

科學技術用書

定量分析化學

QUANTITATIVE
ANALYTICAL CHEMISTRY

**THIRD
EDITION**

James S. Fritz

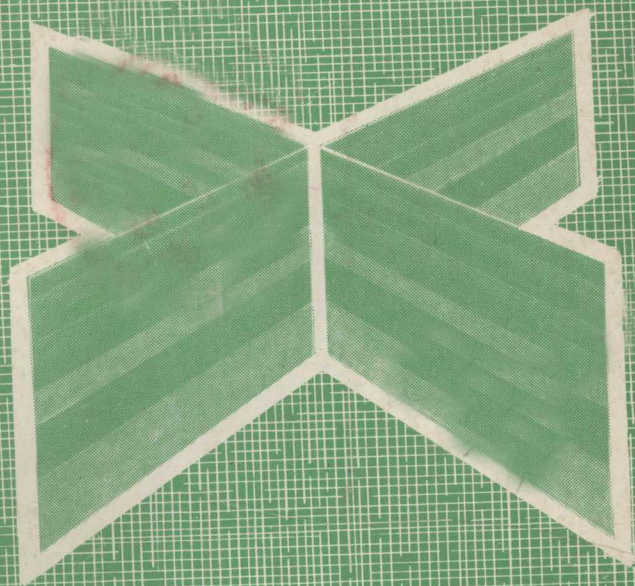
Iowa State University

George H. Schenk

Wayne State University

阮立昂譯著

下 冊



復漢出版社印行

科學技術用書

定量分析化學

QUANTITATIVE
ANALYTICAL CHEMISTRY

THIRD
EDITION

江苏工业学院图书馆

藏书章

James S. Fritz
Wayne State University

George H. Schenk
Wayne State University

阮立昂譯著

復漢出版社印行

中華民國 七十年 八月一日出版

定量分析化學

原著者：Fritz · Schenk

譯著者：阮 立 昂

出版者：復 漢 出 版 社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈 岳 林

印刷者：國 發 印 刷 廠

打字者：克林照相植字排版打字行

版權所有
翻印必究

元○二一上裝平B
元○二一下裝精B
元○六二合裝精B

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第○四○二號

定量分析化學（下冊）／目次

第十六章 離子選擇性電極的電位定量法

Potentiometric Determinations with Ion-Selective Electrodes..... 1

16-1 玻璃電極.....	2
16-2 液膜電極.....	7
16-3 固態膜電極.....	10
16-4 異質電極.....	12
16-5 應用.....	13
問題及習題.....	15

第十七章 液態-液態溶劑萃取

Liquid-Liquid Extraction 16

17-1 一般原理.....	16
17-2 萃取的完全性.....	17
17-3 金屬-有機錯化合物的萃取.....	18
17-4 離子聯結錯化物的萃取.....	22
問題及習題.....	25

第十八章 色層分析原理 Principles of Chromatography..... 27

18-1 基本原理.....	27
18-2 色層分析法的平板理論.....	31
問題.....	38

第十九章 氣相色層分析 Gas Chromatography 40

19-1 一般原理.....	40
19-2 氣體-液體色層分析的原理.....	44
19-3 氣相色層分析的應用.....	49
問題及習題.....	52

第二十章 液相色層分析法 Liquid Chromatography 55

20-1 系統.....	55
--------------	----

20 - 2 濾紙及薄層色層分析法.....	57
20 - 3 圓柱色層分析法.....	61
問題及習題.....	67

第二十一章 分析化學之離子交換法

Ion Exchange in Analytical Chemsisty..... 68

21 - 1 一般原理.....	68
21 - 2 離子交換在分析上之應用.....	70
21 - 3 離子交換色層分析.....	71
問題及習題.....	80

第二十二章 吸收光譜的理論及分析應用

Theory and Analytical Applications of Absorption Spectra 82

22 - 1 可見光譜與紫外光譜的理論.....	82
22 - 2 螢光分析.....	90
22 - 3 紅光外譜與化學結構.....	95
問題及習題.....	106

第二十三章 原子光譜的分析應用

Analytical Applications of Atomic Spectrometry... 110

23 - 1 射出光譜學(電激發).....	111
23 - 2 發射分光光譜術(火焰激發).....	119
23 - 3 原子吸收分光光譜術.....	126
問題及習題.....	133

