

# 现代仪器分析

马登龙 副教授

# 第十章 电化学分析法 (Electrochemical Methods, EA)

## ◆ 本章重点

1. 电化学分析法的定义、分类、特点、常用术语
2. 常用电极的种类及三电极系统的组成。
3. 掌握电位分析法的基本原理
4. pH玻璃膜电极的产生、pH值的测定原理；
5. 电位分析的定量分析方法；
6. 电位滴定终点的确定方法

# 第十章 电化学分析法 (Electrochemical Methods, EA)

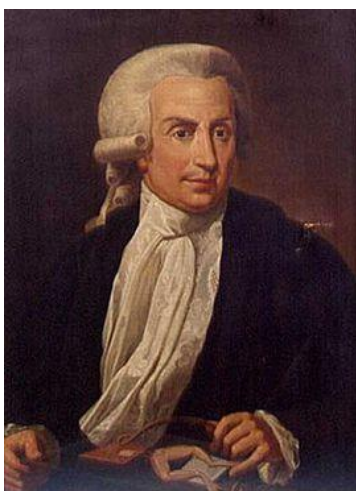
- **10.1 电化学分析法基础知识**
  - 一、概述
  - 二、电化学分析法常用术语
  - 三、电极的分类

# 什么是电化学分析法?

利用物质的**电学及电化学性质**来进行分析的方法。

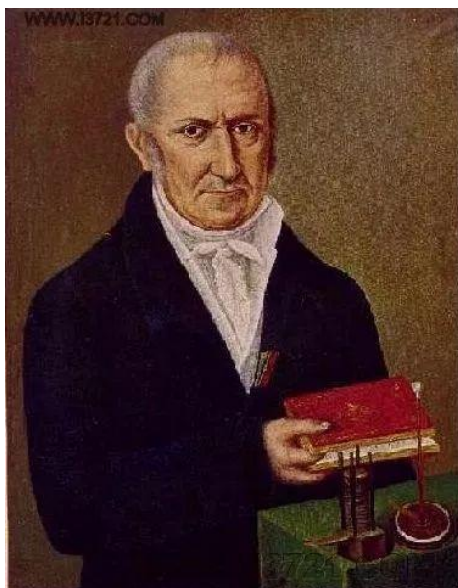
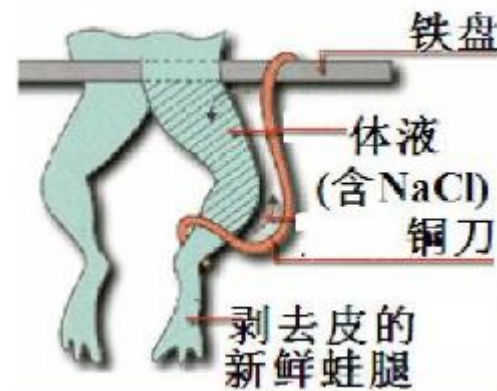
## 电化学分析法:

- ✓ 通过将测定对象构成**化学电池**的一部分来实现;
- ✓ 测量电池的**电化学参数**如**电位、电流、电导、电量**等;
- ✓ 得到物质的**种类及含量信息**或物质的**电化学性质**;

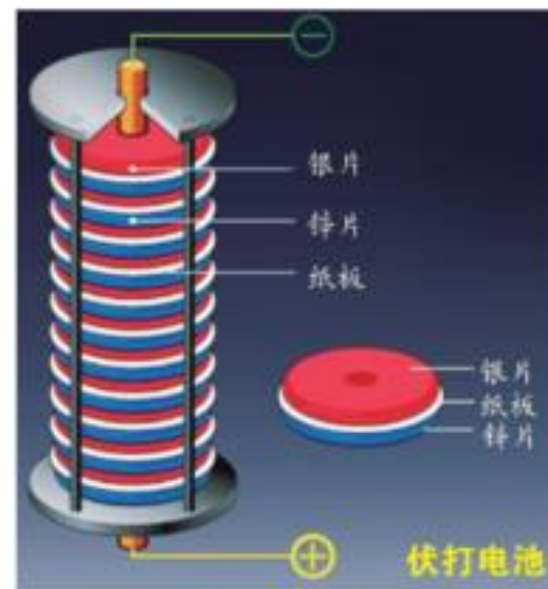


伽尔瓦尼, 1737-1798,  
意大利医生和动物学家

## 1791年, 青蛙痉挛实验, “动物电”



亚历山德罗·伏特,  
1745-1827



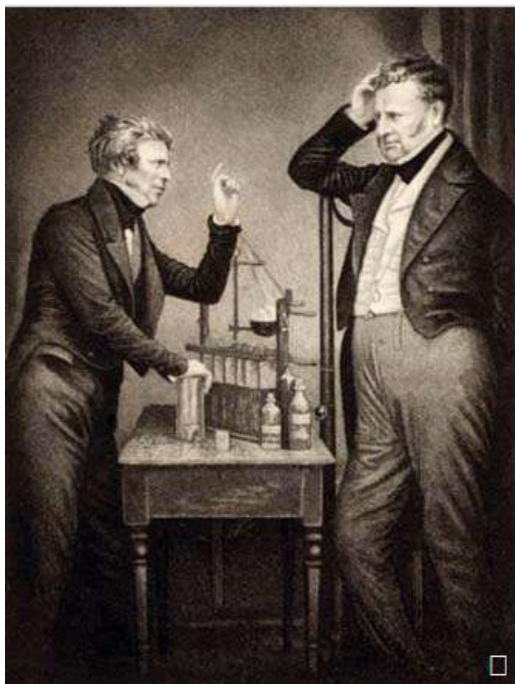
伏打电池示意图

## 1800年, 伏打电池

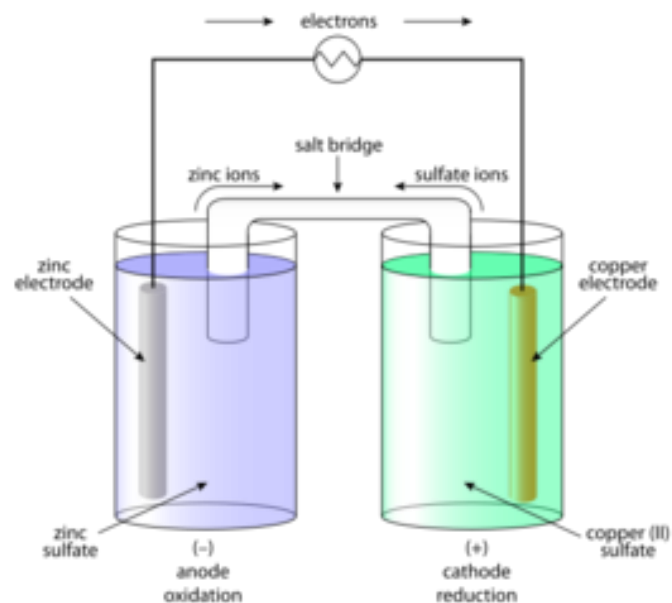
# 1836年丹尼尔发明了第一个实际应用的电池，即著名的丹尼尔电池（锌铜电池）



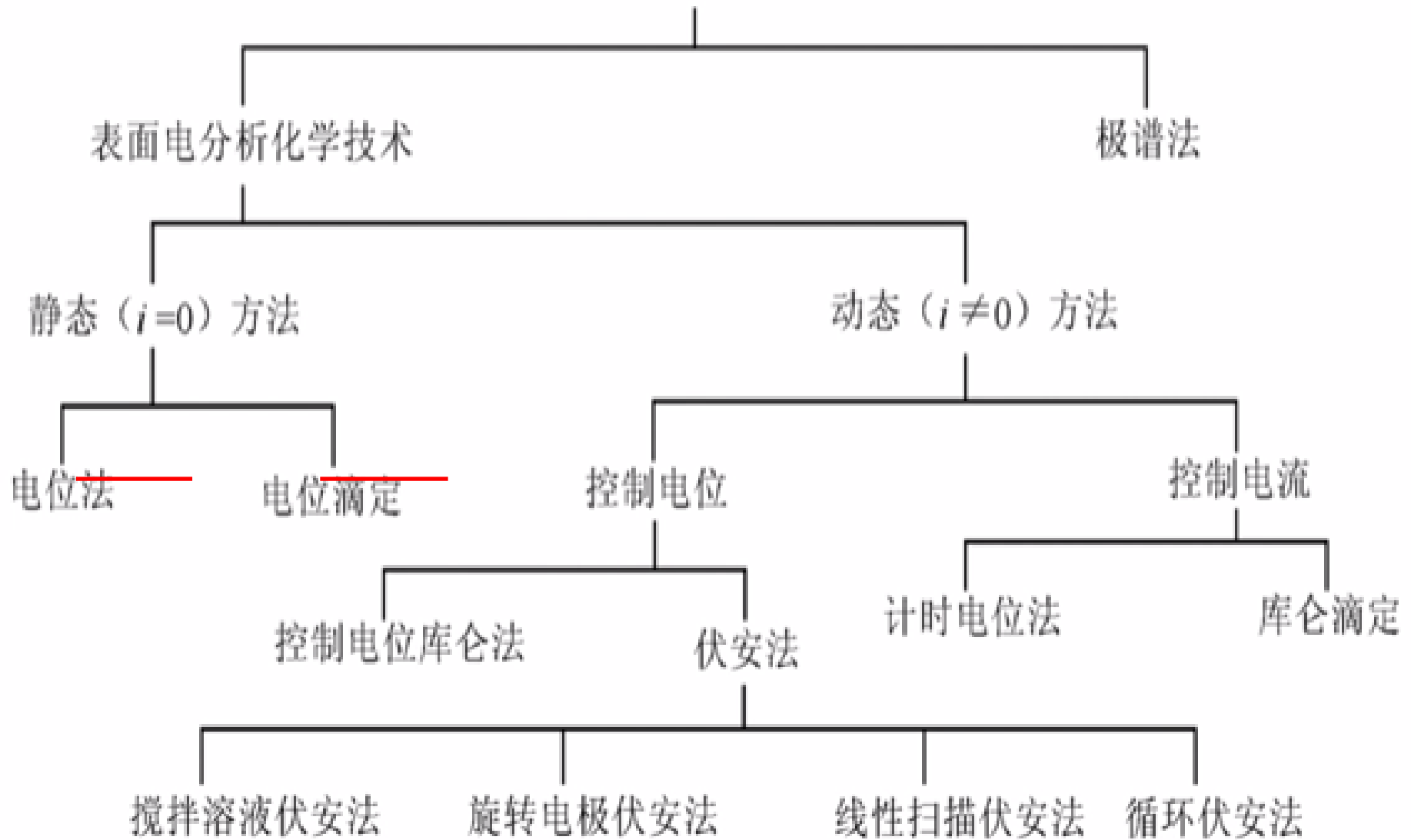
John Frederic Daniell 1790-1845, 英国化学家、气象学家



Faraday, Michael; Daniell, John Frederic  
Michael Faraday (left) and John Frederic Daniell.



# 主要的电分析方法



# 电化学分析法特点

- 易实现自动化和连续化(在线控制)
- 易实现小型化(活体或特殊场合使用)
- 价格便宜
- 可用于成分分析和电化学性质测定



## 二、电化学分析法常用术语

### 1. 电化学电池

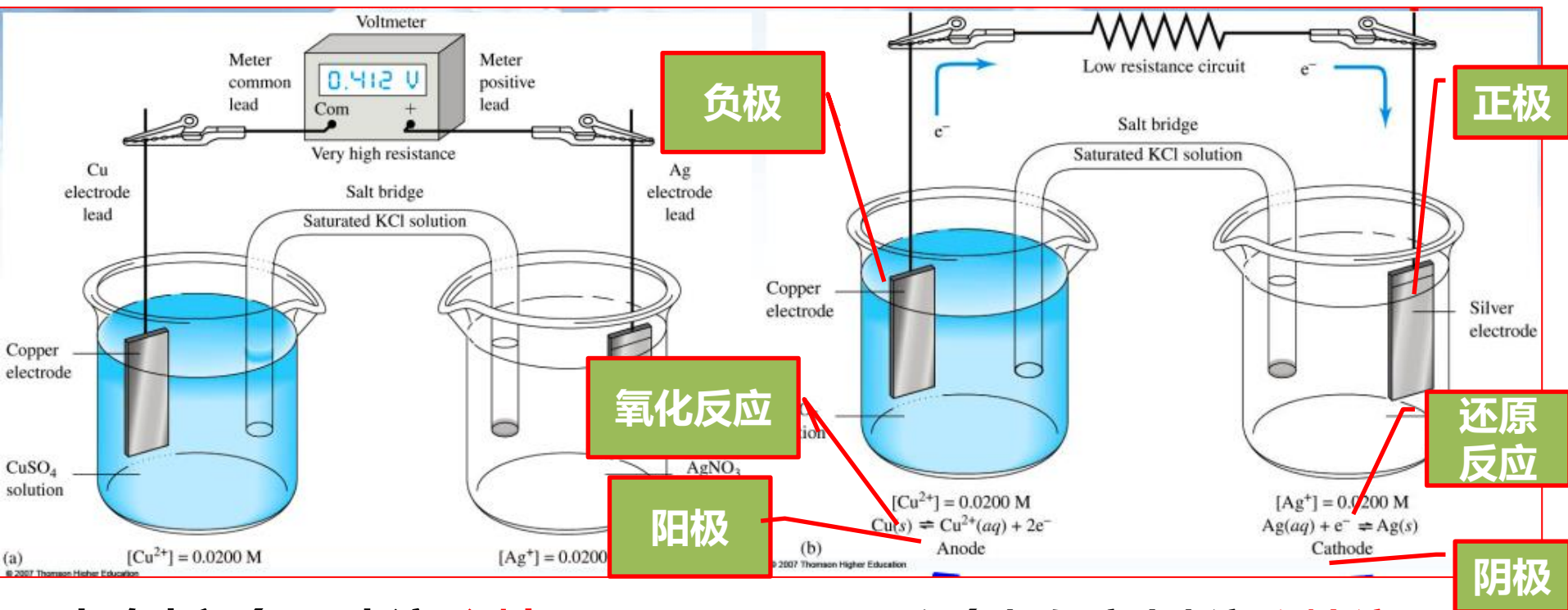
原电池

把化学能转变为电能的装置。

电解池

把电能转变为化学能的装置。

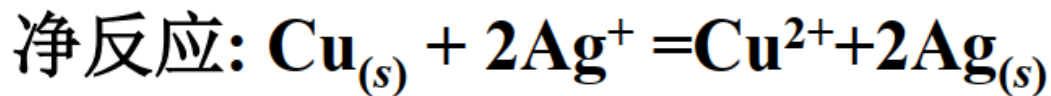
# 原电池



电路未闭合-无电流 (测电压)

