

## 变价态离子电极的理论模型

聂利华\* 马万里 汤胜修 姚守拙

(湖南大学新材料研究所, 长沙, 410082)

本文建立了表述变价态离子电极特殊行为的理论模型, 阐明了  $S$ - $\delta$  经验式及用  $\delta$ -pH 作图法求双质子化离子  $pK_{a1}$  的潜在机理. 提出更为简便而准确的  $pK_{a1}$  二阶微商算法, 并依据电极电位随溶液 pH 变化的关系求出  $pK_{a2}$ .

文献[1—3]报道了维生素 B<sub>1</sub>、辛可宁、奎宁等变价态离子在电极响应中的行为, 依据实验结果总结出  $S = \delta^+ S_1 + \delta^{2+} S_2$  的经验式, 并提出用  $\delta$ -pH 作图交点法求取双质子化离子的  $pK_{a1}$ . 文献[4]曾报道烟碱液膜电极. 我们研究了 PVC 膜烟碱电极, 证明它是一种变价态离子电极<sup>[5]</sup>. 本文从理论上导出了反映变价态离子电极特殊行为的模型, 以阐明经验公式的潜在依据.

### 经典 Nernst 模型

对于变价态电极的行为表述, 文献[1]提出  $S$ - $\delta$  经验关系式, 由于此式物理意义不明确, 影响其实际应用. 本文尝试建立反映变价态电极行为的理论模型.

**模型方程的建立** 假如溶液中存在两种离子, 均可产生电极响应, 则按两种离子滴度相对大小的不同, 可得到三种方程<sup>[6]</sup>, 列于表 1. 对于变价态离子电极, 两种共存离子实际上是质子化状态不同的同一分子的两种形式(单质子化状态  $j$ ; 双质子化状态  $i$ ). 实验所测电极响应斜率实质上是电极电位对加入离子的总活度的对数的偏导数. 对于三种不同情况的电位方程, 我们可得相应的斜率函数, 示如表 1.

**对实验现象的解释及其局限性** 根据表 1 所列斜率函数, 用 IBM-PC(XT) 机编程模拟, 绘出了三种不同情况下, 电极响应斜率与溶液 pH、响应离子活度(用浓度代)及电极对两种价态离子的相对选择性系数之间的关系, 示如图 1. 可见虽三种方程的图形互有差异, 但反映的趋势相似: (1)  $S$ -pH 关系上, 电极斜率  $S$  随 pH 增大而趋增; (2) 电极线性响应区范围随 pH 之增大而加宽. 这些均与实验现象相符.

根据本模型, 在所有三种情况下, 在价态转换的 pH 域内及其附近, 电极斜率尚与离子浓度相关(图 1). 但实验表明此种相关性甚不明显, 在  $E$ -log  $c$  图上可观察到明显的线性区, 线性回归处理也表明其相关系数均可达 0.99. 此外, 上述的斜率变化趋势明显地受到未知的  $K_D$  因子的影响(因在酸性条件下, 离子以双质子化状态存在, 无法配制单质子化状态的干扰离子底液来测定  $K_D$ , 反之亦然). 这些均表明本模型的局限性, 故有必要建立新的模型, 使之能定量地描述变价态电极的行为.

表 1 电极的基本方程与斜率函数\* (按滴度相对大小分类)

序号	离子滴度比	基本方程	斜率函数
a**	$U_1 > U_j$	$E = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \ln(\alpha_j + K_{1j}^{Pot} \alpha_j^2)$	$S = 2.303 \frac{RT}{2F} \cdot \frac{f_1 + 2K_{1j}^{Pot} f_j^2 \alpha}{f_1 + K_{1j}^{Pot} f_j^2 \alpha}$
b	$U_1 = U_j$	$E = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \sqrt{\alpha_1 + \frac{1}{4} K_{1j}^M \alpha_j^2} + \sqrt{\frac{1}{4} K_{1j}^M \alpha_j^2} \right)$	$S = 2.303 \frac{RT}{2F} \cdot \frac{\frac{f_1 \alpha + \frac{1}{2} K_{1j}^M f_j^2 \alpha^2}{\sqrt{f_1 \alpha + \frac{1}{4} K_{1j}^M f_j^2 \alpha^2}} + \frac{\frac{1}{2} K_{1j}^M f_j^2 \alpha^2}{\sqrt{\frac{1}{4} K_{1j}^M f_j^2 \alpha^2}}}{\sqrt{f_1 \alpha + \frac{1}{4} K_{1j}^M f_j^2 \alpha^2} + \sqrt{\frac{1}{4} K_{1j}^M f_j^2 \alpha^2}}$
c	$U_1 < U_j$	$E = E_j^0 + \frac{RT}{F} \ln(\alpha_j + K_{1j}^{Pot} \alpha_1^{1/2})$	$S = 2.303 \frac{RT}{2F} \cdot \frac{2f_j \alpha + K_{1j}^{Pot} f_1^{1/2} \alpha^{1/2}}{f_j \alpha + K_{1j}^{Pot} f_1^{1/2} \alpha^{1/2}}$