第二十四章 真實試樣的分析及分析問題的解決

Analysis of Real Samples. Analytical Problem Solving 135

24 - 1 分析方法的選擇.....	135
24 - 2 分析問題的實例.....	135

第二部分 實驗技巧及步驟

第二十五章 實驗工作緒論

Introduction to Laboratory work 143

25 - 1 實驗記錄簿.....	143
25 - 2 實驗計劃.....	144
25 - 3 整潔及秩序.....	144
25 - 4 試藥.....	145

第二十六章 分析天平 The Analytical Balance 148

26 - 1 正確性及精密度.....	148
26 - 2 原理.....	149
26 - 3 敏感度.....	150
26 - 4 構造.....	150
26 - 5 分析砝碼.....	155
26 - 6 使用天平之一般規則.....	157
26 - 7 雙臂天平稱重手續.....	157
26 - 8 單盤天平之稱重程序.....	158
26 - 9 稱重誤差.....	159
習題.....	160

第二十七章 取樣稱重操作及重量分析法技術

Sampling, Weighing Operations, and Gravimetric Techniques 162

27 - 1 取樣及準備試樣.....	162
27 - 2 稱重操作.....	164
27 - 3 重量分析技術.....	167

第二十八章 重量分析 Gravimetric Procedures 172

第二十九章 體積分析玻璃器皿 Volumetric Glassware 179

29 - 1 校正.....	179
29 - 2 正確性與精密度.....	179
29 - 3 量瓶.....	180
29 - 4 吸管及其使用.....	181
29 - 5 滴定管及其使用.....	183

第三十章 滴定程序	Titrimetric Procedures	180
第三十一章 分光比光度法儀器及其方法	Spectrophotometric Instruments and Procedures.....	216
31 - 1 操作原理.....		217
31 - 2 操作程序.....		218
第三十二章 電分析程序	Electroanalytical Procedures	230
第三十三章 分離手續	Separation Procedures	242
問題解答.....		254

第十六章 離子選擇性電極的電位定量法

Potentiometric Determinations with Ion-Selective Electrodes

現在的電極對於溶液中的某些離子具有選擇性的敏感度，非常便利，最顯著的例子是玻璃電極，它的電位僅決定於溶液中氫離子的活性而在大部份的 pH 範圍中不受溶液中其他離子的影響。除此而外，也有其他適當的電極，對於離子活性的測量，具有高度的選擇性。特殊的玻璃電極對於鈉、鉀及銀離子具有選擇性，許多液體離子交換薄膜電極可以選擇性的測定二價的金屬離子， Ca^{2+} ， K^{+} ， Cl^{-} ， BF_4^{-} ， NO_3^{-} ，及 ClO_4^{-} 。新的固態電極適於測定氟及其他陰離子及陽離子。最近發展的酵素—基質電極被使用來測定尿素，葡萄糖及胺基酸等生物上重要的化合物。

多數的分析方法都是測定溶液中一種元素的全量，使用特殊指示電極的電位測定法是唯一測定欲測離子的濃度活性的好方法。所測得離子的濃度或活性和溶液中同一元素的全量有相當大的不同，例如在含有 Ag^{+} ， $\text{Ag}(\text{NH}_3)^{+}$ ， $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}$ 的平衡系溶液中，使用銀金屬電極只能測得 Ag^{+} 的活性。而使用鹵素或硫化物的滴定將會改變平衡，而測得溶液中各種類銀之總和。

離子選擇性電極在分析上應用極佳，在一個複雜的化學物質混合物中，測定某一特定的離子可以在幾秒鐘內做到。此即表示在工業及污染控制的連續自動控制是可行的。離子選擇性電極打開了電位滴定的新方向。（在第九章曾討論電位酸鹼滴定，第十章討論鹵素離子的滴定，第十三章討論氧化還原滴定。）部份離子選擇性電極將在本章的最後一節中討論。

由 DORST [註一] 及 EISENMAN [註二] 出版的書及許多極佳的複習論文 [註三、四] 都有離子選擇性電極的敘述。許多此種電極的研究報告也在化學期刊上出版。而由 Bates [註五] 出版的書則對於 pH 測量上有詳盡的資料。

[註一] R. A. Durst, Ed., *Ion-Selective Electrodes*, National Bureau of Standards Special Publication 314, Washington, 1969.

[註二] G. Eisenman, Ed., *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations: Principles and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1967.

[註三] G. A. Rechnitz, "Ion-Selective Electrodes," *Chem. Eng. News*, June 12 1967, p. 146.