闭合电路-产生电流 (测电流)

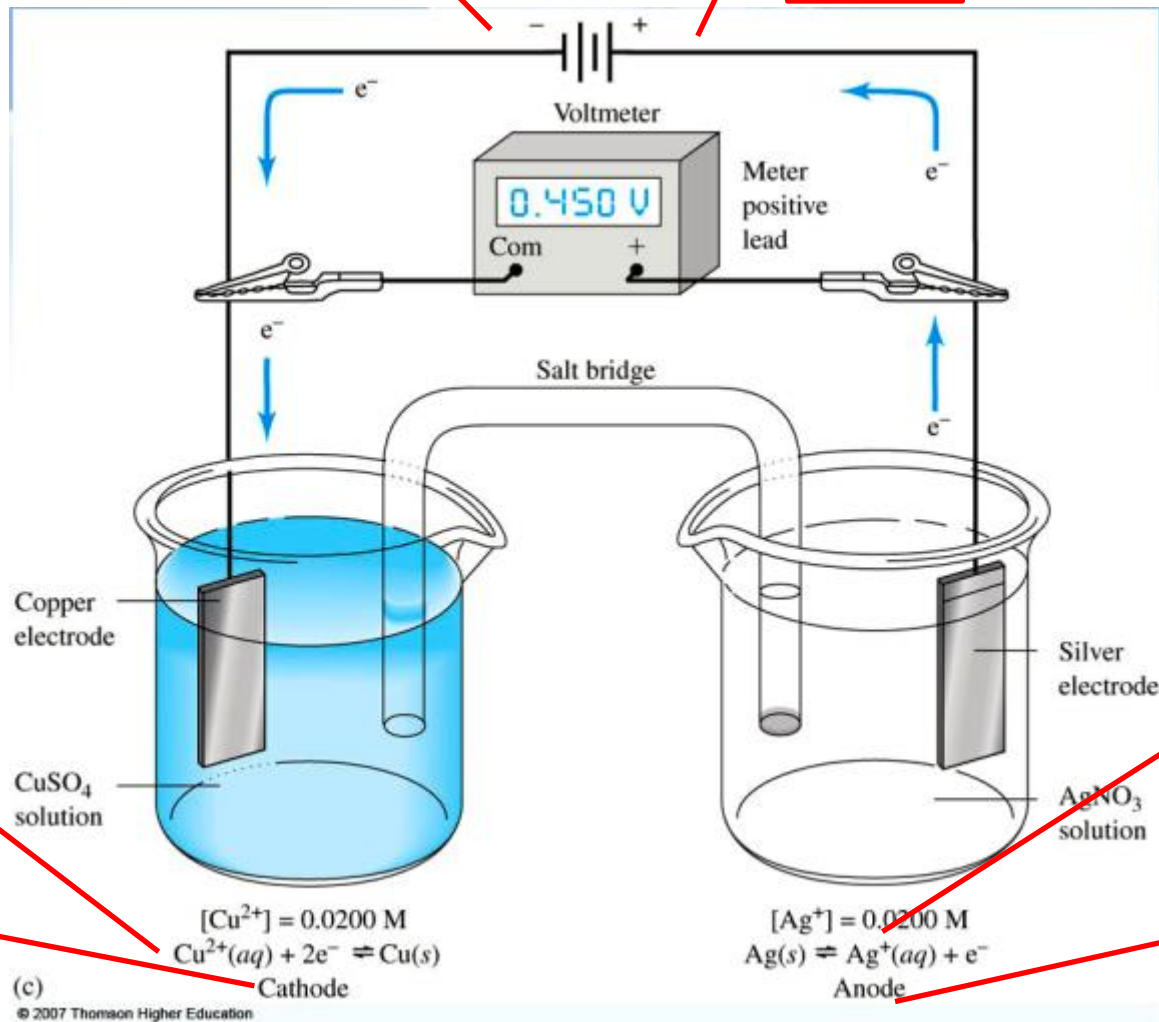
阳极发生氧化; 阴极发生还原



负极

# 电解池

正极



还原反应

氧化反应

阴极

阳极



## 二、电化学分析法常用术语

### 2. 电极

#### ➤ 阳极和阴极

- ✓ **阴极**: 发生还原反应的电极;
- ✓ **阳极**: 发生氧化反应的电极。

#### ➤ 正极和负极

- ✓ **正极**: 电极电势更高的电极;
- ✓ **负极**: 电极电势更低的电极

3.

电极反应



Oxide

Reduzate

4.

电极电势与  
能斯特方程

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}}$$

Activity

$$\text{活度 } a = \gamma C$$

$E^\ominus$ : 标准电极电势

$R$ : 气体常数 8.31441 J/(K·mol)

$T$ : 温度

$n$ : 电极反应中电子转移数

$F$ : 法拉第常数 96.487 kJ/(V·mol)

$$E = E^{\theta'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}$$

条件电位

## 5. 电池电动势

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

## 6. 电池符号

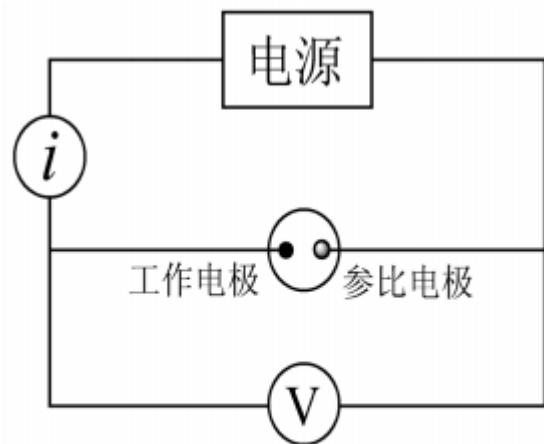
### Zn-Cu原电池



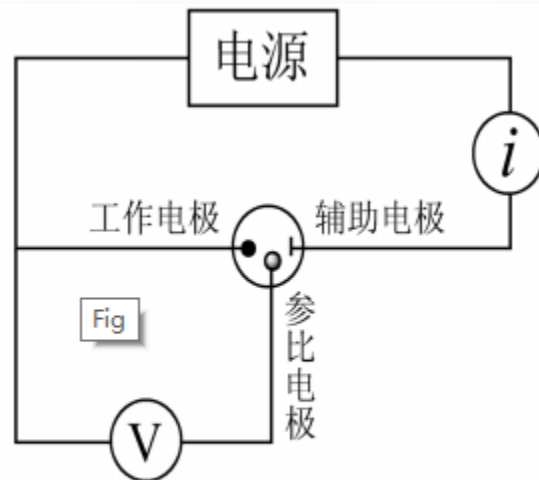
### ➤ 书写惯例

- ✓ 负极写左边;
- ✓ 电解质溶液和液-液界面写中间;
- ✓ 正极写右边;
- ✓ 每一条单竖线表示一个相界面, 双竖线代表盐桥;
- ✓ 离子浓度或活度或气体压力温度写在圆括号内;
- ✓ 电解池的写法与原电池相反。

## 7. 电极系统



二电极体系 (电池电流小)



三电极体系 (电池电流大)

- ✓ **工作电极:** 发生氧化还原的电极, 电极电位随待测离子活/浓度的变化而变化。如果测量过程中溶液主体浓度不发生变化, 则称为**指示电极**, 如: **pH**指示电极。
- ✓ **参比电极:** 电极电位恒定的电极, 一般为饱和甘汞电极(**SCE**)。
- ✓ **辅助/对电极:** 不参与氧化还原反应但参与构成回路的电极, 一般为惰性贵金属材料, 如: **Hg**、**Pt**等。

# 三、电极的分类

- **1. 根据电极反应的机理**

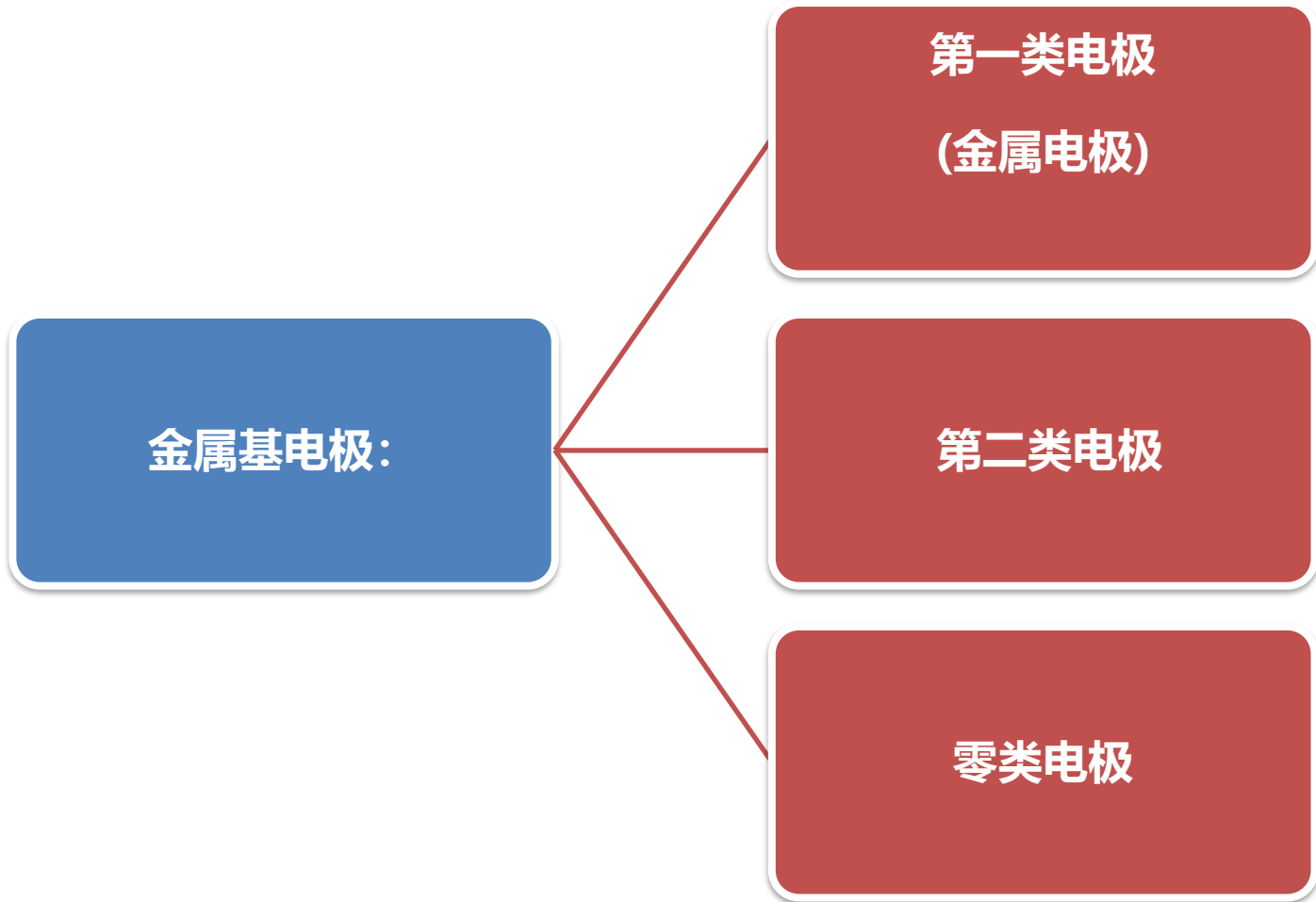
- 金属基电极
- 膜电极

- 

- **2. 根据电极的用途**

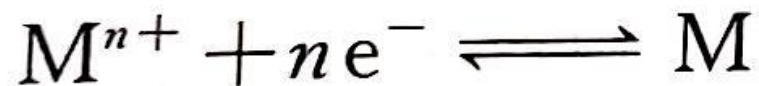
- 指示电极和工作电极
- 参比电极和辅助电极





## (1) 第一类电极(金属电极)

将**金属M**插入含有其**离子M<sup>n+</sup>**的水溶液,即组成第一类电极: **M<sup>n+</sup> / M**电极,也称为金属电极。其电极电势为:



$$E = E_{M^{n+}/M}^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

- ✓ 这类金属电极主要有**Ag, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg**等。对这类电极的要求是在溶液里不能被**介质氧化放出氢气**。一般来说,条件电位大于零者,都可作电极使用。

## (2) 第二类电极

- 由金属、金属难溶盐平衡构成。

例：AgCl/Ag电极、  
极)等；

**AgCl/Ag电极**  $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$



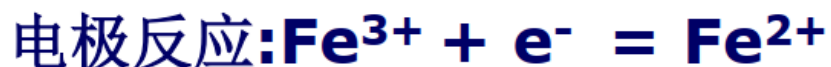
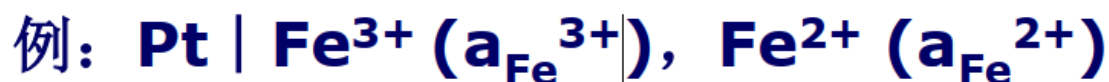
$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

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



### (3) 零类电极

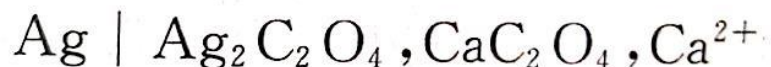
由金、铂或石墨等惰性导体浸入含有氧化还原电对的溶液中构成，也称为氧化还原电极。



$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

### (4) 第三类电极

金属与两种具有共同阴离子的难溶盐或难解离的配离子组成的电极体系，典型离子为草酸根离子与银离子和钙离子生成难溶盐，如果两种盐的溶液时过饱和的，游离的钙可以用银电极测定。



