

直接电位分析法的定位校准和斜率校准

黄淑英

(厦门市卫生防疫站 厦门 361004)

林竹光 梁榕源 李小波

(厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

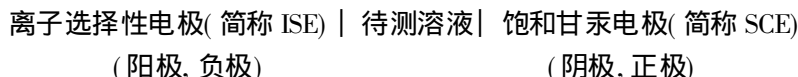
摘要 本文阐述了直接电位分析法定位和斜率校准的理论及测量原理。 $E_{\text{emf}} \text{pM}$ 标准曲线法不必考虑定位和斜率校准问题; 单点定位 pM_X 直读法, 只进行定位校准, 没有完全校正电极理论与实际斜率不一致所产生的测量误差; 双点定位 pM_X 直读法在 $\text{pM}_{S_1} \sim \text{pM}_{S_2}$ 之间同时进行定位与斜率校准, 测量的相对误差较小。

电位分析法可分为直接电位分析法和电位滴定法, 但两者都是直接测量原电池电动势的电分析化学方法。当参比电极的电极电位恒定时, 原电池电动势与指示电极的电极电位相关, 而指示电极的电极电位与溶液中待测离子的活度具有 Nernst 响应。通常, 测量溶液中某些离子活度的指示电极都是采用离子选择性电极(简称 ISE), 例如玻璃电极类型的 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ag^+ 等 ISE, 晶体膜电极类型的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等 ISE, 流动载体电极类型的 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 等 ISE, 气敏电极类型的 CO_2 、 NH_3 、 NO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 HCN 、 HF 、 HAc 、 Cl_2 等 ISE, 酶电极类型的葡萄糖、脲、 L -谷氨酸、 L -赖氨酸等 ISE, ISE 作为溶液中离子活度的电化学传感器获得广泛应用^[1]。

本文对 ISE 定量分析中 $E_{\text{emf}} \text{pM}$ 标准曲线法、 pM_X 直读法的定位校准和斜率校准等^[2, 3]的有关问题进行深入讨论。

1 原电池电动势与溶液中待测离子活度的关系

直接电位分析法原电池的图解表示式为:



ISE 的膜电位和 ISE 电极电位的 Nernst 方程为:

$$\varphi_{\text{膜}} = k \pm \frac{2.303 \times RT}{nF} \log a_M \quad (1)$$

$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi(\text{AgCl}/\text{Ag}) + k \pm \frac{2.303 \times RT}{nF} \log a_M = k' \pm \frac{2.303 \times RT}{nF} \log a_M \quad (2)$$

其中: $k' = \varphi(\text{AgCl}/\text{Ag}) + k$ 。式(1)、式(2)中, $\varphi_{\text{膜}}$ 表示 ISE 的膜电位(V); φ_{ISE} 表示 ISE 的电极电位(V); $\varphi(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 表示 ISE 内参比电极的电极电位(V); k 是 ISE 的不对称电位或称膜常数(V); R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度(K); F 为法拉第常数; n 是 ISE 所响应离子的电荷

数; a_M 是待测离子的活度 (mol/L); 2.303 是自然对数与常用对数的换算系数; $\log a_M$ 项前面的“±”号应根据 ISE 所响应的阴、阳离子而定, 阳离子取正号, 阴离子取负号。

原电池电动势 (E_{emf}) 与 ISE 测量的离子活度 (a_M) 之间关系的 Nernst 方程式为:

$$E_{emf} = \varphi_{\text{阴极}} - \varphi_{\text{阳极}} + \varphi_{\text{液接}} - IR = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{ISE}} + \varphi_{\text{液接}} - IR \quad (3)$$

$$E_{emf} = \varphi_{\text{SCE}} + \varphi_{\text{液接}} - IR - \left(k' \pm \frac{2.303 \times RT}{nF} \log a_M \right)$$

$$E_{emf} = K \pm \frac{2.303 \times RT}{nF} \log a_M \quad (4)$$

$$K = \varphi_{\text{SCE}} - k' + \varphi_{\text{液接}} - IR$$

式(3)中, $\varphi_{\text{阴极}}$ 为阴极 (SCE) 的电极电位, $\varphi_{\text{阳极}}$ 为阳极 (ISE) 的电极电位; 式(4)中, $\log a_M$ 项前面的“±”号是根据 ISE 所响应的阴、阳离子而定, 阴离子取正号, 阳离子取负号; 当电流 (I) 很小时, 电解质溶液的内阻降 (IR) 可以忽略; $\varphi_{\text{液接}}$ 是液体接界电位; K 不仅包含了 k 、 φ_{SCE} 、 $\varphi(\text{AgCl}/\text{Ag})$, 而且还与 $\varphi_{\text{液接}}$ 、 IR 等影响因素有关。