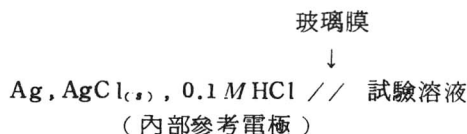
[註四] R. A. Durst, "Ion-Selective Electrodes in Science, Medicine, and Technology," *Am. Scientist*, 59, 353 (1971).

[註五] R. M. Bates, *Determinations of pH; Theory and Practice*, 2nd ed., Wiley, New York, 1964.

16-1 玻璃電極 GLASS ELECTRODES

型式及方法 (Types and behavior) 玻璃電極做為測定氫離子活性之用已超過了 40 年，所使用的玻璃必須有合適的化學組成及有利的物理性質。最近更發現玻璃組成的改變，可以造成對 H^+ 以外之其他離子有反應的電極。例如增加玻璃中 Al_2O_3 的含量，可以造成測量試驗溶液中鈉離子活性的電極，其他型式的玻璃電極可以對鉀或銀離子具有選擇性，使用這些電極時，必須將試樣在一定的 pH 範圍造成緩衝溶液，使氫離子濃度不致於太大而發生干擾。而鉀選擇性電極對於鈉離子的濃度或鈉選擇性電極對於鉀離子的忍受力甚至更受限制。

玻璃電極如圖 16-1，包括一個浸於電解質溶液中的參考電極（通常是 $Ag - AgCl$ 電極）；對於氫離子選擇性玻璃電極而言，其電解質是稀的氫氯酸，所有這些都被一個包含特殊玻璃薄膜的球所包圍。



內部參考電極的電位是一個常數，但是由玻璃膜所造成的電位差，是電極內部氫氯酸溶液的氫離子活性及試驗溶液氫離子活性差異的函數。

對於離子具有選擇性電極的電位，由下列方程式可得：

$$E = K + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i'} \quad (1)$$

E 是玻璃電極的電位， K 是常數， z_i 是 i 離子的帶電性， a_i 是試驗溶液中該離子的活性，而 a_i' 是內部注入溶液中離子的活性。若內部所注入的溶液是一種具一定濃度的鹽，則方程式，可以寫成

$$E = \text{常數} + \frac{2 \cdot 3 RT \log}{z_i F} a_i \quad (2)$$

在方程式 2 中的常數是由方程式 1 中的 K 及 a_i' 的對數函數組成。

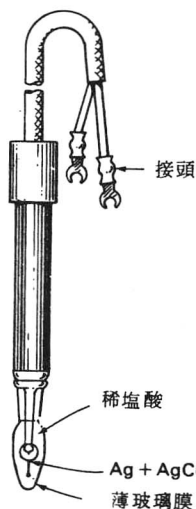


圖 16-1 玻璃電極

在 25 °C 時，對於單價離子例如 H^+ , Na^+ , K^+ 敏感的電極，方程式 2 可以寫成，

$$E = \text{常數} + 0.059 \log a_i \quad (3)$$

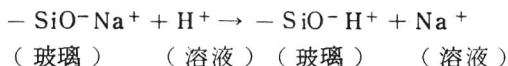
對於氫離子敏感之玻璃電極，此方程式可以由 pH 表示出來：

$$E = \text{常數} - 0.059 \text{ pH} \quad (4)$$

不對稱電位 (asymmetry potential) 是此常數的成分之一，是由玻璃膜生成，即使是在膜兩邊的溶液成分相似時仍然存在。

玻璃電極理論 (Theory of the glass electrode) 玻璃電極之所以能如前所述做定量使用的原因，是許多年來一直在研究的課題，過去相信特殊化的玻璃電極膜允許氫離子的轉移，而其他較大的離子則不能通過玻璃。目前這個理論已被推翻，將玻璃電極長期曝露在氫離子的放射性同位素氚離子 (tritium ion)，顯示出完全沒有透過膜的作用。

造成玻璃電極球之玻璃的切面如圖 16-2。內層及外層的玻璃表面是水合的，球的內表面和一定濃度的塩酸接觸，而球的外表面和未知 pH 的欲測溶液接觸。做為 pH 測量時所用的電極玻璃主要是化學結合的 SiO_2 及 Na_2O ，而 Al_2O_3 的量很少。當玻璃的最外層水合後，有固定之陰離子矽酸塩位置；同時在水合層有自由移動的鈉陽離子（及少數的氫陽離子）。當一個新的玻璃電極浸於水溶液中，多數在最外層水合層中的 Na^+ ，和溶液中的 H^+ 交換。



