

第9章 电位分析法



第9章 电位分析法

- ✘ 电化学分析法是基于被分析溶液的各种电化学性质来确定组成及含量的分析方法。

第9章 电位分析法

- × 电化学分析法可分为三种类型。
- × 第一种类型是最为主要的一种类型，是利用试样溶液的浓度在某一特定的实验条件下与化学电池中某种电参量的关系来进行定量分析的，这些电参量包括电极电势、电流、电阻、电导、电容以及电量等；第二种类型是通过测定化学电池中某种电参量的突变作为滴定分析的终点指示，所以又称为电容量分析法，如电位滴定法、电导滴定法等；第三种类型是将试样溶液中某个待测组分转入第二相，然后用重量法测定其质量，称为电重量分析法，实际上也就是电解分析法。
- × 电化学分析法与其他分析方法相比，所需仪器简单，有很高的灵敏度和准确度，分析速度快，特别是测定过程的电信号，易与计算机联用，可实现自动化或连续分析。目前，电化学分析方法已成为生产和科研中广泛应用的一种分析手段。

9.1 电位分析概述

9.2 直接电位法

9.3 电位滴定法

9.1 电位分析概述

9.1.1 电化学分析的概述

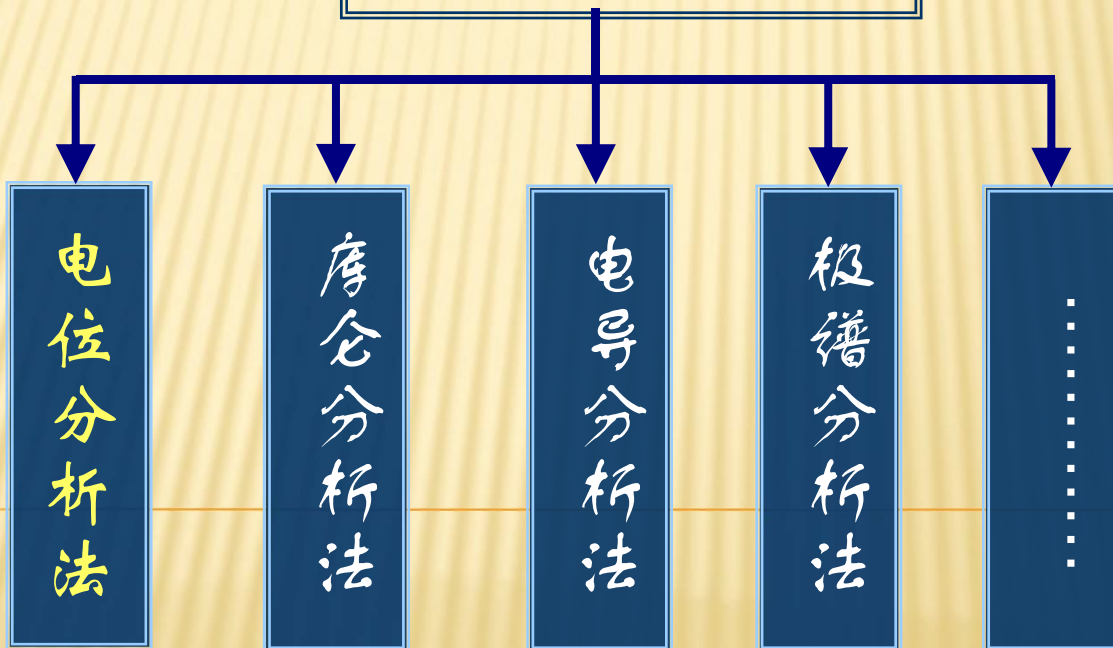
9.1.2 电位分析法的理论依据

9.1.3 指示电极与参比电极

9.1.1 电化学分析法的概述

利用物质的电化学性质来确定组成及含量的分析方法

电化学分析法



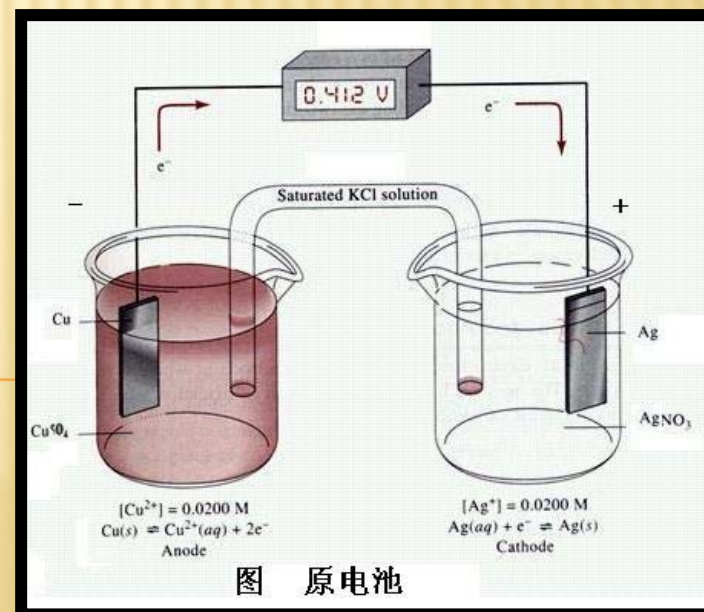
9.1.1 电位分析法的概述

定义：利用电极电位与组分浓度的关系实现定量测量

原理：两支电极与待测溶液组成工作电池（原电池）
通过测定电动势，获得待测物质的含量

特点：

- (1) 准确度较高
- (2) 灵敏度高, $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ mol/L}$
- (3) 选择性好 (排除干扰)
- (4) 应用广泛
- (5) 仪器设备简单, 易于实现自动化



9.1.1 电位分析法的概述

