

高等医学检验专业教材

仪器分析

李 玉 田 主 编
李 立 英 副主编

吉 林 医 学 院

仪 器 分 析

李 玉 田 主 编

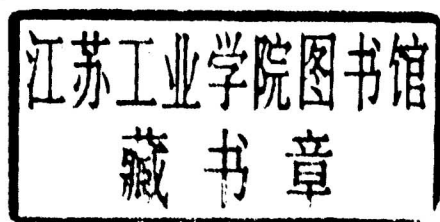
李 立 英 副主编

编者：（按姓氏笔划为序）

倪 蕾 刘素华 李玉田

李立英 赵志学

绘图：李亚云 苏庆山 刘彦先



吉 林 医 学 院

编写说明

根据国家教委“八八年高教工作会议”及省教委《深化改革方案》中“加快医科专科人才的培养。各医科院校应积极举办专科班,有条件的院校可办分校,近期内医科院校本、专科招生比例按1:1安排”的精神。经省教委批准。我院自今年起开办了各类专科班。为了保证和提高教学质量,实现专科生的培养目标,我们组织编写了一整套专科教材。这套教材具有先进性、适用性及灵活性的特点。

这套教材共60余种,其中医学专业30种,检验专业26种,高护专业32种,妇幼卫生专业29种,药学专业28种。在这五种专业教材中,有23种基础医学各科教材及部分临床课教材采用五种专业通用。

本套教材由副教授主编,校内外教授审定。为我院专科教育事业的开创,提供了必要的条件。在编写中,虽然尽力保证质量,亦难免有不妥之处,在使用过程中,总结经验,发现问题,下次出版时加以改正。

吉林医学院教材编审委员会

一九八八年十二月

绪 论

由于疾病预防, 临床诊断, 治疗和预后的检测以及医药学研究的需要, 现代医学需用各种分析仪器作为检测手段, 借助于现代的分析仪器进行鉴定、测定, 具有灵敏度高、快速、准确等特点, 绝大多数现代分析仪器是以测量物质的某种物理性质为基础的分析方法。通常是较精密、特殊的仪器, 故这类分析又称为仪器分析。仪器分析的一些基本原理和实验技术, 已成为医药卫生工作者必须掌握的基础知识和基本技能。

仪器分析是以检测物质某种物理性质为基础的分析方法, 根据这些性质的不同, 又分为光学分析法, 电化学分析法等见表 0—1。

表 0—1 仪 器 分 析 方 法 分 类

分 类	相 应 的 分 析 方 法	被 测 物 理 性 质
光学分析法	发射光谱法 (X—射线, 紫外、可见), 火焰发射光谱法, 分子荧光光度法, 放射化学法	辐射的发射
	吸收光谱法 (紫外、可见、红外), 原子吸收法, 核磁共振波谱法, 电子自旋共振波谱法。	辐射的吸收
	浊度法: 散射浊度法, 拉曼光谱法	辐射的散射
	编振法: 旋光色散、圆两相色性法	辐射的旋转
	衍射法: X—射线衍射, 电子衍射	辐射的衍射
	折射法:	辐射的折射
电化学分析法	电位法: 离子选择性电极, 电位滴定	半电池电位
	库仑法: (恒电位, 恒电流)	电 量
	极谱法:	电 流
	电导法:	电 导
色 谱 法	气相色谱, 液相色谱	两相间的分配 或吸附
	高效液相色谱	
	各种经典色谱法	
热 分 析 法	热导, 热焓法	热 性 质
质量分离分析	质谱法	荷 质 比

在仪器分析中, 不管使用什么仪器或使用的仪器有多复杂, 它们都是把物质化学或物理

化学信息转变成较易观测的形式，一般由四种基本组件完成上述任务：信号发生器；信号转换器；信号处理器；信号输出或直读装置，把信号显示出来。不过并不是每种仪器都包含这些步骤。

