

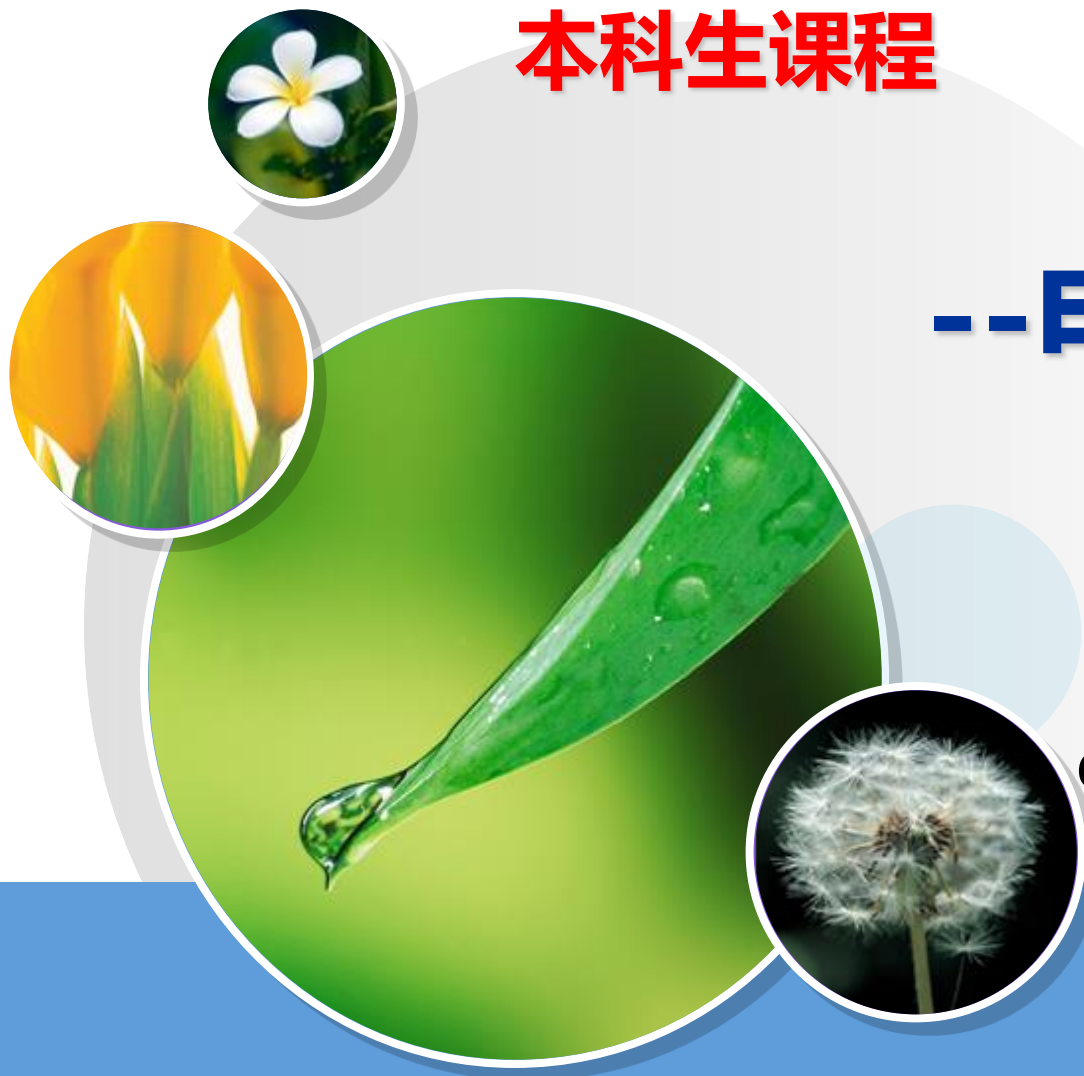
本科生课程

仪器分析 --电化学分析

主讲人:李大伟

13701632425

daweili@ecust.edu.cn





电分析化学法

Electroanalytical methods



电分析化学法， 电化学分析法

- 用**精密仪器**测量物质的某些**物理或物理化学性质**以确定其化学组成、含量及化学结构的一类分析方法。

关注：

- **基本原理：**
- **分析仪器**
- **分析方法**
- **方法应用**

**电、电化学、测量指标
(物理性质)、化学信息**



第一章 电分析化学引论

Introduction



一、概述

问题

- ❖ 什么是电分析化学法？它能给我们带来什么信息？
- ❖ 电化学分析法的分类？
- ❖ 和其他分析方法相比，这一方法有什么特点？



1. 什么是电分析化学法？

❖ 利用物质的**电学及电化学性质**来进行分析的方法

- 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**电化学性质**与物质的**种类及含量**之间的关系



2. 电化学分析的分类

- 按**电化学参数**分：

电导、电位*、伏安*、库仑*

- 按**工作原理**（方式）：

直接法*、滴定法*、电重量法

3. 电化学分析法的特点

❖ 仪器简单

- 易自动化和连续化
- 易小型化
- 价格便宜

❖ 分析性能优越

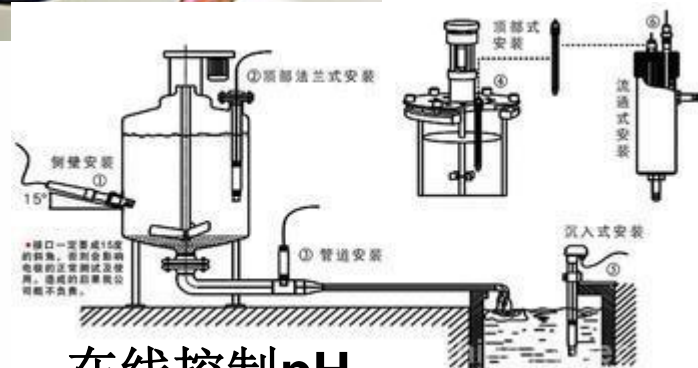
- 速度快
- 灵敏度高，选择性好

❖ 应用广泛，成分分析和电化学性质研究

- 平衡常数/反应机理研究；生产流程中的监测与控制；环境监测,生物药物分析；活体分析和监测



家用血糖仪



在线控制pH

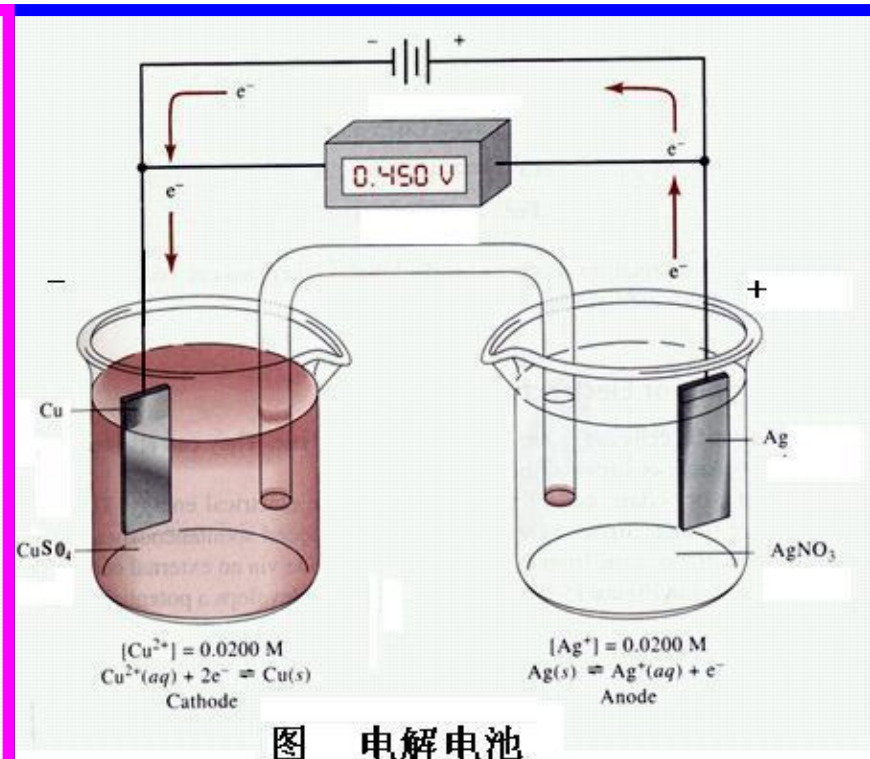
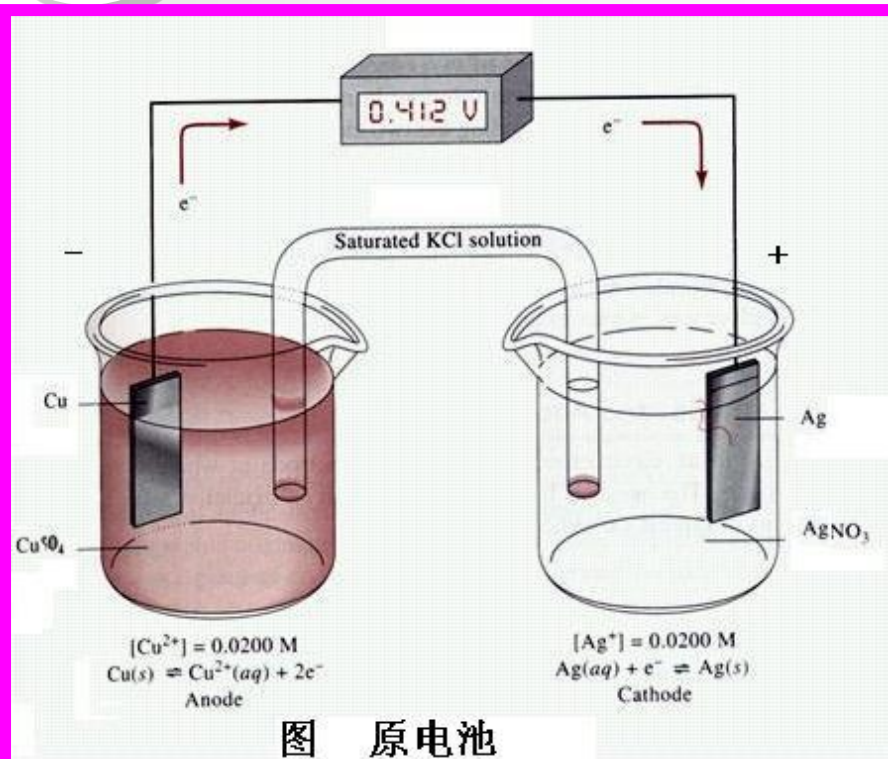