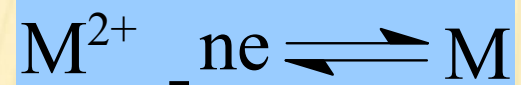
电池条件：对原电池，在零电流条件下，分为两大类：**直接电位法和电位滴定法**

直接电位法：直接依据电极的电位与待测物质的浓度之间的关系进行分析的方法称为电位法；

电位滴定法：利用指示电极的电位变化作为反应终点的“指示剂”的容量分析技术称为电位滴定法。

9.1.2 电化学分析法的理论依据

对于一个电极来说，其电极反应可以写成：



从理论上推导出电极电位的计算公式（能斯特公式）为：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

在25°C时，如以浓度代替活度，则上式可写成：

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

9.1.3 指示电极与参比电极

- ☉ **指示电极**: 用来指示被测试液中某种离子的活度或浓度;
- ☉ **参比电极**: 在测量电极电位时提供电位标准.
 - a. 常用的参比电极是甘汞电池, 特别是饱和甘汞电池;
 - b. 参比电极是提供电位标准的, 它的电位应始终保持不变.

9.1.3.1 参比电极

参比电极 Reference electrode

$$\varphi_R = \text{const.}$$

电位与待测物含量无关/一定条件下是常数

工作电池

电动势E与待测物含量(活度a)关系

$$E = \varphi_W - \varphi_R = f(a) - \text{const.} = F(a)$$

常用参比电极

1 甘汞电极

2 银-氯化银电极

1 甘汞电极：结构组成

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

半电池符号：

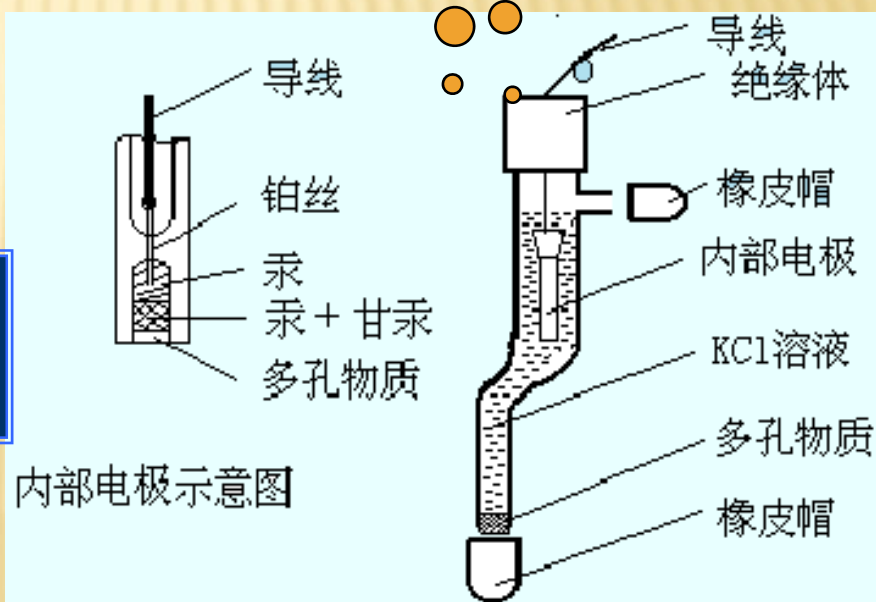
SCE: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{饱和})$