E_{emf} 与 pM ($\text{pM} = -\log a_M$) 关系的 Nernst 方程式为:

$$E_{emf} = K \pm \frac{2.303 \times RT}{nF} \text{pM} \quad (5)$$

式(5)中, ISE 响应阳离子 (阴离子) 时, pM 项前面取正号 (负号)。

根据不同类型的离子-pH 计, 实验测量出它们的 E_{emf} - pM 关系曲线: 成正比时, SCE 为阴极 (正极) 和 ISE 为阳极 (负极); 成反比时, SCE 为阳极 (负极) 和 ISE 为阴极 (正极)。

2 ISE 定量分析中的标准曲线法

用 ISE 测量溶液中离子活度时, 标准曲线法是一种准确的测量方法。其做法是: 配制一组不同 pM_i 的标准系列溶液, 在离子-pH 计上分别测量其 $E_{S_i, emf}$, 然后作 $E_{S_i, emf}$ - pM_i 标准曲线, 同时测定未知溶液的 $E_{X, emf}$, 直接从标准曲线上查出 pM_X 值, 即可计算未知溶液中 M 离子的活度或浓度。以阳离子为例, $E_{S_i, emf}$ - pM_i 标准曲线示意图见图 1。

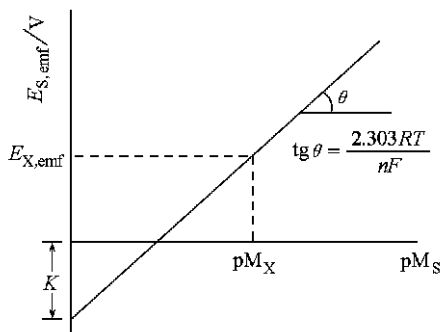


图 1 $E_{S_i, emf}$ - pM_i 标准曲线示意图

式(5)中有 4 个可变的参数: E_{emf} 、 pM 、 T 和 K , 要想确定其中 1 个参数值, 其他 3 个参数值必须相应确定。当 SCE、ISE、 T 和离子-pH 计都相同时, K 和 T 的数值体现在 $E_{S_i, emf}$ - pM_i 线性方程的截距 (K) 和斜率 ($\text{tg} \theta$), 虽然其准确的数值要从 K 和 $\text{tg} \theta$ 中求得, 但这不是标准曲线法测量中注重的, 在测量过程只要它们是常数就对测量结果没有影响, 标准曲线法关心的首要问题是 $E_{S_i, emf}$ - pM_i 的线性关系。这样就避免了以下要讨论的定位校准和斜率校准问题。

此方法用于 pH_X 的测量时, 可直接用 $\text{pH}_1 = 4.003$ 、 $\text{pH}_2 = 6.864$ 和 $\text{pH}_3 = 9.182$ (25°C) 3 种标准 pH 缓冲溶液, 用 pH 玻璃电极分别测量 $E_{S_i, emf}$, 绘制 $E_{S_i, emf}$ - pH_i 标准曲线即可测量 pH_X 跨度较大的未知溶液。其他 ISE 的测量, 只要在 ISE 线性范围内都可采用此方法。

3 ISE 定量分析中的 pM_X 直读法

在 ISE 电位法定量分析中, 最简便快速的测量方法是 pM_X 直读法。以 ISE 响应阳离子为

例, 可以将式(5) 转变成:

$$pM = \frac{E_{emf} - K}{\frac{2.303 \times RT}{nF}} \quad (6)$$

式(6) 中: 同样存在 4 个可变的参数 E_{emf} 、 pM 、 T 和 K 。要用此方程确定 pM 值, 其他 3 个参数 E_{emf} 、 T 和 K 的数值就必须相应确定。这就是 pM_X 直读法与标准曲线法关键差别所在。