\* i, j 各为 2 价态及 1 价态离子;  $f_1, f_j$  为它们在溶液中的分配系数;  $K_{1j}^M$  为离子选择性系数.  $\alpha_1 = f_1 \alpha$ ,  $\alpha_j = f_j \alpha$ ,  $\alpha$  为总活度.

\*\* 引入氢离子干扰时, 斜率函数变为  $S = 2.303 \frac{RT}{2F} \cdot \frac{f_1 + 2K_{1j}^{Pot} f_j^2 \alpha}{f_1 \alpha + K_{1j}^{Pot} f_j^2 \alpha^2 + K_{1H}^{Pot} \alpha_{H^+}}$  在图 1 中用  $a'$  表示.

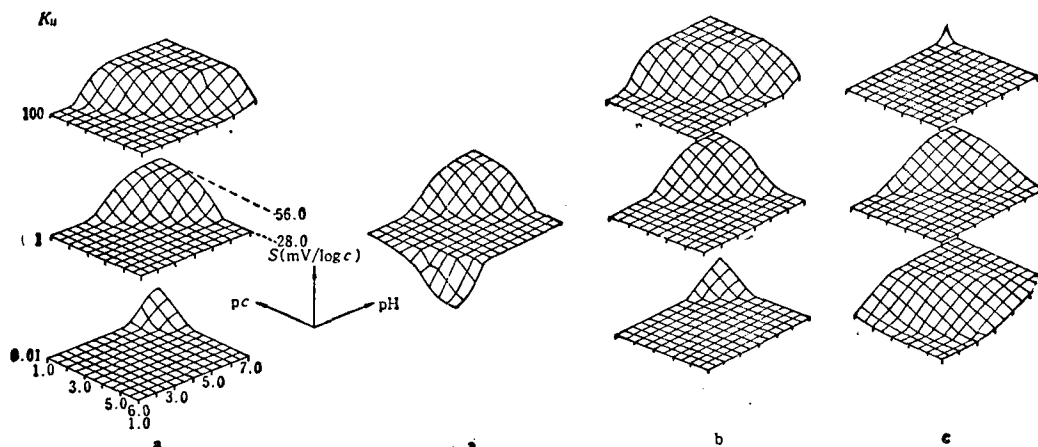
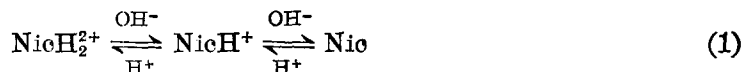


图 1 电极响应斜率与溶液 pH, 烟碱浓度, 单、双质子化烟碱相对选择性系数之间的关系  
(a)  $U_1 > U_j$ ; (a') 同 a, 但引入  $H^+$  的干扰, 对 b, c 可类此绘出; (b)  $U_1 = U_j$ ; (c)  $U_1 < U_j$

## 共用质子价态模型——扩展的 Nernst 模型

### 膜电位及电极电位基本方程

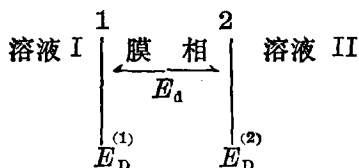
溶液中的离子存在状态 离子的结构决定其在电极过程中的行为, 现以上述多种化合物中的烟碱为例, 进行讨论. 烟碱分子 (Nic) 在不同 pH 溶液中按一定配比以相应的质子化状态存在:



单、双质子化烟碱是以一定的表观配比存在于动态平衡中, 其配合质子可自由传递和转移. 故溶液中的烟碱可看作为一群表观价态为  $x$  的离子,  $x = \sum_{k=0}^2 f_k z_k$ , 可产生电极响应的有效活度为  $(\sum f_k - f_0) \alpha$  (中性分子对膜电位无贡献).