仪器所利用的信号可由试样本身产生，如火焰光度计中，处于高温钠原子发射的黄光便构成了黄色的辐射源，对于许多仪器来说，原始信号与试样无关；而信号受待测组分影响所发生的变化则与浓度有关，例如在分光光度计中，信号是一束单色光；而受试样的影响使单色光强度发生变化，则给我们提供了所需的信息。

目前多数分析仪器使用了将原始信号转换成便于测量的电子信号装置，信号的发生、转换、放大及显示都是由电子线路来迅速完成的。因此，具有一定的电子学知识是有益的，但做为一个医药工作者或分析工作者，更为重要的是掌握仪器分析的化学基本原理和基本技能。本课程就是从这样的基本考虑来选材编写的。

在仪器分析中，绝大多数是将被测组分的浓度或物理性质转变为如电阻、电导、电位、电容、电流等电性能，这样就使得分析操作简便而快速，易于实现自动化和电子计算机联用，从而实现分析工作的全盘自动化。

但还应该指出，仪器分析方法用于成分分析，仍具有一定的局限性，就是准确度不够高，但灵敏度较高，这样对低含量组分的分析已能完全满足要求，但对常量组分分析，尚未达到经典分析方法所具有的那样高的准确度。因此，在方法选择上，必须考虑这一点。仪器分析之前的试样的预处理，如试样的分解，溶解，富集，分离，除干扰等，还需要用化学方法；此外，仪器分析一般需要以标准物校准，而很多标准物需要化学方法来标定。因此化学分析法和仪器分析法是相辅相成的。在使用时应根据具体情况，取长补短，互相配合。当然，随着生产的发展和科学的进步，必将发现更多的可以代替化学分析的仪器分析方法，这是历史的必然。

目 录

绪 论	(1)
第一章 电化学分析法	(1)
第一节 电极电位及各类电极	(1)
一、电极电位方程式	(1)
二、电极	(2)
第二节 电位法测定溶液的pH值	(5)
一、pH玻璃电极	(5)
二、电位法测定溶液pH值的基本原理	(9)
第三节 离子选择性电极	(10)
一、测量原理	(11)
二、电极的类型	(12)
三、电极的性能	(18)
四、定量方法及其误差	(22)
第四节 电位滴定法	(28)
一、基本原理和仪器装置	(28)
二、电位滴定操作及终点的确定	(29)
三、指示电极选择和自动电位滴定简介	(30)
第五节 实验举例	(33)
一、电位法测溶液的pH值	(33)
二、电位滴定	(34)
思考题和习题	(36)
第二章 紫外可见吸收光谱法	(38)
第一节 电磁辐射的性质	(38)
一、电磁辐射及其与物质的相互作用	(38)
二、物质对光的选择性吸收	(40)
三、分子吸收光谱的产生	(42)
第二节 有机化合物的紫外可见吸收光谱	(43)
一、价电子及其跃迁	(43)
二、有机化合物的吸收带	(46)
三、溶剂效应	(47)
四、紫外可见吸收光谱的应用	(49)
第三节 光的吸收定律	(50)
一、吸收定律	(50)

二、摩尔吸光系数和灵敏度	(51)
三、吸收系数和百分吸光系数	(51)
四、比尔定律的适应性	(52)
第四节 比色计和分光光度计	(53)
一、光源	(53)
二、单色器	(53)
三、吸收池	(55)
四、检测器	(55)
五、指示器	(56)
六、分光光度计类型简介	(57)
第五节 显色反应及其影响因素	(58)
第六节 测定误差及测量条件的选择	(60)
一、误差来源	(60)
二、测量条件的选择	(63)
第七节 定量方法及应用	(64)
一、单组分定量方法	(64)
二、多组分定量方法	(65)
三、差示分光光度法	(67)
四、导数光谱法简介	(68)
第八节 应用实例	(69)
一、72型分光光度计性能检查	(69)
二、酸性磷酸酯酶的分析	(71)
二、高铁血红素白蛋白测定	(72)
思考与习题	(72)
第三章 分子荧光分析法	(74)
第一节 概述	(74)
第二节 荧光法的基本原理	(75)
一、荧光的发生	(75)
二、磷光	(75)
三、激发光谱与荧光光谱	(75)
四、物质分子结构与荧光的关系	(76)
第三节 荧光的定量分析	(80)
一、荧光强度与溶液浓度的关系	(80)
二、定量分析方法	(81)
三、影响荧光测定的因素	(81)
第四节 荧光计	(84)
一、荧光计的类型	(84)
二、荧光计的主要部件	(85)