在做為 pH 測量型式的外層玻璃，可以視為一種對氫離子較對 Na^+ 及其他離子有較大親和力的離子交換器，如我們所知道，不同組成的玻璃對於某一種金屬陽離子有不同的親和力。

新的玻璃浸於水溶液中使外表面水合，並且外部離子交換層多數轉變成氫離子型式，就可以使用了。在外表面迅速產生的電位差是試驗溶液氫離子濃度之函數。此電位差產生的原因可能是試驗溶液中的一些氫離子進入，活性比水溶液層為低的水合玻璃層；固定位置的矽酸塩並不像水合層中的陽離子可以自由移動；而此帶負電的矽酸塩，會將陰離子排離水合層，在微視層 (Macroscopic layer) 中過量氫離子所造

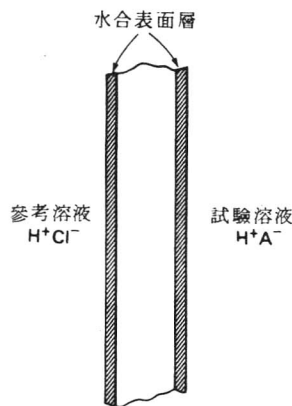


圖 16-2 玻璃膜畫圖

成的正電會防止更多的氫離子進入玻璃，這即是玻璃 - 溶液界面電位的主要來源。

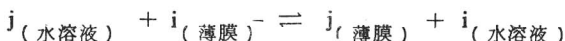
註：然而互視電中性 (Macroscopic electroneutrality) 必須維持，即表示溶液及玻璃的陽離子正電性及陰離子負電性必須相同。

玻璃 - 溶液界面有二，一個是和試驗溶液，一個是和內部電解質溶液的交界，一個表面對另一個表面而言是帶負電性。由於試驗溶液通常較內部溶液的 H^+ 為稀，故外表面對於內表面而言總是帶負電性。只有試驗溶液氫濃度會改變。此一改變可見方程式 3 或 4。

使用玻璃電極和甘汞電極或其他參考電極相連做電位測量時，必定有電流產生（即使非常小）。若氫離子不通過玻璃電極的膜，那麼怎麼會產生電流呢？原因可能是因為在玻璃中的單價陽離子（多為鈉）攜帶電流通過玻璃，由離子帶電體移動數個原子直徑一般長的距離，然後將能量傳遞給下一個攜帶者，而沒有一個鈉離子穿過玻璃。以機械分析而言如同一排保齡球，一個碰另一個，以另一球碰到一行末的球，能量將傳到此行的另一端，而將球推出來。溶液中的其他離子也可能影響玻璃電極的電位，對 H^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ 或其他專門離子敏感的電極都會受到其他雜質離子的影響，而氫離子選擇性玻璃電極較其他型式電極所受到雜質陽離子的影響要小的多。玻璃電極在包含測定離子 i 及同電量雜質離子 j 的試驗溶液中的電位，在內部注入溶液濃度一定時，可以由下列方程式得出：

$$E = \text{常數} + \frac{2.3 RT}{z_i \mathcal{F}} \log \left[a_i + \left(\frac{u_j}{u_i} K_{ij} \right) a_j \right] \quad (5)$$

u_i 及 u_j 代表膜內離子的移動性， K_{ij} 是下列離子交換平衡常數：



$((u_j/u_i)K_{ij})$ 的值為 0.1 時代表 j 和 i 在相同的容積莫耳濃度時， j 在決定電極電位時有 0.1 倍的效應。

對於一個電極的選擇性，通常離子交換親和力和移動性有相反的效應，例如鉀 - 選擇性玻璃電極對於 K^+ 的選擇十倍於 Na^+ ，是由於 K_{ij} 中 K^+ 百倍的優先及 K^+ 較 Na^+ 的移動性低十倍而相抗衡的結果。

通常移動性及離子交換平衡二因子被結合成一項，稱為選擇係數 (selectivity coefficient)，吾人可以將之簡寫為 K 。然後可以將方程式 5 寫成：

$$E = \text{常數} + \frac{2.3 RT}{z_i \mathcal{F}} \log (a_i + K a_j^{z_j/z_i}) \quad (6)$$

實際電位的測量 (Practical measurement of potential) 有固定電位的而不受到試驗溶液中組成的影響之參考電極常和離子選擇性指示電極共用，最普通的