活性物缔合比的变化 不同酸度下, 溶液中渗入膜相的氢离子数量不同, 则萃取进入膜相的烟碱离子所呈现的表现价(即配合氢离子数的统计均值)也不同, 膜相中将发生活性物缔合比的变化, 形成相应的混合构型。其实验证明为: (1) 在不同 pH 下合成的活性物缔合比不同, 呈 1 价型, 2 价型或它们之间的非整数价型<sup>[2, 6]</sup>; (2) 电极在不同 pH 溶液系列间转测时需经过一个过渡过程。

模型方程 典型的 PVC 电极膜及测量电池可表示为



(此处  $E_D$  为 Donnan 电位,  $E_d$  为扩散电位)

SOE||溶液 I( $\alpha_I$ )|电极膜|溶液 II( $\alpha_{II}$ ),  $\text{Cl}^-$ |AgCl, Ag(此处  $\alpha$  为两种价态烟碱的活度总和)

膜电位  $E_M$  及电极电位  $E$  可表示为<sup>[7]</sup>:

$$E_M = -\frac{RT}{F} \int_I^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln \alpha_i \quad (2)$$

(此处,  $t$  为离子的迁移数, 积分上、下限各为电解质溶液 I 相和 II 相,  $z$  为离子电荷)。

$$E = E_{\text{Ag/AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^-} + E_M + E_1 - E_{\text{SCE}} \quad (3)$$

因离子选择电极的内参溶液中氯离子活度  $\alpha_{\text{Cl}^-}$  及  $\phi$  离子活度  $\alpha_i^H$  均是恒定的, 并设液接电位  $E_1$  已降低至最低值且保持恒定, 则

$$E = E_{\text{ISE}}^0 + E_M$$

在变价态电极情形下, 可设传递电荷的是表现价为  $\sum f_k z_k$  的烟碱离子, 则可认为对于响应离子  $t_1=1$ , 而对于非响应离子  $t_i=0$ , 故积分得基本方程为

$$E = E_{\text{ISE}}^0 + \frac{RT/F}{(\sum f_k z_k - f_0 z_0)} \ln (\sum f_k - f_0) \alpha \quad (4)$$

斜率函数  $S$ ,  $\partial S / \partial \text{pH}$ ,  $\partial^2 S / \partial \text{pH}^2$ -pH 关系的导出及  $\text{p}K_{a1}$  值的二价微商算法 由模型基本方程, 可导出电极的斜率函数为

$$\begin{aligned} S &= \frac{\partial E}{\partial \log \alpha} = 2.303 \frac{RT}{F (\sum f_k z_k - f_0 z_0)} \\ &= \frac{2.303 RT/F}{\frac{z_2 [\text{H}^+]^2}{z_2 [\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}} + z_1 \frac{K_{a1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1} [\text{H}^+] + K_{a1} K_{a2}}} \end{aligned} \quad (5)$$

考察  $\text{pH} = \text{p}K_{a1} \pm 2$  的 pH 范围内斜率变化趋势, 因  $[\text{H}^+]^2$ ,  $K_{a1} [\text{H}^+] \gg K_{a1} K_{a2}$ , 故得

$$S = 2.303 \frac{RT}{F} \cdot \frac{10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a1})} + 1}{z_2 + z_1 \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a1})}} \quad (6)$$

$$\frac{\partial S}{\partial \text{pH}} = 2.303 \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot (z_2 - z_1) \cdot \frac{10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a1})}}{[z_2 + z_1 \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a1})}]^2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \text{pH}^2} = 2.303 \frac{RT}{F} \cdot \ln^2 10 \cdot (z_2 - z_1) \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a1})} \cdot \frac{z_2^2 - z_1^2 \cdot 10^{2(\text{pH} - \text{p}K_{a1})}}{[z_2 + z_1 \cdot 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{a1})}]^3} \quad (8)$$

电极斜率随溶液 pH 值的变化率  $\partial S / \partial \text{pH}$  达最大值时,  $\partial^2 S / \partial \text{pH}^2 = 0$ , 故此时

$$\text{pH} \Big|_{\frac{\partial^2 S}{\partial \text{pH}^2}=0} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{z_2}{z_1}$$

即

$$\text{p}K_{a1} = \text{pH} \Big|_{\frac{\partial^2 S}{\partial \text{pH}^2}=0} - \log \frac{z_2}{z_1} \quad (9)$$

对于烟碱  $z_2/z_1 = 2$ , 得

$$\text{p}K_{a1} = \text{pH} \Big|_{\frac{\partial^2 S}{\partial \text{pH}^2}=0} - 0.301 \quad (9^*)$$

即  $\text{p}K_{a1}$  并不恰在斜率  $\text{pH}$  变化率最大处, 而在低于该处  $\text{pH}$  值  $\log 2$  处.