三、荧光计的校正·····	(86)
第五节 荧光法在医学检验中的应用及实例·····	(87)
思考与习题·····	(89)
第四章 原子吸收和火焰发射光谱法·····	(90)
第一节 概述·····	(90)
第二节 原子吸收光谱法的理论基础·····	(91)
一、共振吸收·····	(91)
二、原子的能级分布·····	(91)
三、谱线轮廓与谱线变宽·····	(93)
四、积分吸收和峰值吸收·····	(95)
第三节 原子吸收分光光度计·····	(96)
一、光源·····	(97)
二、原子化系统·····	(98)
三、光学系统·····	(101)
四、检测系统·····	(102)
第四节 定量分析方法·····	(102)
一、标准曲线法·····	(102)
二、标准加入法·····	(103)
三、试样的预处理·····	(104)
第五节 干扰及其抑制·····	(105)
一、光谱干扰·····	(105)
二、背景吸收及其校正·····	(105)
三、电离干扰·····	(107)
四、化学干扰·····	(107)
五、物理干扰·····	(108)
第六节 特征浓度、灵敏度和检测极限·····	(108)
一、特征浓度和灵敏度·····	(108)
二、检测极限·····	(109)
第七节 最佳测定条件的选择·····	(109)
一、吸收波长的选择·····	(109)
二、灯电流的选择·····	(110)
三、狭缝宽度的选择·····	(110)
四、最佳火焰类型和状态的选择·····	(110)
五、燃烧器的高度·····	(111)
六、雾化器的调节·····	(111)
七、光电倍增管负高压·····	(111)
第八节 应用与实例·····	(111)
一、方法的优点·····	(111)

二、应用实例·····	(112)
第九节 火焰发射光谱法简介·····	(113)
一、原理·····	(113)
二、仪器简介·····	(113)
三、定量方法·····	(114)
思考与习题·····	(115)
第五章 电泳法·····	(116)
第一节 概述·····	(116)
第二节 电泳法的基本原理·····	(116)
第三节 影响电泳的因素·····	(118)
一、电场强度·····	(118)
二、溶液的pH值·····	(119)
三、溶液的离子强度·····	(119)
四、支持物的吸附作用·····	(120)
五、电渗·····	(120)
第四节 电泳技术及其应用·····	(121)
一、纸上电泳·····	(121)
二、醋酸纤维薄膜电泳·····	(126)
三、琼脂平板电泳·····	(126)
四、聚丙烯酰胺凝胶电泳·····	(127)
五、等电聚焦电泳简介·····	(131)
六、高压电泳简介·····	(131)
思考题·····	(131)
第六章 气相色谱法·····	(132)
第一节 概述·····	(132)
一、简介·····	(132)
二、色谱法分类·····	(133)
三、气相色谱法的一般流程·····	(133)
四、气相色谱法的特点·····	(134)
第二节 气相色谱法的基本原理·····	(134)
一、色谱图及有关术语·····	(134)
二、气相色谱法的理论基础·····	(137)
第三节 气相色谱仪·····	(142)
一、气源和流量调节系统·····	(143)
二、分离系统·····	(143)
三、检测器·····	(145)
四、其它辅助系统·····	(149)
第四节 固定相·····	(149)

