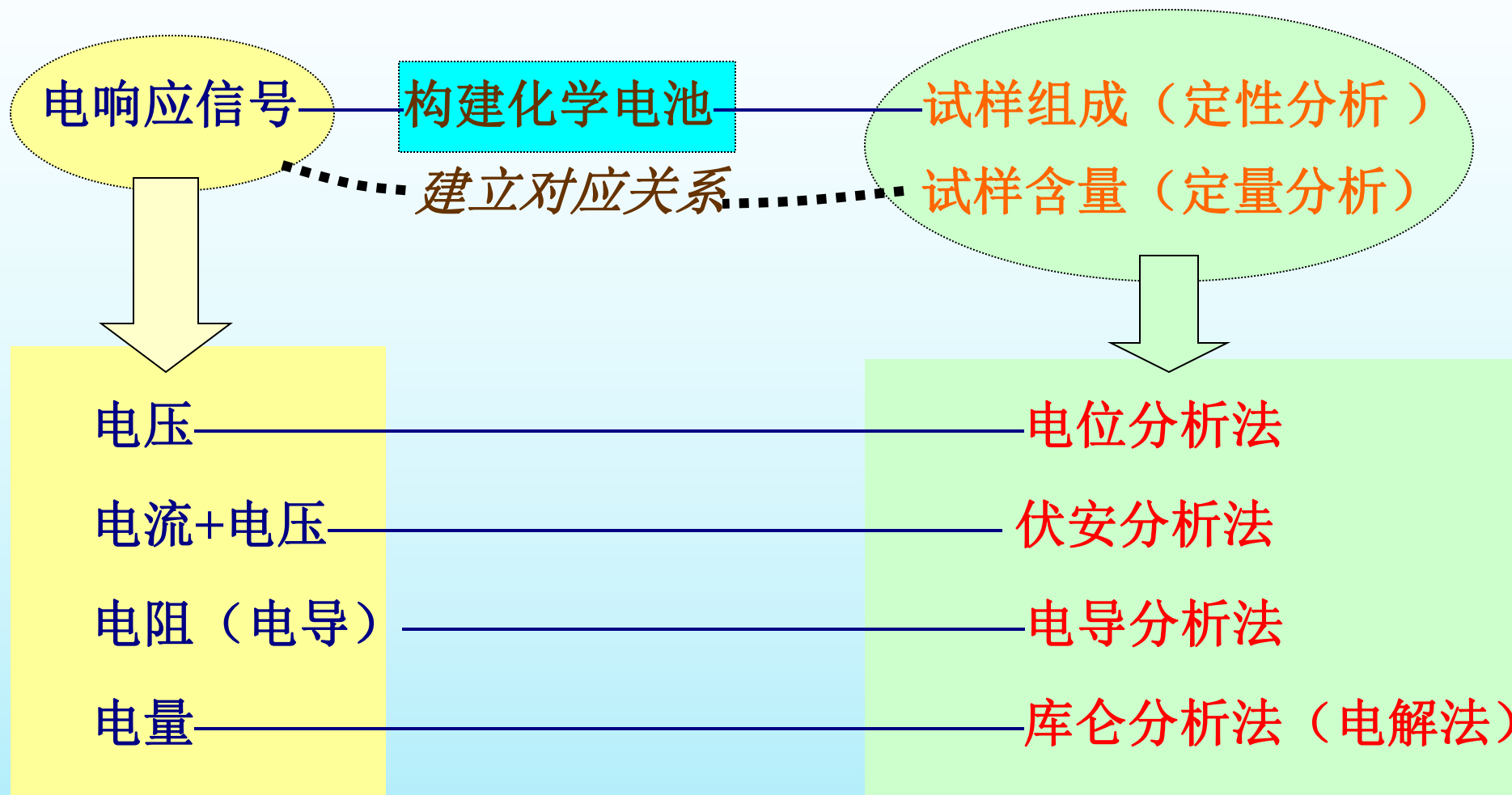


第18章 电位分析法

第一节 概述

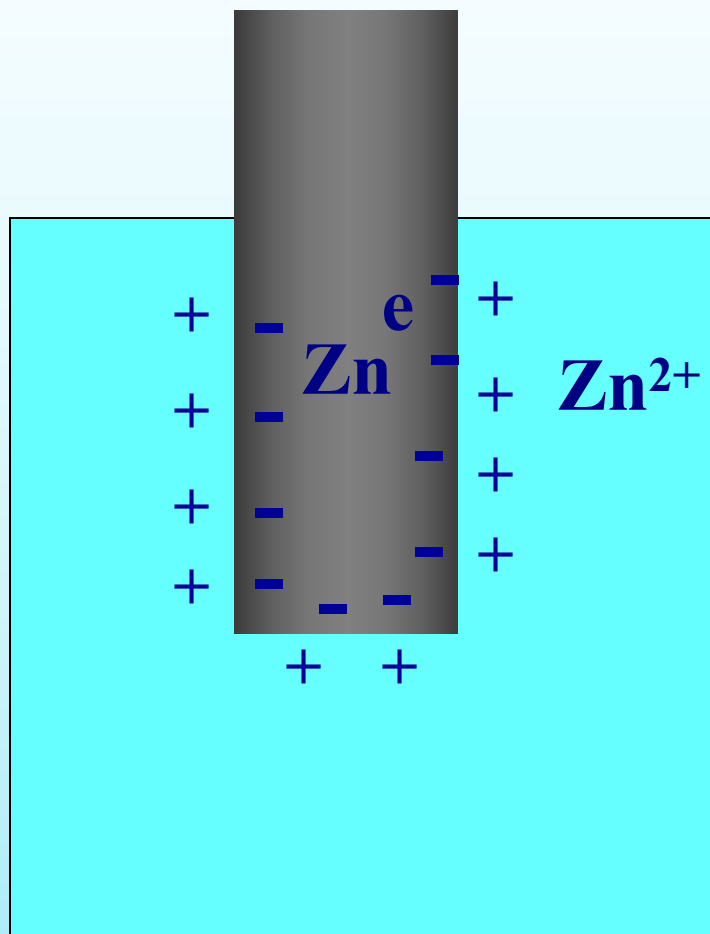
一. 电化学分析法

电化学分析法定义:



1. 电极电位

(1) 产生：简单的电极体系——金属-溶液体系
Zn-Zn²⁺体系



界面产生带电粒子

带电粒子不对称迁移

电荷不均匀分布

两相界面上形成双电层

形成动态平衡

相间平衡电位差

= 平衡电极电位

1. 电极电位

(2) 大小: Nernst (能斯特) 方程式

对于氧化还原电极

电极反应： Ox + ne = Red 固定写法

氧化态 反应转移的电子数 还原态

电极电位:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

E^0 -电极标准电极电位, R -摩尔气体常数, T -热力学温度, n -转移电子数, F -法拉第常数, 氧化态活度, 还原态活度

25°C时简化此方程式：

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\alpha_{Ox}}{\alpha_{Red}}$$

