

第13章 电导分析法

- ★ 电解质溶液的导电现象
- ★ 电导分析法的基本原理
- ★ 溶液电导的测量
- ★ 电导分析法及其应用
- ★ 电导检测器

电导分析法(conductometry)

利用离子或极性分子的**导电性质**进行分析的方法。

电导分析法

直接电导法

(direct conductometry)

用测得的电导率大小直接计算物质含量

电导滴定法

(conductometric titration)

根据滴定过程中电解质溶液电导值的变化来确定终点

非接触电导法 (高频电导)

(contactless conductometry)

把电极置于容器器壁外表面，不与溶液直接接触，避免电极被污染中毒



13.1 电解质溶液的导电现象

导体

- ◆ 导体是易于传导电流使电流沿一个或多个方向流动的物质，其电阻率很小。
- ◆ 导体材料包括金属、电解质、超导体、半导体、等离子体和一些非金属导体
如石墨和导电高分子。

13.1 电解质溶液的导电现象

导体的分类

- 以**电子**为主要导电粒子的导体称为**第一类导体**(first class conductor)，主要包括

金属、石墨、某些金属氧化物（如 PbO_2 ，氧化铟锡 Indium-Tin Oxide）、金属碳化物（如 WC）。

在导电过程中不引起化学反应，也没有显著物质转移。

- 以**正负离子**为主要导电粒子的导体称为**第二类导体**(second class conductor)，
主要包括电解质或熔融电解质，**靠离子的定向迁移导电**。

13.1 电解质溶液的导电现象

电解质溶液的导电机制

电解质(Electrolyte)

指溶于水形成溶液或在熔融状态下因为自身电离成阳离子与阴离子的化合物，其导电机制与金属导体完全不同。

电解质本身不一定具有导电性

强电解质 在水溶液中或熔融状态中发生了绝大部分解离的电解质。如：强酸强碱、活泼金属氧化物和大多数盐

弱电解质 在水溶液中或熔融状态下发生少量解离的电解质
如：水、弱酸、弱碱 等

电解质的强弱和导电性仅与其离子的解离程度有关，而与电解质的溶解度无关

13.3 电导分析法的基本原理

电导G：电阻的倒数，表示导体导电能力的物理量。化学中，**用电导衡量电解质溶液的导电能力**

电阻R：表示导体对电流阻碍作用大小的物理量。

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

长度, m
面积, m²
电阻率, Ω·m
电阻, 欧姆, Ω

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

面积, m²
长度, m
电导率, S·m⁻¹
电导, 西门子, S

$$G = 1/R$$
$$\kappa = 1/\rho$$

13.3 电导分析法的基本原理

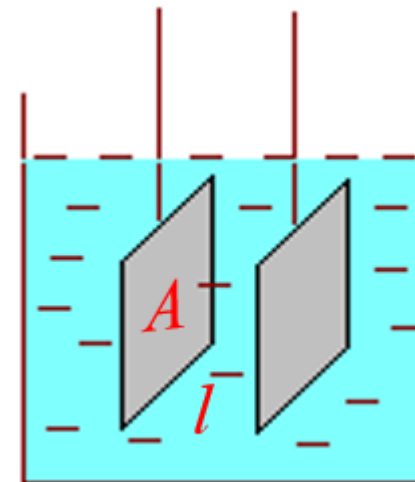
$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

A 和 l 为电导池的几何尺寸，
已经固定，其比值为一常数

$$G = \kappa \frac{1}{\theta}$$

$$\theta = \frac{l}{A}$$

θ 电导池常数



通常，通过测定已知电导率 κ (查表)的KCl标准溶液的电导 G ，来确定电导池常数 θ

$$\theta = \kappa \frac{1}{G}$$

已知电导池常数 θ ，测定样品溶液的电导 G ，可求其电导率 κ

$$\kappa = G \theta$$

衡量溶液的导电能力，用电导还是电导率？



13.3 电导分析法的基本原理

浓度 c 越大，电导 G 就越大，电导率 k 也越大。

摩尔电导率 Λ_m 距离为单位长度的两电极板间含有单位物质的量的电解质的溶液的电导。

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

单位： $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

κ : 电导率， $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

c : 电解质浓度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

无限稀释摩尔电导率： (Λ_m^∞)