## (5) 膜电极



- 由特殊材料的固态或液态敏感膜构成对溶液中特定离子有选择性响应的电极。  
例：玻璃膜电极；各种离子选择性电极
- 其统一的性质是：组成电极的响应膜/液界上**不发生电子交换反应**，其膜电位方程可表示为：

$$E = \text{常数} \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{离子}}$$

式中“+”对正离子，“-”对负离子； $n$  在这里为离子的电荷数。

# 10.2 电位分析法

- 一、电位分析法基本原理
- 二、直接电位法
- 三、电位滴定法

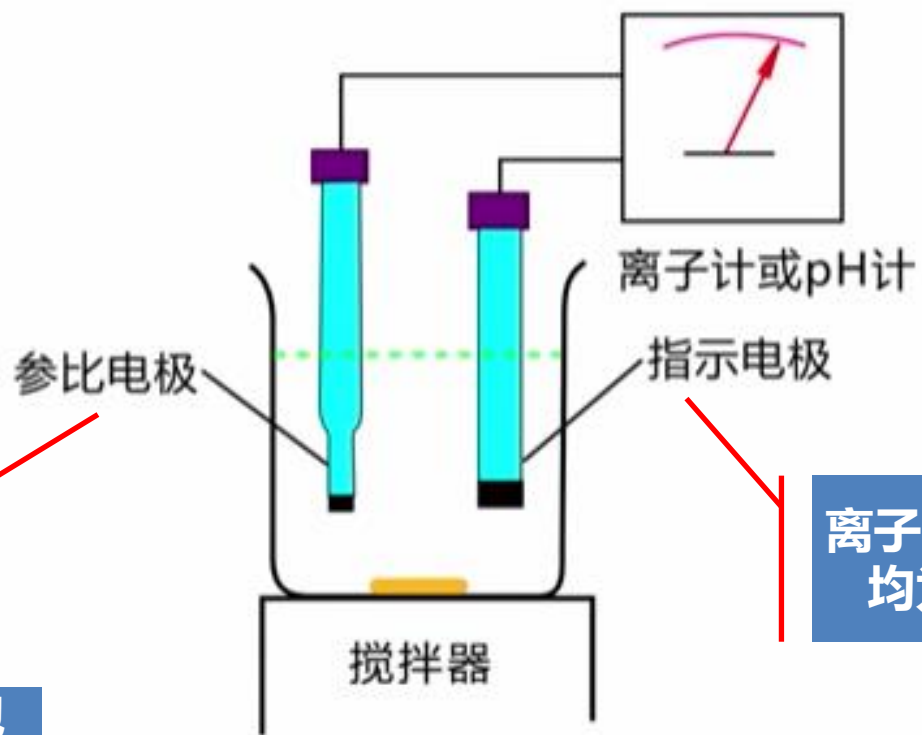


# 一、电位分析法基本原理

**直接电位法**:通过测量原电池的**电动势直接测定**有关离子活度或浓度的方法,最初用于溶液pH值的测定。

- ✓ **电位滴定法**:通过测量滴定过程中**原电池电动势的变化**来确定滴定终点的一种滴定分析法，适用于各种滴定分析。
- ✓ 对**没有合适指示剂、深色溶液或混浊溶液**等难以用指示剂判断终点的滴定分析特别有利。





标准氢电极、饱和甘汞电极、银-氯化银电极

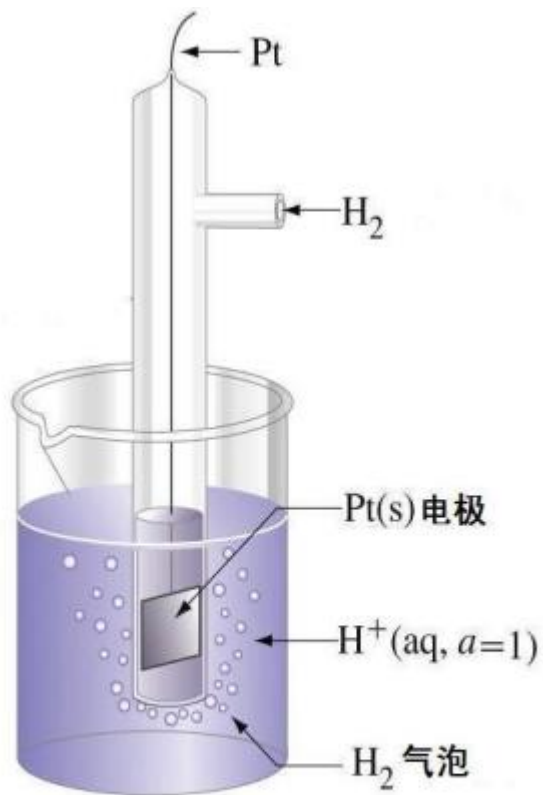
离子选择电极, 均为膜电极

电位分析示意图

## 二电极体系

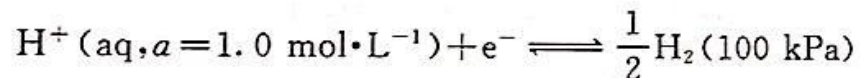
# 参比电极

参比电极要求：**可逆性、重现性、稳定性**

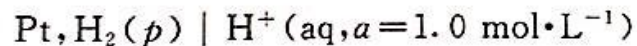


标准氢电极

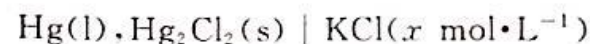
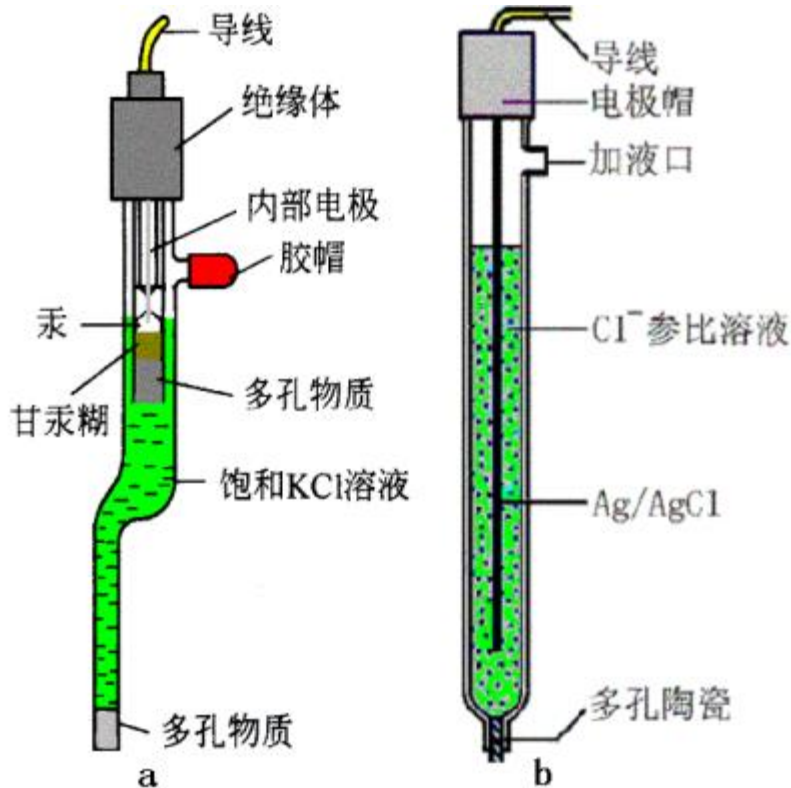
- ✓ SHE, standard hydrogen electrode
- ✓ 理想参比电极
- ✓ 规定在任何温度下，其电位值为0
- ✓ 操作繁琐，通常工作中，不使用



氢电极的电极图解式和电位方程分别为



$$E_{\text{H}^+/\text{H}} = E_{\text{H}^+/\text{H}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p}}$$



电极反应是



因为  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  和  $\text{Hg(l)}$  的活度都等于 1, 则电极电位 25 °C 时, 有

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - 0.059 \, 21 \text{lg} a_{\text{Cl}^-}$$

而银-氯化银电极的电极电位同样可推得

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus - 0.059 \, 21 \text{lg} a_{\text{Cl}^-}$$

## 甘汞电极和银/氯化银电极

- ✓ **盐桥**: 连接或隔离不用电解质的装置, 通常与**参比电极**组合在一起。
- ✓ **作用**: 接通电路, 消除或减小液界电位;
- ✓ **常用作盐桥的电解质**:  $\text{KCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 等

# 指示电极

pH玻璃电极

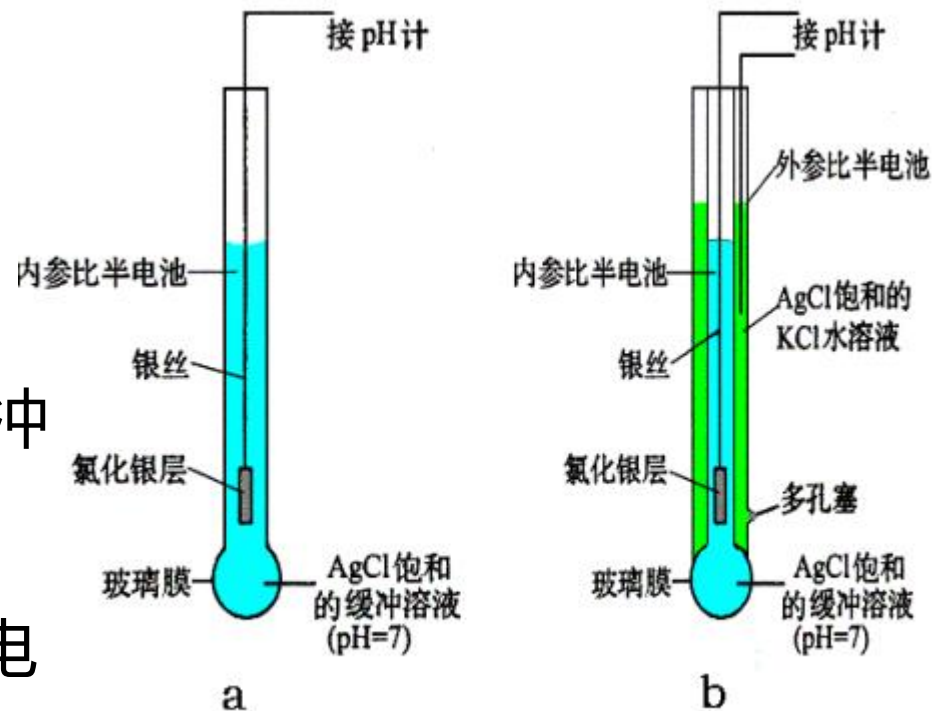
其他离子选择性电极

# pH玻璃电极

**pH玻璃膜电极**—电极电势与待测液**pH**呈良好的**线性关系**，且不受溶液中氧化、还原性物质干扰，平衡时间短，操作简便，是目前最重要的**H<sup>+</sup>指示电极**。

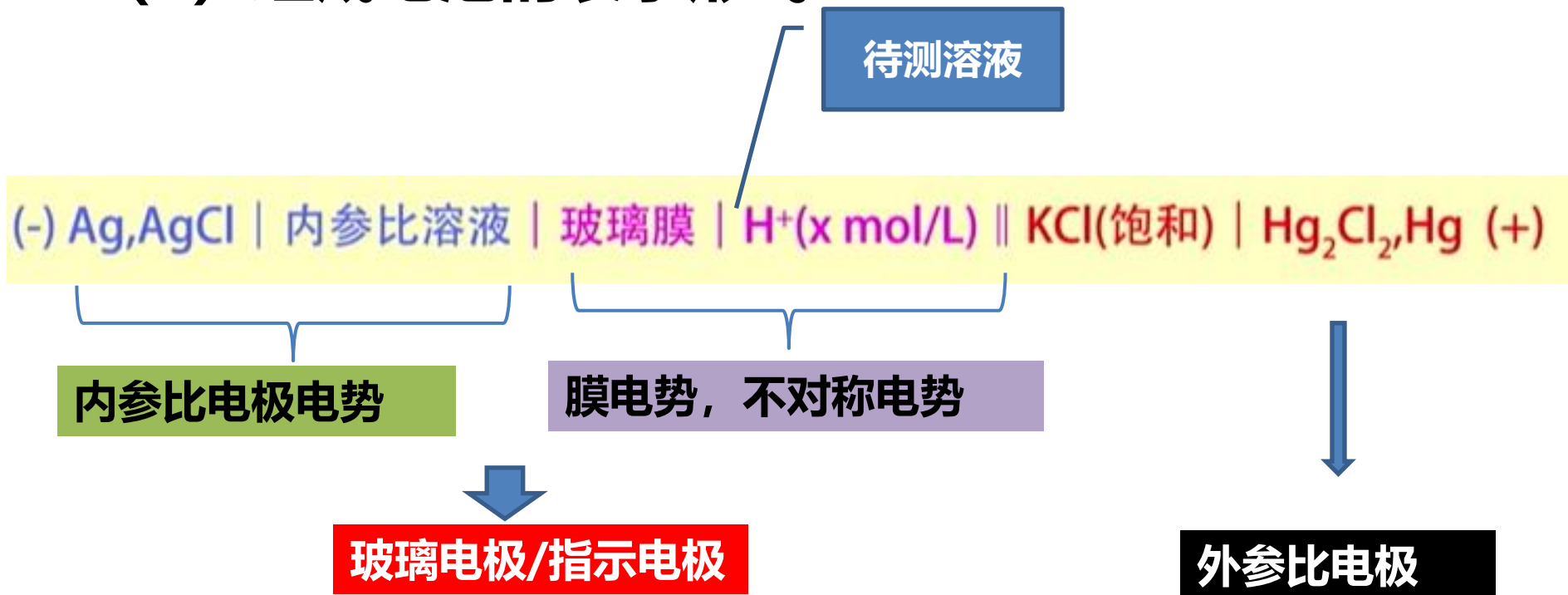
## (1) 构造

- ✓ 玻璃膜：**22%Na<sub>2</sub>O**、**6%CaO**和**72%SiO<sub>2</sub>**
- ✓ 厚度**30-100μm**
- ✓ **对H<sup>+</sup>选择性响应**
- ✓ 内参比溶液：**AgCl饱和的缓冲溶液(pH=7)**
- ✓ 内参比电极：**Ag-AgCl电极**
- ✓ **pH玻璃电极**需要加外参比电极构成工作电池



