## 自动电位滴定法：

自动电位滴定有两种类型：一种是自动控制滴定终点，当到达终点电位时，即自动关闭滴定装置，并显示滴定剂用量。另一种类型是自动记录滴定曲线，经自动运算并显示终点时滴定剂的体积。

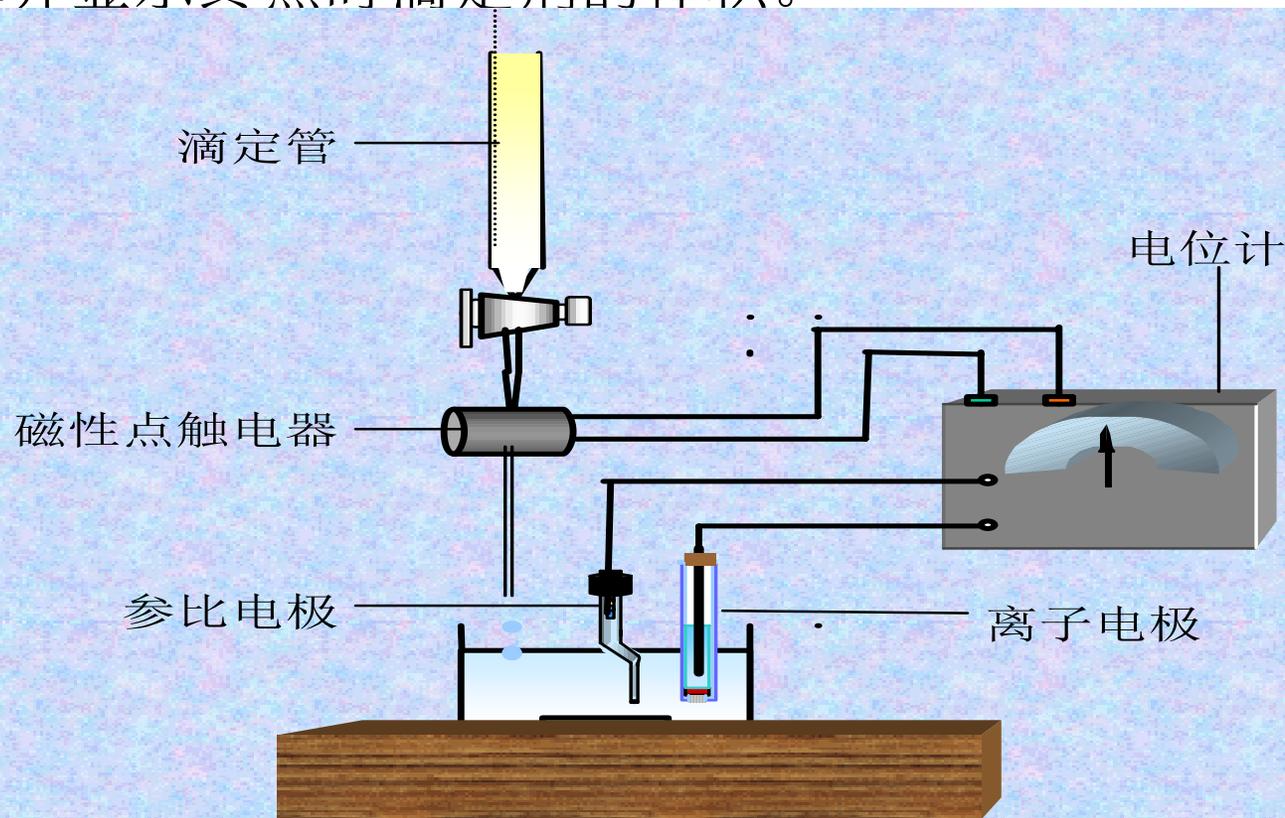


图2-25 自动电位滴定电路示意图

# 三、滴定反应和响应体系的类型

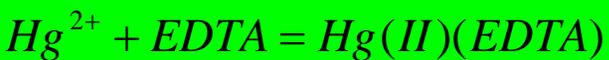
应根据不同的滴定反应选择合适的指示电极。

1. 酸碱反应：可用玻璃电极作指示电极。
2. 氧化还原反应：在滴定过程中溶液中氧化态和还原态的浓度比值发生变化，可采用零类电极作指示电极，一般都用铂电极。
3. 沉淀反应：根据不同的沉淀反应，选用不同的指示电极，例如用硝酸银滴定卤素离子选择电极作指示电极。以碘离子选择电极作指示电极，可用硝酸银连续滴定氯、溴和碘离子。
4. 络合反应：用EDTA进行电位滴定时，可以采用两种类型的指示电极。