对  $S$ - $\delta$  经验式<sup>[1-3]</sup>的解释 文献[1-3]提出了测定  $\text{p}K_{a1}$  值的变价态离子的相对分配比(百分比)  $\delta$ - $\text{pH}$  作图交点法. 对于单、双质子化离子因  $\delta^+ + \delta^{2+} = 1$ ,  $S_1 = 2S_2$ , 故经验式<sup>[1-3]</sup>可改述为  $S = \delta^+ S_1 + \delta^{2+} S_2 = (2 - \delta^{2+}) S_2$ , 此时模型方程(5)可转为两种形式

$$S = 2.303 \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{2f_2 + f_1} = \frac{2.303 RT/F}{1 + (f_2 - f_0)} \quad (10)$$

$$= \begin{cases} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot (f_2 - f_0)^n \cdot 2.303 \frac{RT}{F} \\ 2.303 \frac{RT}{F} \cdot \left[ 2 - 2 \frac{f_2 - f_0}{1 + (f_2 - f_0)} \right] \end{cases} \quad (11)$$

对于式(10), 如略去无穷级数的高次项, 与经验式对照, 可得

$$S = 2.303 \frac{RT}{2F} \{ 2 - 2[(f_2 - f_0) - (f_2 - f_0)^2] \} \quad (12)$$

$$\begin{cases} \delta^{2+} = 2[(f_2 - f_0) - (f_2 - f_0)^2] \end{cases} \quad (13)$$

$$\begin{cases} \delta^+ = 1 - \delta^{2+} \end{cases} \quad (14)$$

按作图交点法,  $\delta^+ = \delta^{2+}$ , 同前略去  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  项, 并考虑到此时  $f_2 \gg f_0$ , 故有

$$\text{p}K_{a1} = \text{pH} \Big|_{\delta^+ = \delta^{2+}} \quad (15)$$

此即前文  $\delta$ - $\text{pH}$  作图交点法求  $\text{p}K_{a1}$  的理论证明. 由于略去式(13)的高次项(恒大于0), 故此法所求得的  $\text{p}K_{a1}$  值将略偏高于实际值.

对于式(11), 与经验式对照, 可取

$$\begin{cases} \delta^{2+} = 2 \frac{f_2 - f_0}{1 + (f_2 - f_0)} \end{cases} \quad (16)$$

$$\begin{cases} \delta^+ = 1 - \delta^{2+} \end{cases} \quad (17)$$

同上解方程  $\delta^+ = \delta^{2+}$ , 得

$$\text{pH} \Big|_{\delta^+ = \delta^{2+}} = \text{p}K_{a1} + \log 2$$

或

$$\text{p}K_{a1} = \text{pH} \Big|_{\delta^+ = \delta^{2+}} - \log 2 \quad (18)$$

因此, 精确测定  $\text{p}K_{a1}$  值时, 尚需引入校正值 0.301.

## 本模型的验证及应用

电极斜率预测 表2列出烟碱、奎宁电极的测定值及根据本模型所得的预测值, 可见相符较好.

将  $S$ ,  $\partial S / \partial \text{pH}$ ,  $\partial^2 S / \partial \text{pH}^2$  数据按下式进行峰值归一化处理 ( $\partial^2 S / \partial \text{pH}^2$  分正、负两象限分别处理):

表2 变价态烟碱、奎宁电极的斜率(mV/log c)测出值与预测值

pH		1.00	2.00	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00	6.00	7.00
烟碱电极	测出斜率	28.0	30.3	35.5	42.1	48.5		55.0	55.8	56.1
	预测斜率	28.1	30.0	35.3	42.8	49.8		55.3	56.0	56.0
奎宁电极	测出斜率			29.4		37.9	45.5	52.1	56.8	57.1
	预测斜率			29.5		36.5	44.2	51.4	56.4	57.0

$$S \text{ (或 } \partial S / \partial \text{pH, } \partial^2 S / \partial \text{pH}^2) = \frac{x - |x|_{\min}}{|x|_{\max} - |x|_{\min}} \quad (19)$$

结果表明实验点均落在模拟曲线上(图2)。

### 质子化酸 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 值测定

二阶微商法 对于水溶液中的烟碱, 由表3数据与式(9)得

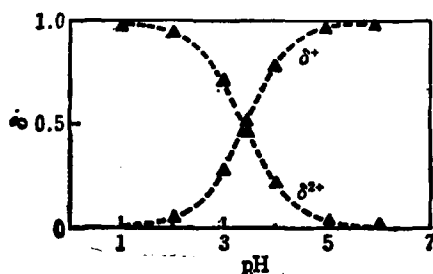
$$\text{p}K_{\text{a}1} = 3.00 + 0.5 \times 8.0 / 8.4 - 0.301 = 3.18$$