能斯特方程建立了电极电位—浓度之间的关系

在浓度很小时，浓度 = 活度

(3) 电极电位测量：

- E E° 现在不能由理论计算而得，只能实测。
- 单独电极的 E 和 E° 无法测量，要有回路。
- 待测电极必须与另一电极电位恒定的电极构成原电池，通过测定电池电动势，测定电极电位。
- 标准氢电极规定为基准电极，电极电位为0.
- 各种常用电极的 E° 可查表获得，P221 表10.1。

Standard Electrode Potentials

Reaction	E^0 at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+ 0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+ 0.536
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+ 0.337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.334
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+ 0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+ 0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0.017
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	0.000
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	- 0.151
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	- 0.403
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	- 0.763

2. 金属基电极

共同特点：金属的基体（包括石墨C）电极上有电子交换，发生氧化还原反应，可分为四种：

（1）金属—金属离子电极（第一类电极）

——通式： M/M^{n+}

金属/金属离子溶液，只有一个相界面

——举例： Ag/Ag^+ Ag放入 $AgNO_3$ 溶液

电极反应 $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

电极电位 $\varphi = \varphi_{Ag^+, Ag}^\ominus + 0.05915 \lg [Ag^+]$

(2) 金属—金属难溶盐电极（第二类电极）

——通式：金属/金属难溶盐，难溶盐阴离子溶液，
两个相界面

——举例：两个常用的参比电极，

甘汞电极，银—氯化银电极

银—氯化银电极

Ag/AgCl, Cl⁻

——电极反应： $\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

实际： $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$

——装置 银丝镀AgCl插入KCl溶液

电极电位——Ag⁺浓度——Cl⁻浓度

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}$$

——说明

1. 可做Cl⁻指示电极
2. Cl⁻恒定（饱和），电极电位恒定，可用做参比电极

甘汞电极



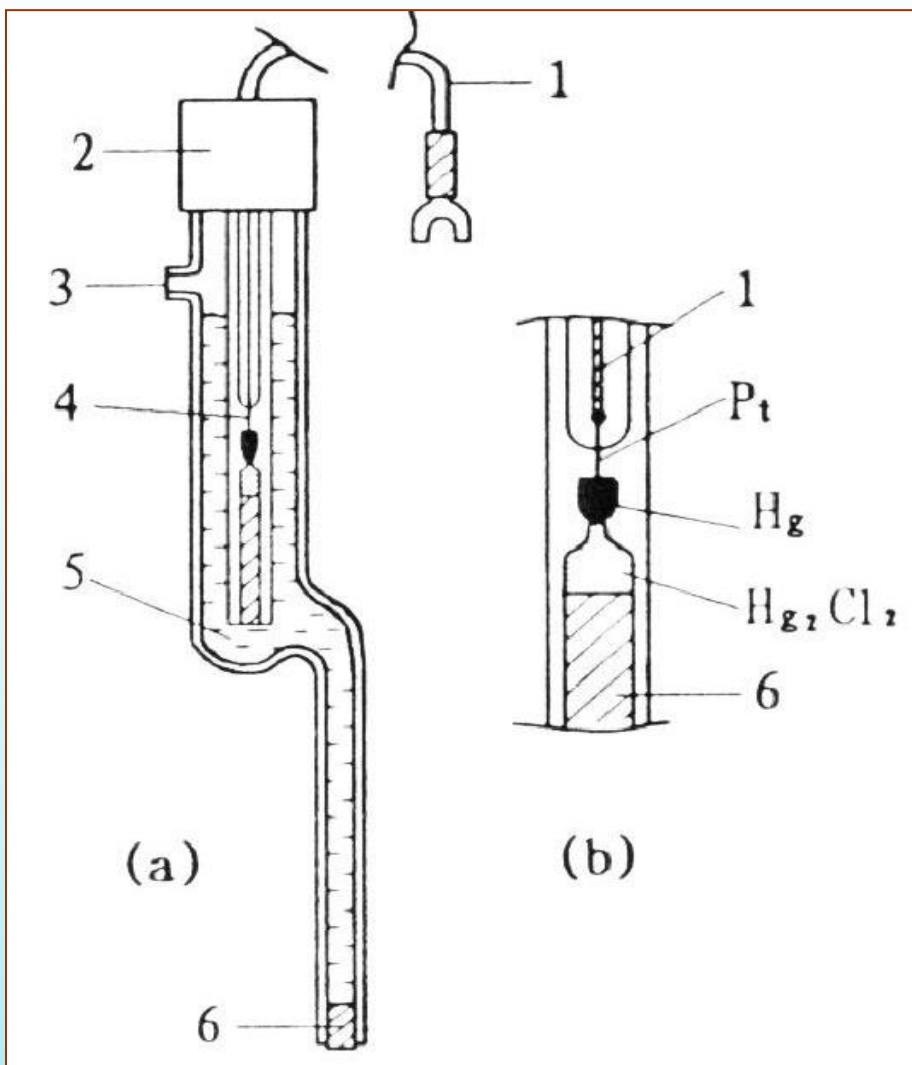
电极电位——Hg⁺浓度——Cl⁻浓度

——可做Cl⁻指示电极

——Cl⁻恒定（饱和），电极电位恒定，可用做参比电极

最常用的参比电极

甘汞电极的结构示意图



(a) 整支电极

(b) 内部电极的放大图

1-导线

2-塑料帽

3-加液口

4-内部电极

5-氯化钾溶液

6-多孔陶瓷

(3) 第三类电极

——通式：金属/两种相同阴离子难溶盐，第二种难溶盐阳离子溶液 三相界面

——例： $\text{Ag}|\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{CaC}_2\text{O}_4, \text{Ca}^{2+}$