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$$



13.3 电导分析法的基本原理

★ 离子独立运动规律

德国物理学家Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch发现当电解质溶液**无限稀**时，离子间的距离相距很远，甚至远到可忽略离子间的作用。此时每个离子的运动可认为是**完全独立**的，不受其它离子的影响。

这一规律称为**离子独立移动定律**(the law of the independence migration of ions)。

电解质的摩尔电导率是正、负离子的摩尔电导率之和

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$$



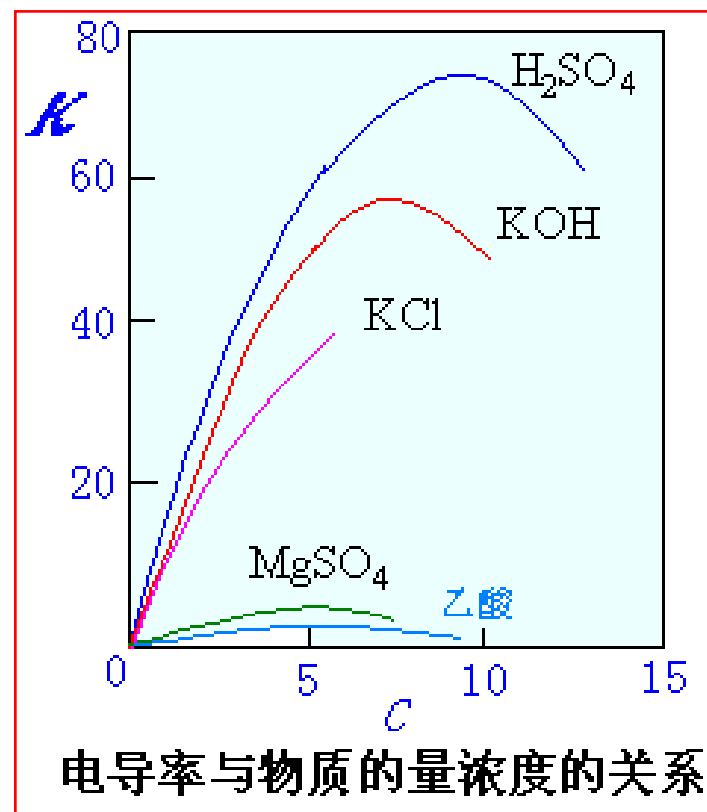
13.3 电导分析法的基本原理

★ 高浓度电解质溶液

右图为不同浓度、不同类型电解质导电能力的比较。

出现极大值的原因：

电导率的大小与溶液中离子数目和离子自由运动能力有关。两种因素相互制约。浓度大，相互作用力大。



13.3 电导分析法的基本原理

几种离子的无限稀释摩尔电导率：

在电解质溶液中 H^+ 和 OH^- 的离子
摩尔电导特别大

* H^+ 离子半径最小，在水中形成水合质子(H_3O^+)，在电场作用下它不是简单的移动，而是水分子间的质子传递， H_3O^+ 自身并没有移动，质子传递时电荷移动速率很快，造成 H^+ 离子淌度很大。

* OH^- 的迁移，则是在 OH^- “移动”的反方向上质子在水分子间传递。

H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 在溶液中的运动
速度大小顺序？为什么？

离子	$\Lambda_m^\infty \times 10^4$
K^+	73.52
Na^+	50.11
Li^+	38.69
H^+	349.82
Ag^+	61.92
Cl^-	76.34
Br^-	78.4
OH^-	198



13.3 电导分析法的基本原理

电解质溶液的电导与浓度的关系

溶液的总电导率： $\Lambda = \sum c_i \Lambda_{m,i}$

总电导 $G = \frac{\Lambda}{\theta}$

$$\begin{aligned}\Lambda_m &= \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c} \\ &= \Lambda_m^\infty - \left(\frac{8.20 \times 10^5}{(DT)^{3/2}} \Lambda_m^\infty + \frac{82.5}{(DT)^{1/2} \eta} \right) \sqrt{c} \\ &= \Lambda_m^\infty - (A\Lambda_m^\infty + B)\sqrt{c}\end{aligned}$$