前面已经指出, K 参数的影响因素是多方面的, 要准确测量有一定的困难, 实用意义也不大。通常 pM_X 直读法测量时, 都用 pM_S 标准溶液定位的方法对 K 参数进行校准。以 ISE 响应阳离子为例, 定位校准 K 参数方法的理论原理如下。

根据式(5) 可得到:

$$E_{S, emf} = K_S + \frac{2.303 \times RT}{nF} pM_S \quad (7)$$

$$E_{X, emf} = K_X + \frac{2.303 \times RT}{nF} pM_X \quad (8)$$

式(7)、式(8) 中, 下标为 S 和 X 的参数分别表示标准溶液和未知溶液的参数。式(8) 减去式(7), 经整理后可得到:

$$pM_X = pM_S - \frac{E_{S, emf} - E_{X, emf}}{\frac{2.303 \times RT}{nF}} + (K_X - K_S) = pM_S - \frac{E_{S, emf} - E_{X, emf}}{\frac{2.303 \times RT}{nF}} \quad (9)$$

当 SCE、ISE、 T 和离子-pH 计都相同时, $K_X = K_S$, K 参数用 pM_S 标准溶液定位的方法把它当做常数(确定值, 但具体数值不知道), 就避免了要测定其准确数值的困难。对于 T 参数的校准问题, 通用的离子-pH 计都设置了温度补偿旋钮来校准。只有解决了 K 和 T 参数值的确定问题, pM_X 直读法才有可能实现。

4 ISE 定量分析中 pM_X 直读法的单点定位

离子-pH 计单点定位的测量方法是: ①用离子-pH 计温度补偿旋钮旋到测量溶液的温度; ④配制一份 pM_S 标准溶液置于原电池中, 用离子-pH 计定位旋钮旋到显示器显示出 pM_S 值; ④④测量未知溶液的 pM_X 值。以 ISE 响应阳离子为例, 将式(6) 作一些变动后得到:

$$pM_{显示} = \frac{E_{S, emf} - K}{\frac{2.303 \times RT}{nF}} = \frac{E_{S, emf} - K}{S}, \text{ 其中 } S = \frac{2.303 \times RT}{nF} \quad (10)$$

式(10) 中: S 是 ISE 的 Nernst 响应理论斜率, $pM_{显示}$ 是离子-pH 计显示器上显示出的 pM_S 值。根据式(7), $E_{S, emf}$ 是离子-pH 计响应出 pM_S 标准溶液的电动势; $pM_{显示}$ 与 pM_S 的关系中 K 、 S 是主要影响因素。离子-pH 计单点定位测量原理示意图见图 2。

理想的情况是当在原电池中放入 pM_S 的标准系列溶液, 离子-pH 计显示器上应显示出 $pM_{显示} = pM_S$ 的响应曲线, 即图 2 中的 A 曲线。但是, 不仅 K 的影响因素是多方面的, 而且电极的理论斜率(S) 与实际斜率(S') 也可能不同, 因此离子-pH 计可能显示出 $pM_{显示} \neq pM_S$ 的响应曲线, 如图 2 中的 B 曲线。单点定位测量原理实际上是用一份 pM_S 标准溶液将图 2 中 B 曲线从 O' 点平移到 A 曲线的 O 点, 即相当于把 B 曲线平移到 A' 曲线。

单点定位没有涉及到 S 与 S' 是否相等的问题, 仅靠离子-pH 计温度补偿旋钮来校准, S 也仅当作是 T 的函数。至于温度补偿旋钮校准的准确度, 由于厂家不同及设计方案不同, 所生产