电极电位表达式：

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

仅与内部 Cl^- 活度有关

电位分析中最常用SCE作参比电极



2 银-氯化银电极

组成： 银丝镀AgCl沉淀+KCl溶液

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

半电池符号： $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{固}) | \text{KCl}$

电极电位 (25°C) :

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

仅与内部Cl⁻/Ag⁺活度有关!
什么时候是工作电极?



平衡时间长
应用略少



9.1.3.2 指示电极

- ◆指示电极的电极电位与溶液待测离子的活度（浓度）有关。
- ◆常见的指示电极有**金属基电极**和**离子选择性电极**两大类

9.1.3.2 指示电极

A 金属基电极

特点：电极电位主要来源于电极表面的氧化还原反应，在电极反应过程中都发生电子交换。

a 第一类电极

金属与该金属离子溶液组成的电极，一个相界面

（主要用于沉淀滴定和指示电极），如： $\text{Ag}|\text{Ag}^+(c)$ ；

9.1.3.2 指示电极

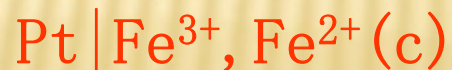
b 第二类电极

金属与该金属的难溶盐和该难溶盐的阴离子组成的电极，两个相界面（常用作参比电极），如：



c 零类电极

也叫惰性金属电极，由一种惰性金属如Pt与含有可溶性的氧化态和还原态物质的溶液组成，如：



9.1.3.2 指示电极

B 离子选择性电极又称膜电极（ISE）

- ✓ **应用：测定某种特定离子**
- ✓ **例：玻璃电极；各种离子选择性电极**
- ✓ **特点：**
 - 1) **无电子转移，靠离子扩散和离子交换产生膜电位**
 - 2) **对特定离子具有响应，选择性好**

离子选择性电极(又称膜电极)。

1976年IUPAC基于膜的特征, 推荐将其分为以下几类:

- 原电极 (**primary electrodes**)
 - 晶体膜电极 (**crystalline membrane electrodes**)
 - 均相膜电极 (**homogeneous membrane electrodes**)
 - 非均相膜电极 (**heterogeneous membrane electrodes**)
 - 非晶体膜电极 (**amorphous membrane electrodes**)
 - 刚性基质电极 (**rigid matrix electrodes**)
 - 流动载体电极 (**electrodes with a mobile carrier**)
- 敏化电极 (**sensitized electrodes**)
 - 气敏电极 (**gas sensing electrodes**)
 - 酶电极 (**enzyme electrodes**)

9.1.3.2 指示电极

C 离子选择性电极的性能

a 离子选择性电极的选择性

理想的离子选择性电极应是只对特定的一种离子产生电位响应。实际上，目前所使用的各种离子选择性电极都不可能只对一种离子产生响应。而是或多或少地对共存干扰离子产生不同程度的响应。

♠ 无干扰离子存在时，膜电位表达为：

$$\Delta E = K + \frac{2.303RT}{F} \lg \alpha_{\text{阳离子}}$$

或

$$\Delta E = K - \frac{2.303RT}{F} \lg \alpha_{\text{阴离子}}$$

♠ 如有干扰离子存在时，共存离子会对膜电位有贡献。假定测定离子为 i ；干扰离子为 j ，则膜电位的一般式可写为：

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

注： $K_{i,j}$ 为电极的选择性系数。其物理意义为，在相同的测定条件下，待测离子和干扰离子产生相同电位时，待测离子的离子活度 a_i 和干扰离子活度 a_j 的比值：

$$K_{i,j} = a_i / (a_j)^{n_i/n_j}$$

讨论：

- ①对阳离子响应的电极， K 后取正号；对负离子响应的电极， K 后取负号；
- ②通常 $K_{i,j} < 1$ ， $K_{i,j}$ 值越小，表明电极的选择性越高。例如， $K_{i,j} = 0.001$ 时，意味着干扰离子的活度比待测离子的活度大1000倍，两者产生相同的电位；
- ③选择性系数严格来说不是一个常数，在不同离子活度条件下测定的选择性系数值各不相同；
- ④ $K_{i,j}$ 值仅能用来估计干扰离子存在时产生的测定误差或确定电极的适用范围。具体说，根据选择系数计算出一定量的干扰离子存在时，干扰离子的活度相当于多大的待测离子活度，其占待测离子活度的相对百分数即是可能产生的误差值。