D :介电常数

η :介质的黏度

T :绝对温度



13.3 电导分析法的基本原理

电解质溶液的电导与浓度的关系

- 对电解质溶液来说，当浓度增加时，电导率会逐渐升高；但增加到一定程度后，电解质浓度与电导率的关系就变得比较复杂。
- 对**强电解质**来说，由于其电离程度非常高，在溶液中主要以离子形态存在，当浓度增加到一定程度后，将导致离子间的距离明显缩小，静电作用的影响占据优势，从而使得离子的运动速率减缓，电导率下降；
- 对**弱电解质**来说，由于在溶液中的电离程度很小，离子数量很少，主要以分子的形态存在，静电作用可忽略不计，但其离解度随着浓度增加而迅速降低，从而导致电导率也迅速降低。



13.3 电导分析法的基本原理

影响电导的因素

★ 温度

电解质溶液的电导率受温度影响很大，主要是温度影响溶液的性质。

温度直接影响溶液中电解质的电离度、溶解度、离子迁移速度和溶液粘度等。

温度升高，溶液粘度降低，离子运动速度加快，在电场作用下离子的定向运动速度也加快，溶液电导率增加；

反之，溶液温度下降，溶液电导率减小。

温度升高，电导增大。每升高1度，电导约增加2%。

$$\Lambda_{m,t}^{\infty} = \Lambda_{m,25}^{\infty} (0.5 + 0.02 t)$$

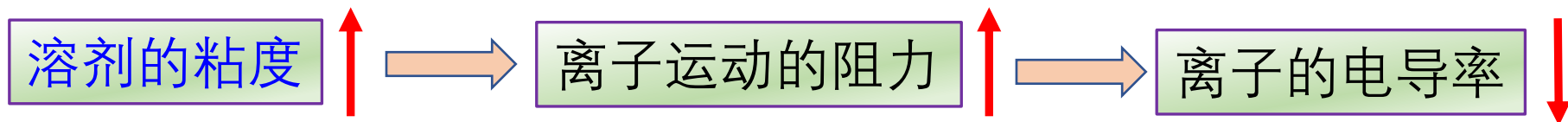


13.3 电导分析法的基本原理

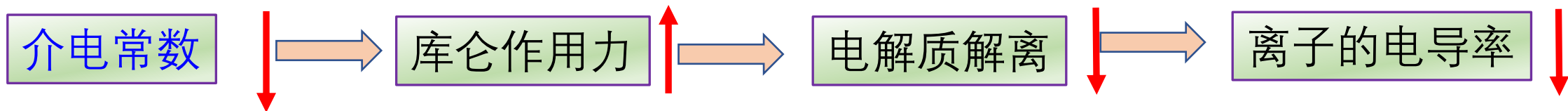