二、电化学分析基本概念

1. 化学电池：

化学能与电能互相转换的装置

- **原电池：**自发地将化学能转变成电能的装置
- **电解池：**由外电源提供电能，使电流通过电极，在电极上发生电极反应的装置。





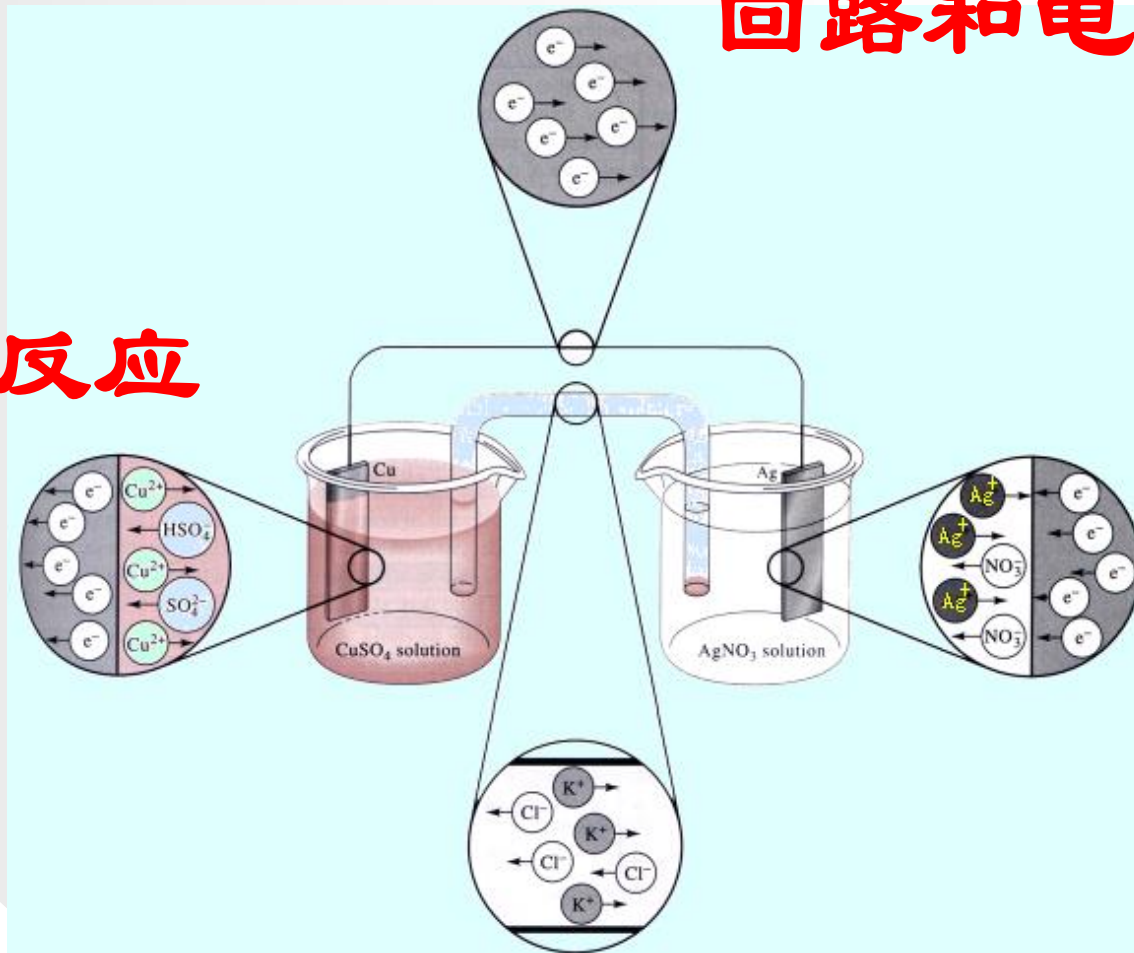
- ❖ 当电池工作时，电流必须在电池内部和外部流通，**构成回路**。
- ❖ **电流是电荷的流动**，外部电路是金属导体，移动的是带负电荷的电子。电池内部是电解质溶液，移动的是分别带正、负电荷的离子。
- ❖ 为使电流能在整个回路中通过，必须在两个电极的金属 / 溶液界面处发生有电子迁移的**电极反应**，即离子从电极上取得电子，或将电子交给电极。



回路和电荷流动

电极反应

电极反应



回路和电荷的流动

电极反应是核心， 重点关注

❖ 原电池

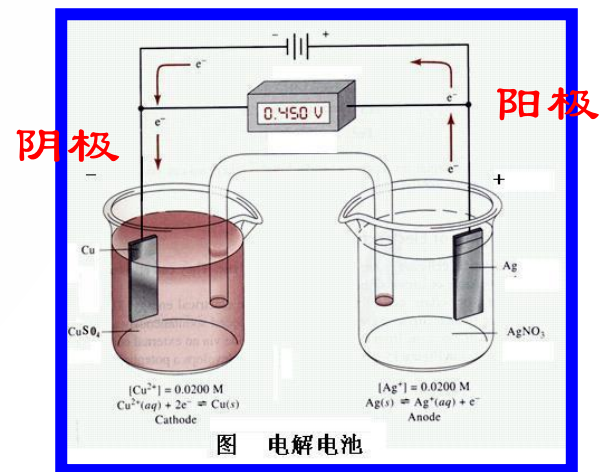
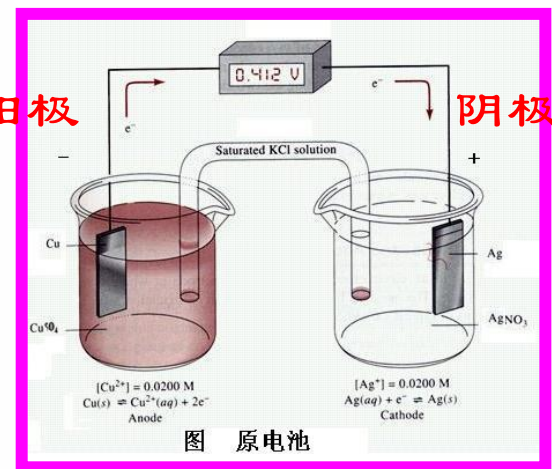
- 发生**氧化**反应的电极称为**阳极**（**负极**）**阳极**
- 发生**还原**反应的电极称为**阴极**（**正极**）

❖ 电解池

- 发生**氧化**反应的电极称为**阳极**（**正极**）
- 发生**还原**反应的电极称为**阴极**（**负极**）

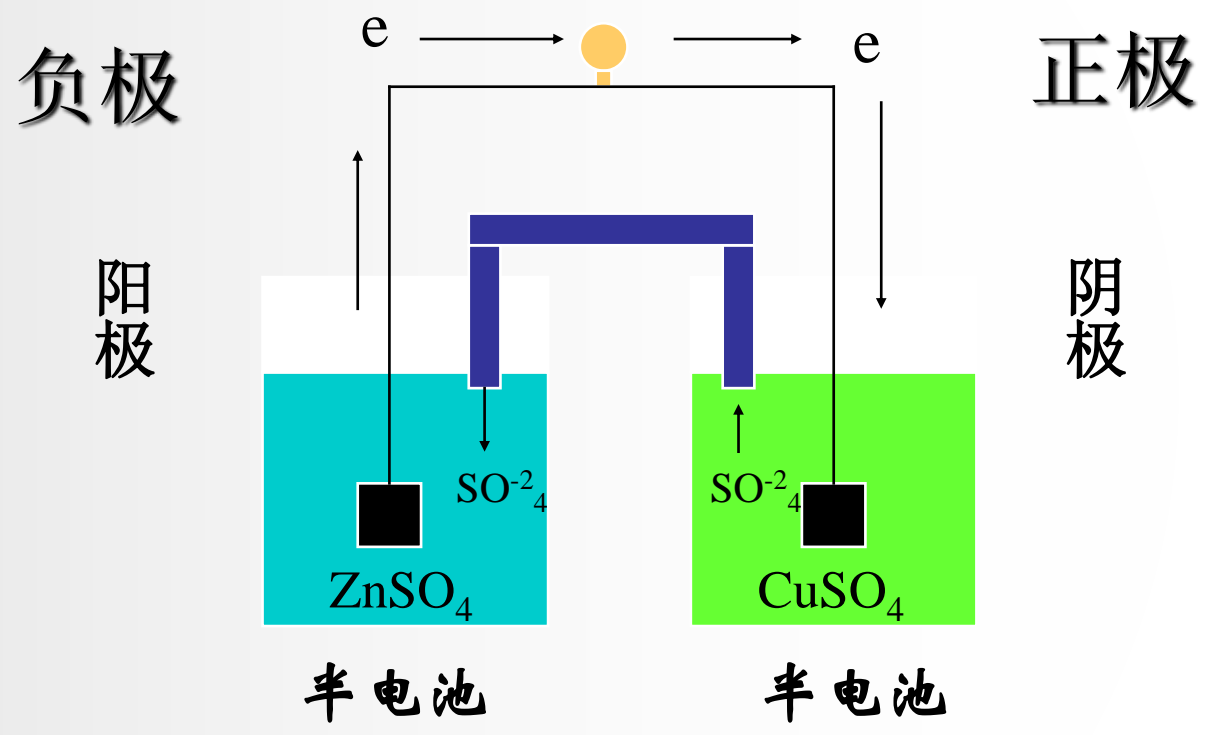
电池端：电子流出为负极， 流入为正极

电化学电池的结构：它是由一对电极、电解质和外电路三部分组成。





原电池



半电池 half cell

阳极 anode
阴极 cathode

负极 negative pole
正极 positive pole

In the top left corner, there are two circular decorative images. The left one shows a dandelion seed head with its seeds blowing away. The right one shows a close-up of a green leaf with water droplets.

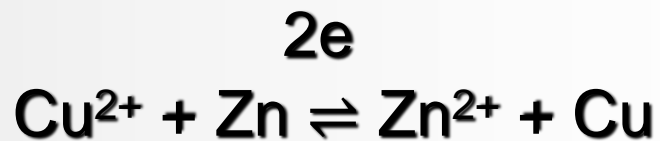
阳极反应



阴极反应

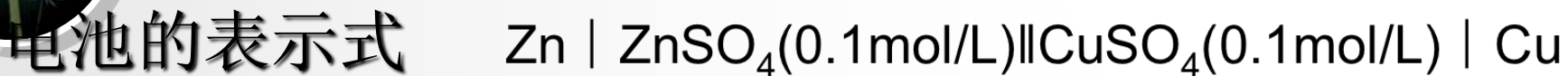


总电池反应



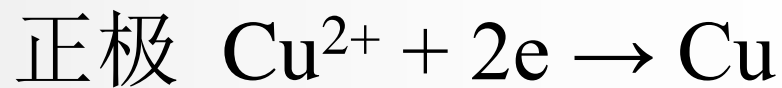
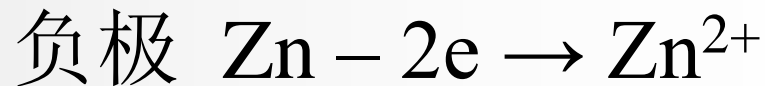
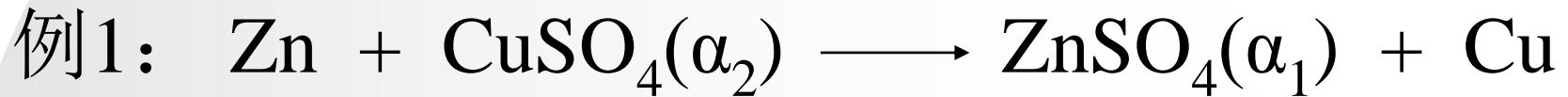


电池的表示式



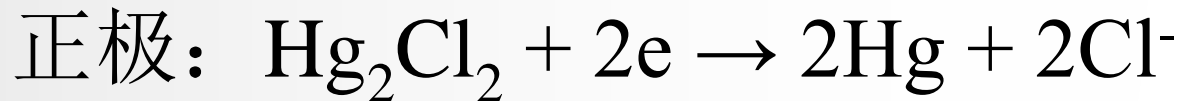
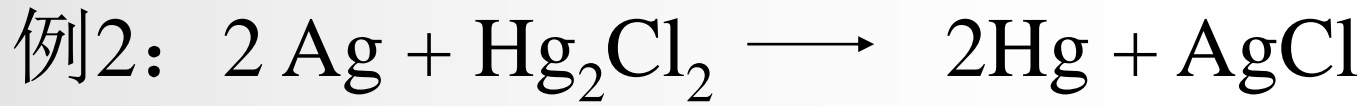
电池图解表示式规定：