此值与文献值3.15<sup>[8]</sup>相符。同理求得烟碱在0.1 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub> 底液中的  $\text{p}K_{\text{a}1} = 3.11$ , 奎宁在水溶液中的  $\text{p}K_{\text{a}1} = 4.09$ 。

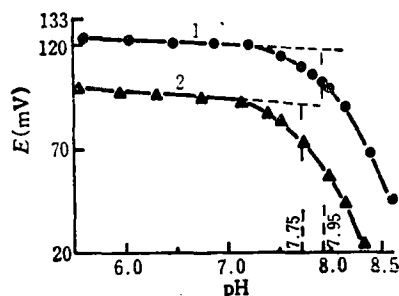
$\delta$ -pH 作图交点法 烟碱的  $\delta$ -pH 关系模拟曲线示如图3, 可见实验点均落在模拟曲线上。按式(18)  $\text{p}K_{\text{a}1} = \text{pH}|_{\delta^+ = \delta^{2+}} - 0.3$ , 由交点 pH 值计算得到的烟碱的  $\text{p}K_{\text{a}1}$  值为3.13, 另外测得奎宁的  $\text{p}K_{\text{a}1}$  值为4.10, 与前法及文献值<sup>[8]</sup>相符, 按同法测得盐酸硫胺与辛可宁的  $\text{p}K_{\text{a}1}$  值相应为4.89与4.03。

表3 二阶微商法计算烟碱  $\text{p}K_{\text{a}1}$  值所用数据

pH		1.00	2.00	3.00	3.50	4.00	5.00	6.00	7.00
水	$S$	28.0	30.3	35.5	42.1	48.5	55.0	55.8	56.1
	$\frac{\partial^2 S}{\partial \text{pH}^2}$		2.9	8.0	-0.4	-6.3	-5.7	-0.5	
0.1 mol/dm <sup>3</sup>	$S$	27.8	32.1	36.0	41.0	45.5	54.0	55.5	56.1
	$\frac{\partial^2 S}{\partial \text{pH}^2}$		0.4	6.1	-1.0	-0.5	-7.0	-0.9	

图3 烟碱的  $\delta$ -pH 模拟曲线

▲—实测值

图4 由  $E$ -pH 曲线计算烟碱  $\text{p}K_{\text{a}1}$ 

1—1 mmol/dm<sup>3</sup>; 2—0.33 mmol/dm<sup>3</sup> 盐酸烟碱

由于  $\delta$ -pH 作图交点法要涉及  $S_1$ ,  $S_2$  值的选择, 而斜率的测定误差会给这种选择造成困难, 并直接影响到  $pK_{a1}$  测定的准确性, 故本文推荐使用仅与斜率相对变化趋势有关的二阶微商计算法。

## $pK_{a2}$ 值的求取

依电极电位  $E$ -pH 关系曲线上电位降低  $S \log 2$  处的 pH 值, 测出烟碱的  $pK_{a2}$  为 7.84 (图 4), 按同法测得辛可宁与奎宁的相应值为 8.35 与 8.54, 与文献值<sup>[8]</sup>相近。

## 参 考 文 献

- [1] 姚守拙, 刘建华, 化学学报, 1985, 43, 611.
- [2] 姚守拙, 徐小马, 沈国勋, 药学报, 1983, 18, 612.
- [3] 姚守拙, 沈国勋, 戴桂林, 科学通报, 1983, 28, 988.
- [4] Efsthathiou, C. E.; Diammandis, E. P.; Hadjiioannou, T. P., *Anal. Chim. Acta*, 1981, 127, 173.
- [5] 马万里, 硕士论文, 湖南大学, 长沙, 1987.
- [6] Morf, E. E., "The Principle of ISE's and of Membrane Transport", Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [7] 俞汝勤, "离子选择性电极分析法", 人民教育出版社, 北京, 1980.
- [8] Dean, J. A., "Lange's Handbook of Chemistry", 13th Edn, McGraw-Hill, New York, 1985, p. 5.

## A Theoretical Model for Variable Valency Ion-Selective Electrode

Nie, Li-Hua\* Ma, Wan-Li Tang, Sheng-Xiu Yao, Shou-Zhuo

(New Material Research Institute, Hunan University, Changsha, 410082)

### Abstract

A theoretical model has been proposed to describe the response behavior of the variable valency ion-selective electrode. The  $S$ - $\delta$  relationship for such electrodes has been deduced theoretically. A new and more exact method for determining  $pK_{a1}$  from the  $\partial^2 S / \partial pH^2$ -pH relationship has been suggested.  $pK_{a2}$  is determined from the  $E$ -pH relationship.