**pH玻璃电极**

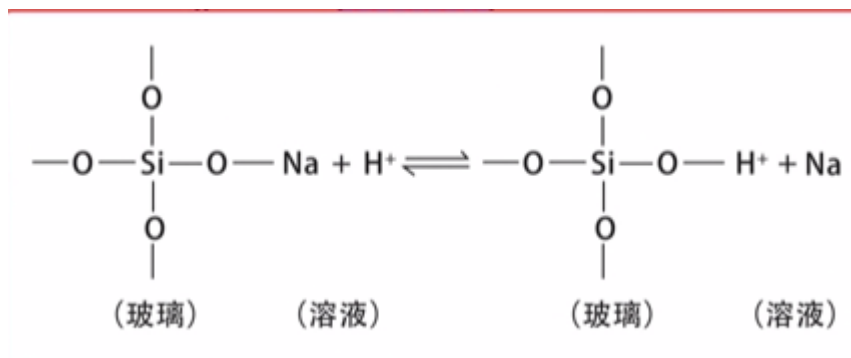
## (2) 组成电池的表示形式



➤ 外参比电极和玻璃电极构成电池回路, 响应pH值

### (3) 工作原理

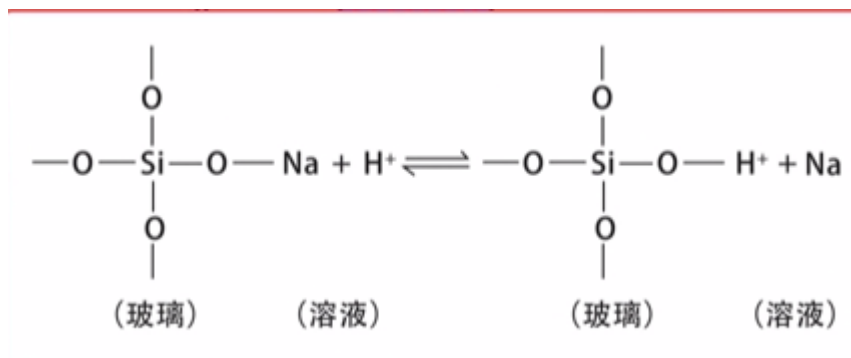
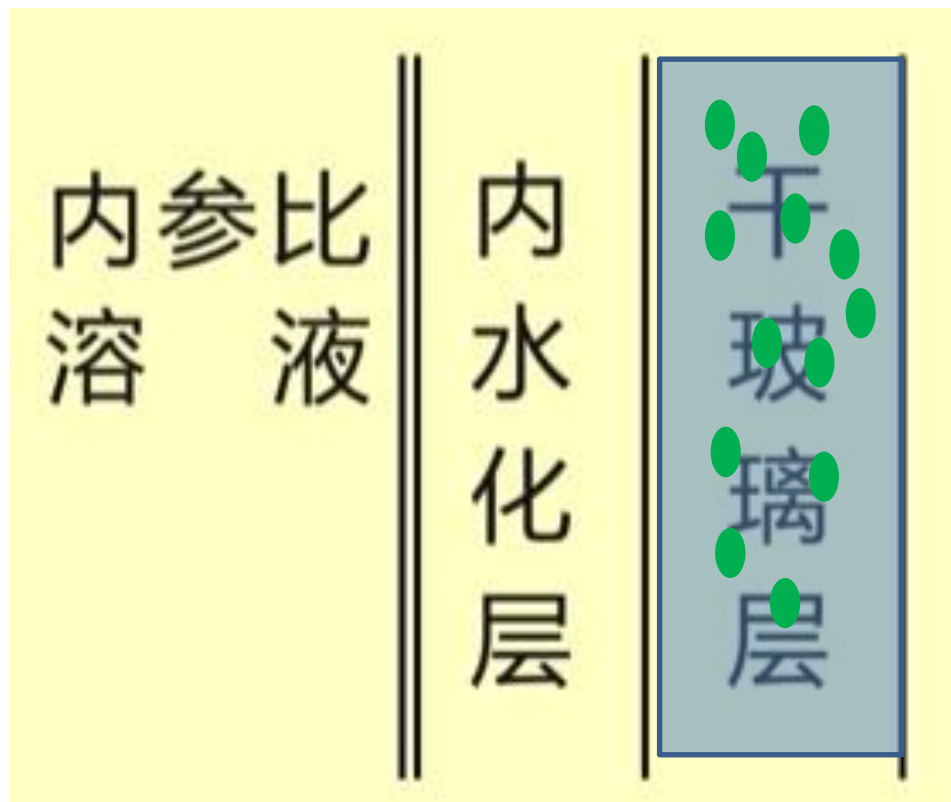
pH电极泡水前



### (3) 工作原理

pH电极泡水前

● Na<sup>+</sup>



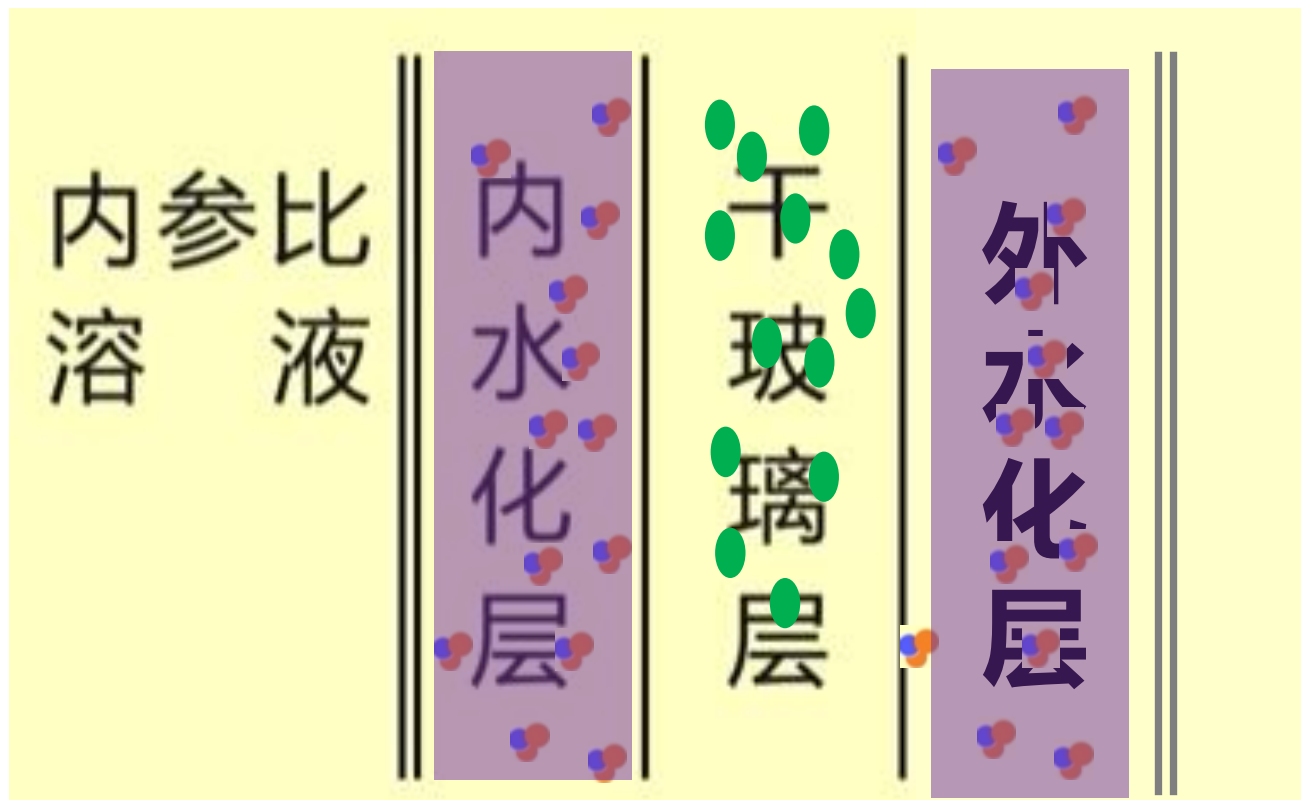


### (3) 工作原理

pH电极泡水后

● Na<sup>+</sup>

● H<sub>2</sub>O



✓ 水分子渗透到玻璃膜，形成0.1 ~ 0.01um的溶胀层，即水化硅胶层；

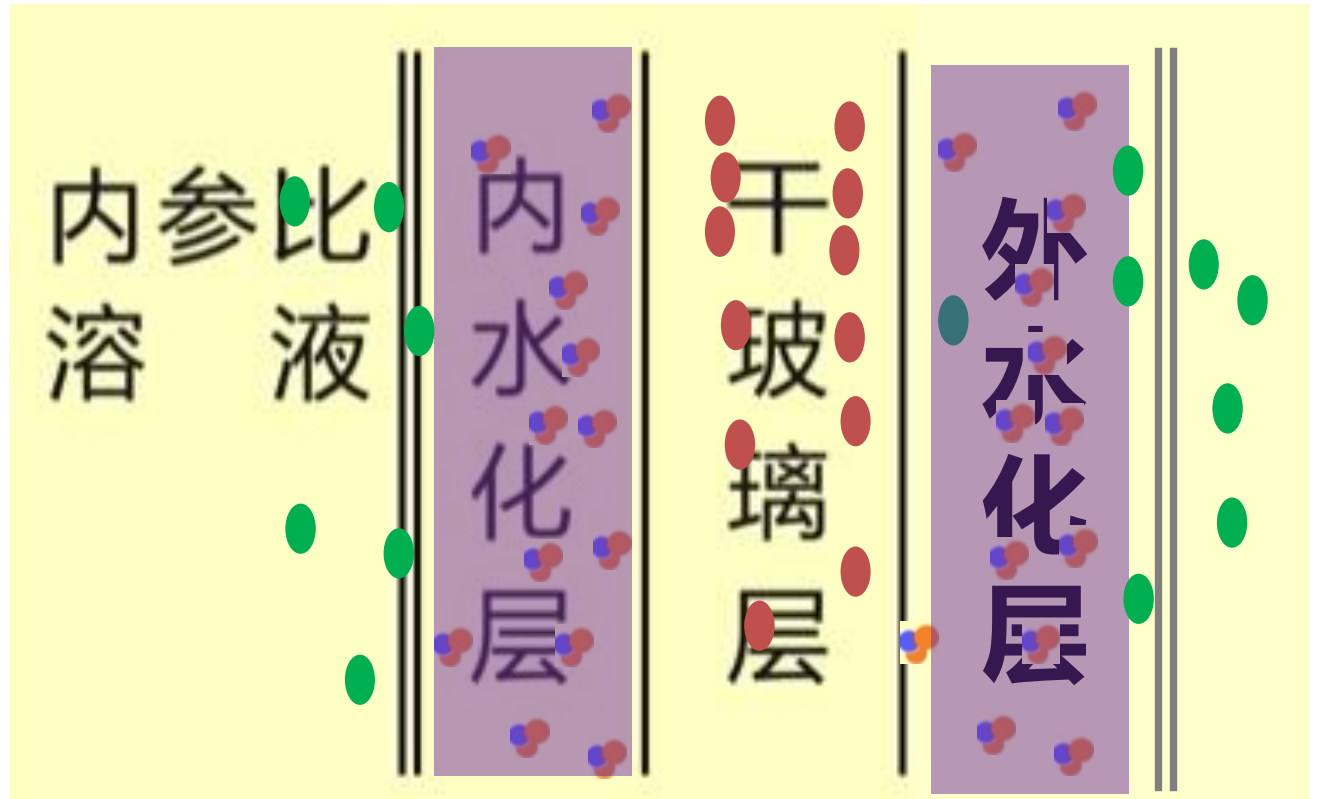
### (3) 工作原理

pH电极泡水后

● Na<sup>+</sup>

● H<sub>2</sub>O

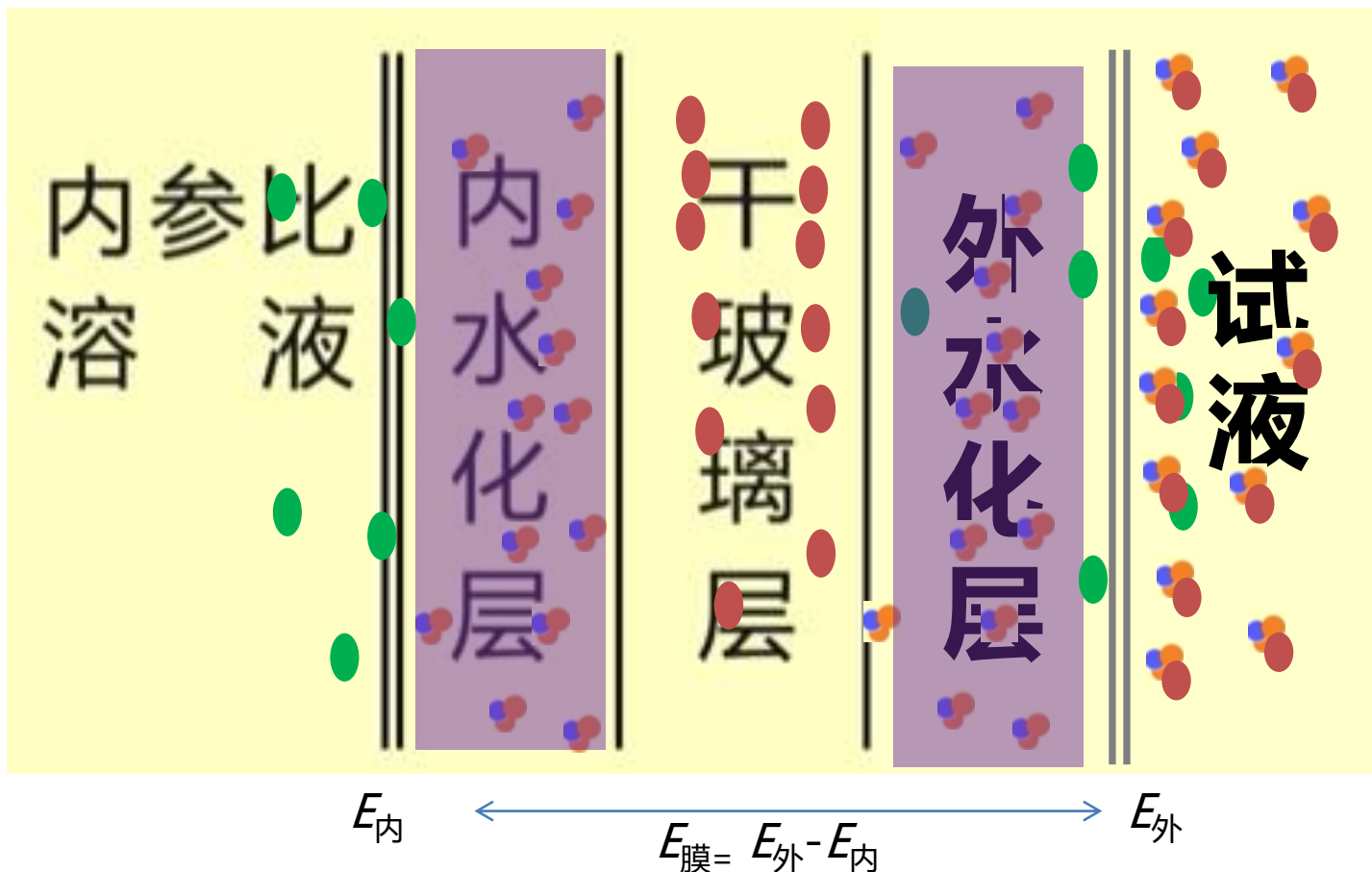
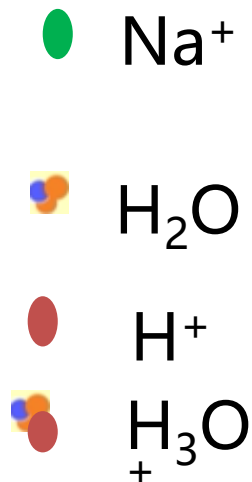
● H<sup>+</sup>