- (1) 以 \parallel 代表盐桥或多孔隔膜，两边各为原电池的一个半电池；
- (2) 负极写左边，正极写右边；
- (3) 写出电极的化学组成和**物态、活度**；
- (4) 用竖线或逗号表示相界面；
- (5) 电极反应有气体参与，必须以惰性金属导体作为载体。



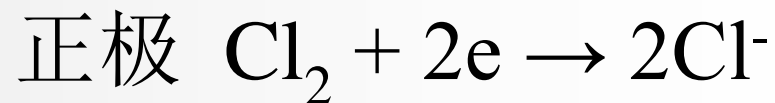
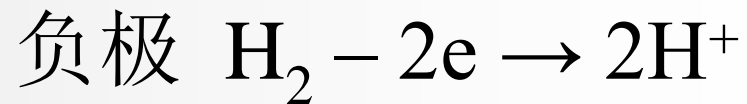
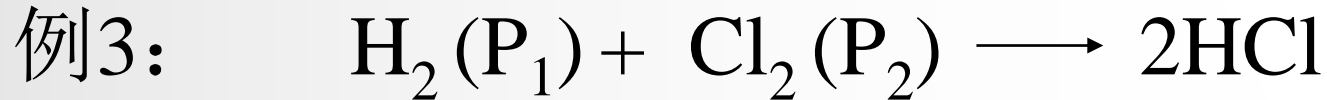
原电池表示:





原电池表示为:





原电池表示:



2. 电极反应、电极电位及能斯特方程

电极反应： $Ox + ne^- = Red$

电极电位及能斯特方程：

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_o}{\alpha_R}$$

电动势：

$$E(\varepsilon) = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}}$$

R-摩尔气体常数，8.314J/mol K

F-法拉第常数，96485.34J C/mol



Walther Nernst
1864-1941



3. 电极的种类（根据电极的作用分类）

(1) 参比电极 (reference electrode)

在恒温恒压条件下，电极电位不随溶液中被测离子活度的变化而变化，具有基本恒定的数值的电极。如

- 氢电极：基准，电位值为零
- 甘汞电极 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
- Ag/AgCl 电极



甘汞电极

金属汞+甘汞+氯化钾溶液

电极表达式: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{KCl}$

电极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

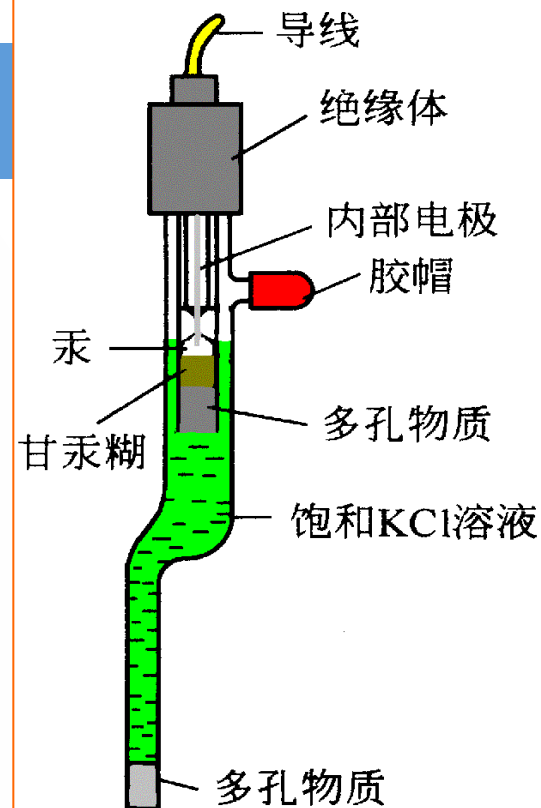
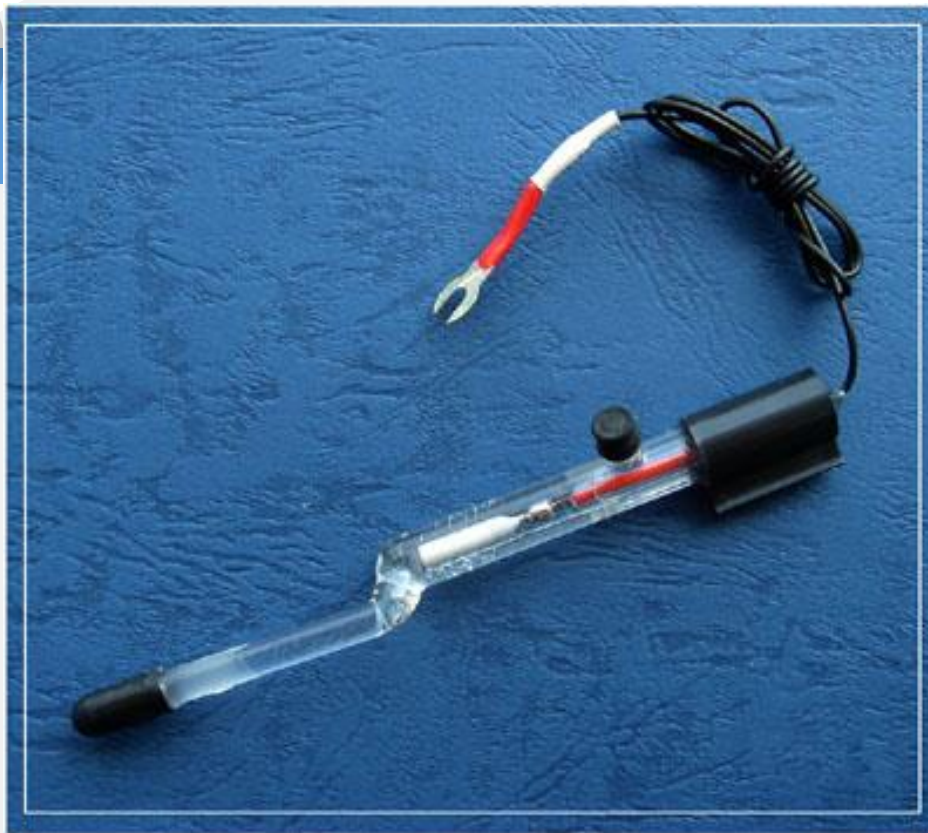


图 6-1 饱和甘汞电极

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) = \varphi^\theta + \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{1}{a^2(\text{Cl}^-)}$$

饱和甘汞电极



	甘汞电极 0.1mol/L	标准甘汞电极 (NCE)	饱和甘汞电极 (SCE)
KCl (mol/L)	0.1	1.0	饱和溶液
电极电位 (V)	+0.3365	+0.2828	+0.2438



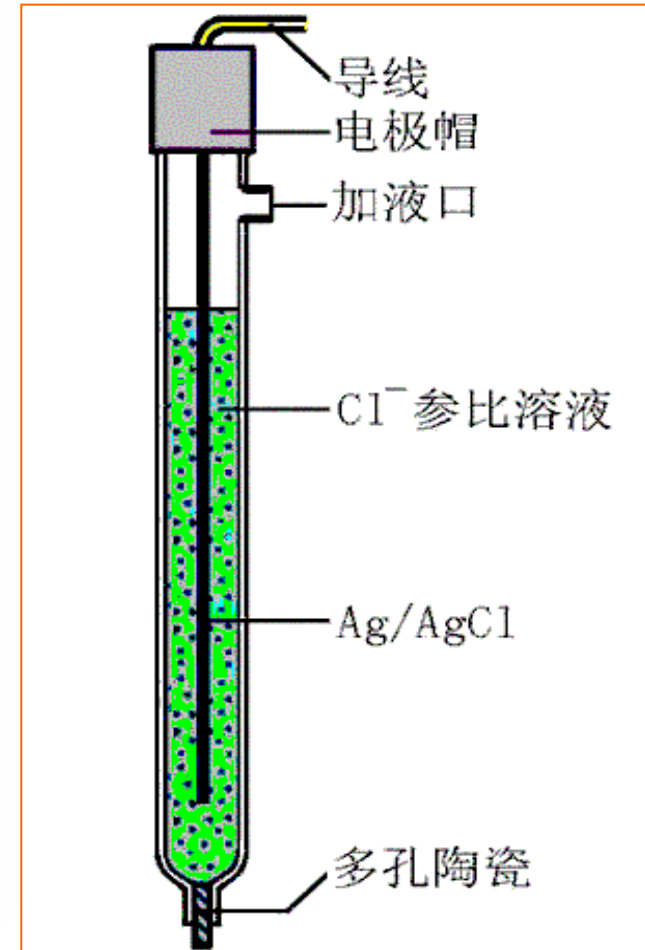
Ag/AgCl电极

金属Ag表面覆盖其难溶盐AgCl

内充液： Cl^-



$$\varphi(\text{AgCl} / \text{Ag}) = \varphi^\theta + \frac{2.303 RT}{F} \lg \frac{1}{a(\text{Cl}^-)}$$





(2) 指示电极

在电化学电池中借以反映待测离子活度、发生所需电化学反应或响应激发信号的电极。即**电极电位与被测物质活度（或浓度）有关**。如：

- 离子选择性电极（膜电极）
- 零类电极（如Pt电极，滴Hg电极）
- 金属-金属离子电极（ $\text{Zn}-\text{Zn}^{2+}$ ）

Two circular inset images: the left one shows a dandelion seed head, and the right one shows a green water droplet on a leaf.

(3) 工作电极

工作电极是指在测试过程中可引起试液中待测组分浓度明显变化的电极，（伏安、库仑）如玻碳电极、Pt电极等

(4) 辅助电极或对电极

辅助电极（对电极）与工作电极形成通路，它只提供电子传递的场所。如Pt电极、玻碳电极等。



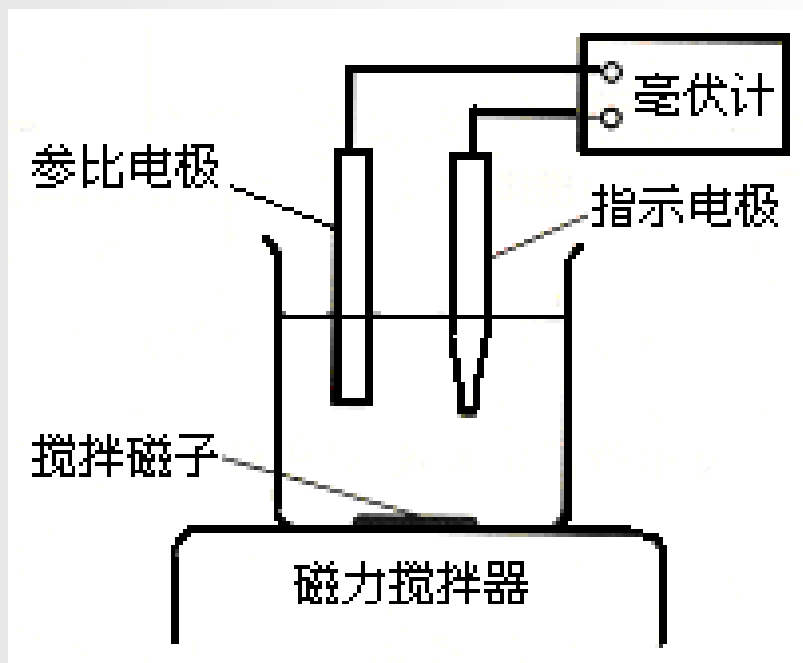
第二章 电位分析法

Potentiometry



一、电位分析简介

1. 装置示意图



将指示电极和参比电极一起插入待测溶液中，组成一个原电池，在零电流条件下测定两电极间的电位差（即所构成的原电池的电动势）。

电位测量示意图



2. 零电流概念及其实现

- ❖ 使电极上的氧化还原反应以极慢的速度进行，减少浓差极化现象，测量的电位值将更正确的反映电极电位。
- ❖ 通过测量电路的高阻抗 ($>10^8 \Omega$) 实现。