——常用于电位滴定，不详细讲

(4) 惰性金属电极（零类电极）

——通式：惰性金属（铂，金，C）

不参与反应，提供交换电子场所

——例： $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

三. 电位分析法

1. 分类: 直接电位法
 电位滴定法

2. 基本原理

(1) 直接电位法

两电极构成原电池

指示电极——电极电位随待测离子活度变化

参比电极——电极电位恒定

原电池电动势——指示电极电位——被测物浓度
可测定

三. 电位分析法

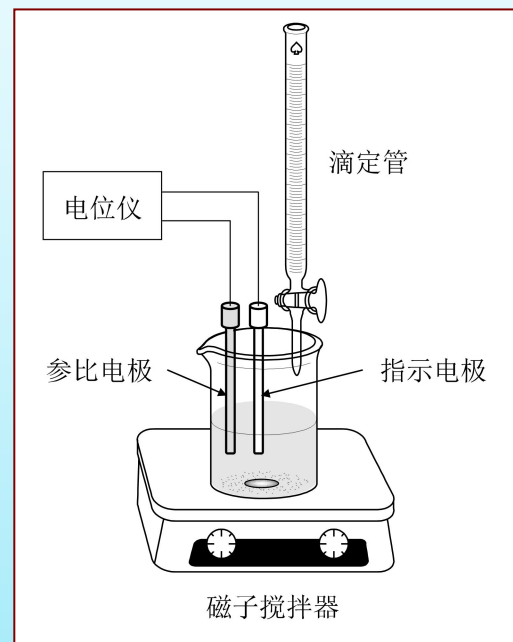
2. 基本原理

(2) 电位滴定法

指示电极和参比电极两电极构成原电池，测定滴定过程中指示电极电位变化，以确定滴定终点，继而达到定量目的，

原电池起终点指示剂的作用