影响电导的因素

★ 溶剂的粘度

溶剂的粘度也是影响电导率的重要因素。



★ 介电常数



13.4 溶液电导的测量

1. 接触式电导检测

测量溶液的电导时，必须插入两个**平行相对、大小一致、距离固定**的电极构成电导池。

装置

(1) 电极

铂电极：铂片。面积，距离固定。

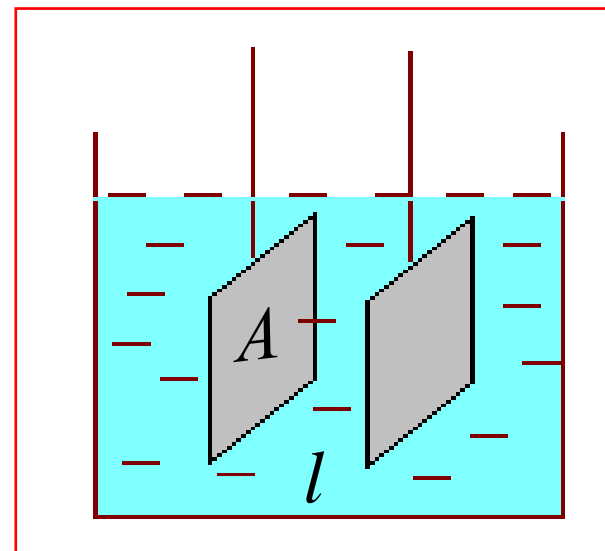
光亮铂电极：

铂黑电极：表面覆盖一层细小铂粒，减小极化。

(2) 电导池

池常数 $\theta = l / A$

池常数测定：已知标准KCl溶液的电导率



13.4 溶液电导的测量

1. 接触式电导检测

(3) 电导率仪

测量溶液电导率的仪器。

组成部分：

电导池

测量电源

测量电路

校正电路

补偿电路

指示器

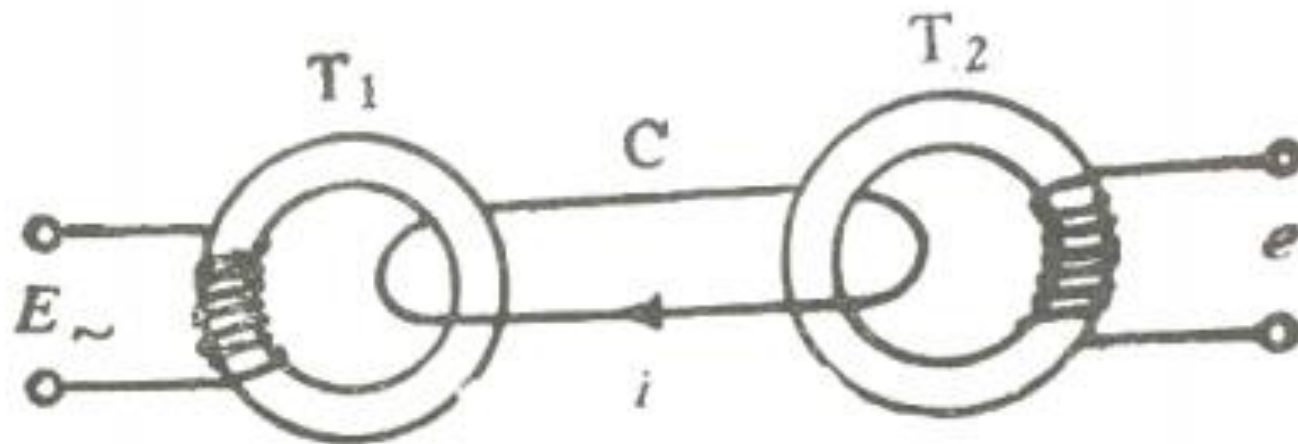
为了避免电化学极化，测量电源采用交流电源，一般为正弦波，频率一般为 50~1000 Hz。

溶液的电导受温度影响较大，常常折换成 25°C 时的电导率。



13.4 溶液电导的测量

2. 无电极式电导测量法



无电极式电导测量装置

不存在电极污染，也不存在极化现象。

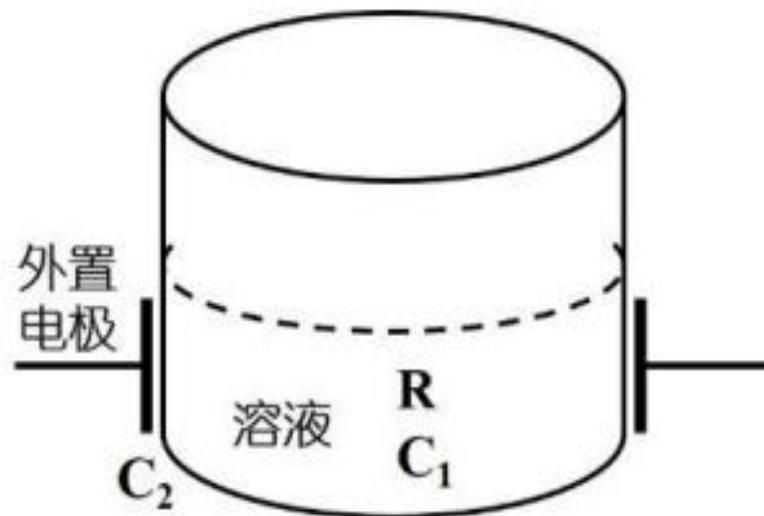
灵敏度不高，适合于浓度较大的电解质溶液，如海水。

13.4 溶液电导的测量

3. 非接触式电导法 (高频电导法)