一、固体固定相·····	(150)
二、液体固定相·····	(151)
三、聚合物固定相·····	(157)
第五节 气相色谱条件的选择·····	(157)
一、固定液选择·····	(157)
二、色谱操作条件选择·····	(159)
第六节 气相色谱定性定量方法·····	(161)
一、定性分析方法·····	(161)
二、定量方法·····	(161)
第七节 气相色谱法的应用实例·····	(166)
思考题和习题·····	(167)
第七章 液相色谱法·····	(169)
第一节 高效液相色谱法的特点和理论基础·····	(169)
一、主要特点·····	(169)
二、速率理论简介·····	(170)
三、柱分离度·····	(171)
第二节 高效液相色谱法的主要类型·····	(173)
一、吸附色谱法·····	(173)
二、分配色谱法·····	(174)
三、离子交换色谱法·····	(175)
四、空间排阻色谱法·····	(176)
第三节 高效液相色谱仪·····	(177)
一、高压泵·····	(178)
二、梯度洗脱装置·····	(179)
三、进样装置·····	(179)
四、色谱柱·····	(180)
五、检测器·····	(181)
第四节 纸色谱和薄层色谱法·····	(183)
一、纸色谱法·····	(183)
二、薄层色谱法·····	(184)
第五节 液相色谱法的应用·····	(187)
一、液相色谱分离方法的选择·····	(187)
二、应用实例·····	(188)
思考题和习题·····	(190)

第一章 电化学分析法

电化学分析法 (electroanalysis) 是利用物质的电学及电化性质来进行分析的方法, 即用两个电极与待分析的试样溶液组成一化学电池 (电解池或原电池), 然后根据所组成电池的某些物理量与其化学量之间的内在联系来进行测定的方法。这里的物理量包括两电极间的电位差、通过电解池的电流或电量、电解质溶液的电阻等等, 这样以测定不同的物理量为基础, 可把电化学分析法相应地分为电位分析法, 库仑分析法, 电导分析法等。

在这一章里, 我们仅对电位分析法作一介绍。

电位分析法 (potentiometry) 是电化学分析方法的重要分支, 它是以测定两电极间的电位差为基础的分析方法。实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电位差 (即所构成原电池的电动势) 进行分析测定。

电位分析法包括直接电位法和电位滴定法 (potentiometric titration)。

直接电位法是利用一种专用的指示电极与参比电极插入待分析的试样溶液中组成原电池, 通过测得的原电池的电动势直接求得待测离子的活度。近几年来, 随着离子选择性电极的迅速发展, 这种方法也有了新的发展。它主要是用于溶液中杂质成分的分析。

电位滴定法是根据滴定过程中指示电极的电位“突跃”来确定滴定终点的定量分析法。它主要是用于有色、浑浊溶液的滴定和无合适指示剂的滴定。

下面我们分别来介绍直接电位法和电位滴定法。

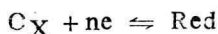
第一节 电极电位及各类电极

一、电极电位方程式

电位分析法是通过原电池电动势的测定以求得待测离子活度 (或浓度) 的方法。其原电池电动势与指示电极、参比电极的电位有如下关系:

$$E = \varphi_{\text{参}} - \varphi_{\text{指}} \quad (1-1)$$

指示电极的电极电位 (electrode potential) 与溶液中被测物质活度 (或浓度) 之间的关系符合电极电位方程式, 因为此式由Nernst提示, 所以又称Nernst方程式。例如对于氧化还原体系:



$$\varphi = \varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1-2)$$

如果溶液很稀，活度可近似地用浓度代替：

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1-3)$$

其中： φ ——指示电极的电极电位；

$\varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ ——标准电极电位；

R——气体常数；8.3144 J/(mol·°C)