此部分从略



第十一章 电位分析法

第二节 离子选择电极

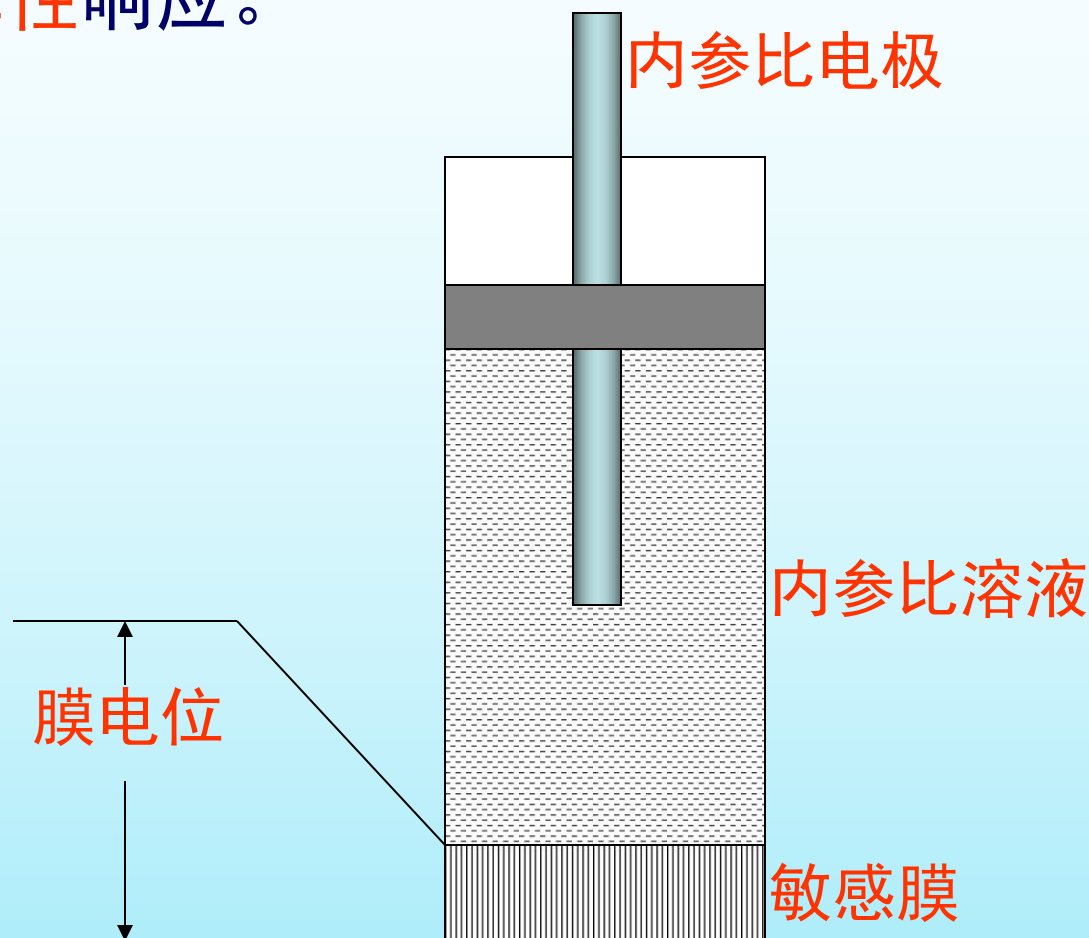
Ion Selective Electrode

ISE

一. 离子选择性电极定义

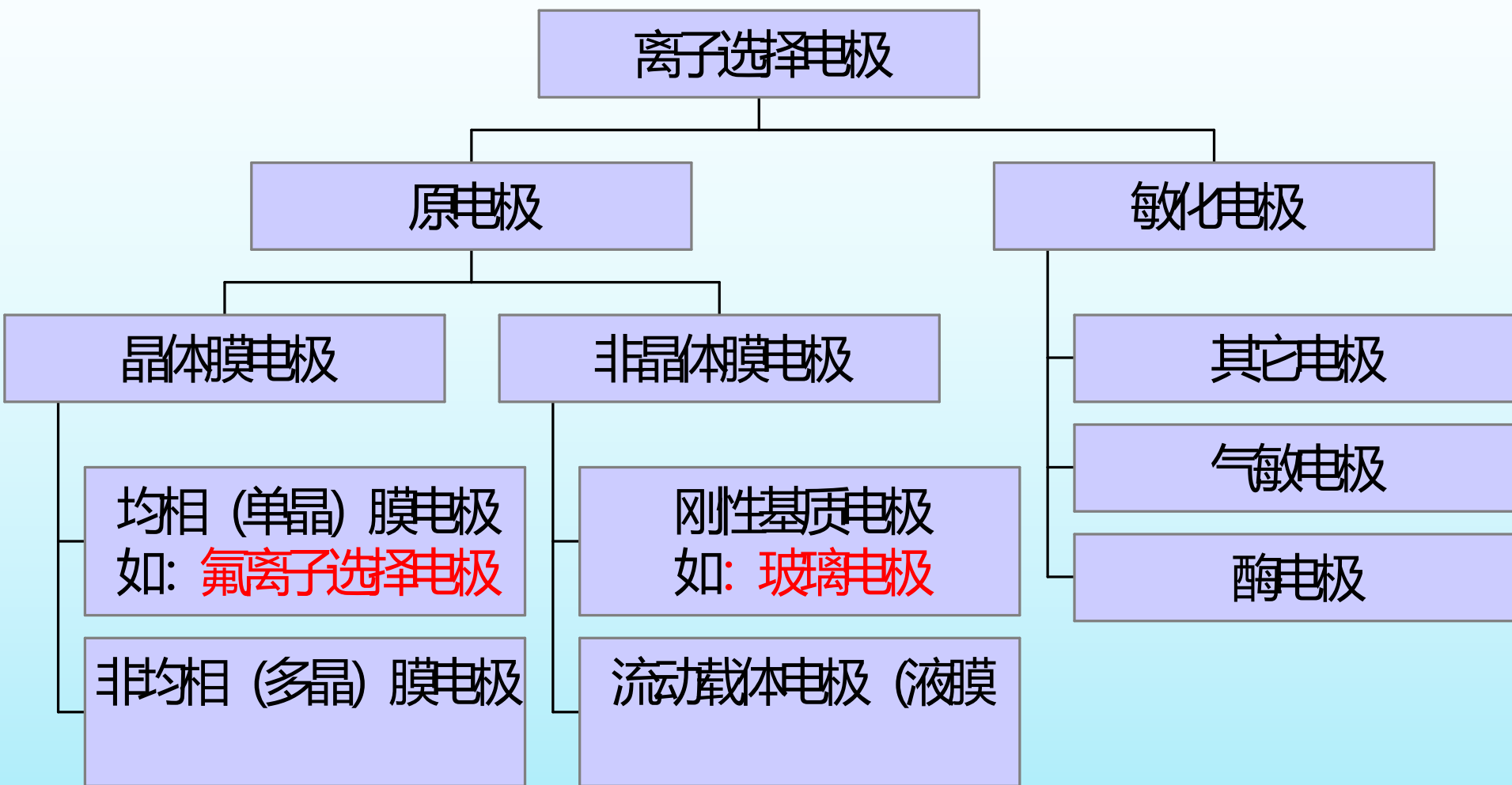
——属于电位法中的指示电极，只对特定离子活度有选择性响应。

二. 结构



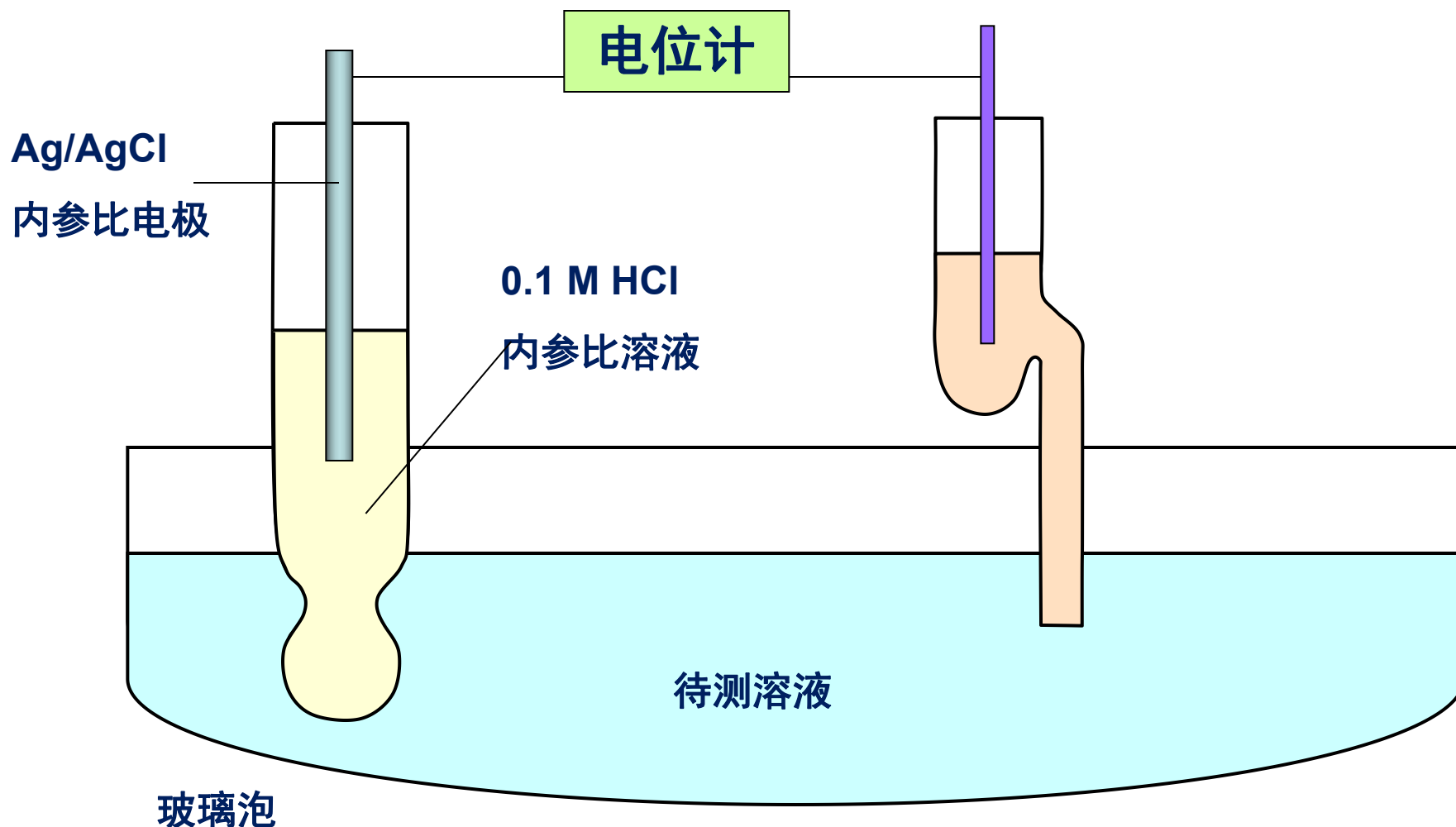
三. 分类

1976年IUPAC 推荐：



四. pH玻璃电极

(一) 结构:



材质: $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ 膜厚度: 30-100 微米 内阻: 10^8 欧姆, 但导电