是甘汞參考電極，圖 16-3 顯示出近代的甘汞電極組合，事實上即是在單一的裝置中包含一個電極及一個鹽橋，內管包含汞金屬及甘汞 (Hg_2Cl_2) 糊狀物和鉛接觸，這又和氯化鉀溶液接觸。而氯化鉀溶液同時可做為試驗溶液的鹽橋，經由石棉纖維或多孔陶製直圓筒接觸，甘汞電極的電位決定於所使用氯化鉀溶液的濃度，對標準氫電極而言，飽和甘汞電極 (saturated calomel electrode SCE) 的電位是 $+0.246\text{V}$ ；包含 1.0M 氯化鉀的甘汞電極是 $+0.281\text{V}$ ；而包含 0.1M 氯化鉀的電位則為 $+0.333\text{V}$ 。

若隨著溶液組成而改變電位的一指示電極，和具有固定電位的參考電極插入試驗溶液，那麼就造成一個賈凡尼電池 (galvanic cell)。此電池的電動勢隨著指示電極所敏感之離子的濃度而改變，白金指示電極的電位決定於氧化還原對的相對濃度，玻璃電極對於溶液的 pH 敏感，而銀金屬電極可以指出溶液中銀離子的活性。

測量此種型式的賈凡尼電池的電動勢不能使用普通的伏特計；為了使電池能夠維持平衡電位，測量電動勢時不可以從電池吸引任何電流。一般做此測量之用的是電位計 (potentiometer)，在滴定時隨著進行電位差的測定，稱為電位滴定 (potentiometric titration)。

圖 16-4 顯示一種簡單的電位計，在電位計內測定電池的電壓和可變電壓相反。使用敏感檢流器 (galvanometer) 做為零點測定器，以指示出可變電壓和相反的電池電壓完全相等。

在電位計中的可變電壓是由線性分壓器 (linear voltage divider) 所造成。具高電阻的滑線 (slidewire) 是線性狀，此即表示任何一定長度的滑線之電阻是和其全長成比例。而滑線上任何兩點的電位差與兩點之間滑線長和全部滑線長之商成比例，因為流經固定長之滑線的電流是和流經整條滑線長的電流是相同的。(因為有一定的電子流自電池的負端流經滑線再回到電池的正端；由於化學電池的電動

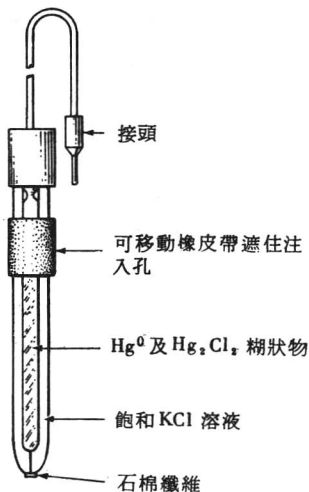


圖 16-3 甘汞電極

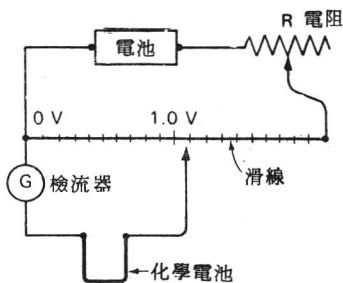


圖 16-4 簡單電位計圖

勢和固定電壓電池的電位相同和方向相反，所以在圖 16-4 下方的迴路中不能測得電流。因此可以沿著滑線做線性伏特標度。爲了求得伏特標度的準確，可以使用標準電池（如惠斯頓電池）連接電路以代替欲測得的化學電池，調整滑線而沒有電流通過檢流器（ G ），滑線的標度即依據惠斯頓電池電壓（1.0186 V）及電阻 R 而標定。然後再將未知電位電池接入電路代替標準惠斯頓電池，並調整滑線到檢流器的零點，沒有電流通過，此時未知電壓的電池可以由滑線的位置而讀出。

玻璃電極通常有不尋常的高電阻（1 到 100 百萬歐）因此做爲 pH 測量及其他測量用的玻璃電極必須使用解決此高電阻的電子儀器，這些儀器（pH 酸度計）有下列型式。

電位式（Potentiometric type） 原理即和前述的電位計相同，但是外平衡電流因爲含玻璃電極之電池的高電阻之故而非常小，被電子裝置放大後才能使用毫安計（milliammeter）指出電流的平衡。