F——Faraday常数；96487 C/mol

T——绝对温度；

n——电极反应中转移的电子数；

$[\text{Ox}]$ ——氧化态Ox的浓度；

$[\text{Red}]$ ——还原态Red的浓度；

当温度为25°C时，将上述各数值代入(1-3)中，则得：

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (1-4)$$

如果组成电对的某一物质是固体，则固体物质的量不列入方程中；若为气体，则以其分压代替式中的浓度。

二、电极

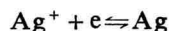
(一) 指示电极

指示电极是能指示被测离子活度(浓度)的电极，其电极电位随被测离子活度(浓度)而变化。应用于电位分析的指示电极有两大类，第一大类是基于电子交换反应的，有以下四类：

1、第一类电极

能发生可逆氧化还原反应的金属与其离子的溶液处于平衡状态所组成的电极称为第一类电极。

一般金属如Ag、Zn等插入它自己的离子溶液中，都可作为指示电极。如银丝浸入AgNO₃溶液中时，电极反应为：



电极电位方程式：

$$\varphi = \varphi^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{2.303RT}{F} \lg [\text{Ag}^+] \quad (1-5)$$

通过指示电极的电极电位可以求出AgNO₃溶液中被测离子Ag⁺的浓度。

这类电极主要用于电位滴定。离子选择性电极出现后，除银电极外，其它的电极很少应用。

2、第二类电极

金属的表面覆盖其难溶盐，并与溶液中组成难溶盐的阴离子处于平衡状态时所组成的电极。如Ag, AgCl|Cl⁻电极组成的Ag—AgCl电极，其电极反应为：



电极电位方程式：

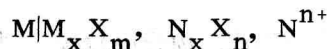
$$\varphi = \varphi^\circ_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{2.303RT}{F} \lg [\text{Cl}^-] \quad (1-6)$$

通过指示电极的电极电位可以指示出组成难溶盐的阴离子Cl⁻的浓度。

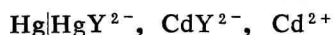
此类电极除Ag—AgCl电极常用外，还有一些电极如Hg—Hg₂Cl₂、Ag—Ag₂S也常用，分别用来指示溶液中Cl⁻的S²⁻浓度。

3、第三类电极

此类电极组成比较复杂，它是由金属、该金属的难溶盐、与此难溶盐具有共同阴离子的另一难溶盐和与此另一难溶盐具有相同阳离子的电解质溶液所组成的电极。其电极组成用符号可以表示为：



例如：汞、Hg²⁺—EDTA配合物、Cd²⁺—EDTA配合物及CdSO₄溶液所组成的电极可表示为：



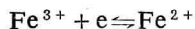
其电极电位方程式为：

$$\varphi = K + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{HgY}^{2-}]}{[\text{CdY}^{2-}]} \quad (1-7)$$

当用EDTA滴定Cd²⁺时，由于电极中的HgY²⁻量是固定的，并且接近滴定终点时[CdY²⁻]基本成为常数，因此， φ 只决定于Cd²⁺的浓度，所以此类电极常用作EDTA滴定金属离子的指示电极。