一种是应用于个别反应的指示电极，如用EDTA滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 时，可用铂电极（加入 $\text{Fe}^{3+}$ ）为指示电极，滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 时，则可用钙离子选择电极作指示电极；

另一种是能够指示多种金属离子浓度的电极，可称之为 pM电极，这是在试液中加入Cu-EDTA络合物，然后用铜离子选择电极作指示电极，当用EDTA滴定金属离子时，溶液中游离 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度受游离EDTA浓度的制约，所以铜离子电极的电位可以指示溶液中游离EDTA的浓度，间接反映被测金属离子浓度的变化。

Hg / Hg(EDTA)电极:



$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Hg}^{2+}]$$

$$K_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg(II)(EDTA)}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{EDTA}]}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{Hg(II)(EDTA)}]}{K_{\text{Hg}^{2+}}[\text{EDTA}]}$$



$$K_{M^{n+}} = \frac{[M(\text{EDTA})]}{[M^{n+}][\text{EDTA}]}$$

$$[\text{EDTA}] = \frac{[M(\text{EDTA})]}{K_{M^{n+}}[M^{n+}]}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{Hg(II)(EDTA)}]}{K_{\text{Hg}^{2+}} \frac{[M(\text{EDTA})]}{K_{M^{n+}}[M^{n+}]}}$$

$$= \frac{K_{M^{n+}}[\text{Hg(II)(EDTA)}]}{K_{\text{Hg}^{2+}}[M(\text{EDTA})]}[M^{n+}]$$

$$= \frac{K_{M^{n+}}}{K_{\text{Hg}^{2+}}}[\text{Hg(II)(EDTA)}] \frac{[M^{n+}]}{[M(\text{EDTA})]}$$

$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 + \frac{0.059}{2} \log[\text{Hg}^{2+}]$$

$$= \varphi_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{M^{n+}}}{K_{\text{Hg}^{2+}}} [\text{Hg(II)(EDTA)}] \frac{[M^{n+}]}{[M(\text{EDTA})]}$$

$$= \varphi_{\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_{M^{n+}}}{K_{\text{Hg}^{2+}}} + \frac{0.059}{2} \log[\text{Hg(II)(EDTA)}] + \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{n+}]}{[M(\text{EDTA})]}$$

$$= k + \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{n+}]}{[M(\text{EDTA})]}$$

$$\varphi = k + \frac{0.059}{2} \log \frac{[M^{n+}]}{[M(\text{EDTA})]}$$

# 习 题

说明：本章习题除指明者外，均不考虑离子强度的影响，温度为25℃。有关 $\phi$ ， $K_{sp}$ ， $K_a$ 等常数请查阅手册。

1. 计算下列电池的电动势，并标明电极的正负。  
 $\text{Ag, AgCl} \mid 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}, 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF} \mid \text{LaF}_3 \text{ 单晶膜} \mid 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KF} \parallel \text{SCE}$
2. 考虑离子强度的影响，计算全固态溴化银晶体膜电极在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溴化钙试液中的电极电位，测量时与饱和甘汞电极组成电池体系，何者作为正极？
3. 用pH玻璃电极测定pH=5的溶液，其电极电位为+0.0435V；测定另一未知试液时，电极电位则为+0.0145V。电极的响应斜率为58.0mV/pH，计算未知液的pH值。