玻璃电极

饱和甘汞电极

Ag/AgCl, HCl/玻璃膜/待测液// KCl, Hg₂Cl₂ /Hg

$E_{\text{Ag/AgCl}}$

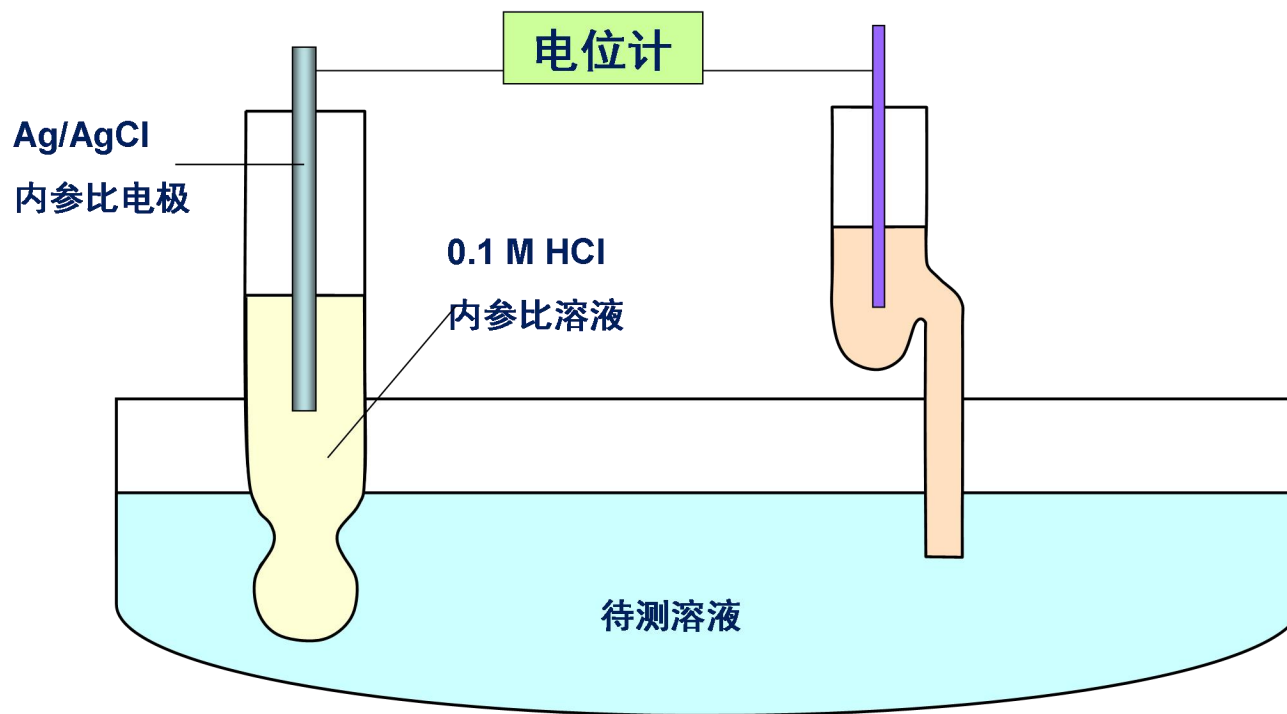
$E_{\text{内}}$

$E_{\text{外}}$

$E_{\text{液接电位}}$

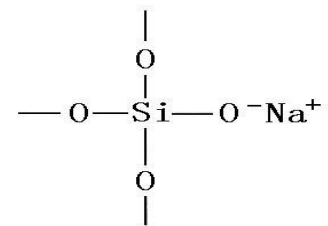
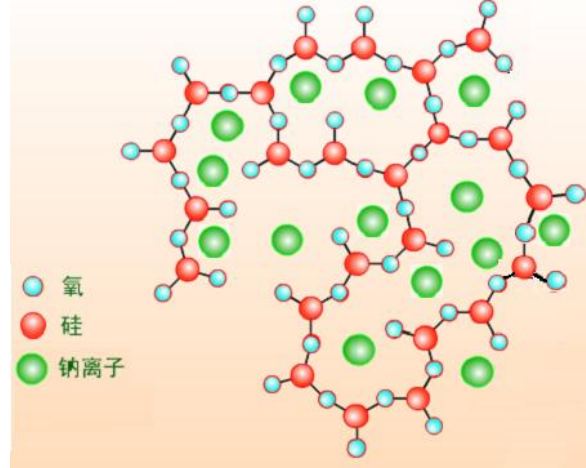
E_{SCE}

$E_{\text{膜电位}}$



（二）玻璃电极工作原理

1. 第一步：水中浸泡 12小时

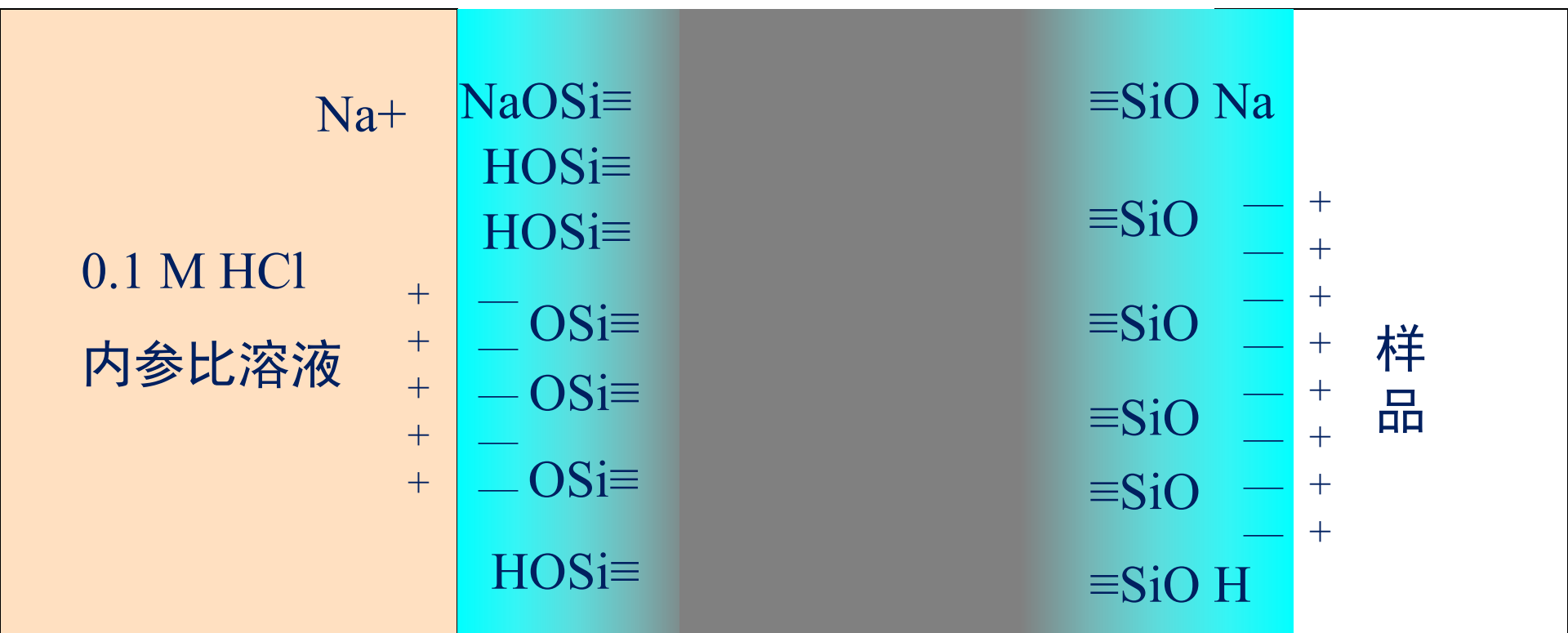


<p>Na⁺</p> <p>0.1 M HCl</p> <p>内参比溶液</p>	<p>NaOSi≡</p> <p>HOSi≡</p> <p>HOSi≡</p> <p>HOSi≡</p> <p>HOSi≡</p> <p>HOSi≡</p> <p>HOSi≡</p>	<p>干玻璃层</p> <p>0.1毫米</p>	<p>≡Si ONa</p> <p>≡Si OH</p> <p>≡Si OH</p> <p>≡Si OH</p> <p>≡Si OH</p> <p>≡Si OH</p> <p>≡Si OH</p>	<p>水</p>
	<p>水化层</p> <p>0.1-0.01微米</p>	<p>干玻璃层</p> <p>0.1毫米</p>	<p>水化层</p> <p>0.1-0.01微米</p>	