电位法的特点

- 选择性好
- 灵敏度高，检测限 10^{-4} – 10^{-8} mol/L
- 可用于在线检测
- 仪器简单，可实现自动化



二、pH电极及其测定原理

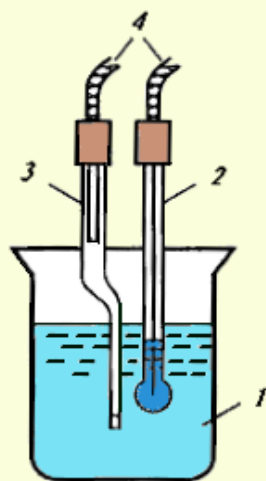
1. pH测定的电极系统

pH玻璃电极的构成

- 内参比溶液
- 内参比电极
- 玻璃膜

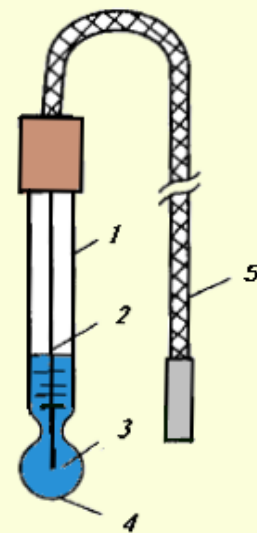


65-1 GLASS COMBINATION PH ELECTRODE
LDA INSTRUMENT, WWW.LDA-CHINA.COM



用作测量溶液pH的电极系统

- | | |
|-----------|---------------|
| 1. 试液 | 2. 玻璃电极 |
| 3. 饱和甘汞电极 | 4. 接至电压计(pH计) |



玻璃电极

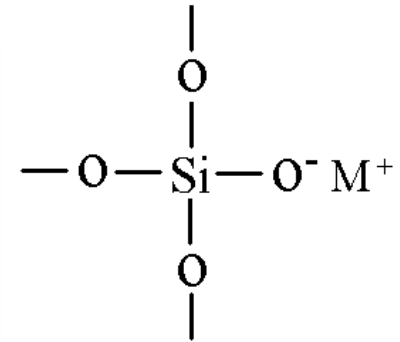
- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. 玻璃管 | 2. 内参比电极(Ag/AgCl) |
| 3. 内参比溶液(0.1mol/LHCl) | |
| 4. 玻璃薄膜 | 5. 接线 |



2. pH电极的膜电位

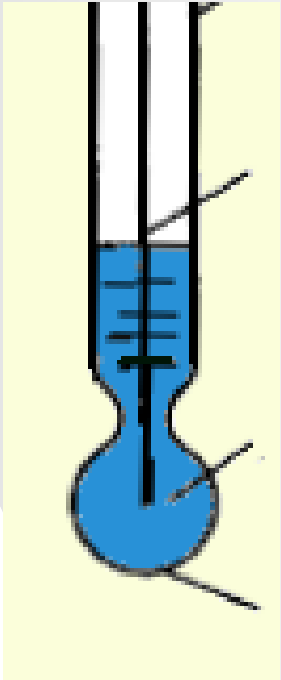
□ 玻璃的组成及结构

□ 玻璃水化层及其发生的化学反应

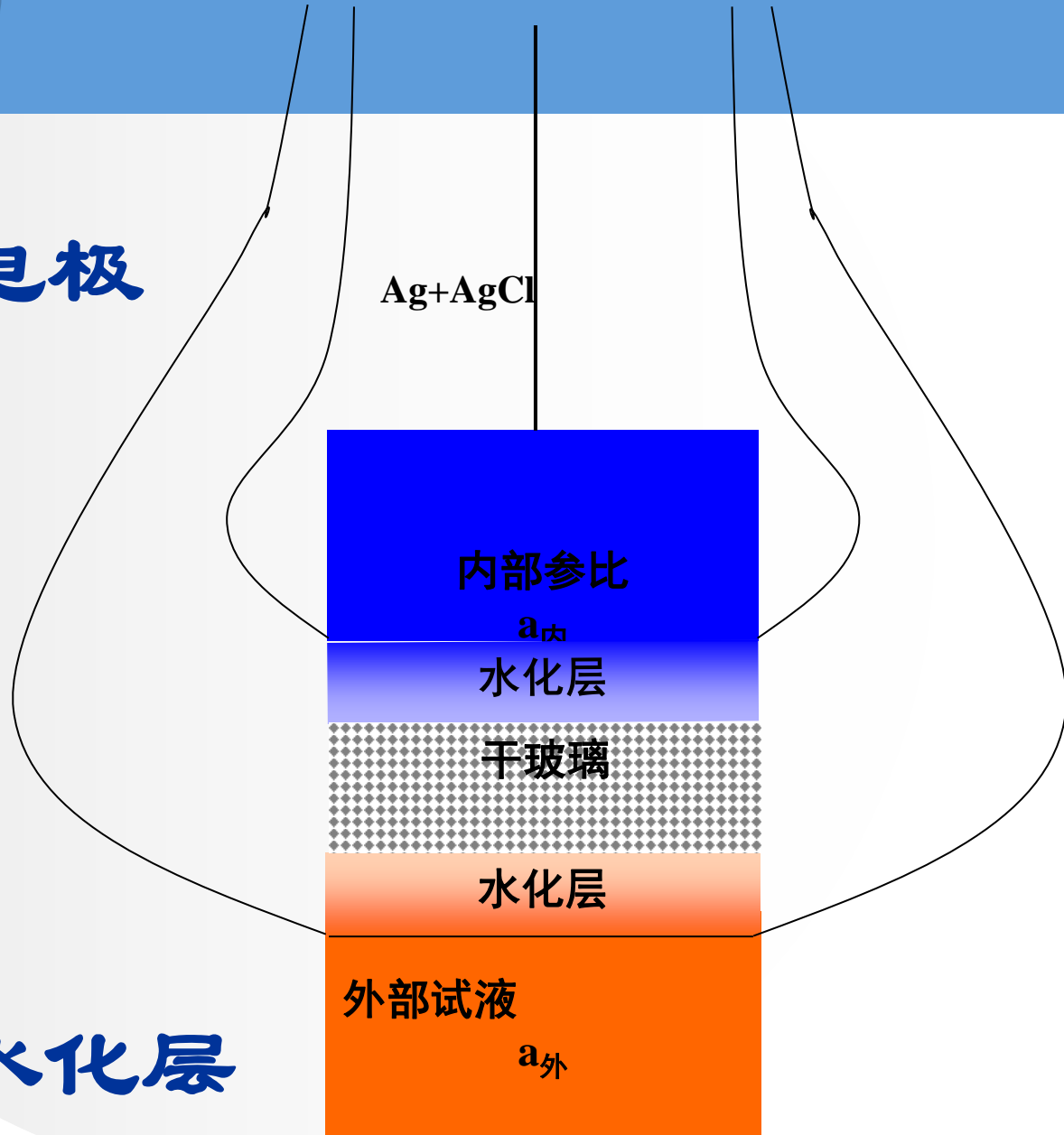


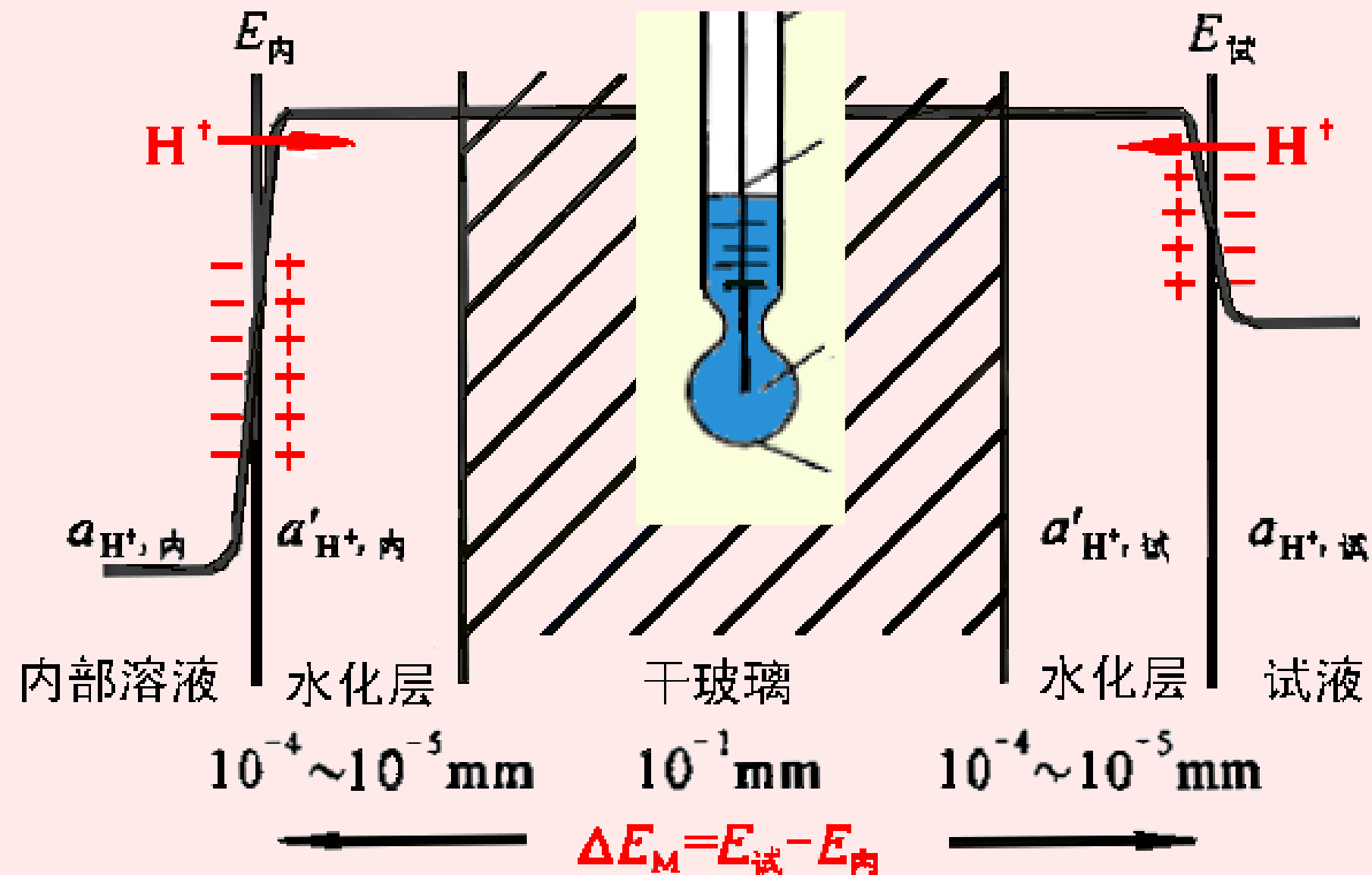


内参比电极



外玻璃水化层





玻璃电极膜电位形成示意图



膜电位及其表达式

$$E_{\text{试}} = k_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, \text{试}}}{a_{H^+, \text{内}}}$$

$$E_{\text{内}} = k_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, \text{内}}}{a_{H^+, \text{内}}}$$