4. 硫化银膜电极以银丝为内参比电极， $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银为内参比溶液，计算它在 $1\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{S}^{2-}$ 强碱性溶液中的电极电位。
5. 氟电极的内参比电极为银-氯化银，内参比溶液为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠与 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化钠，计算它在 $1\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{F}^{-}$ ， $\text{pH}=10$ 的试液中的电位。 $=0.1$ 。
6. 同上题，计算氟电极在 $1\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaF}$ ， $\text{pH}=3.50$ 的试液中的电位。
7. 流动载体膜钙电极的内参比电极为银-氯化银，内参比溶液为 $1\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钙，计算钙电极的K值。
8. 铅离子选择电极的敏感膜是由 $\text{Ag}_2\text{S}$ 与 $\text{PbS}$ 的晶体混合物制成，计算全固态铅电极的K值。

9. 氟化铅溶度积常数的测定，以晶体膜铅离子选择电极作负极，

氟电极为正极，浸入pH为5.5的 $0.0500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氟化钠并经氟化铅沉淀饱和的溶液，在 $25^\circ\text{C}$ 时测得该电池的电动势为 $0.1549\text{V}$ ，同时测得：铅电极的响应斜率为 $28.5\text{mV}/\text{pPb}$ ， $K_{\text{Pb}}=+0.1742\text{V}$ ；氟电极的响应斜率为 $59.0\text{mV}/\text{pF}$ ， $K_{\text{F}}=+0.1162\text{V}$ 。试计算 $\text{PbF}_2$ 的 $K_{\text{sp}}$ 。

10. 当试液中二价响应离子的活度增加1倍时，该离子电极电位变化的理论值为多少？

11. 冠醚中性载体膜钾电极与饱和甘汞电极（以醋酸锂为盐桥）组成测量电池，在 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液中测得电池电动势为 $58.2\text{mV}$ （钾电极为负极），在 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钾溶液中测得电池电动势为 $88.8\text{mV}$ （钾电极为正极）。钾电极的响应斜率为 $55.0\text{mV}/\text{pK}$ ，计算值。

12. 晶体膜氯电极对 $\text{CrO}$ 的电位选择性系数为 $2 \times 10^{-3}$ ，当氯电极用于测定pH为6的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬酸钾溶液中的 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯离子时，估计方法的相对误差有多大？

13. 玻璃膜钠离子选择电极对氢离子的电位选择性系数为 $1 \times 10^2$ ，

当钠电极用于测定 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钠离子时，要满足测定的相对误差小于1%，则应控制试液的pH值大于多少？

14. 某玻璃电极的内阻为 $100 \text{ M} \Omega$ ，响应斜率为 $50 \text{ mV/pH}$ ，测量时通过电池回路的电流为 $1 \times 10^{-12} \text{ A}$ ，试计算因电压降所产生的测量误差相当于多少pH单位？

15. 用氟离子选择电极测定水样中的氟，取水样25.00mL，加离子强度调节缓冲液25mL，测得其电位值为 +0.1372 V（对SCE）；再加入 $1.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准氟溶液1.00mL，测得其电位值为+0.1170V（对SCE），氟电极的响应斜率为58.0mV/pF，考虑稀释效应的影响，精确计算水样中F<sup>-</sup>的浓度。

16. 有两支性能完全相同的氟电极，分别插入体积为25mL的含氟试液和体积为50mL的空白溶液中（两溶液中均含有相同浓度的离子强度调节缓冲液），两溶液间用盐桥连接，测量此电池的电动势，向空白溶液中滴加浓度为 $1 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup>的氟离子标准溶液，直至电池电动势为零，所需标准溶液的体积为5.27mL，计算试液中的含氟量（以mg/L表示）。

17. 某pH计的标度每改变一个pH单位，相当于电位的改变为60mV。今欲用响应斜率为50mV/pH的玻璃电极为测定pH为5.00的溶液，采用pH为2.00的标准溶液来定位，测定结果的绝对误差为多大？

18. 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银溶液电位滴定 $5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘化钾溶液，以全固态晶体膜碘电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，碘电极的响应斜率为60.0mV/pI，试计算滴定开始时及等当点时电池的电动势，并指出何者为正极？何者为负极？

19. 用玻璃电极作指示电极，以 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液电位滴定 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯甲酸溶液，从滴定曲线上求得终点时溶液的pH为8.22，二分之一终点时溶液的pH为4.18，试计算苯甲酸的离解常数。

20. 采用下列反应进行电位滴定时，应选用什么指示电极？并写出滴定反应式。