- ✓ 水分子渗透到玻璃膜，形成0.1 ~ 0.01um的溶胀层，即水化硅胶层；
- ✓ Na<sup>+</sup>与H<sup>+</sup>进行交换， $H^+ + Na^+ Gl^- = Na^+ + H^+ Gl^-$
- ✓ 干玻璃对H<sup>+</sup>无响应，pH玻璃电极在使用前必须在蒸馏水中浸泡一段时间，进行活化
- ✓ 玻璃膜对H<sup>+</sup>亲和能力远大于对Na<sup>+</sup>亲和能力

### (3) 工作原理

与试液接触后



- ✓ 氢离子在玻璃膜外层与试液间的活度差驱动扩散，形成双电层；
- ✓ 电荷分布变化，产生相界电位 ( $E_{\text{外}}$ ,  $E_{\text{内}}$ )；
- ✓ 扩散达动态平衡  $\text{H}^+(\text{硅胶层}) = \text{H}^+(\text{试液})$ ；
- ✓ 达稳定相界电位，即膜电势： $E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}}$

热力学证明，膜电位与膜两侧溶液中 $H^+$ 活度有关，遵从能斯特方程：

$$E_{\text{膜}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(H^+)_{\text{试液}}}{a(H^+)_{\text{内}}}$$

$a(H^+)_{\text{内}}$ 为定值

• 25°C时

$$\begin{aligned} E_{\text{膜}} &= 0.059 \ln \frac{a(H^+)_{\text{试液}}}{a(H^+)_{\text{内}}} \\ &= K - 0.059 \text{pH} \end{aligned}$$

常数，包括内参比电极电位、不对称电位等

热力学证明，膜电位与膜两侧溶液中 $H^+$ 活有关，遵从能斯特方程：

$$E_{\text{膜}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(H^+)_{\text{试液}}}{a(H^+)_{\text{内}}}$$

$a(H^+)_{\text{内}}$ 为定值

• 25°C时

$$\begin{aligned} E_{\text{膜}} &= 0.059 \ln \frac{a(H^+)_{\text{试液}}}{a(H^+)_{\text{内}}} \\ &= K - 0.059 \text{pH} \end{aligned}$$

- ✓ 玻璃膜电位与试样溶液中的pH成线性关系。式中K是由玻璃膜电极本身性质决定的常数；
- ✓ 不对称电势( $E_{\text{不}}$ )：当 $a(H^+)_{\text{试}} = a(H^+)_{\text{内}}$ 时， $E_{\text{膜}}$ 应为0，但实际上此时 $E_{\text{膜}}$ 却不为0；
- ✓ 为什么？

- ✓ **产生原因**：膜两侧表面性能不一致造成,如:组成不均匀、水化程度不同、外表面的损伤等。
- ✓ 经充分浸泡水化的玻璃电极,  $E_{\text{不}}$  为 **1-30 mV**, 对同一支电极, **条件一定时**,  $E_{\text{不}}$  为确定值。因此, 玻璃电极使用前必须在纯水中浸泡 **24h** 以上, **一为其表面水化**, 产生对  $\text{H}^+$  的响应; **二为使不对称电位趋于最小并达稳定**。

# pH玻璃电极与参比电极组成的化学电池

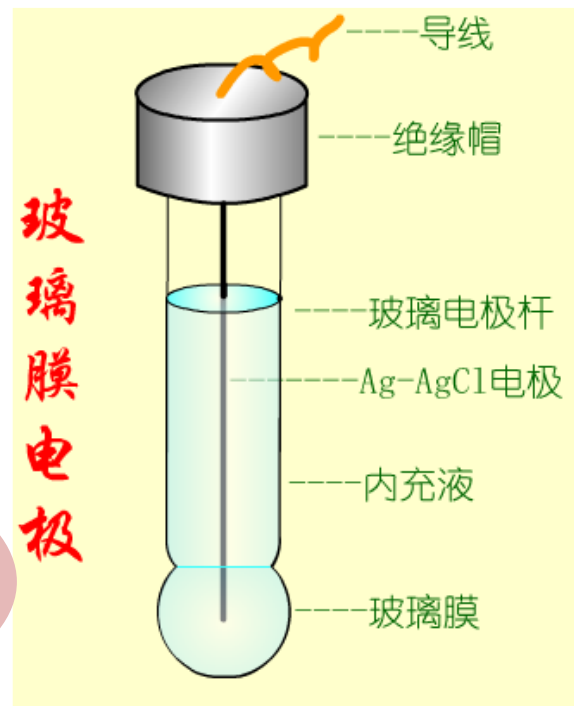
外参比电极 || 待测溶液(  $a_i$ 未知) | 内充溶液(  $a_i$ 一定) | 内参比电极



$$E = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = E_{\text{外参}} - (E_{\text{膜}} + E_{\text{内参}})$$

$$= K' - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{H}^+)_{\text{试液}}$$

玻璃电极电位  
为内参比电极  
电位和玻璃膜  
电位之和



# 玻璃膜电极特点:

- ①**玻璃膜电极的高选择性**: 膜电位的产生**不是电子**的得失。其他离子不能进入晶格产生交换;
- ②使用pH范围 **1-9**;
- ③**酸差(Acid error)**: 测定溶液酸度太大 ( $\text{pH} < 1$ ) 时, 电位值偏离线性关系, 测得值偏高;
- ④**“碱差”或“钠差”** (Alkaline error):  **$\text{pH} > 12$** 产生误差, 主要是其他阳离子在溶液和界面间参与交换所致; pH实测值偏低。
- ⑤改变玻璃膜的组成, 可制成对**其他阳离子响应的玻璃膜电极**;
- ⑥不受溶液中氧化剂、还原剂、颜色、沉淀及胶体、杂质的影响, 不易中毒;



# 其它离子选择性电极

## 1. 晶体膜电极



# 1) 氟离子单晶膜电极

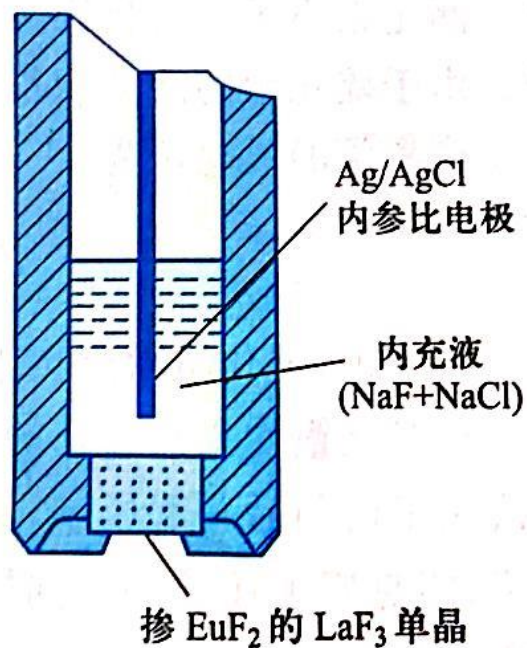


图 14-6 氟离子选择电极结构

$\text{LaF}_3$  的晶格中有空穴，在晶格上的  $\text{F}^-$  可以移入晶格邻近的空穴而导电。当氟电极插入到  $\text{F}^-$  溶液中时， $\text{F}^-$  在晶体膜表面进行交换。

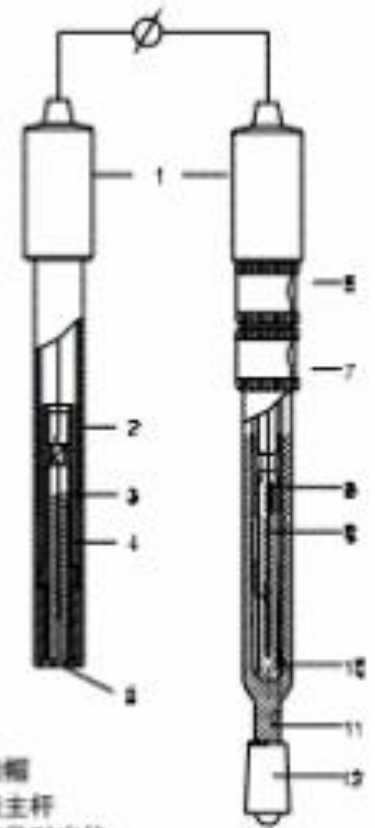
$$E_{\text{电池}} = K + 0.0592 \lg a_{\text{F}^-}$$



## 2) 硫、卤素离子电极

- 硫离子敏感膜是用硫化银粉末在 $10^8\text{Pa}$ 以上高压压制而成，同时可以测定银离子；
- 氯化银、溴化银、碘化银作为氯、溴、碘电极的敏感膜；
- 氯化银或溴化银与硫化银研匀压制，避免光敏感性；
- 晶体膜电极不存在离子交换平衡，因而使用前无需浸泡；

$$\begin{aligned}\phi_{\text{膜}} &= K + 0.059\lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgX})}{a_{\text{X}^-}} \\ &= K' - 0.059\lg a_{\text{X}^-}\end{aligned}$$



- 1 电极帽
- 2 电极主杆
- 3 内信号引出线
- 4 屏蔽层
- 5 离子敏感膜
- 6 内参比电解液充液口
- 7 外参比电解液充液口
- 8 内参比电解液
- 9 Ag/AgCl参比电极
- 10 多孔陶瓷隔膜
- 11 外参比电解液
- 12 磨砂口接口隔膜

## 2. 流动载体电极 (液膜电极)

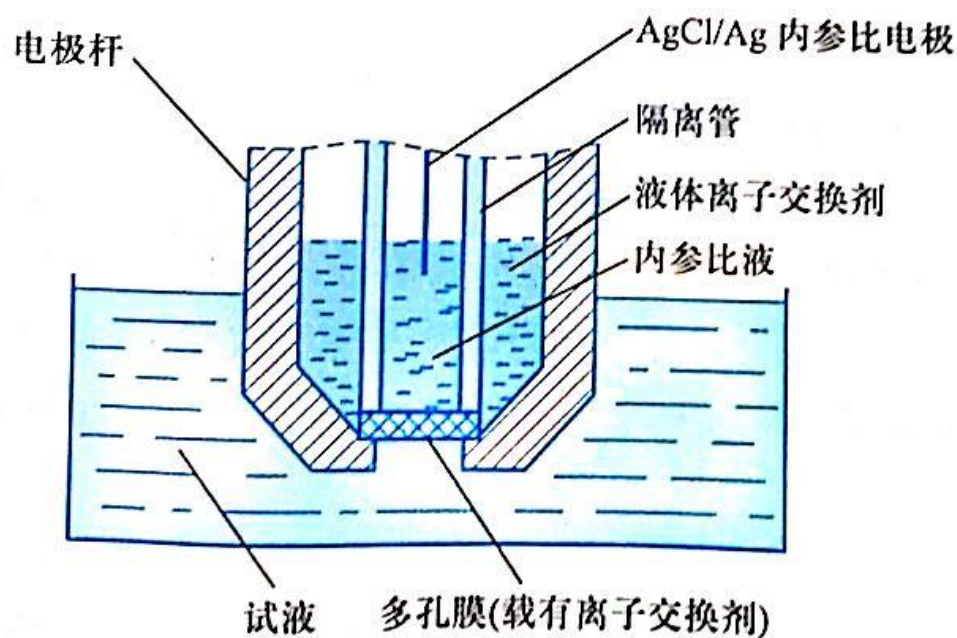
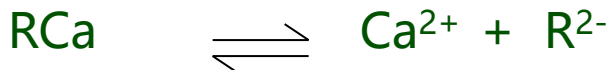


图 14-7 液膜电极

### 钙电极:

- ✓ 内参比溶液为含  $\text{Ca}^{2+}$  水溶液
- ✓ 内外管之间装的是  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  二癸基磷酸钙(液体离子交换剂)的苯基磷酸二辛酯溶液, 其极易扩散进入微孔膜, 但不溶于水, 故不能进入试液溶液。
- ✓ 二癸基磷酸根可以在液膜-试液两相界面间传递钙离子, 直至达到平衡。
- ✓ 由于  $\text{Ca}^{2+}$  在水相 (试液和内参比溶液) 中的活度与有机相中的活度差异, 在两相之间产生相界电位。



- ✓ 载体可在膜相中流动;
- ✓ 钙离子电极就是一种带负电荷的流动载体电极;
- ✓ 钾离子电极使用中性载体组, 可测高钠离子浓度下的钾离子;

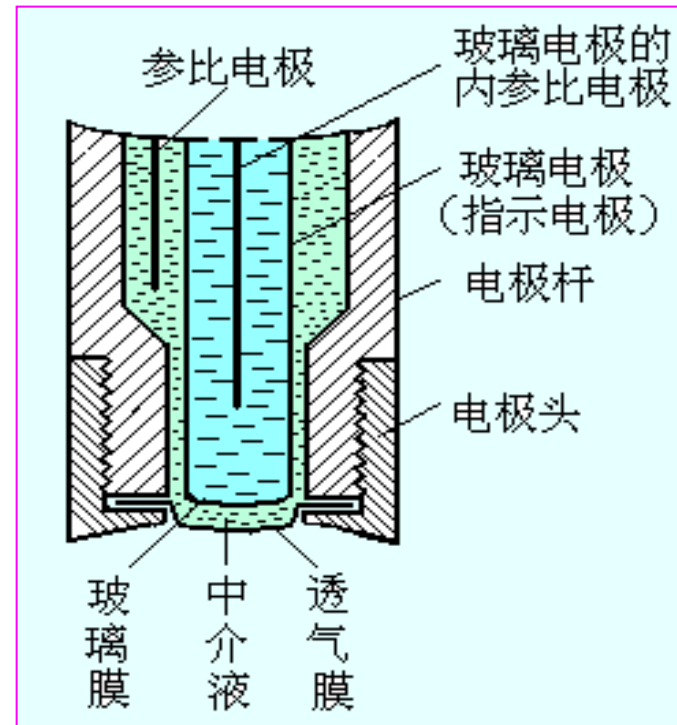
# 液膜电极应用一览表

电极	电极组成	测量范围 pM 或 pA	pH 范围	干扰情况(近似 $K_{i,j}$ 值)
$\text{Ca}^{2+}$	$(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$	0-5	5.5-11	$\text{Zn}^{2+}$ (50); $\text{Pb}^{2+}$ (20); $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ (1); $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ (0.01); $\text{Ba}^{2+}$ (0.003); $\text{Ni}^{2+}$ (0.002); $\text{Na}^+$ (0.001)
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{R}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COO}^-$	1-5	4-7	$\text{Fe}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	$\text{NR}_4^+$	1-5	2-11	$\text{ClO}_4^-$ (20); $\text{I}^-$ (10); $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ (3), $\text{OH}^-$ (1); $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Ac}^-$ (0.3); $\text{F}^-$ (0.1); $\text{SO}_4^{2-}$ (0.02)
$\text{BF}_4^-$	$\text{Ni}(\text{o-phen})_3(\text{BF}_4)_2$	1-5	2-12	$\text{NO}_3^-$ (0.005); $\text{Br}^-$ , $\text{Ac}^-$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Cl}^-$ (0.0005); $\text{SO}_4^{2-}$ (0.0002)
$\text{ClO}_4^-$	$\text{Fe}(\text{o-phen})_3(\text{ClO}_4)_2$	1-5	4-11	$\text{I}^-$ (0.05); $\text{NO}_3^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Br}^-$ (0.002)
$\text{NO}_3^-$	$\text{Ni}(\text{o-phen})_3(\text{NO}_3)_2$	1-5	2-12	$\text{ClO}_4^-$ (1.000); $\text{I}^-$ (10); $\text{ClO}_3^-$ (1); $\text{Br}^-$ (0.1); $\text{NO}_2^-$ (0.05); $\text{HS}^-$ , $\text{CN}^-$ (0.02); $\text{Cl}^-$ , $\text{HCO}_3^-$ (0.002); $\text{Ac}^-$ (0.001)