例题1:

用pNa玻璃膜电极 ($K_{\text{Na}^+, \text{K}^+} = 0.001$) 测定pNa=3的试液时,如试液中含有pK=2的钾离子,则产生的误差是多少?

解:

$$\begin{aligned}\text{误差}\% &= (K_{\text{Na}^+, \text{K}^+} \times a_{\text{K}^+}) / a_{\text{Na}^+} \times 100\% \\ &= (0.001 \times 10^{-2}) / 10^{-3} \times 100\% = 1\%\end{aligned}$$

例题2:

某硝酸根电极对硫酸根的选择系数:

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = 4.1 \times 10^{-5}$$

用此电极在1.0mol/L硫酸盐介质中测定硝酸根,如果要求测量误差不大于5%,试计算可以测定的硝酸根的最低活度为多少?

解:

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} \times (a_{\text{SO}_4^{2-}})^{z_i/z_j} / a_{\text{NO}_3^-} \leq 5\%$$

$$a_{\text{NO}_3^-} \geq 4.1 \times 10^{-5} \times 1.0^{1/2} / 5\%$$

$$a_{\text{NO}_3^-} \geq 8.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}。$$

测定的硝酸根离子的活度应大于 $8.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

9.1.3.2 指示电极

C 离子选择性电极的性能

b 响应时间

又叫电位平衡时间，指离子选择性电极和参比电极一起接触试液开始时，到电池电动势达到稳定（波动在 1mV 以内）所需时间。

c 温度和pH值范围