的离子-pH计的准确度也有所不同。单点定位后,测量 pM_X 的最佳范围应该落在 pM_S 的附近,这样测量的相对偏差较小,否则相对偏差较大。

5 ISE定量分析中 pM_X 直读法的双点定位

离子-pH计双点定位的方法是:①用离子-pH计上的温度补偿旋钮旋到测量溶液的温度;④将配制好的一份 pM_{S_1} 标准溶液置于原电池中,用离子-pH计的定位旋钮旋到显示器显示出 pM_{S_1} 值(某些离子-pH计用定位旋钮旋到0.00);④将配制好的另一份 pM_{S_2} 标准溶液置于原电池中,用离子-pH计的斜率旋钮旋到显示器显示出 pM_{S_2} 值(某些离子-pH计用斜率旋钮旋到显示器显示 $\Delta pM = pM_{S_2} - pM_{S_1}$,固定斜率旋钮,然后用定位旋钮旋到显示器显示 $pM_{显示} = pM_{S_2}$);④测量未知溶液的 pM_X 值。

根据式(10), ISE的 $S = 2.303 \times RT/nF$,其中 S 仅体现出是 T 的函数关系。在 25°C 、 0.1MPa 时, $S = (0.05912/n) / \Delta pM$ 。但是 ISE 与离子-pH计在设计、制造和使用过程中,通常 ISE 的 S' 都偏离 $S \pm 5\% \sim 15\%$,例如 pH 玻璃电极的 S' 通常为 $52 \sim 60\text{mV} / \Delta p\text{H}$,氟离子 ISE 的 S' 通常为 $55 \sim 65\text{mV} / \Delta p\text{F}$ 。

以 ISE 响应阳离子为例,双点定位的测量原理示意图见图 3。图中 A 曲线是 $pM_{显示}$ 与 pM_S 的理论响应曲线, B 曲线是 $pM_{显示}$ 与 pM_S 的实际响应曲线,两条曲线的 K 、 S 两个参数有较大的差别。双点定位的测量原理相当于先测量 pM_{S_1} 标准溶液,用‘定位’旋钮把 B 曲线从 O' 点平移到 A 响应曲线的 O 点,变为 A' 曲线。然后,测量 pM_{S_2} 标准溶液,用离子-pH计的斜率旋钮把 A' 响应曲线进行曲线旋转(固定 O 点不动),使 A' 曲线与 A 曲线重合。经过双点定位,就校准了 B 曲线与 A 曲线在 K 、 S 不一致时所产生的 pM_X 测量误差。

经过双点定位,未知溶液的 pM_X 值只要落在 $pM_{S_1} \sim pM_{S_2}$ 之间,测量的相对偏差就较小,即使超出 $pM_{S_1} \sim pM_{S_2}$ 范围一些,测量的相对偏差也不会太大。但是,从式(10)中可以看出, $pM_{显示} \sim K$ 的关系中还与 S 有关,所以某些离子-pH计的双点定位需要反复进行,直到 K 、 S 两个参数都校准为止。

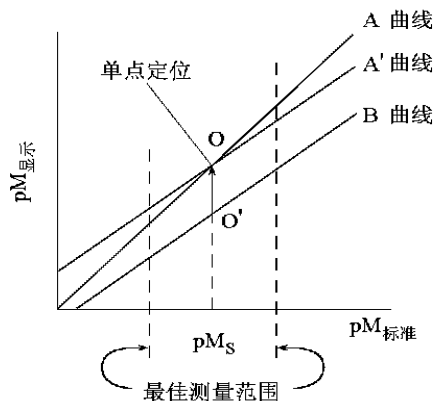


图 2 离子-pH计单点定位测量原理示意图

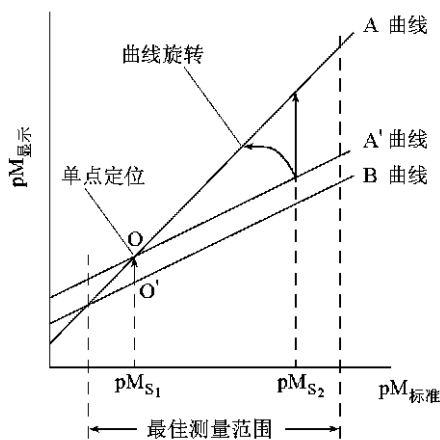


图 3 离子-pH计双点定位测量原理示意图

参 考 文 献

- 1 黄德培,沈子琛,吴国梁,等. 离子选择性电极的原理及应用. 北京:新时代出版社,1982
- 2 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析. 北京:北京大学出版社,1996
- 3 杨孙楷,苏循荣,林竹光. 仪器分析实验. 厦门:厦门大学出版社,1996