（二）玻璃电极工作原理

2. 第二步：测定

水化层 干玻璃层 水化层
0.1-0.01微米 0.1毫米 0.1-0.01微米



样品

$E_{内}$

$E_{外}$

(三) 电池表达式

玻璃电极

饱和甘汞电极

Ag/AgCl, HCl/玻璃膜/待测液// KCl, Hg₂Cl₂ /Hg

$$E_{\text{Ag/AgCl}} \quad \frac{E_{\text{内}} \quad E_{\text{外}}}{E_{\text{膜电位}}} \quad E_{\text{液接电位}} \quad E_{\text{SCE}}$$

$E_{\text{膜电位}}$

$$= E_{\text{外}} - E_{\text{内}}$$

$E_{\text{玻璃电极}}$

$$= E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{膜电位}}$$

$E_{\text{电池电动势}}$

$$= E_{\text{SCE}} - E_{\text{玻璃电极}} + E_{\text{液接电位}} + E_{\text{不对称电位}}$$

$$= E_{\text{SCE}} - (E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{膜电位}}) + E_{\text{液接电位}} + E_{\text{不对称电位}}$$

$$= E_{\text{SCE}} - (E_{\text{Ag/AgCl}} + (E_{\text{外}} - E_{\text{内}})) + E_{\text{液接电位}} + E_{\text{不对称电位}}$$

3. 定量关系

热力学推导

1962

$$E_{\text{内}} = k_{\text{内}} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{H^+ \text{内}}$$

$$E_{\text{外}} = k_{\text{外}} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{H^+ \text{外}}$$

$$E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}} = \text{常数1} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{H^+ \text{外}} - \text{常数2}$$

$$E_{\text{膜}} = \text{常数3} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{H^+ \text{外}}$$

$$E_{\text{膜}} = K + \frac{2.303RT}{F} pH_x$$

$$E_{\text{膜}} = K - 0.059 pH_x \quad (25^\circ\text{C})$$

$E_{\text{电池电动势}} = E_{\text{SCE}} - (E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{膜电位}}) + E_{\text{液接电位}} + E_{\text{不对称电位}}$

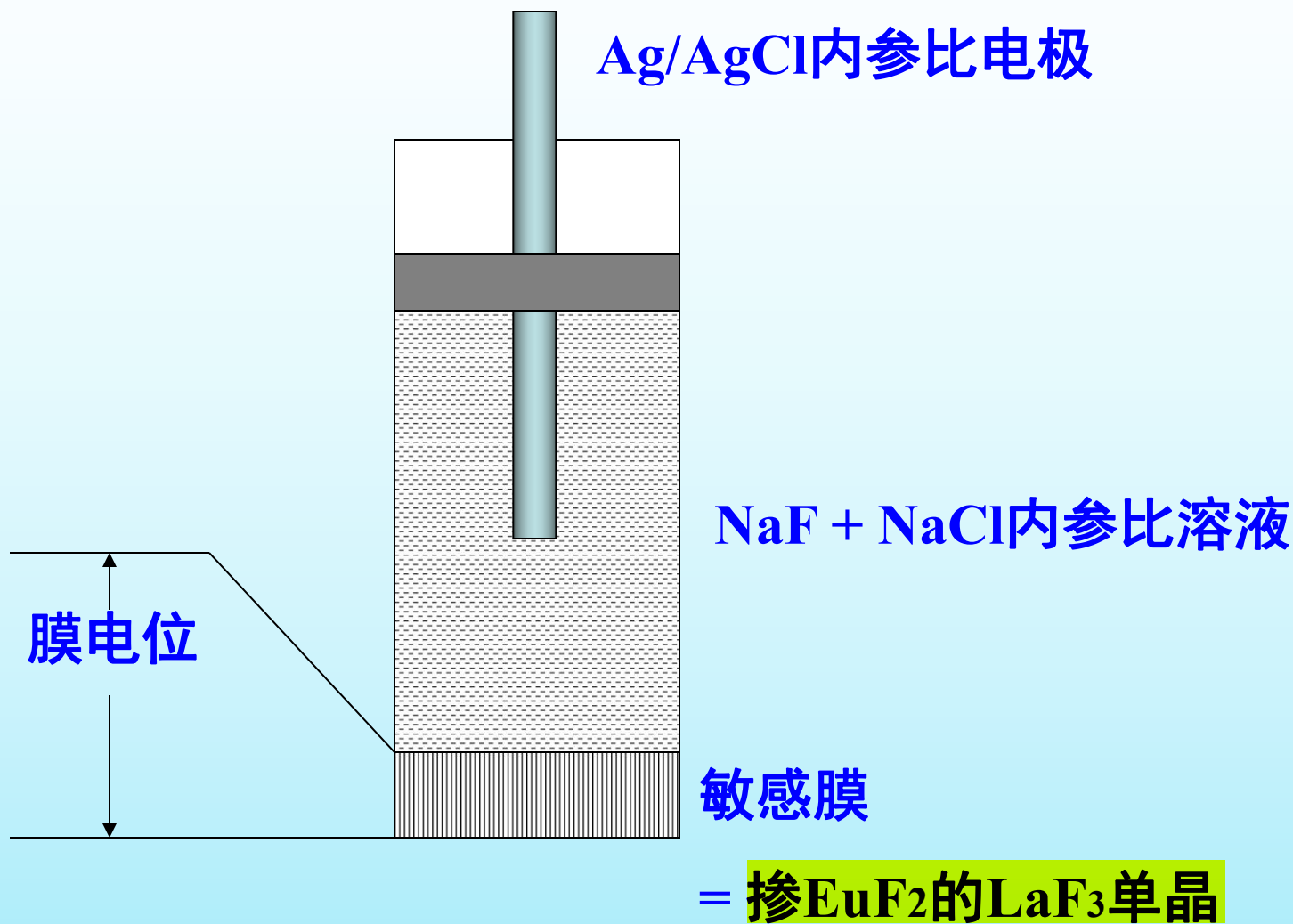
$$E_{\text{电动势}} = K' + \frac{2.303RT}{F} pH_x$$

$$E_{\text{电动势}} = K' + 0.059 pH_x \quad (25^{\circ}\text{C})$$

电响应信号——构建化学电池——试样含量
建立对应关系

五. 氟离子选择电极

(一) 结构



(二) 原理

LaF₃难溶盐晶体，晶体有空穴，

F⁻可进入溶液中，溶液中F⁻可进入膜中，双向迁移

F⁻迁移产生双电层

相间电位=膜电位

离子选择电极，**电极电位通式**

$$E_{ISE\text{电极电位}} = K' \pm \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{x^{\pm}}$$

六. 离子选择电极性能

1. 选择性（系数）

——由来：离子选择性电极，对某特定离子，较高的选择性（专属性）响应，不是绝对性，溶液中其它共存离子，也会产生电位膜响应

——公式：

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln(\alpha_i + K_{ij}(\alpha_j)^{n_i/n_j})$$

—— K_{ij} 选择性系数

意义：产生相同的电位响应所需的待测离子和干扰离子活度之比

公式：

$$K_{ij} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j^{n_i/n_j}}$$

K_{ij} 其值越小越好

可查到,

不定量

可估算误差

$$K_{ij} = 0 \text{-----} 1 \text{-----} \infty$$

无干扰 对等 干扰大

2. 线性范围.