4、第零类电极

它是由于惰性金属插入氧化态和还原态同时存在的溶液中构成的电极。如铂电极，它是把铂丝浸入含有Fe³⁺离子和Fe²⁺离子的溶液中构成，其电极反应为：



电极电位方程为：

$$\varphi = \varphi^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1-8)$$

此类电极常用于氧化还原的电位滴定中。

在溶液中惰性金属本身并不参加氧化还原反应，它仅作为导体，起传导电子的作用。是物质的氧化态和还原态交换电子的场所。

以上介绍的电极都是基于电子交换反应的电极，还有一大类电极是基于离子交换反应的薄膜电极。这类电极包括应用最早的pH玻璃电极和各种离子选择性电极，是本章讨论的重

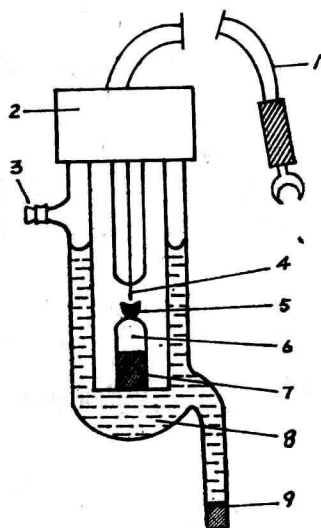
点。

(二) 参比电极

在温度、压力一定的条件下，电极电位不随试液组成的变化而变化的，具有基本恒定的电位数值的电极，称为参比电极。其最常用的参比电极是甘汞电极和银—氯化银电极。

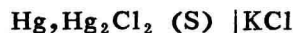
1、甘汞电极

甘汞电极是金属汞和它的难溶盐 Hg_2Cl_2 在 KCl 溶液中组成的电极，其构造如图1—1所示。



- 1——导线； 2——绝缘帽；
3——加液口（耳孔）； 4——铂丝；
5——汞； 6—— Hg 、 Hg_2Cl_2 糊状物；
7——棉花绒或烧结玻璃塞；
8—— KCl 溶液；
9——多孔性物质（熔结陶瓷芯或玻璃砂芯）

电极是由两个玻璃套管组成，内管中封接一根铂丝，铂丝插入汞层中，下面放一层 Hg 和 Hg_2Cl_2 的糊状物；外管中装入 KCl 溶液。其电极组成为：



电极反应为：



图1—1 甘汞电极

电极电位方程式为：

$$\varphi = \varphi^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{2.303RT}{F} \lg [\text{Cl}^-] \quad (1-9)$$

所以只要 KCl 溶液中 Cl^- 离子浓度一定，其甘汞电极的电极电位 φ 便一定。甘汞电极的电极电位随着 KCl 溶液的浓度不同而有不同的恒定值。最常用的甘汞电极是饱和甘汞电极（saturated calomel electrode, SCE），其 KCl 溶液为饱和 KCl 溶液，在 25°C 时，电极电位为一恒定值： $+0.2438\text{V}$ 。

2、银—氯化银电极

在银的表面镀一层氯化银，插在用氯化银饱和的氯化钾溶液中，便是银—氯化银电极。

由于银—氯化银电极在固定的氯离子浓度下，其电极电位稳定、重视性好、使用方便，因而是应用广泛的参比电极。

在 25°C 时，不同浓度的 KCl 溶液的银—氯化银电极的电极电位如下：

KCl 溶液浓度 (mol/L)	0.1	1.0	饱和
电极电位 φ (V)	+0.2880	+0.2880	+0.2000

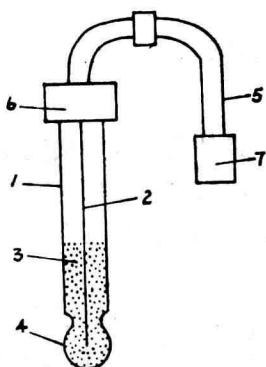
第二节 电位法测定溶液的pH值

应用最早也是最广泛的电位测定法是用来测定溶液的 pH 值。六十年代以来,由于离子选择性电极的迅速发展,使电位测定法的应用及重要性有了新的突破。用于测定溶液 pH 值的最典型的电极是 pH 玻璃电极和饱和甘汞电极 (SCE), 其中玻璃电极是作为测定试液中 H^+ 离子活度的指示电极, 它是对试液中 H^+ 离子有特殊敏感的电极; 而饱和甘汞电极则是作为参比电极。这里的指示电极——pH 玻璃电极, 与上一节所叙述的指示电极不同, 其电极电位的产生不是由于电子的得失和转移, 而是由于离子的交换和扩散。下面我们首先来介绍 pH 玻璃电极。