一般使用温度下限为 -5°C 左右，上限为 $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

pH范围与电极的类型和所测溶液的浓度有关。

9.1.3.2 指示电极

c 离子选择性电极的性能

d 线性范围及检测下限

对离子选择性电极，线性范围越宽，检测下限越低，电极性能越好。

e 电极的稳定性

指一定时间内，电极在同一溶液中的响应值变化，也称为响应值得漂移。

9.1.3.2 指示电极

D 各类离子选择性电极的结构和应用

a 晶体膜电极

晶体膜一般是难溶盐经加压或拉制成单晶、多晶或混合晶的活性膜。

晶体膜按制法可分为：**均相膜**和**非均相膜**。

均相膜是由一种或多种化合物的均匀混合物的晶体构成。

非均相膜除电活性物质外还加入了惰性材料，如聚氯乙烯、石蜡等，其功能由活性物质决定。

9.1.3.2 指示电极

D 各类离子选择性电极的结构和应用

a 晶体膜电极

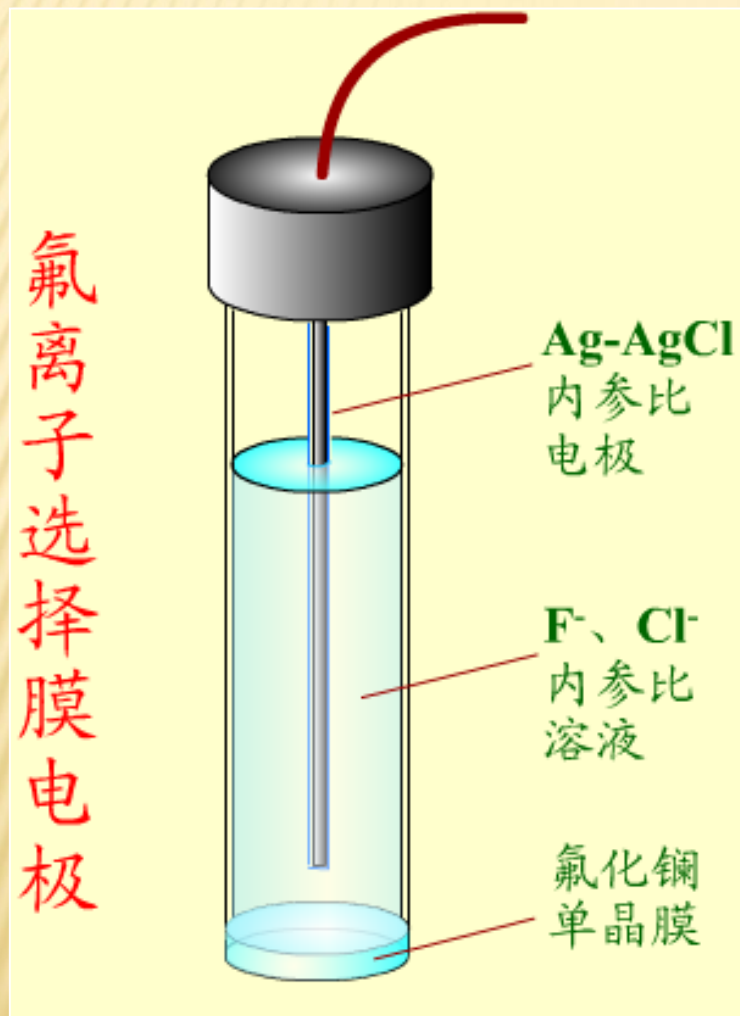
(1) 单晶体膜电极。

如：氟离子选择性电极

(2) 多晶膜电极。

(3) 非均相膜电极。

◆ 氟离子选择电极



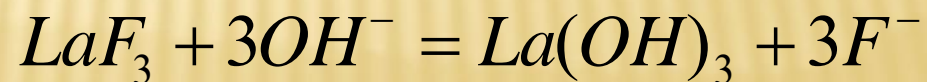
氟离子选择电极是基于氟化镧单晶膜对氟离子的选择性而实现对溶液中氟离子的测量的。

$$E = K - 0.059 \log \alpha_{F^-}$$

该电极在 $1 \sim 10^{-6} \text{mol/l}$ 范围内符合能斯特公式。检测下限为 10^{-7}mol/l 数量级，PH 5~6。

主要干扰物质是 OH^- :

产物 F^- 的响应产生正干扰。



9.1.3.2 指示电极

D 各类离子选择性电极的结构和应用

b 非晶体膜电极

主要包括刚性基质电极和流动载体电极两类

刚性基质电极是指以玻璃膜为敏感膜的玻璃电极。

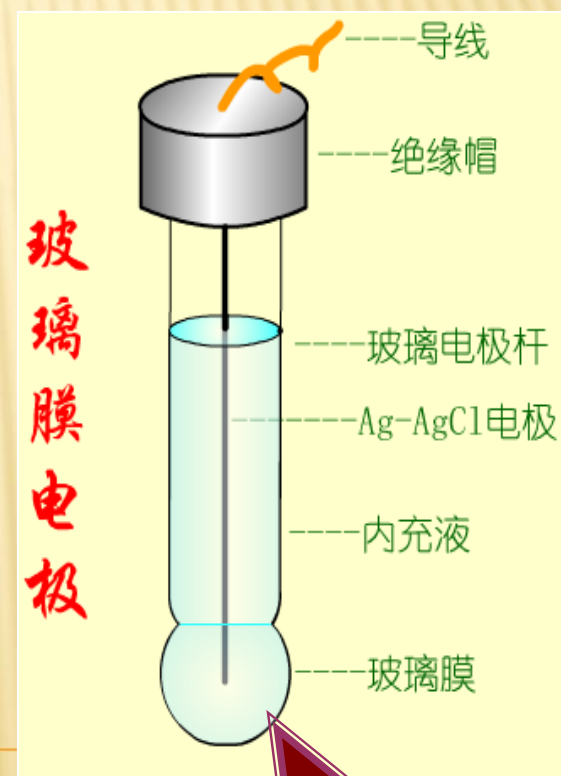
氢离子选择性电极(玻璃膜电极 Glass electrode)