### 3. 敏化电极

#### (1) 气敏电极

- 基于界面化学反应的敏化电极;
- **结构特点:** 在原电极上覆盖一层膜或物质, 使得电极的选择性提高。
- **对电极:** 指示电极与参比电极组装在一起;



试样中待测组分气体扩散通过透气膜, 进入敏感膜与透气膜之间的极薄液层内, 使液层内的离子活度变化, 则离子选择电极膜电位改变, 故电池电动势也发生变化。

# 气敏电极应用一览表

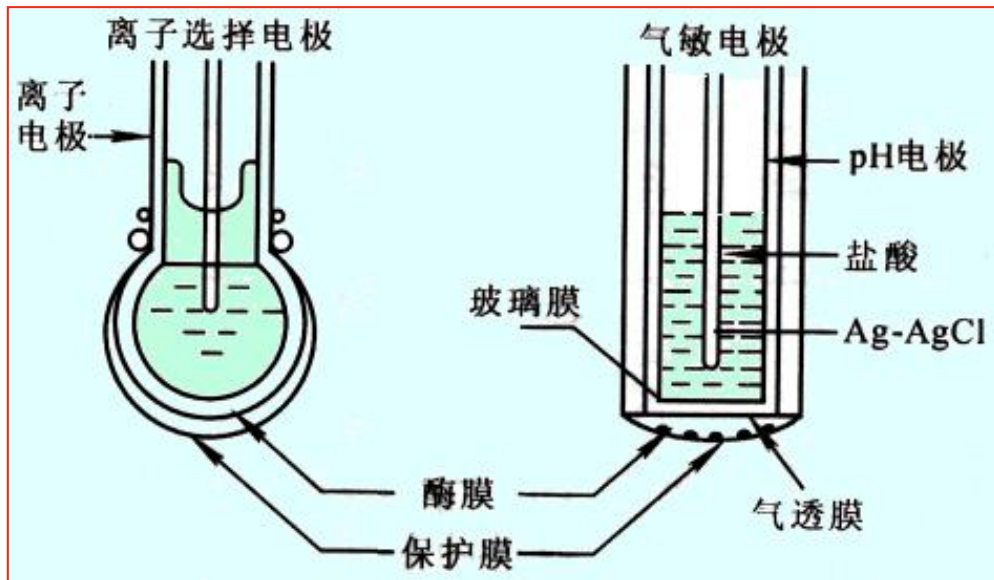
电极	指示电极	透气膜	内充液	平衡式	检测下限 /mol·L <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	pH玻璃	微孔聚四氟乙烯	0.01mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	~10 <sup>-5</sup>
	电极	硅橡胶	0.01mol·L <sup>-1</sup> NaCl	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	~10 <sup>-5</sup>
NH <sub>3</sub>	同上	0.1mm 微孔聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯	0.01mol·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> Cl	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	~10 <sup>-6</sup>
SO <sub>2</sub>	同上	0.025mm 硅橡胶	0.01mol·L <sup>-1</sup> NaHSO <sub>3</sub>	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	~10 <sup>-6</sup>
NO <sub>2</sub>	同上	0.025mm 微孔聚丙烯	0.02mol·L <sup>-1</sup> NaNO <sub>2</sub>	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	~10 <sup>-7</sup>
H <sub>2</sub> S	硫离子电极(Ag <sub>2</sub> S)	微孔聚四氟乙烯	柠檬酸缓冲液(pH=5)	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$	~10 <sup>-3</sup>
HCN	同上	同上	0.01mol·L <sup>-1</sup> KAg(CN) <sub>2</sub>	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^-$	~10 <sup>-7</sup>

### 3. 敏化电极

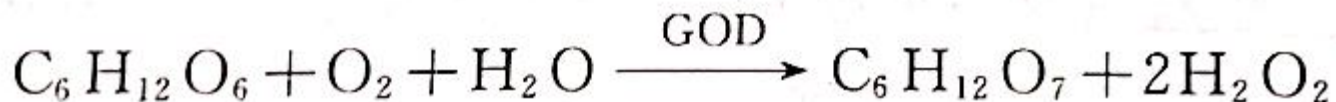
#### (2) 生物电极

- 将生物化学与电化学分析原理结合而制作的电极

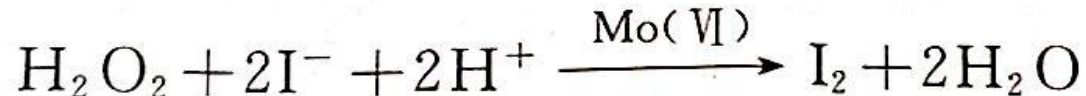
酶电极



- 生物酶涂布在电极的敏感膜



- ✓ 葡萄糖氧化酶，氧电极检测葡萄糖变化

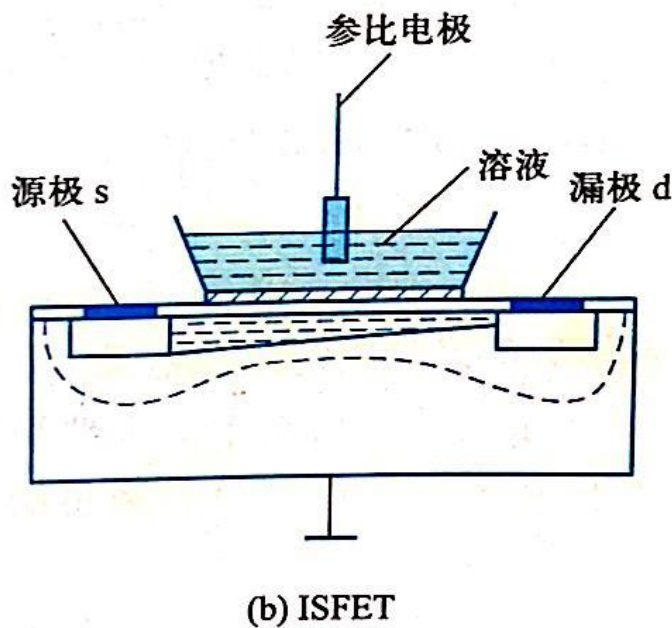
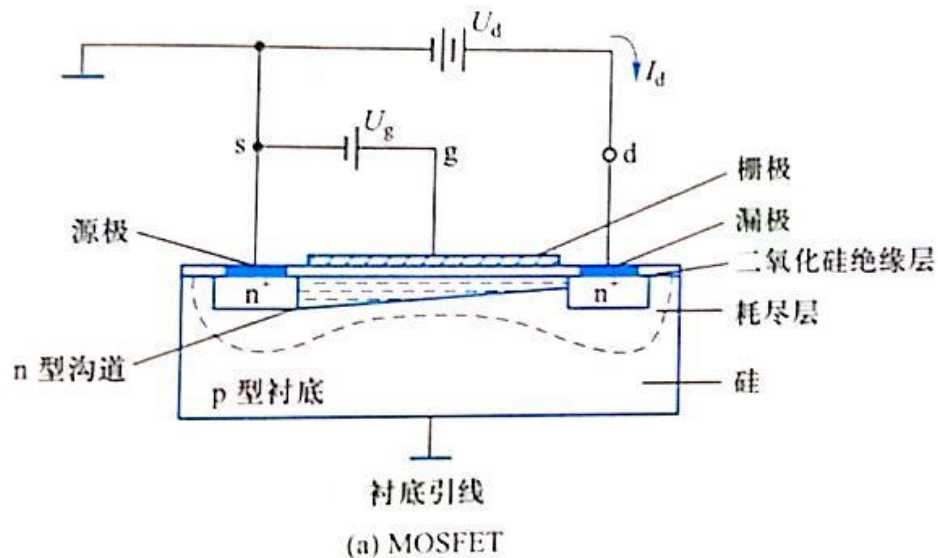


- ✓ 碘离子变化推测葡萄糖变化



# 离子敏感场效 应晶体管 MOSFET

- ✓ 以离子选择电极的敏感膜代替MOSFET金属栅极；
- ✓ 膜电压驱动漏电流；
- ✓ 许多用于离子选择电极的敏感材料都可以作为制作ISFET膜的借鉴，如晶体膜、PVC膜和生物酶膜；



# 组织电极

- **特性：**以动植物组织为敏感膜；
  - 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. 寿命较短；
  - 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。

## 二、直接电位法-pH值的测定

指示电极——pH玻璃电极  
(-);

参比电极——饱和甘汞电极(SCE) (+)  
(或饱和AgCl/Ag电极)

pH电势测定的工作电池:

(-) 玻璃电极 | 试液 || 饱和甘汞电极 (+)

$E_{\text{玻}}$

$E_{\text{参比}} + E_{\text{液接}}$

由于盐桥的作用,  $E_{\text{液接}} = 1-2\text{mV}$ , 一般可忽略不计

$$\begin{aligned} \therefore \text{工作电池的电动势 } \varepsilon &= E_{\text{参}} + E_{\text{液接}} - E_{\text{玻}} \\ &= E_{\text{参}} + E_{\text{液接}} - K' + 0.059\text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \\ &= K'' + 0.059\text{pH} \end{aligned}$$

工作电池的电动势  $\varepsilon = K'' + 0.059\text{pH}$  (25 °C)

$K''$  包含未知的玻璃电极的**不对称电势**,故依此式不可能直接测得试液pH值,而必须用已知准确pH值的**标准缓冲溶液**作标准进行相对测定,以**消除不对称电势**测定的影响:

将一对玻璃电极、饱和甘汞电极依次插入一已知 pH 值的标准溶液S和未知试液x中,分别测定两原电池电动势:

$$\varepsilon_s = K'' + 0.059\text{pH}_s ; \quad \varepsilon_x = K'' + 0.059\text{pH}_x$$

两式相减,得:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + (\varepsilon_x - \varepsilon_s) / 0.059 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

✓ 实际工作中常用pH计测量工作电池电动势。

# 三、电位法的分析方法

## 1.直接比较法:

- 直接以活度的负对数pA来表示结果测定，比如pH测定；
- 适用于组分稳定，不复杂的试样；
- 如电厂水汽钠离子检测

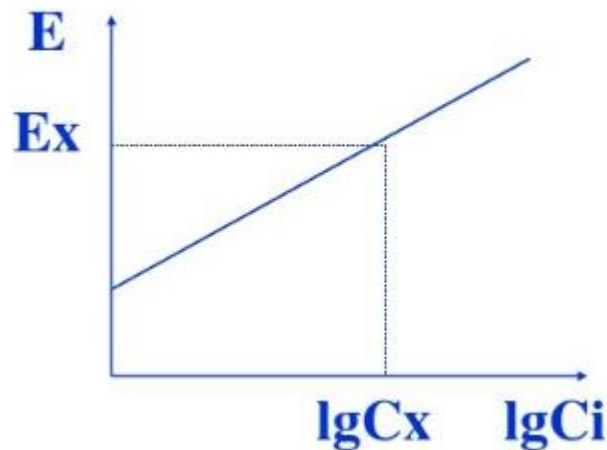
$$E_s = K + 2.303 \frac{RT}{F} pH_s$$

$$E_x = K + 2.303 \frac{RT}{F} pH_x$$

# 三、电位法的分析方法

## 2. 校准曲线法

- ✓ 测定系列标准溶液标准曲线;
- ✓ 测量时标液和试液都加入总离子调节缓冲液或离子强度调节液, 保证总离子强度和活度系数



# 三、电位法的分析方法

## 3.校准加入法

- ✓ 适合于组分比较复杂的溶液测定
- ✓ 一次标准加入;
- ✓ 连续标准加入;

# 三、电位法的分析方法

## ✓ 一次标准加入

- 向被测溶液中只加一次标准溶液；
- 向试样 ( $V_x, C_x, E_x$ ) 中加入一种浓度 ( $V_s$ ) 和浓度 ( $C_s$ ) 的标准溶液, 测得电位值  $E_1$



$$E_x = K + S \lg c_x$$

$$E_1 = K + S \lg \frac{c_s V_s + c_x V_x}{V_s + V_x}$$

$$\Delta E = E_1 - E_x = S \lg \frac{V_x c_x + V_s c_s}{c_x (V_x + V_s)}$$

取反对数,有

$$10^{\Delta E/S} = \frac{V_x c_x + V_s c_s}{c_x (V_x + V_s)}$$

重排,则

$$c_x = \frac{V_s c_s}{(V_x + V_s) 10^{\Delta E/S} - V_x}$$

若  $V_x \gg V_s$ , 则有

$$c_x = \frac{V_s c_s}{V_x (10^{\Delta E/S} - 1)} = \Delta c (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