直接讀數式（Direct-reading type） 由於比較方便的緣故，所以目前以這種型式最通用。（然而此種準確度通常較差）。玻璃電極電動勢接入高電阻靜電計管（electrometer tube）的柵極；所得電流趨動儀器得出 pH 單位數。

一般而言，使用離子選擇性電極的測量都須要做校正圖，用一定活性的特殊離子，和測量電位的函數關係做圖。此一圖形在本章後提及（圖 16-6）。若測試溶液中雜質離子的濃度很小或維持一定，則特殊離子的濃度可由作圖得出。

pH 酸度計是已經經過測量氫離子活性的校正。而所有 pH 酸度計都須要週期性的標定，這可以藉著將電極浸入具有已知精確 pH 的緩衝溶液中，將儀器的指針調整到緩衝液的 pH 而做到。由週期性的標定而補償玻璃電極的不對稱電位。爲求較高的準確度，所標定的緩衝溶液的 pH 必須和欲測溶液的 pH 越接近越好。醋酸銨（pH 7.00），KHP（pH 4.01）及四硼酸鈉（sodium tetraborate，pH 9.18）緩衝液均常作爲調整 pH 酸度計標準溶液使用。

在雜質離子的活性大至足以影響指示電極的電位時，電位測量即造成誤差。在 pH 測量時當鹼性達到 pH 10 以上時，氫離子的濃度極小，玻璃電極開始對溶液中的鹼金屬反應。此種誤差當 pH 增大時則變大，當含有鈉離子而鹼性極強的溶液，pH 的誤差可能達到 1 單位。爲了減低由鹼性造成的誤差，所以發展成特殊的玻璃電極。而在 pH 標度低處（近於 pH 0）也有較高而不可信之現象，也就是酸性誤差。

在兩種組成不同的溶液的交界處會有液間電位（liquid junction potential）的發生。在甘汞電極中的塩橋，因爲 K^+ 和 Cl^- 的電子轉移數近乎相同，所以能減低液間電位，但仍然因爲液間電位的效應，在測量電池的電動勢時有一些不準。這即限制一般 pH 酸度計的準確性在 ± 0.01 到 0.02 pH 單位。

16-2 液膜電極 LIQUID MEMBRANE ELECTRODES

商業上的液膜電極如圖 16-5，此種電極和玻璃電極相似，包含內部參考電極及內部固定組成的參考溶液。用薄而多孔的有機聚合物代替玻璃，而由和水不相混合的有機溶劑溶解液體離子交換劑成的溶液飽和之。

不具有內部參考電極的液點離子交換薄膜電極也是可行的。Cattrall 及 Freiser 二人（註六）藉著聚氯乙烯（polyvinyl chloride）水溶液離子交換劑膜包在鉑絲之外而形成 Ca^{2+} 之選擇性膜。

在液體與膜之交界即造成電位，但由於內部水溶液的成分不變，所以電位只隨著影響外部界面電位之測驗溶液的濃度而改變。對於離子 i 具有選擇性的電極，在含有同電性雜質離子 j 的溶液中膜的電位可由下列方程式得出

$$E = \text{常數} + \frac{2.3RT}{z_i F} \log \left[a_i + \left(\frac{u_j}{u_i} \frac{D_j}{D_i} \right) a_j \right] \quad (7)$$

u_j 及 u_i 表示兩種離子在膜的移動性， D_i

及 D_j 代表 i 及 j 各自在水溶液相及薄膜相間的分佈比率（distribution ratio）。此一方程式和玻璃電極的電位方程式(6)在型式上很相似。

薄膜電極對於何種特定的離子具有選擇性主要是決定於離子交換劑所使用的種類。當離子交換劑對於該種特定離子的親和力大於其他種類的離子時，選擇能力就增大。液體離子交換劑所溶於其中的有機溶劑也會影響 D_i 及 D_j ，故也能影響選擇力。

在表 16-1 中列出許多液膜電極的資料，顯示出離子交換劑的型式並列出部分選擇係數（見方程式(6)）。

藉著方程式 6 之幫助，我們用選擇係數可以算出電極對於外來的某種雜質離子具有忍受力的大小。

例 1：計算由亞硝酸根造成的誤差， $a_{\text{NO}_2^-} = 0.010$ ，在測量硝酸塩時， $a_{\text{NO}_3^-} = 0.001$ ，使用硝酸根選擇性電極。