膜电位

$$\Delta E_M = E_{\text{试}} - E_{\text{内}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, \text{试}}}{a_{H^+, \text{内}}}$$

$$\Delta E_M = K + \frac{2.303 RT}{F} \lg \alpha_{H^+, \text{试}} = K - \frac{2.303 RT}{F} pH_{\text{试}}$$



3. pH电极的测定原理

玻璃电极为指示电极（负极），饱和甘汞电极为参比电极（正极），构成如下的原电池：



则原电池的电动势E为：

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{SCE}} - E_{\text{玻璃}} = E_{\text{SCE}} - (E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \Delta E_M) \\ &= E_{\text{SCE}} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - K + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} + (\Delta E_L + \Delta E_{\text{不}}) \\ &= K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \end{aligned}$$

液接电位 不对称电位



□ pH值的测量

$$E = K' + \frac{2.303 RT}{F} pH_{\text{试}}$$

$$pH_{\text{试}} = \frac{E - K'}{0.059}$$

$$pH_{\text{标}} = \frac{E_{\text{标}} - K'}{0.059}$$

用标准溶液测定

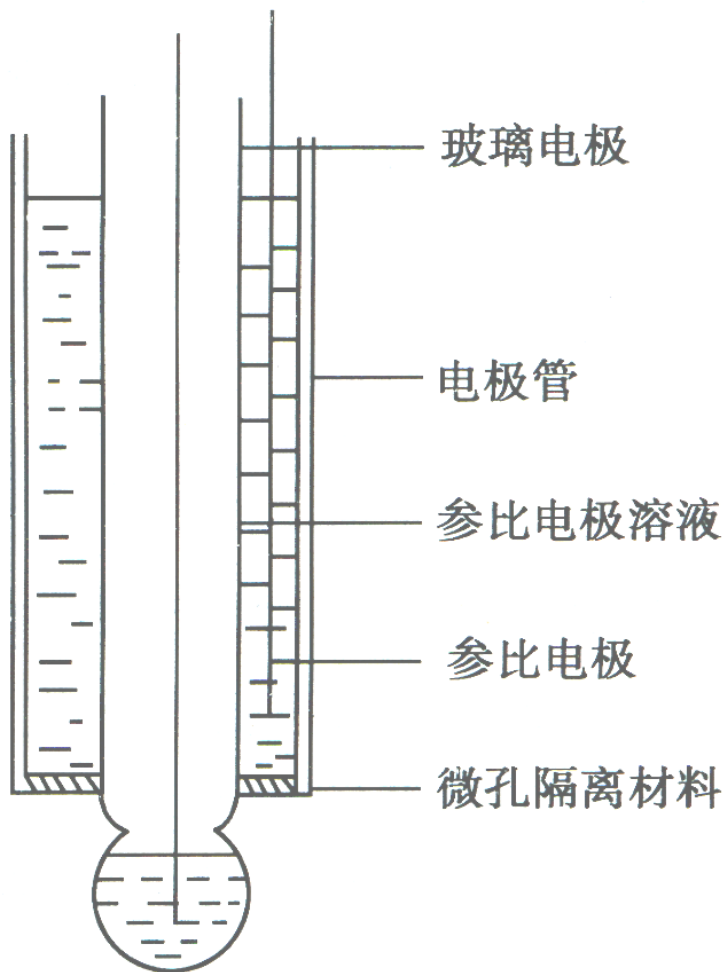
$$pH_{\text{试}} = pH_{\text{标}} + \frac{E - E_{\text{标}}}{2.303 RT / F}$$

定位旋钮、斜率旋钮和温度旋钮的作用！



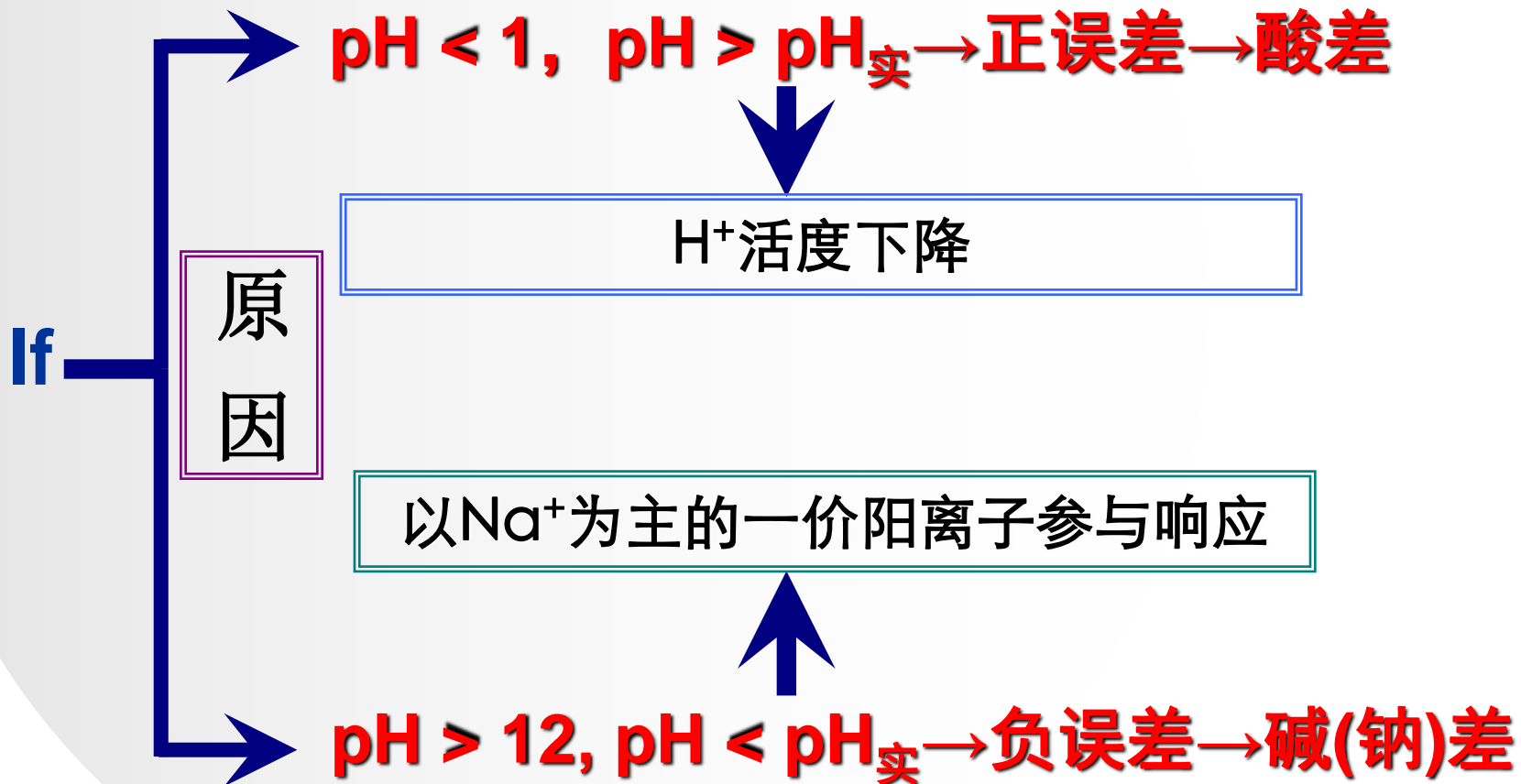


复合pH电极





□ pH值的测量误差



三、离子选择性电极



离子选择性电极:

体积小、价格低、操作方便、灵敏度高 (ppm级)、选择性好。应用广泛 (实验室、现场检测)

1. 电极选择性系数

❖ H^+ 离子选择电极对 Na^+ 的响应

$$\Delta E_M = K + \frac{2.303 RT}{F} \lg(\alpha_{H^+} + \alpha_{Na^+} K_{H^+, Na^+})$$

干扰问题：选择性

- 电位分析中用选择性系数表示干扰的程度



膜电位表达的通式

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg(\alpha_i + K_{i,j}(\alpha_j)^{n_i/n_j})$$

n_i : 被测离子*i*的电荷, n_j : 干扰离子*j*的电荷

❖ 选择性系数 $K_{i,j}$ 的意义 $K_{ij} = \alpha_i / (\alpha_j)^{n_i/n_j}$

- 在其它条件相同时, 提供相同电位的欲测离子活度 α_i 和干扰离子活度 α_j 的比值
- 选择性系数愈小, *j* 离子对*i*离子的干扰愈小
- 估量某种干扰离子对测定造成的误差

$$\text{相对误差} = K_{i,j} \times \frac{(\alpha_j)^{n_i/n_j}}{\alpha_i} \times 100\%$$

例题：离子选择性电极的选择性

1). 在含有Cl⁻和Br⁻的溶液中测定Cl⁻,

$K_{Cl^-, Br^-} = 10^{-3}$, $Cl^- = 10^{-3} \text{ mol/L}$, $Br^- = 10^{-2} \text{ mol/L}$, 问Br⁻引起多大的测量误差?

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg(\alpha_i + K_{i,j}(\alpha_j)^{n_i/n_j})$$

绝对误差： $K_{Cl^-, Br^-} \times a_{Br^-}$

相对误差：绝对误差/ $a_{Cl^-} \times 100\%$

$$\begin{aligned} E\% &= K_{i,j} \times \frac{(\alpha_j)^{n_i/n_j}}{\alpha_i} \times 100\% \\ &= 10^{-3} \times \frac{10^{-2}}{10^{-3}} \times 100\% = 1\% \end{aligned}$$



2). 用 Na^+ 离子选择性电极测 Na^+ ，已知

$K_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}} = 5 \times 10^{-4}$ ，欲测 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L Na}^+$ ，问 Ca^{2+} 的浓度如何控制才可使其造成的误差在5%以内。