一、pH玻璃电极

(一) 构造:

pH玻璃电极的构造如图 1—2 所示。



- 1——玻璃管; 2——内参比电极 (Ag—AgCl 电极);
3——内参比溶液 (0.1mol/LHCl);
4——玻璃薄膜 (电极膜或敏感膜); 5——接线;
6——绝缘套; 7——电极插头

图 1—2 玻璃电极

电极的主要部分是一个玻璃泡, 它是由特殊成分的软质玻璃吹制成的, 其厚度为 0.05~0.1mm, 在玻璃泡中装有 pH 值一定的溶液 (内参比溶液, 通常为 0.1mol/L 的 HCl 溶液), 其中插入银—氯化银电极作为 pH 玻璃电极的内参比

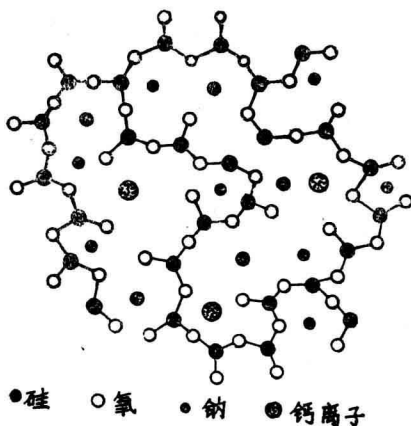
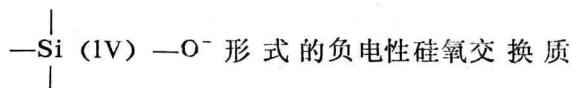


图 1—3 玻璃膜结构示意图

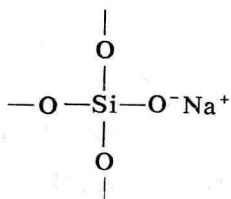
pH 玻璃电极对 H^+ 离子产生选择性响应, 主要是由玻璃膜的成分决定。普通玻璃电极敏感膜的成分一般为 (摩尔百分比) Na_2O 22%、 CaO 6%、 SiO_2 72%。其中 SiO_2 是玻璃的形成剂, 在玻璃化后形成硅氧正四面体, 由它构成一个无限的三维网络支架, 如图 1—3 所示。由于含有碱金属氧化物, 使部分硅氧键断裂, 生成



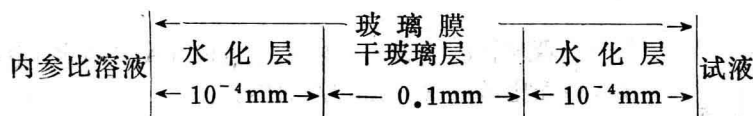
点, 这种质点对 H^+ 离子有较强的选择性。

(二) 膜电位的产生

玻璃膜之所以能反映氢离子浓度的变化, 主要决定于玻璃膜的成分, 同时与其水化作用是分不开的。pH玻璃电极在使用前必须浸泡于水中一段时间, 使其表面形成一层很薄的($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{mm}$)溶胀的硅酸层(水化层)。其中Si与O构成的骨架是带负电荷的, 与此抗衡的离子是碱金属离子 Na^+ :



当玻璃膜与水溶液接触时, 其中 Na^+ 离子为氢离子所交换, 因为硅酸结构与 H^+ 离子所结合的键的强度远大于与 Na^+ 离子结合的键的强度(约为 10^4 倍), 因而膜表面的点位几乎全被 H^+ 离子所占据而形成 SiO^-H^+ 。膜内表面与内部溶液接触时, 同样也形成水化层。这样浸泡好的玻璃膜电极其玻璃膜可示意如下:



其主体是干玻璃层, 它夹在两个很薄的水化层之间。在水化层的最外表面(与试液接触), 硅氧正四面体网络支架中 Na^+ 离子的点位几乎全被 H^+ 离子所占据, 而在水化层内部, 从外向里, H^+ 离子的数目逐渐减少, Na^+ 离子数目逐渐增加, 在干玻璃层内, 其点位则全部被 Na^+ 离子所占据。