3. 响应时间——接触试剂到稳定读数时间

七. 离子选择电极特点和应用

1. 特点:

简便，快速，有选择性，线性范围宽，响应快，试样少，仪器小，价廉

2. 应用:

除了常用的（如 H^+ ， F^- 等），其它在实用性方面有待提高，主要问题还是在选择性上。

第三章

电位分析法

第三节

直接电位法

一. 直接电位法定量基础

1. 公式

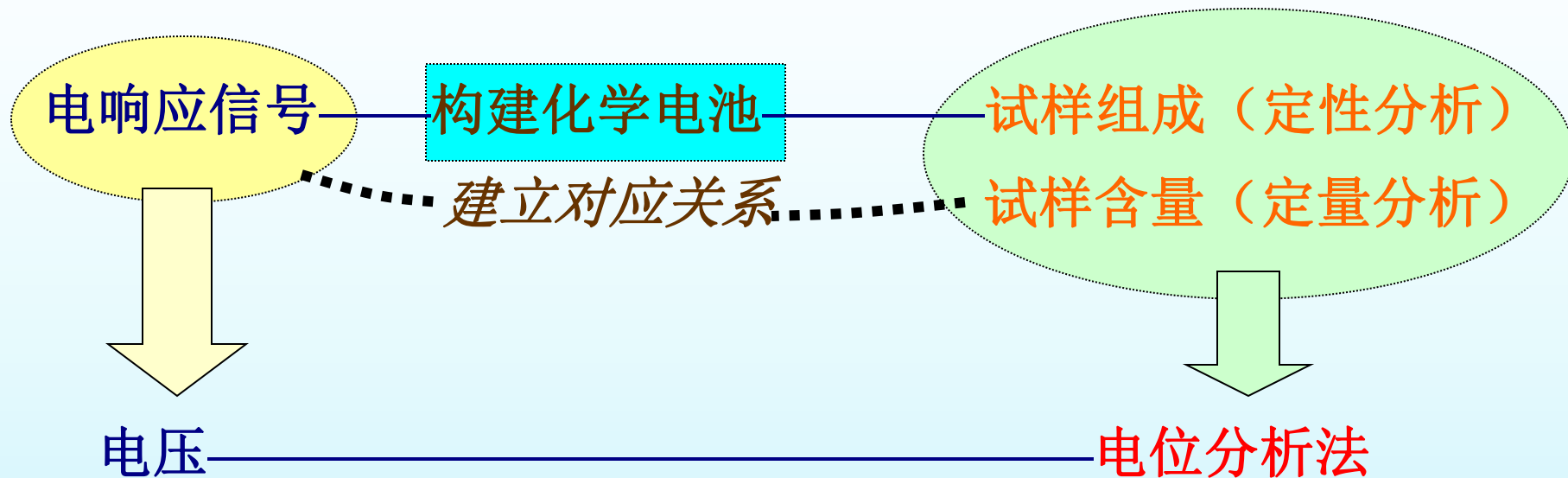
$$E_{ISE\text{电极电位}} = K' \pm \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{x^{\pm}}$$

$$E_{\text{电池电动势}} = E_{+} - E_{-} + E_{\text{液接电位}} + E_{\text{不对称电位}}$$

一定条件下：

$$E_{\text{电池电动势}} = K'' \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg C_x$$

电化学分析法定义：



$$E_{\text{电池电动势}} = K'' + \frac{2.303RT}{nF} \lg C_x$$

2. **K''**值

一定条件下：

$$K'' = f(E_{\text{参比}}, E_{\text{内参比}}, E_{\text{液接}}, E_{\text{不对称}}, \gamma_{\text{活度系数}}, T_{\text{温度}}, \text{膜性质})$$

$$K'' = f(\text{电极性质}, \text{膜性质}, \text{内外参比液组成}, \text{温度}, \text{样品液离子强度})$$

K''特点：

——具体实验条件下的常数，而非恒定常数。

——难以理论计算，只能实测。

——实用方法：

控制所有影响因素，使之在实验过程中保持不变，成为具体实验条件下的常数，利用**随行标准**测定此常数。

仪器分析中定量分析方法的基本思路

二. 单标准对照法

1. 原理

用于pH测定较多，以pH计为例：

$$E_{\text{电池电动势}} = K' + \frac{2.303RT}{F} pH_x$$

欲测待测液pH_x，需要至少一个标准溶液（单标准）：

X——待测液

pH_x 未知待求

s——pH标准缓冲液

pH_s 已知

$$E_x = K'_x + \frac{2.303RT_x}{F} pH_x$$

$$E_s = K'_s + \frac{2.303RT_s}{F} pH_s$$

实验条件不变, $K'_x=K'_s$ $T_x=T_s$

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT / F}$$

2. 注意事项

——**测量范围:** $1 < pH < 9$
 酸差 碱差

——标准缓冲液配制时, 选择 pH_s 与 pH_x 接近

——测定时, pH_s 和 pH_x 温度一致

——仪器使用, 两次校正,

pH_s 校正——截距

温度校正——斜率

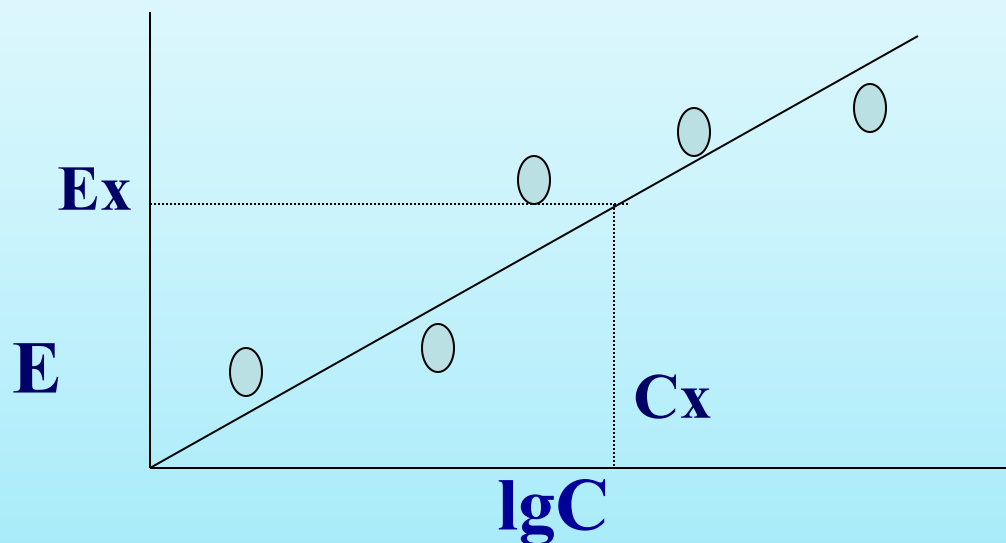
——不用时 pH 电极浸于水中, 初次用, 浸泡大于24小时。

三. 标准曲线法

$$E_{\text{电池电动势}} = K'' \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg C$$