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg(\alpha_i + K_{i,j}(\alpha_j)^{n_i/n_j})$$

$$E = K_{ij} * a_j^{1/2}$$

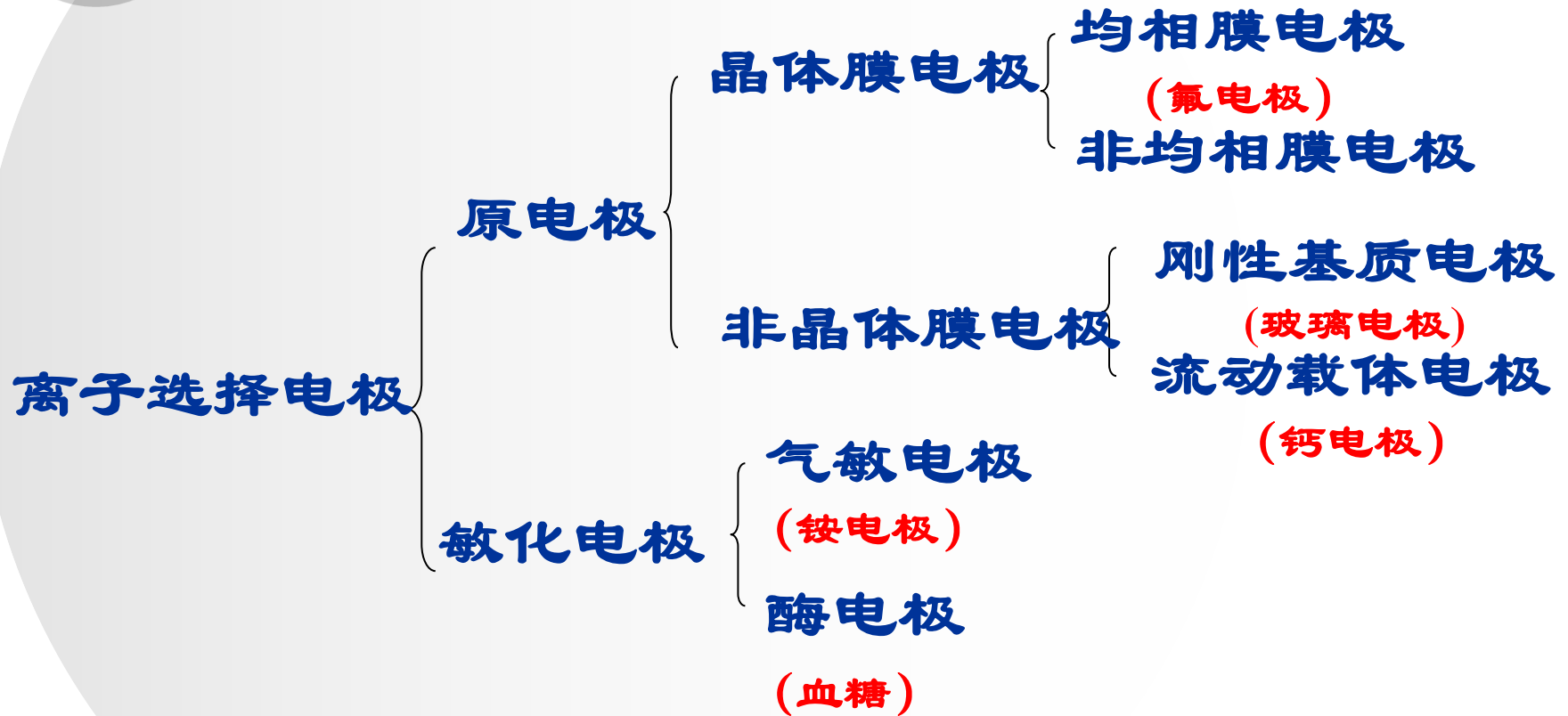
$$E\% = K_{ij} * a_j^{1/2} / a_i$$

$$\alpha_j = \left(E\% \times \frac{\alpha_i}{K_{i,j}} \right)^{n_j/n_i}$$

$$= \left(0.05 \times \frac{1.0 \times 10^{-4}}{5 \times 10^{-4}} \right)^{2/1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



2. 离子选择性电极的种类





(1) 玻璃电极 (刚性基质电极)

- ❖ 敏感膜：玻璃膜
- ❖ 内参比电极：Ag/AgCl电极
- ❖ 内参比溶液：一价阳离子的氯化物溶液
- ❖ 最常用的是pH玻璃电极和钠玻璃电极。

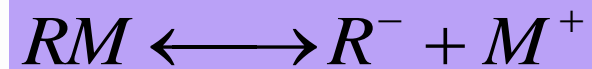
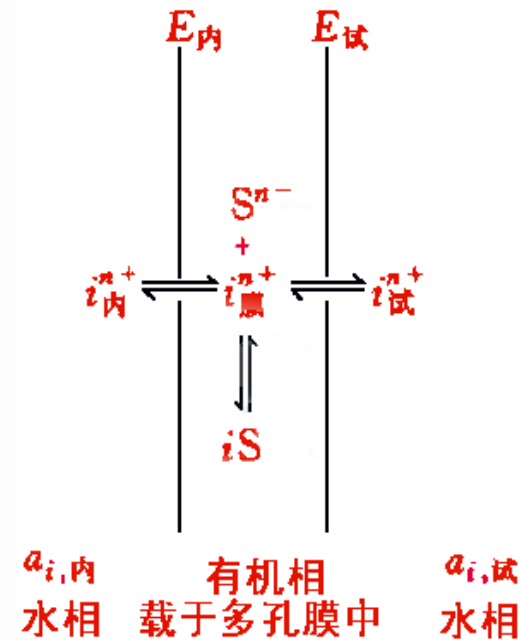
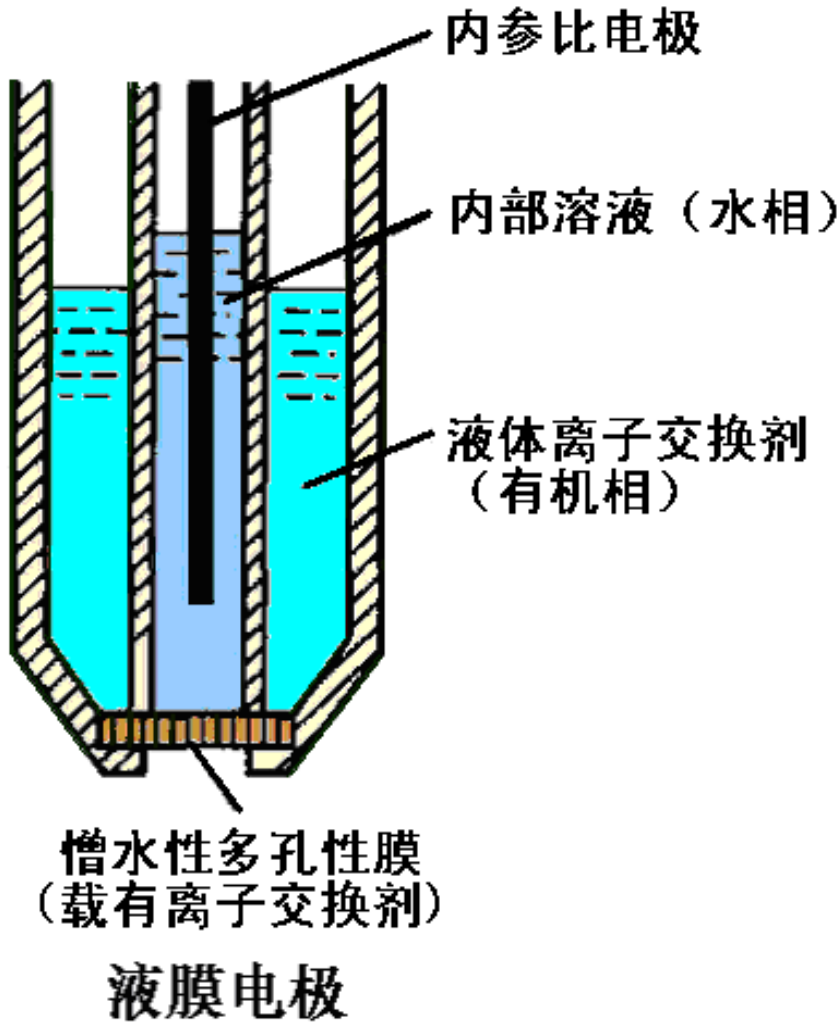


被测离子	玻璃组成 (摩尔比)	近似选择性系数
Li^+	$15\text{Li}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$	$K_{\text{Li}^+, \text{Na}^+}=0.3, K_{\text{Li}^+, \text{K}^+}<10^{-3}$
Na^+	$11\text{Na}_2\text{O}-18\text{Al}_2\text{O}_3-71\text{SiO}_2$	$K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}=3.6 \times 10^{-4} (\text{pH}=11)$ $K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}=3.3 \times 10^{-4} (\text{pH}=7)$
Na^+	$10.4\text{Li}_2\text{O}-22.6\text{Al}_2\text{O}_3-67\text{SiO}_2$	$K_{\text{Na}^+, \text{K}^+}=10^{-5}$
K^+	$27\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-68\text{SiO}_2$	$K_{\text{K}^+, \text{Na}^+}=5 \times 10^{-2}$
Ag^+	$11\text{Na}_2\text{O}-18\text{Al}_2\text{O}_3-71\text{SiO}_2$	$K_{\text{Ag}^+, \text{Na}^+}=10^{-3}$



(2) 液膜电极 (活动载体电极)

- ❖ **敏感膜**：溶解在与水不相溶的有机溶剂中的活性物质构成的憎水性薄膜
- ❖ 根据组成膜材料的活性物质不同，分为**带电荷的载体电极**和**中性载体电极**两类
- ❖ **钙离子选择性电极**是这类电极的重要例子



$$\Delta E_M = K + k \lg \alpha_{M,试}$$



(3) 晶体膜电极

- ❖ 敏感膜：难溶盐加压或拉制成的单晶、多晶或混晶。对形成难溶盐的阳离子或阴离子产生响应。
- ❖ 氟离子选择性电极是目前最成功的单晶膜电极



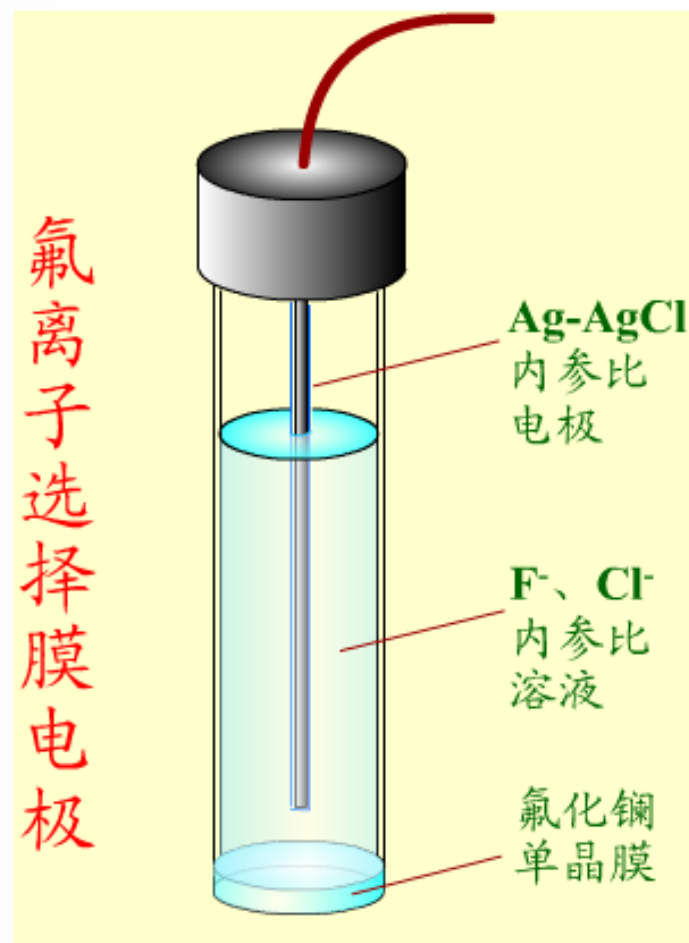
氟离子选择性电极的结构

电极膜： LaF_3 单晶(掺少量 EuF_2)

内参比电极： Ag-AgCl 电极

内参比溶液： $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl、 $0.1\text{-}0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaF 混合溶液 (F⁻用来控制膜内表面的电位，Cl⁻用以固定内参比电极的电位)