式中  $\Delta c = \frac{V_s c_s}{V_x}$ 。式(14-46)为一次加入标准法公式。

# 三、电位法的分析方法

## ✓ 连续标准加入

- 向被测溶液中连续多次加入标准溶液；
- 向试样 ( $V_x, C_x, E_x$ ) 中加入连续不同已知浓度 ( $V_s$ ) 和浓度 ( $C_s$ ) 的标准溶液，测得一系列电位值  $E$

$$(V_x + V_s)10^{E/S} = (c_s V_s + c_x V_x)10^{K/S}$$

$$Y = kV_s + b$$

$$c_x = -\frac{c_s V_s}{V_x}$$

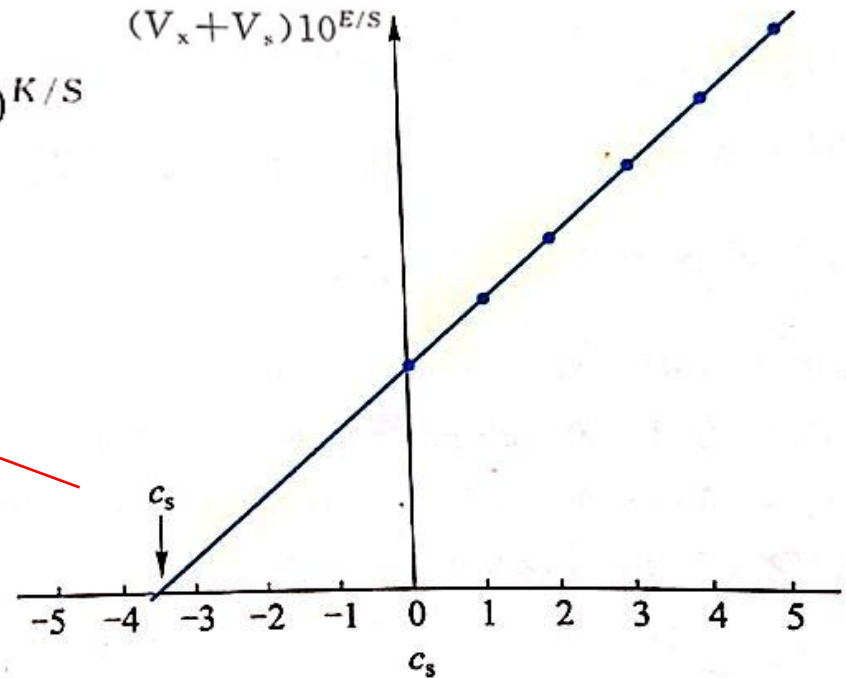


图 14-13 连续标准加入法

- 例14.1 用钙离子电极测定血清中的 $\text{Ca}^{2+}$ ,测得试样的  $E_x = -217.6 \text{ mV}$ ,在此2.00 mL试样中,加入浓度为  $2000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的钙离子标准溶液  $100 \mu\text{L}$ ,测得  $E_1 = -226.8 \text{ mV}$ ,设电极的实际响应斜率  $S = 59.2/2$ ,计算试样中 $\text{Ca}^{2+}$ 的含量.

解：对钙离子电极：

$$E_{\text{Ca}^{2+}} = K + 29.6 \lg[\text{Ca}^{2+}]$$

试样加入标准后，有

$$\Delta c = 2000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 0.100 \text{ mL} / 2.1 \text{ mL} = 95.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

试样测定  $E_x$ ：

$$-217.6 \text{ mV} = K - 29.6 \lg c_x$$

加标后测定  $E_1$ ：

$$-226.8 \text{ mV} = K - 29.6 \lg(c_x + 95.2)$$

$E_1 - E_x$ ：

$$-9.2 \text{ mV} = -29.6 \lg(c_x + 95.2) + 29.6 \lg c_x$$

重排计算，有

$$\lg[c_x / (c_x + 95.2)] = -9.2 / 29.6 = -0.31$$

则有

$$\frac{c_x}{c_x + 95.2} = 10^{-0.31} = 0.4898$$

$$c_x = (0.4898 \times 95.2 / 0.510) \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} = 91.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

如果用一次加入标准公式，则

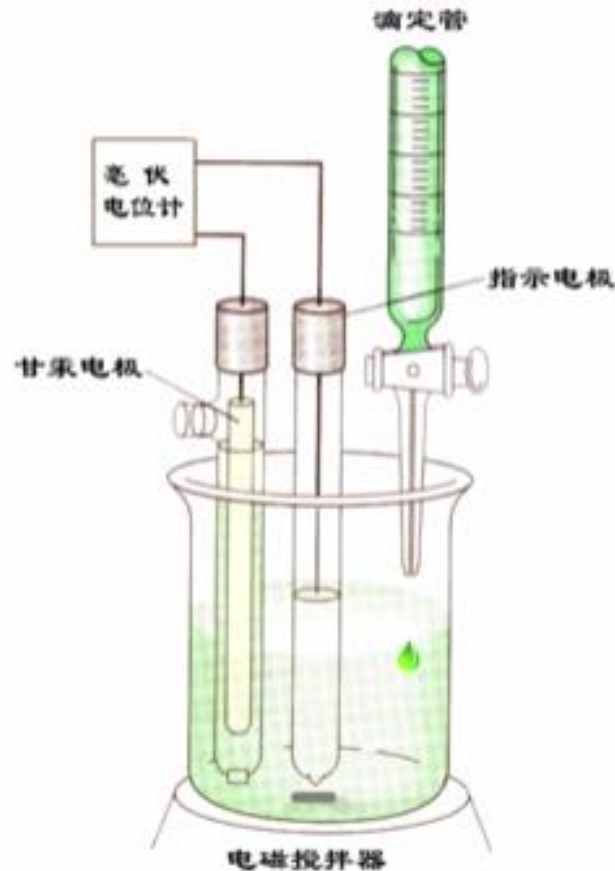
$$\begin{aligned} c_x &= 95.2 \times (10^{9.2/29.6} - 1)^{-1} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \\ &= 95.2 \times (2.05 - 1)^{-1} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} = 90.7 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

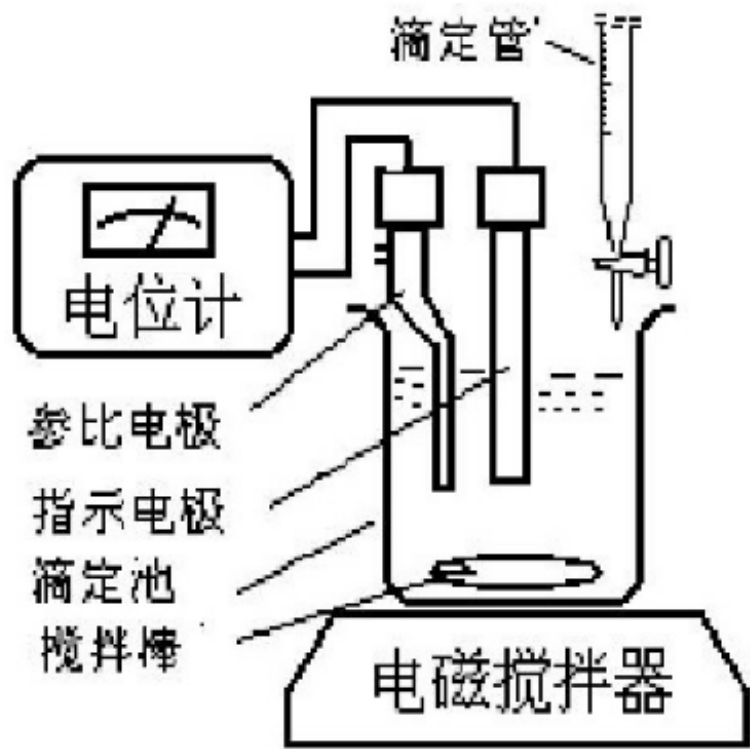
二者产生的相对误差是

$$\text{相对误差} = -0.7 / 90.7 \times 100\% = -0.77\%$$

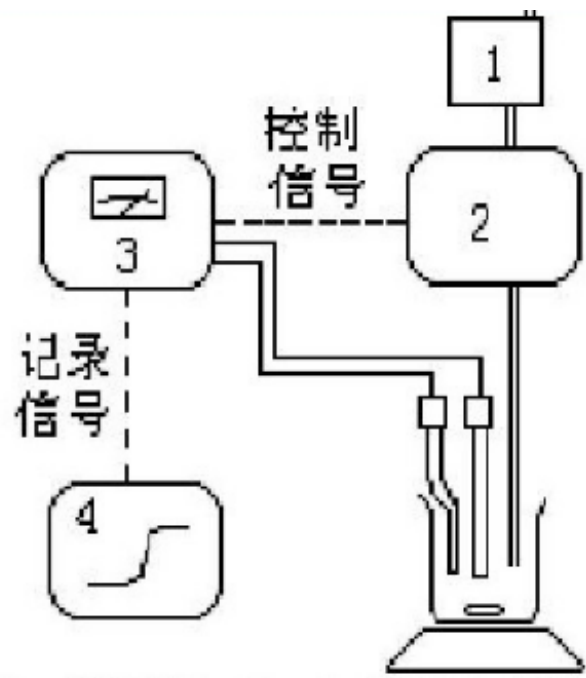
# 三、电位滴定法

- 基本原理根据工作电池电动势的突变指示滴定终点的滴定分析方法。





手动电位滴定



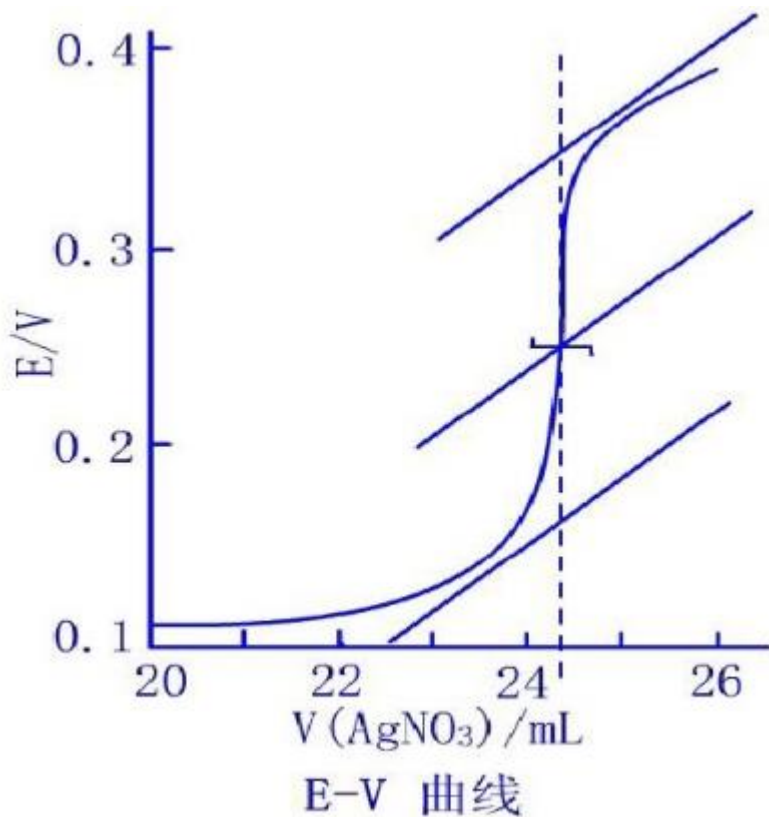
- 1、储液器
- 2、加液控制器
- 3、电位测量
- 4、记录仪

自动电位滴定

- 2. 滴定终点的确定

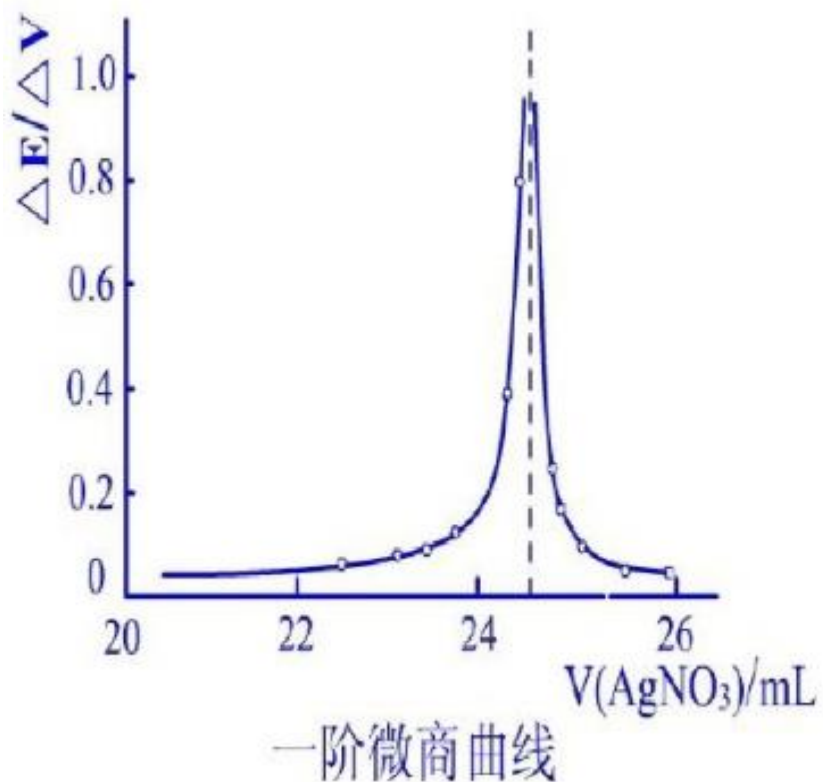
- (1) E-V曲线法

**E-V 曲线法**  
 **$\Delta E/\Delta V - V$  曲线法**  
 **$\Delta^2 E/\Delta V^2 - V$  曲线法**



- 以加入滴定剂的体积 $V(\text{mL})$ 为横坐标、对应的电动势 $E(\text{v})$ 为纵坐标,绘制E-V曲线曲线上的**拐点**所对应的体积为滴定终点。

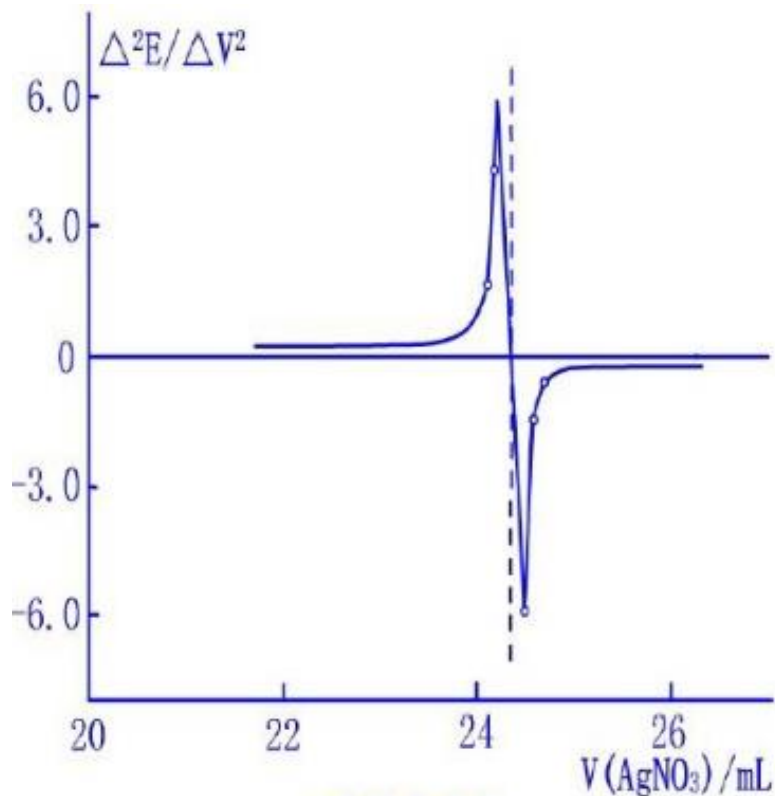
## (2) 一阶微商曲线 ( $\Delta E / \Delta V \sim V$ )