优点

- 电极不与溶液直接接触，样品溶液不会污染电极；
- 避免电极上发生电解，产生极化作用；
- 电极的某些催化作用也不存在；
- 沉淀覆盖电极也被消除，所以很多沉淀反应常常用高频法来指示终点。



非接触式电导池

多用于毛细管电泳和微流控芯片的非接触式电导检测



13.5 电导分析法及其的应用

直接电导法

灵敏度高，仪器简单，测量方便

电解质溶液的电导与离子浓度成正比

$$G = K c$$

G : 电导

c : 电解质溶液的浓度

K 与实验条件相关，当实验条件一定时为常数

直接电导法的定量分析可以采用标准曲线法，外标一点法或标准加入法



13.5 电导分析法及其的应用

直接电导法

标准曲线法

配制系列已知浓度的待测物的标准溶液，分别测定其电导，绘制 $G - c$ 标准曲线；然后在相同条件下测定待测溶液的电导 G_x ，利用标准曲线求得待测物的浓度 c_x

直接比较法

在相同条件下，同时测定待测试液(浓度设为 c_x)和一个已知浓度的标准溶液(浓度为 c_s)的电导 G_x 和 G_s ，根据下式可计算求得待测物的浓度：

$$c_x = c_s \frac{G_x}{G_s}$$

13.5 电导分析法及其的应用

直接电导法

标准加入法

先测定待测物溶液的电导 G_1 ，再向待测物溶液中**准确加入一小体积** V_S （大约为 V_X 的**1/100**）的**标准溶液**，其浓度为 c_S （约为 c_X 的**100倍**；由于 $V_X \gg V_S$ ，可认为溶液体积基本不变），然后再测量其电导 G_2 ，根据下式求得待测物的浓度 c_X

$$c_X = \frac{G_1}{G_2 - G_1} \frac{V_S c_S}{V_X}$$



13.5 电导分析法及其的应用

★ 直接电导法的应用

① 纯水的测定

水的纯度与水中可溶性电解质和极性物质的含量有关。通过测定电导率可以鉴定水的纯度。可以电导率作为水质标准。

普通蒸馏水的电导率 $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

离子交换水的电导率 $5 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

高纯水的电导率 $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

超纯水的电导率 $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$

饮用纯水的电导率 $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (国家标准)