电极机理： F⁻在晶体内部空穴中移动，形成膜电位





组成电池的表示形式

(-) Ag,AgCl(s) | NaCl 和NaF 混合溶液 | LaF₃膜 | 试液(a_{F^-}) || KCl(饱和),Hg₂Cl₂ | Hg (+)

$$\Delta E_M = K - \frac{2.303RT}{F} \lg \alpha_{F^-}$$

干扰情况：

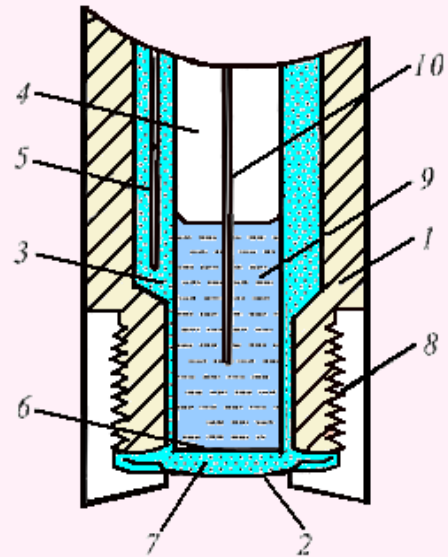
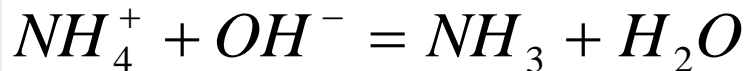
- 1. 高pH时：La水解，生成La(OH)₃，释放出F⁻，正干扰**
- 2. 低pH时：溶液中的F⁻生成HF或HF₂⁻，负干扰**

(4) 敏化电极

❖ 气敏电极

是一种基于**界面化学反应**的**敏化电极**，由离子选择性电极与参比置于内充有电解质溶液的管中组成的**复合电极**。

氨电极：



气敏氨电极

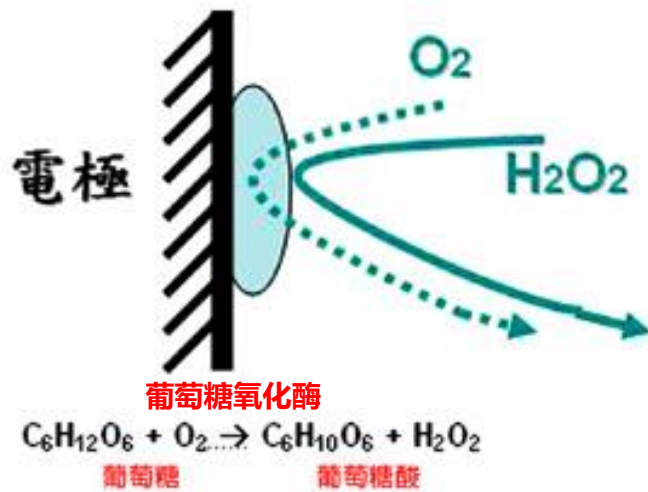
- 1. 电极管 2. 透气膜 3. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液
- 4. 离子电极 (pH 玻璃电极) 5. Ag-AgCl 参比电极
- 6. 离子电极的敏感膜 (玻璃膜)
- 7. 电解质溶液 ($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液) 薄层
- 8. 可卸电极头 9. 离子电极的内参比溶液
- 10. 离子电极的内参比电极

pH变化 (pH玻璃电极) → 膜电位的产生 → 与铵离子浓度相关



○ 酶电极

也是一种基于界面化学反应的敏化电极，酶在界面反应中起催化作用，而催化反应的产物是一种能被离子选择性电极所响应的物质。



采血量指示窗



用氧电极检测氧气的变化，间接测定葡萄糖





电化学传感器 / 生物传感器

一个活跃的研究领域



四、电位分析定量方法

1. 直接电位法

(1) 标准曲线法

(2) 标准加入法

(3) 连续标准加入法 (格氏作图法)

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303 RT}{nF} \lg \alpha_X$$

仪器分析定量模型: $y = b + ax$

(1) 标准曲线法

膜电位

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303 RT}{nF} \lg \alpha_X$$

工作电池的电动势

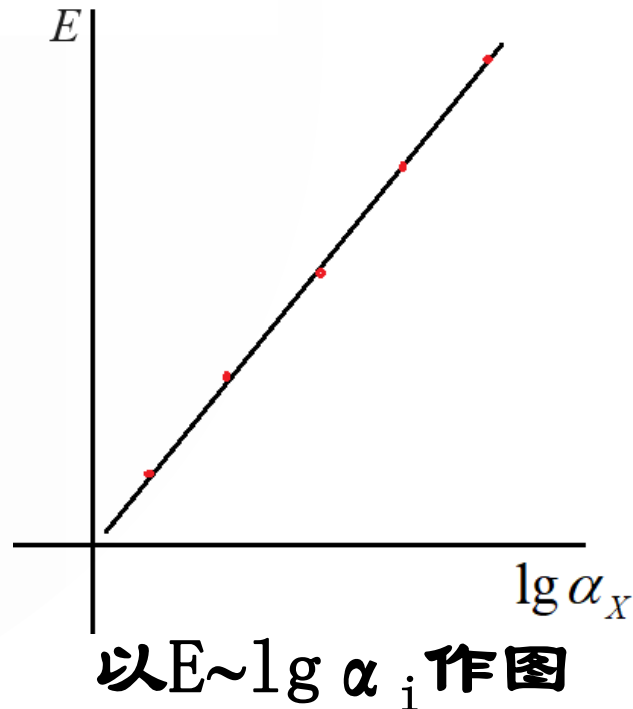
$$E = E_+ - E_- = K' \mp \frac{2.303 RT}{nF} \lg \alpha_X$$

特点：操作简单，适于较简单体系试样分析

单点标准曲线：

$$E = K' + \frac{2.303 RT}{F} pH_{\text{试}}$$

单标准溶液：计算 K' ，斜率为标准值





讨论：影响测定的因素及其解决方法

1. 活度，浓度？ 加入离子强度调节剂
2. 温度 采用温度补偿（仪器）
3. 干扰离子 掩蔽、分离
4. pH 加缓冲溶液控制pH
5. 浓度范围 稀释等
6. 响应时间 搅拌等



总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)

TISAB的作用：

- ①保持较大、稳定的离子强度，使活度系数恒定
- ②维持溶液适宜的pH范围，满足电极的要求
- ③掩蔽干扰离子

例子：测 F^- 过程所使用的TISAB典型组成

1mol/LNaCl：使溶液保持较大稳定的离子强度

0.25mol/LHAc和0.75mol/LNaAc：

掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等干扰离子

0.001mol/L柠檬酸钠：控制pH在5左右

(2) 标准加入法

$$E_x = K' \pm \frac{2.303 RT}{nF} \lg \alpha_x \quad \text{令 } S = \frac{2.303 RT}{nF}$$

试液

$$E_x = K' \pm S \lg C_x$$

加入 C_s , V_s 后

$$E = K' \pm S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_s + V_x}$$

合并标准加入前后式得

$$\Delta E = |E - E_x| = S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{(V_s + V_x) C_x}$$



取反对数得：

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

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_s + V_x} \left(10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1}$$

当 $V_x \gg V_s$ 时

$$C_x = \frac{C_s V_s}{V_x} (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$

标准加入法特点：

- ❖ 试液，试液+标液
- ❖ 考察其差别
- ❖ 解决**基体效应**
- ❖ 基体成分复杂，样品溶液与标准溶液不一致
- ❖ 简单，快速

通过测量**样品和加入1个标样**
的样品的电位计算未知浓度
加入**多个标准如何？**

(3) 连续标准加入法 (格氏作图法)

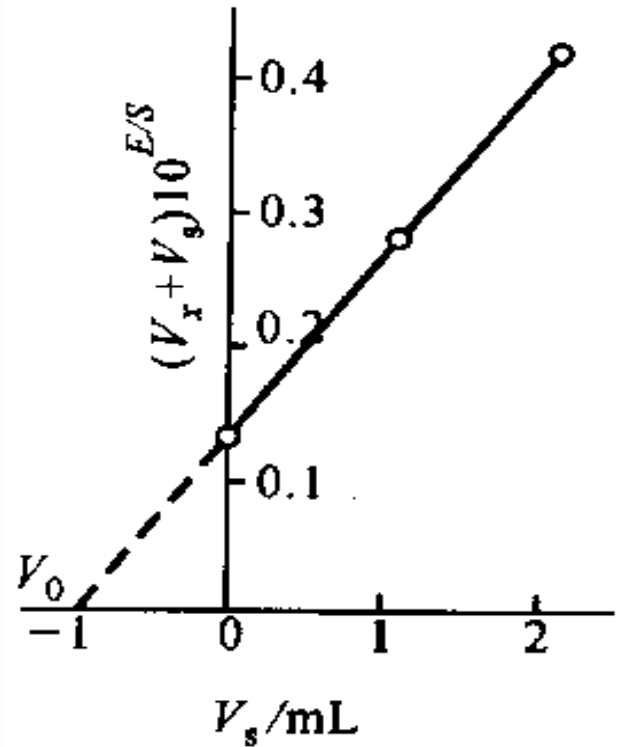
$$E = k + S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_s + V_x}$$

$$(V_s + V_x) 10^{E/S} = 10^{k/S} (C_x V_x + C_s V_s)$$

作图: $(V_s + V_x) 10^{E/S} - V_s$,

直线: 当纵坐标=0时, 则

$$C_X = - \frac{C_s V_s}{V_X}$$



连续标准加入法

方法 (2)、(3) 的区别:

准确度不同: 加入多标相比单标, 减小了随机误差



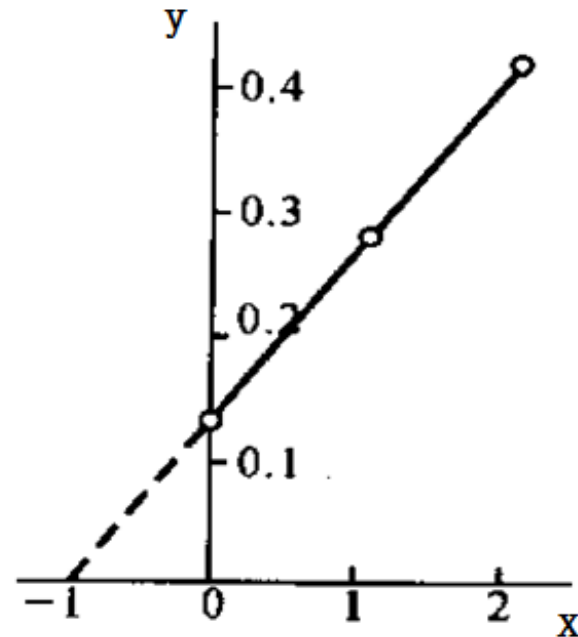
❖ 常规标准加入法

❖ 仪器分析定量模型： $y = b + ax$



$$y_i = b + a(x + x_{s,i})$$

$$i=0, 1, \dots, 4$$





(4) 直接电位法的测量误差

误差传递：测量误差导致浓度误差

$$E = K' \pm \frac{RT}{nF} \ln C$$

$$dE = \pm \frac{RT}{nF} \cdot \frac{dC}{C}$$
$$\Delta E = \pm \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\Delta C}{C}$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{nF}{RT} \cdot \Delta E \approx 3900 \cdot n \cdot \Delta E \%$$