- 曲线的一部分用外延法绘制，其**最高点**对应的滴定剂的体积为滴定终点；
- $\Delta E / \Delta V$ : 为电位 (E) 的变化值与相对应的加入滴定剂体积的增量之比，是一阶微商的  $dE/dV$  的近似值，(相当于曲线斜率)



### (3)二阶微商 ( $\Delta^2E/\Delta^2V \sim V$ )



二阶微商曲线

- 以二阶微商值为纵坐标，加滴定剂的体积为横坐标作图。
- $\Delta^2E/\Delta^2V=0$ 所对应的体积即为滴定终点。

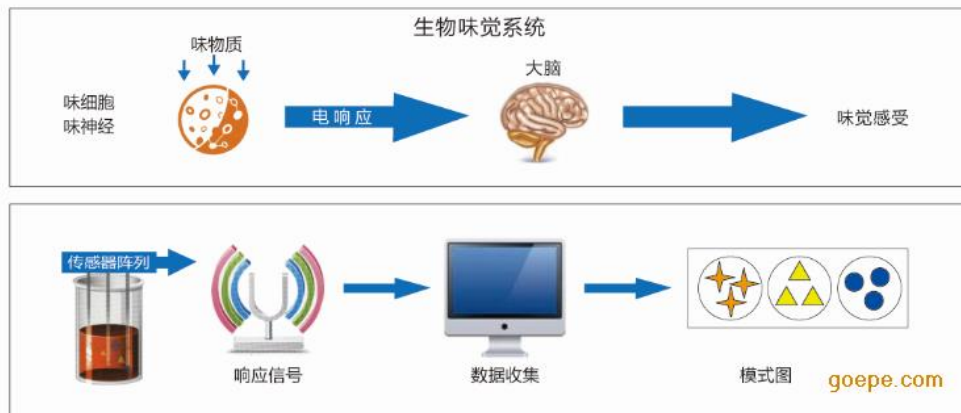
### 3. 电位滴定法的应用

- 电位滴定法在滴定分析中应用十分广泛, 它**不受溶液混浊、有色或缺少合适的指示剂**这些条件的限制, 适用于各种类型的滴定分析。电位滴定还可用于测定
  - ✓ **酸(碱)的离解常数**
  - ✓ **配合物的稳定常数**
  - ✓ **氧化还原电对的条件电势**等。

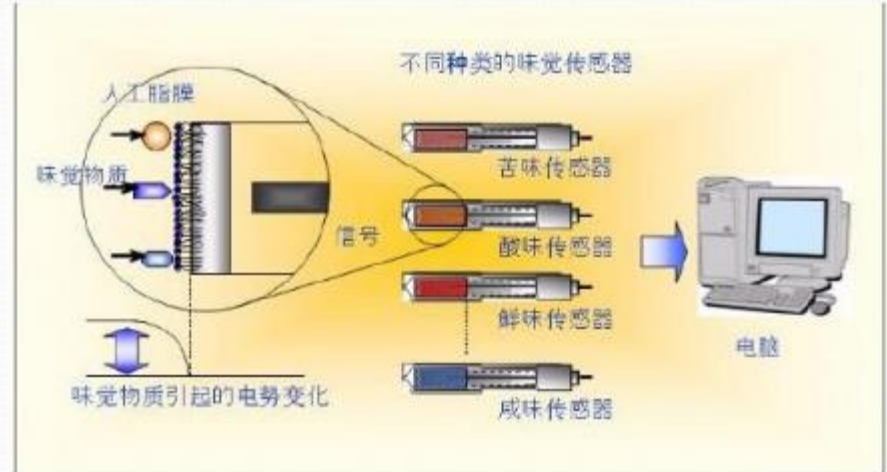
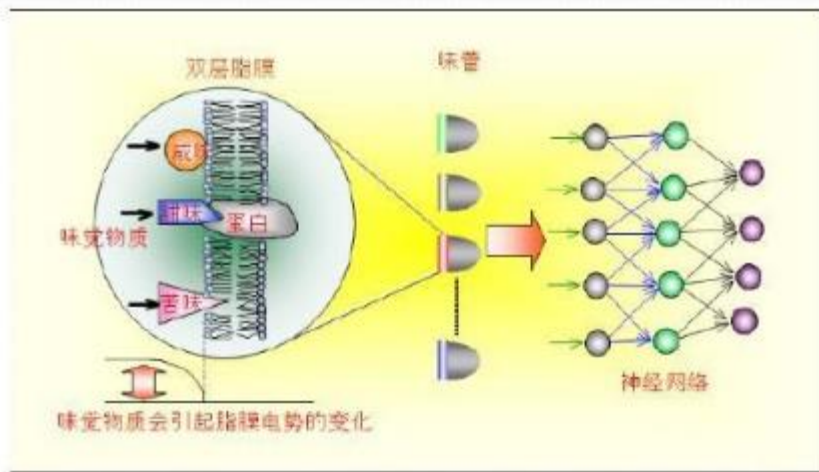


# 味觉分析系统 (电子舌)

## 智舌基本原理



采用与味蕾细胞工作原理相类似的人工脂膜传感器技术。



- ① 每种基本味的输出图形不同
- ② 类似的味道有类似的输出图形

表 1 味觉分析系统可以测试的味觉指标

味项目	味特征	主要样品	传感器	
先味	酸味	柠檬酸、酒石酸酸味	啤酒、咖啡	酸味传感器
	咸味	食盐等无机盐引起的咸	酱油、调味汁、汤	咸味传感器
	苦味	呈现苦味物质引起的苦，低浓度下会被感知为丰富性	豆腐、日本酒、汤	苦味传感器
	涩味	涩味物质引起的刺激性味道，低浓度下会被感知为刺激性回味	果实	涩味传感器
	鲜味	氨基酸、核酸引起的鲜	汤、调味汁、肉	鲜味传感器
	甜味	糖或糖醇产生的甜味	饮料、点心	甜味传感器
回味	酸苦味	食品中苦味物质引起	啤酒、咖啡	苦味传感器
	盐酸盐苦味	医药品苦味	医药品	苦味传感器（医药品用）
	矿物性苦味	医药品苦味	卤水、矿泉水	苦味传感器（矿物性苦味用）
	涩味	单宁酸引起的涩味	葡萄酒、茶	涩味传感器
	鲜味	鲜味回味、丰富性	汤、调味汁、肉	鲜味传感器

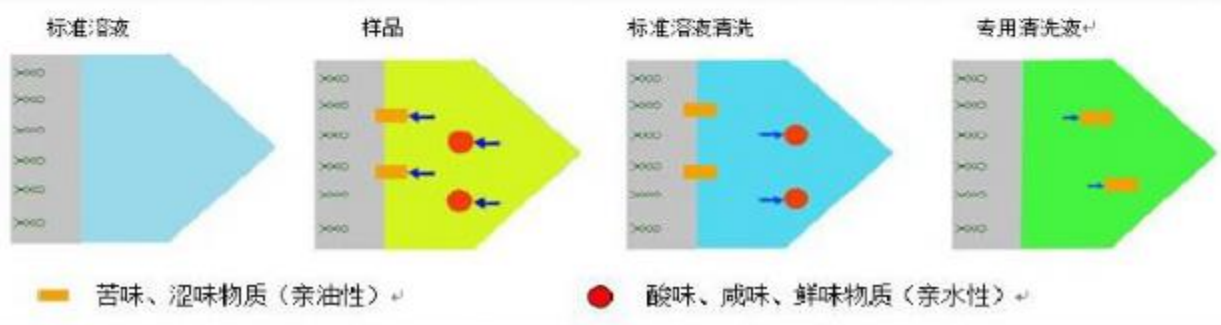
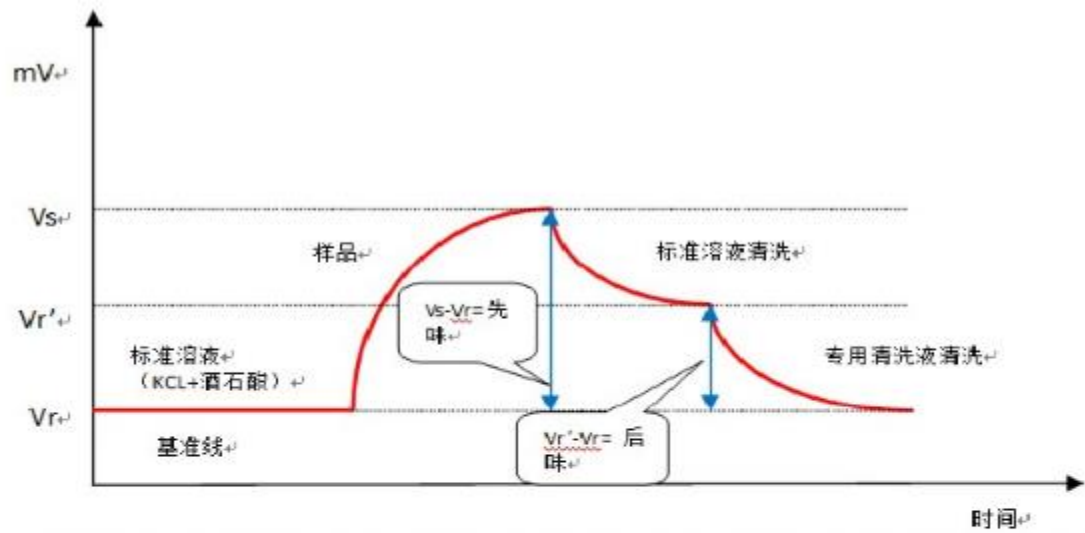
## Usually, savors are classified in 5 categories

Salt, sour, bitter, sweet, umami (table 1)

Basic taste	Some compounds representing this taste
Sweet	Saccharin, aspartame, fructose, glucose, sucrose
Sour	Acetic acid, citric acid, chlorhydric acid
Salty	Sodium chloride, Potassium chloride, Calcium chloride
Bitter	Caffeine, quinine, magnesium sulfate, nicotine, morphin, strychnin
Umami	monosodium glutamate, L-arginine, L-glutamine

TABLE I  
CHEMICAL COMPONENTS OF TASTE SENSORS

Taste sensor	Lipid	Plasticizer
Saltiness	Tetradodecylammonium bromide <i>n</i> -Tetradecyl alcohol	Diocetyl phenylphosphonate
Sourness	Phosphoric acid di(2-ethylhexyl) ester, Oleic acid, Trioctylmethylammonium chloride	Diocetyl phenylphosphonate
Umami	Phosphoric acid di(2-ethylhexyl) ester, Trioctylmethylammonium chloride	Diocetyl phenylphosphonate
Acidic bitterness	Phosphoric acid di- <i>n</i> -decyl ester	Bis(1-butylpentyl) adipate Tributyl <i>O</i> -acetyl citrate
Basic bitterness	Tetradodecylammonium bromide	Diocetyl phenylphosphonate
Astringency	Tetradodecylammonium bromide	2-Nitrophenyl octyl ether
Sweetness	Tetradodecylammonium bromide Trimeritic acid	Diocetyl phenylphosphonate



# 电子舌应用

- **基本味物质的检测:**酸,甜,苦,咸,鲜五种基本味物质。
- **食品:**酒类,饮料,茶叶,水产品,畜产品,禽肉蛋制品,蜂产品,食用油,果蔬及加工产品,乳及乳制品,调味料及发酵食品,各种汤料,香精香料,保健食品等。
- **制药:**中药,西药,制剂,饮片等。
- **南烟草:**各种烟草的味觉判断。
- **农残:**水果,蔬菜农药残留检测。
- **病原微生物快速检测:**水产、肉品微生物检测。



## 不同茶叶味觉指标的差异

对市场上销售的保特瓶装茶产品进行测试的结果，结果采用了茶产品的重要味觉指标苦味和涩味回味，结果可见麦茶、乌龙茶、绿茶在这两个味道指标上具备不同的特征。

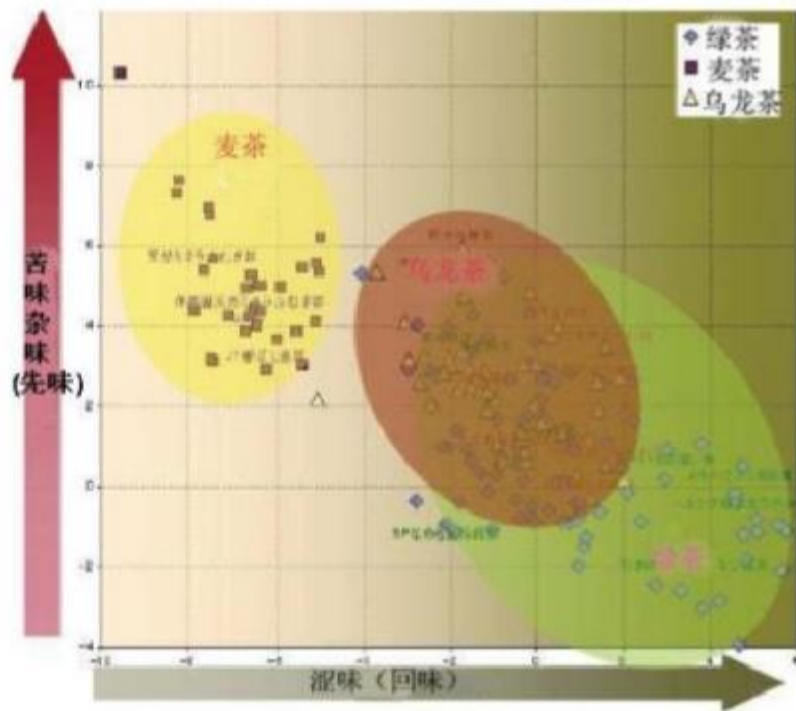


图4 茶饮料的味地图

## 混入异物



# 本章重点

- 1. 电化学分析法的定义、分类、特点、常用术语**
- 2. 常用电极的种类及三电极系统的组成。**
- 3. 掌握电位分析法的基本原理**
- 4. pH玻璃膜电极的产生、 pH值的测定原理；**
- 5. 电位分析的定量分析方法；**
- 6. 电位滴定终点的确定方法**