取代入方程式 6

$$E = \text{常數} + 0.059 \log [0.01 + (0.06)(0.010)]$$

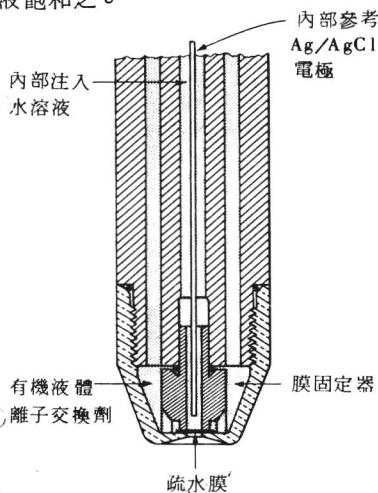
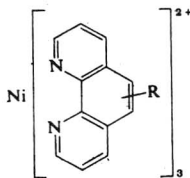
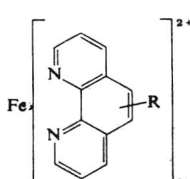


圖 16-5 液膜離子選擇性電極

[註六] R.W. Cattrall and H. Freiser. Anal. Chem., 43, 1905(1971).

表 16-1 液膜電極。R 代表具有多個碳原子的有機群

測試離子	交換位置	選擇係數
K^+	Valinomycin ^b	Na^+ , 0.0001
Ca^{2+}	$(RO)_3POO^-$	Na^+ , 0.0016
		Mg^{2+} , Ba^{2+} , 0.01
		Sr^{2+} , 0.02
		Zn^{2+} , 3.2
		H^+ , 10^7
Ca^{2+} and Mg^{2+}	$(RO)_3POO^-$	Na^+ , 0.01
		Sr^{2+} , 0.54
		Ba^{2+} , 0.94
Cu^{2+}	$RSCH_3GOO^-$	Na^+ , K^+ , 0.0005
		Mg^{2+} , 0.001
		Ca^{2+} , 0.002
		Ni^{2+} , 0.01
		Zn^{2+} , 0.03
NO_3^-		F^- , 0.0009
		SO_4^{2-} , 0.0006
		PO_4^{3-} , 0.0003
		Cl^- , Ac^- , 0.006
		HCO_3^- , CN^- , 0.02
		NO_2^- , 0.06
		Br^- , 0.9
ClO_4^-		Cl^- , SO_4^{2-} , 0.0002
		Br^- , 0.0006
		NO_3^- , 0.0015
		I^- , 0.012
		OH^- , 1.0

a : 數據取材自 R. A. Durst, Ed., Ion- Selective Electrodes

b : 取材自 M. S. Frant and J. W. Ross, Science, 167, 987 (1970).

$$= \text{常數} + (0.059)(-2.80)$$

$$= \text{常數} - 0.165 \text{ V}$$

在沒有亞硝酸根時的電位，

$$E = \text{常數} + 0.059 \log(0.001)$$

$$= \text{常數} - 0.177 \text{ V}$$

所造成的誤差是

$$\frac{0.012}{0.177} \times 100 = 6.8 \%$$

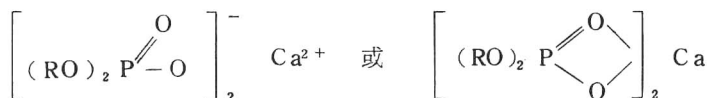
例 2：在測量 $a_{Ca^{2+}} = 0.001$ 時由 Na^+ 所造成干擾誤差小於 1%，估計 Na^+ 的活性。

在方程式 6 中的對數項的值在沒有鈉離子存在時應該是一 3.00，而由鈉離子存在造成的誤差 1% 時的值是一 2.97。因此方程式 6 的對數項可以列出如下：

$$\begin{aligned} \log(a_{Ca^{2+}} + K a_{Na^{1/2}}) &= -2.97 \\ \log(0.001 + 0.0016 a_{Na^{1/2}}) &= -2.97 \\ 0.001 + 0.0016 a_{Na^{1/2}} &= \text{antilog } 2.97 \\ &= 1.0715 \times 10^{-3} \\ a_{Na^{+}} &= 0.002 \end{aligned}$$

因此在誤差為 1% 內；鈉比鈣的比為 2 : 1 可以接受；而對於 5% 的誤差而言，鈉的量可為鈣的 66 倍仍在此誤差範圍內。

這些電極操作的可能反應機構可以用鈣離子電極為例做一說明。磷酸的長鏈狀分子位於膜內面，有機群侵入有機液相而更具極性的一 POOH 分子一端伸展入水溶液部份。在浸於含鈣(II)的水溶液時，自然會形成鈣塩或鈣的錯合物