即： $\Delta E = \pm 1\text{mV}$ 时，直接电位法测量相对误差约为：

4%（一价离子）

8%（二价离子）

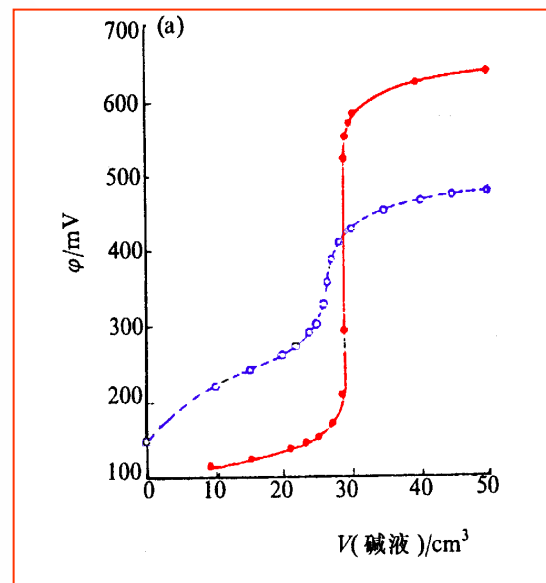


2. 电位滴定法

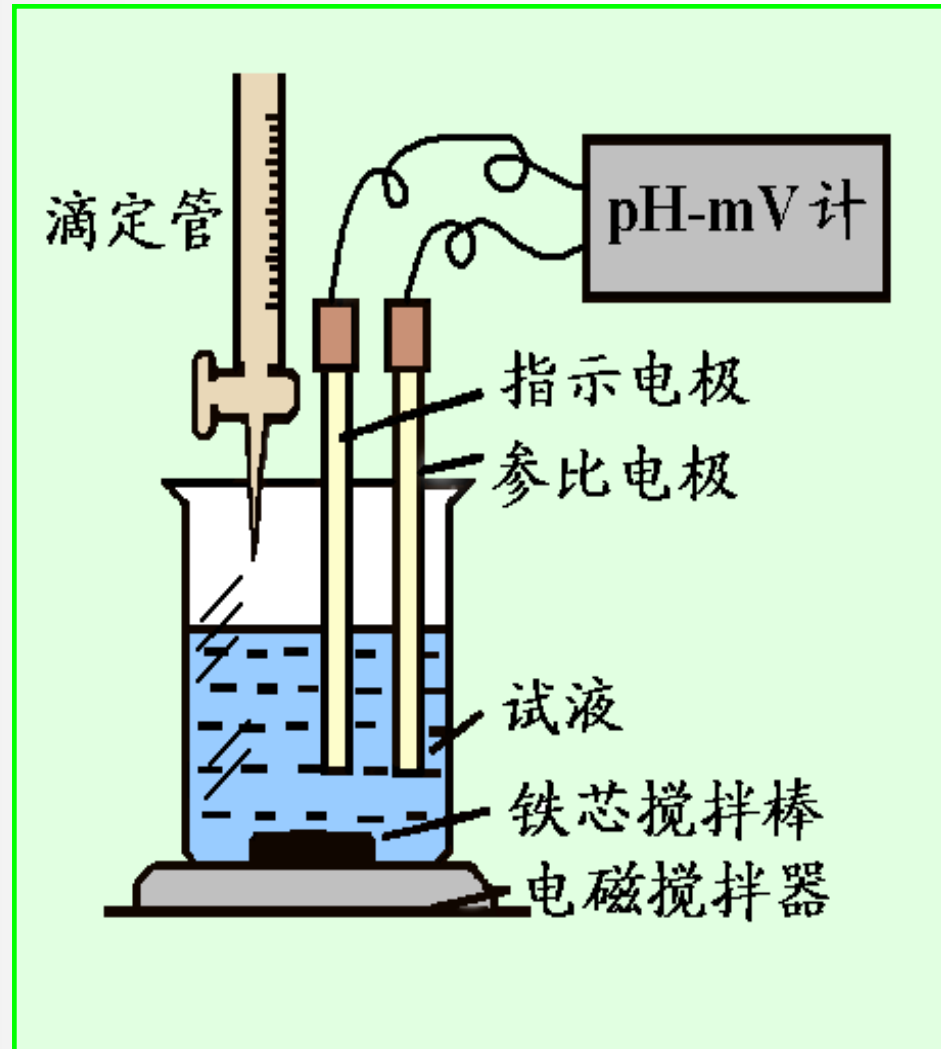
(1) 原理与特点

特点：

- **准确度较直接电位法高。**
- **能用于难以用指示剂判断终点的浑浊或有色溶液的滴定。**
- **用于非水溶液的滴定（不易选择指示剂）。**
- **能用于连续滴定和自动滴定，并适用于微量分析。**



电位滴定装置





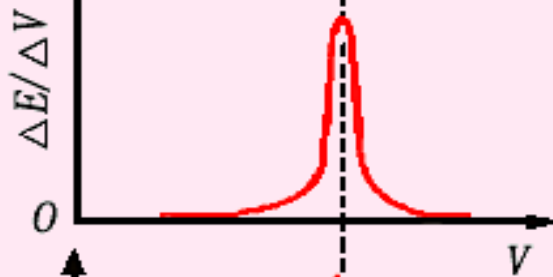
自动电位滴定仪

(2) 终点确定法：E-V曲线法



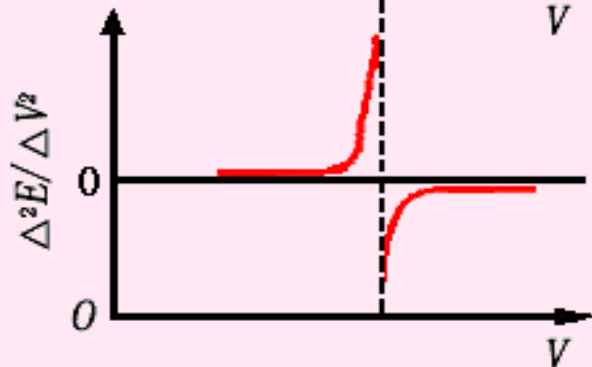
(a)

E-V 曲线



(b) 一阶微商法

$\Delta E/\Delta V$ -V 曲线

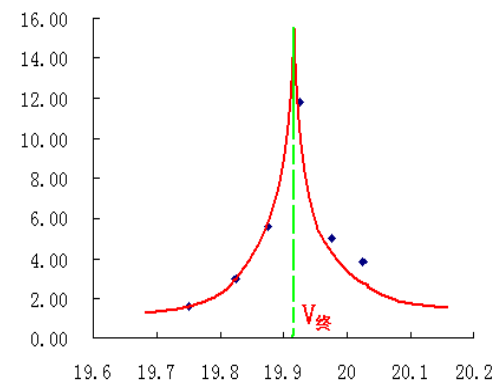
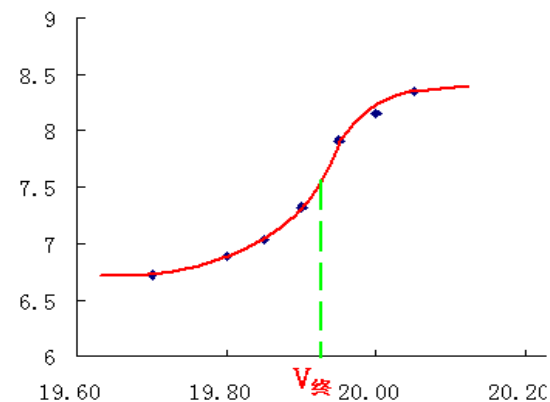


(c) 二阶微商法

$\Delta^2 E/\Delta V^2$ -V 曲线

例子

V	E	$V_{\text{平均}}$	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
19.70	6.73			
		19.750	1.60	
19.80	6.89			18.67
		19.825	3.00	
19.85	7.04			52.0
		19.875	5.60	
19.90	7.32			124.0
		19.925	11.80	
19.95	7.91			-136.0
		19.975	5.00	
20.00	8.16			24.0
		20.025	3.80	
20.05	8.35			



终点体积: $19.90 + 0.05 / (124 + 136)(124 - 0) = 19.92\text{mL}$



(3) 应用

1. 酸碱滴定

通常采用pH玻璃电极为指示电极、饱和甘汞电极为参比电极。

2. 氧化还原滴定

滴定过程中，氧化态和还原态的浓度比值发生变化，可采用Pt电极作为指示电极，饱和甘汞电极作参比电极。



3. 沉淀滴定

根据不同的沉淀反应，选用不同的指示电极。

4. 络合滴定

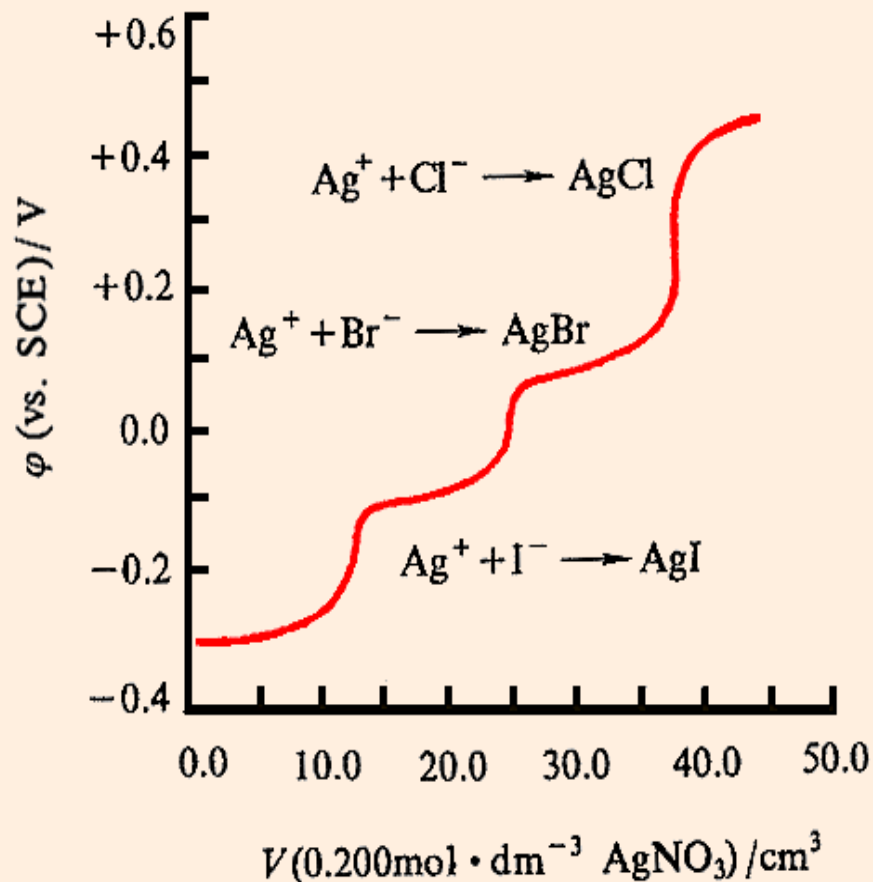
- 参与滴定离子的离子选择性电极：EDTA 滴定金属离子
- Pt 电极指示电极：如滴定某Fe离子， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的变化导致Pt电极电位变化
- Hg 电极：EDTA-Hg平衡，滴定金属离子
- 饱和甘汞电极作参比电极。



沉淀反应滴定:

AgNO_3 滴定 X^-

- Ag 电极为指示电极, SCE 为参比 (Cl 离子易影响滴定, 采用盐桥把 SCE 与试液隔开)
- 或 pH 玻璃电极做参比: 在试液中加 HNO_3 , pH 恒定



用 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 滴定 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

I^- , Br^- 和 Cl^- 的电位滴定曲线



作业 4

144-145页

9、11、12、14题