当将浸泡后的电极浸入待测溶液时, 膜外层的水化层与待测溶液接触, 由于溶液中的 H^+ 离子活度不同, 就可能有额外的 H^+ 离子由待测溶液进入水化层, 或由水化层转入待测的溶液中, 使水化层中的 H^+ 离子与溶液中的 H^+ 离子发生交换和扩散, 其结果破坏了界面附近正负电荷分布的均匀性, 使固-液两相界面的电荷分布发生改变, 从而形成双电层, 产生了相界位 $\varphi_{\text{外}}$:

$$\varphi_{\text{外}} = K_{\text{外}} + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+ \text{试}}}{\alpha_{\text{H}^+ \text{外膜}}} \quad (1-10)$$

同理, 在膜与内参比溶液间也产生了相界电位 $\varphi_{\text{内}}$:

$$\varphi_{\text{内}} = K_{\text{内}} + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+ \text{内}}}{\alpha_{\text{H}^+ \text{内膜}}} \quad (1-11)$$

式中 $K_{\text{内}}$ 和 $K_{\text{外}}$ 是与膜内外表面性质有关的常数。 $\alpha_{\text{H}^+ \text{内}}$ 、 $\alpha_{\text{H}^+ \text{试}}$ 分别表示内参比溶液和待测试液的 H^+ 离子活度, $\alpha_{\text{H}^+ \text{内膜}}$ 、 $\alpha_{\text{H}^+ \text{外膜}}$ 则分别表示膜内外表面上 H^+ 离子的活度。

膜电位 φ_{M} 就是膜内外两溶液之间产生的电位差:

$$\varphi_M = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} \quad (1-12)$$

一般说来, 玻璃膜内外表面的结构是相同的, 因此 $K_{\text{内}} = K_{\text{外}}$, 又因为在玻璃膜的内外表面, 其 Na^+ 离子的点位几乎全被 H^+ 离子所占据, 所以, $\alpha_{\text{H}^+ \text{内}} = \alpha_{\text{H}^+ \text{外}}$, 这样把 (1-10) 和 (1-11) 式代入 (1-12) 式中, 可得:

$$\varphi_M = \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+ \text{试}}}{\alpha_{\text{H}^+ \text{内}}} \quad (1-13)$$

由于 $\alpha_{\text{H}^+ \text{内}}$ 为定值, 式 (1-13) 可写作:

$$\varphi_M = K + \frac{2.303RT}{F} \lg \alpha_{\text{H}^+ \text{试}} \quad (1-14)$$

$$\varphi_M = K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \quad (1-15)$$

此式说明: 在一定温度下, pH玻璃电极的膜电位 φ_M 与待测溶液的pH值呈线性关系。

(三) pH玻璃电极的电极电位

pH玻璃电极的电极电位应为pH玻璃电极的内参比电极的电极电位值与其膜电位值之和, 即:

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_M \quad (1-16)$$

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{内参}} + K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \quad (1-17)$$

$$\varphi_{\text{玻}} = K_{\text{玻}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{试}} \quad (1-18)$$

式中 $K_{\text{玻}}$ 为一常数, 它决定于pH玻璃电极本身性能。由此可见, 只要通过测定 $\varphi_{\text{玻}}$, 即可求出被测溶液 H^+ 离子的活度(或浓度), 这就是pH玻璃电极测定溶液pH值的理论根据。

(四) pH玻璃电极的电极性能

1、Nernst斜率及线性范围

Nernst斜率是当溶液中的pH值变化一个单位时, pH玻璃电极的电极电位的变化值, 用S表示:

$$S = \frac{-\Delta \varphi_{\text{玻}}}{\Delta \text{pH}} \quad (1-19)$$

S的理论值为 $2.303RT/F$ 。实际上, pH玻璃电极的S值常小于它的理论值。如图 1-4 所示。