

# 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)

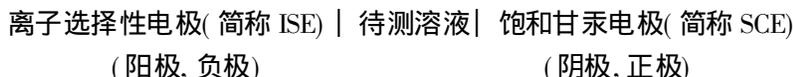
**摘要** 本文阐述了直接电位分析法定位和斜率校准的理论及测量原理。 $E_{\text{emf}} \text{pM}$  标准曲线法不必考虑定位和斜率校准问题; 单点定位  $\text{pM}_X$  直读法, 只进行定位校准, 没有完全校正电极理论与实际斜率不一致所产生的测量误差; 双点定位  $\text{pM}_X$  直读法在  $\text{pM}_{S_1} \sim \text{pM}_{S_2}$  之间同时进行定位与斜率校准, 测量的相对误差较小。

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  $\text{H}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ag}^+$  等 ISE, 晶体膜电极类型的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等 ISE, 流动载体电极类型的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  等 ISE, 气敏电极类型的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HAc}$ 、 $\text{Cl}_2$  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<sup>[1]</sup>。

本文对 ISE 定量分析中  $E_{\text{emf}} \text{pM}$  标准曲线法、 $\text{pM}_X$  直读法的定位校准和斜率校准等<sup>[2, 3]</sup>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);  $\varphi_{\text{ISE}}$  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;  $\alpha_M$  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;  $\log \alpha_M$  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 ( $\alpha_M$ ) 之间关系的 Nernst 方程式为:

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

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

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

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

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,  $\log \alpha_M$  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  $k$ 、 $\varphi_{\text{SCE}}$ 、 $\varphi(\text{AgCl}/\text{Ag})$ , 而且还与  $\varphi_{\text{液接}}$ 、 $IR$  等影响因素有关。

$E_{emf}$  与  $\text{pM}$  ( $\text{pM} = -\log \alpha_M$ ) 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,  $\text{pM}$  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  $E_{emf}$ - $\text{pM}$  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  $\text{pMS}_i$  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  $E_{S_i, emf}$ - $\text{pMS}_i$  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  $\text{pM}_X$  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,  $E_{S_i, emf}$ - $\text{pMS}_i$  标准曲线示意图见图 1。

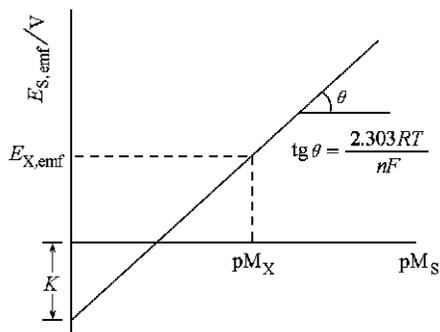


图 1  $E_{S_i, emf}$ - $\text{pMS}_i$  标准曲线示意图

式(5)中有 4 个可变的参数:  $E_{emf}$ 、 $\text{pM}$ 、 $T$  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  $E_{S_i, emf}$ - $\text{pMS}_i$  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  $E_{S_i, emf}$ - $\text{pMS}_i$  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  $\text{pH}_X$  的测量时, 可直接用  $\text{pHS}_1 = 4.003$ 、 $\text{pHS}_2 = 6.864$  和  $\text{pHS}_3 = 9.182$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 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  $E_{S_i, emf}$ - $\text{pHS}_i$  标准曲线即可测量  $\text{pH}_X$  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 $\text{pM}_X$ 直读法

在 ISE 电位法定量分析中, 最简便快速的测量方法是  $\text{pM}_X$  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  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{MPa}$  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。

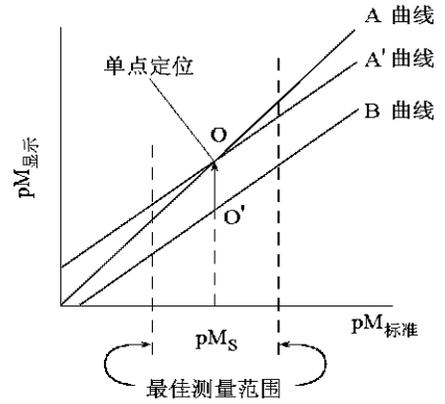


图 2 离子-pH计单点定位测量原理示意图

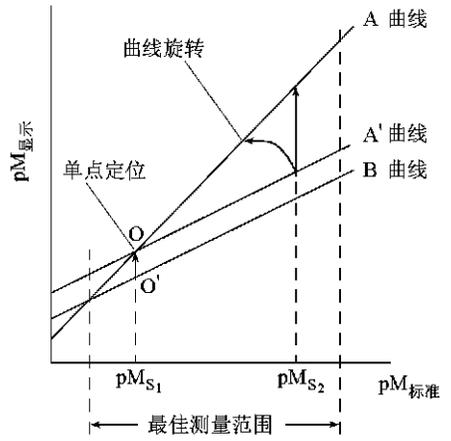


图 3 离子-pH计双点定位测量原理示意图

### 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