若試驗溶液包含低濃度的 Ca^{2+} ，則部分鈣離子有從膜的表面移回到測驗溶液中的傾向。有機陰離子 $(RO)_2 POO^-$ 的轉移，將由於本身體積大及有機溶劑對於 R 基的強烈溶合而遭受阻礙。由此在液體連接之水溶液一邊對有機邊而言是帶正電性。而在膜及內部參考溶液間也會有相似的液間電位發生（但大小不同）。

另一個大問題是為什麼電極對於鈣離子的反應力較鎂及鈉離子為大。原因在於有機磷酸對於不同離子的化學親和力不同，因此在膜表面的陽離子及水溶液中的離子交換平衡，多決定於鈣離子在兩相中的活性。

若問題中的離子活性是由這些薄膜電極測得；若在活性係數已知的條件下，該離子（例如 Ca^{2+} ）的濃度可以求出來。

$$[Ca^{2+}] = a_{Ca^{2+}} / f_{Ca^{2+}}$$

在做此計算之前，必須強調的是離子（例如 Ca^{2+} ）的活性係數是決定於溶液中所有離子的強度，而並非只是鈣塩的離子強度。因此雜質離子是會影響到選擇性薄膜電極的反應，但是這種效應可以藉著測量溶液離子強度及使用合適活性係數

計算被測定離子的濃度而校正（圖 16-6）。

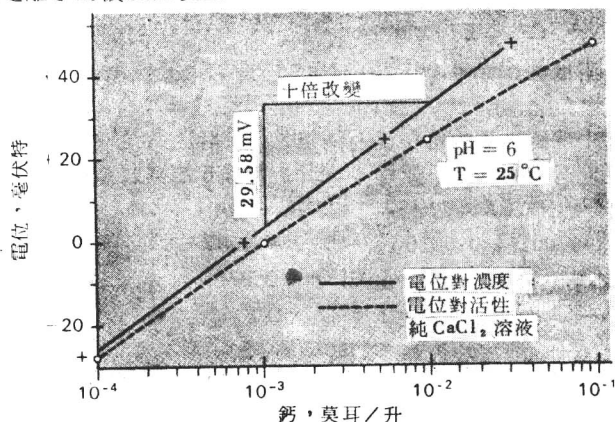


圖 16-6 使用活性及濃度對於鈣電極之電位校正圖

16-3 固態膜電極 SOLID-STATE MEMBRANE ELECTRODES

圖 16-7 所示為一種標準型式的固態離子選擇電極。所用電極是一種導電固體，是一種單一品體或是晶質做成之球狀物。

通常晶格離子具有最小離子半徑及電量者，在晶狀薄膜中和電流傳導有關。例如氟化鏷（lanthanum fluoride）晶體，氯是導電離子。由於晶格缺陷反應機構，鄰近於未填充空間之可移動性離子會移入此空間而發生導電現象。空間的大小、形狀及電性使得特定的可移動晶格離子為唯一能夠進入該空間的離子，因此晶狀膜電極即藉著限制欲定量之離子以外的所有離子移動性，而具有選擇性。然而却仍有經由晶狀膜表面的化學反應而發生的干擾。

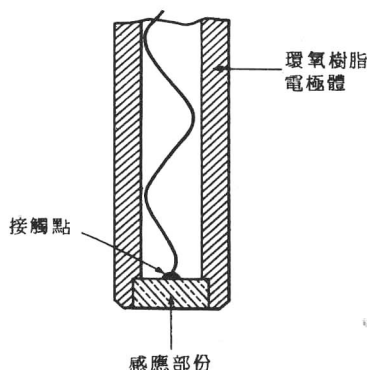


圖 16-7 固態離子選擇性電極

氟離子選擇性電極具有傑出的性質，對於氟離子有高度的選擇性，並能迅速的對 $a_{F^-} = 10^{-6}$ 具有線性反應。在 $10^{-6}M$ 以下時則因為氟化鏷在試樣溶液中的溶解度而反應成水平狀態。電極使用膜是氟化鏷單一品體的薄切面。晶體則經二價的陽離子（ Eu^{2+} ）處理以減低電阻。

對於 Ag^+ 或 S^{2-} 敏感的電極是硫化銀的固體薄膜造成。在此膜中銀離子是可