② 大气中有害气体的测定

测定大气中的有害气体如 SO_2 、 CO 、 CO_2 及 N_xO_y 等时，可利用气体吸收装置，通过反应前后吸收液电导率的变化来反映吸收气体的浓度。

③ “地沟油”质量评价

④ 弱电解质的解离度与平衡常数的测定

13.5 电导分析法及其的应用

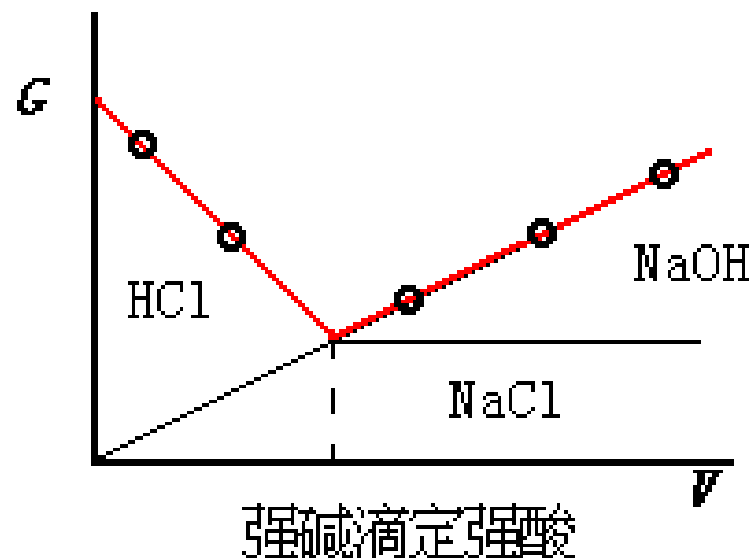
电导滴定法 **conductometric titration**

电导滴定原理：

滴定过程溶液电导率的改变，化学计量点出现**突变**。

酸碱滴定曲线：

电导滴定常用于稀酸、弱酸、混合酸等的测定。

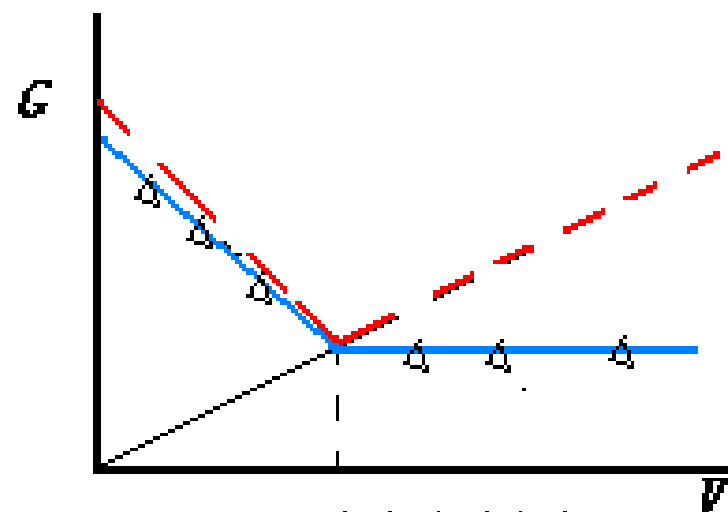


13.5 电导分析法及其的应用

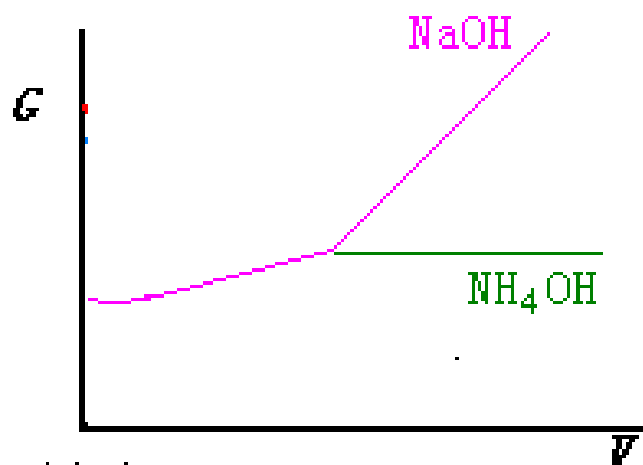
电导滴定法

conductometric titration

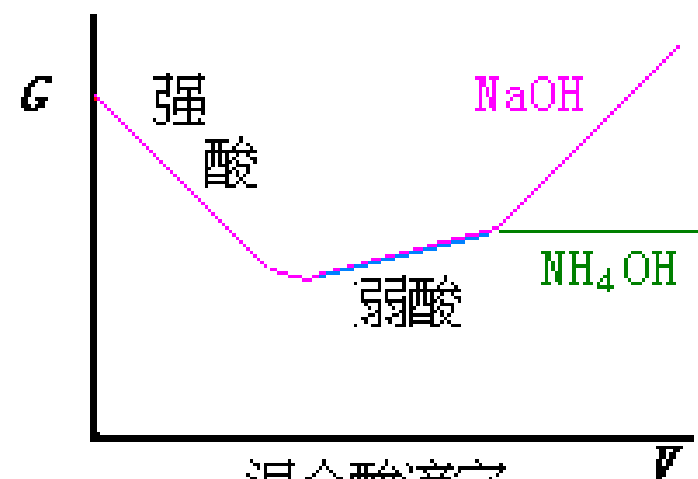
电导滴定测定稀酸、弱酸、混合酸时的滴定曲线形状。



弱碱滴定强酸



强碱(弱碱)滴定弱酸



混合酸滴定



13.6 电导检测器

电导分析法对离子和极性分子都响应，选择性差，干扰大。
将样品经过在线分离后进行电导测定，就可以排除干扰，
设计成 **色谱分析电导检测器**。

接触式电导检测

(contact conductivity detector)

电
导
检
测
器

溶液与电极
是否接触？

高效液相色谱、离子色谱、气相色谱法、
毛细管电泳和微流控芯片

非接触式电导检测

(contactless conductivity detector)

毛细管电泳、微流控芯片、高效液相色谱