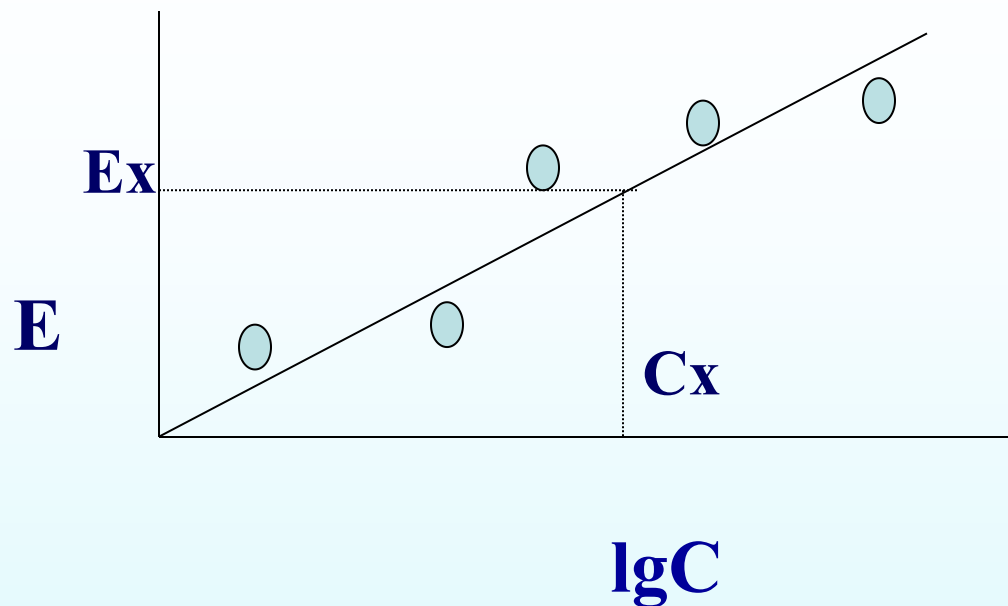
1. 方法

- 配制标准系列溶液 **Cs1 Cs2 Cs3 Cs4 Cs5 C_x**
- 测在各溶液中电动势 **Es1 Es2 Es3 Es4 Es5 E_x**
- 绘制图或求回归方程
- 求得**C_x**



三. 标准曲线法

1. 方法



线性回归方程

$$E_{\text{电池电动势}} = \frac{2.303RT}{nF} \lg C \pm K''$$

$$E_x = a \lg C_x + b$$

求得 a （斜率）, b （截距），测得 E_x , C_x 可得。

线性相关系数： $r = < 1$

2. 注意事项

保持实验条件的一致性

保持S与X溶液离子强度一致性的方法

——分别向 S与X溶液加入高浓度盐溶液

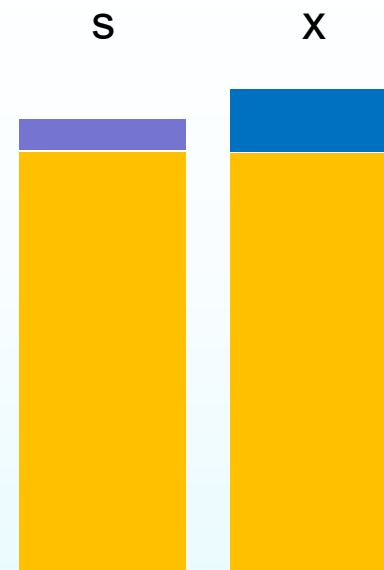
===“总离子强度调节缓冲液”

=== TISAB

——测F⁻为例,

TISAB = NaCl (1 M), Hac (0.25 M), NaAc (0.75 M), 柠檬酸钠 (1 mM)

离子强度=1.75 M, pH=5,



思想方法：通过提高本底，减小波动造成影响的一种方法

3. 标准曲线法特点：

- 准确
- 操作较繁
- 不能消除基体效应（相对标准加入法）
- 单标准对照法是标准曲线法的简化。

单点求 b ，计算求 a

四. 标准加入法

1.方法:

(1) 配液: 待测液

$C_X \quad V_X$

标准加入液

$C_X V_X + C_S V_S$

待测液中加入一定标准溶液

$$V_{X+S} = V_X + V_S \approx V_X \quad (V_S < 1/100 V_X)$$

$$C_{X+S} = (C_X V_X + C_S V_S) / (V_X + V_S)$$

$$\approx C_X + V_S C_S / V_X = C_X + \Delta C$$

(2) 测电动势 E_X

ΔE

E_{X+S}

(3) 计算, 作图

$$C_x = \Delta C (10^{\Delta E / S} - 1)^{-1}$$

单标准加入法

$$S = \frac{2.303 RT}{nF}$$

$$\Delta E = E_x - E_s$$

$$\Delta C = \frac{V_s C_s}{V_x}$$

2. 特点：

——能消除试样中的基体干扰，用于样品基体复杂，难以调节和模拟的情况，可得到准确结果

试样中的基体干扰

——来自试样溶液的除待测组分的其他共存组分的干扰

消除基体干扰的原理

- 提供与试样相同的溶液基体环境
- 操作较为繁琐
- 多点标准加入法定量较为准确，但操作更为繁琐

五. 影响测定准确度的因素

1. 温度

2. 电动势测量

——直接电位法的固有误差

由于K^{''}受多因素影响，产生电位值波动

通常在1 mV数量级

产生：1价离子测定，产生相对误差**4%**

2价离子测定，产生相对误差**8%**

3. 干扰离子

4. 溶液pH 适当的pH工作范围

5. 待测离子线性范围

10^{-1} —— 10^{-6} M

6. 响应时间 一般 < 10 s

六. 直接电位法用测试仪器

指示电极

参比电极

容器

搅拌器

电位计（精密，高阻抗 $10^{10} \Omega$ ）

作业：

P540 2, 6, 9