1 电极构造

球状玻璃膜： SiO_2 中含 Na_2O 、 CaO
厚度约0.1mm

内部溶液：0.1mol/L HCl内参比溶液

内参比电极：Ag-AgCl电极

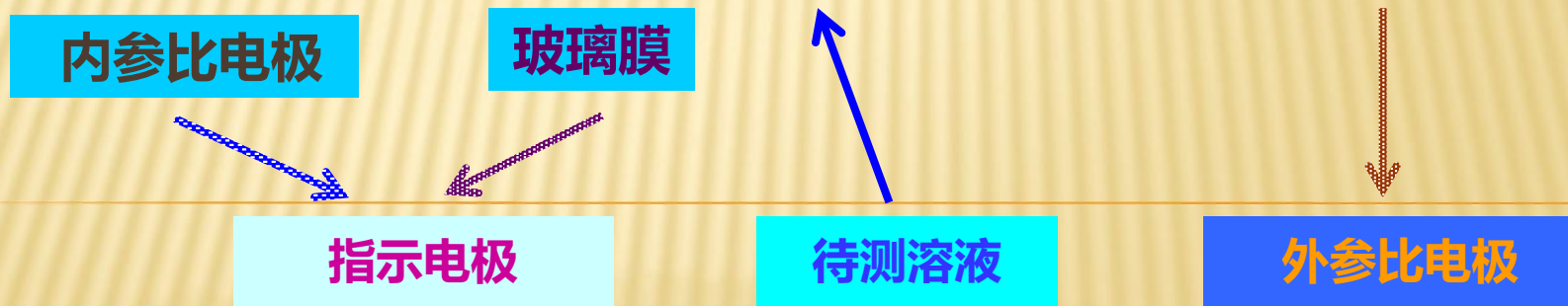
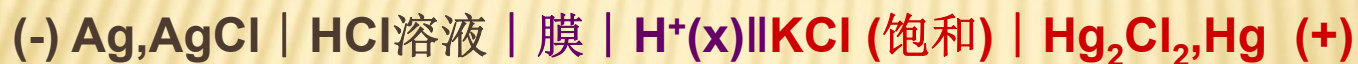


对 H^+ 选择性响应

易破碎!

氢离子选择性电极(玻璃膜电极)

② 电极组成及电池



氢离子选择性电极(玻璃膜电极 Glass electrode)

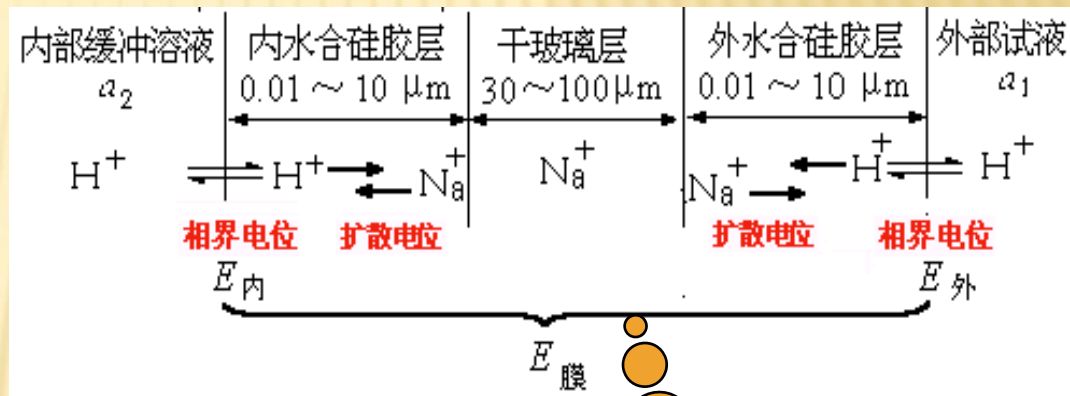
③ 膜电位与 a_{H^+} 关系

$$\varphi_{外} = k_{外} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{外}}{a_{外}'}$$

$$\varphi_{内} = k_{内} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{内}}{a_{内}'}$$

与理化性质有关的常数

上标 ' 表示水合硅胶层中 H^+ 活度



形成
内外水合硅胶
层
三层结构

氢离子选择性电极(玻璃膜电极)

③ 膜电位与 a_{H^+} 关系

$$\varphi_{\text{膜}} = K'' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = K'' - 0.0591 \text{pH}_{\text{试样}}$$

结论：在一定条件下（pH 1 ~ 12），

膜电位 $\varphi_{\text{膜}}$ 与 $\text{pH}_{\text{试液}}$ 成线性关系

氢离子选择电极 (玻璃膜电极 Glass electrode)

酸差与钠差

If

原因

$pH < 1, pH > pH_{实} \rightarrow$ 正误差 \rightarrow 酸差

H^+ 相互作用更强, 活度下降

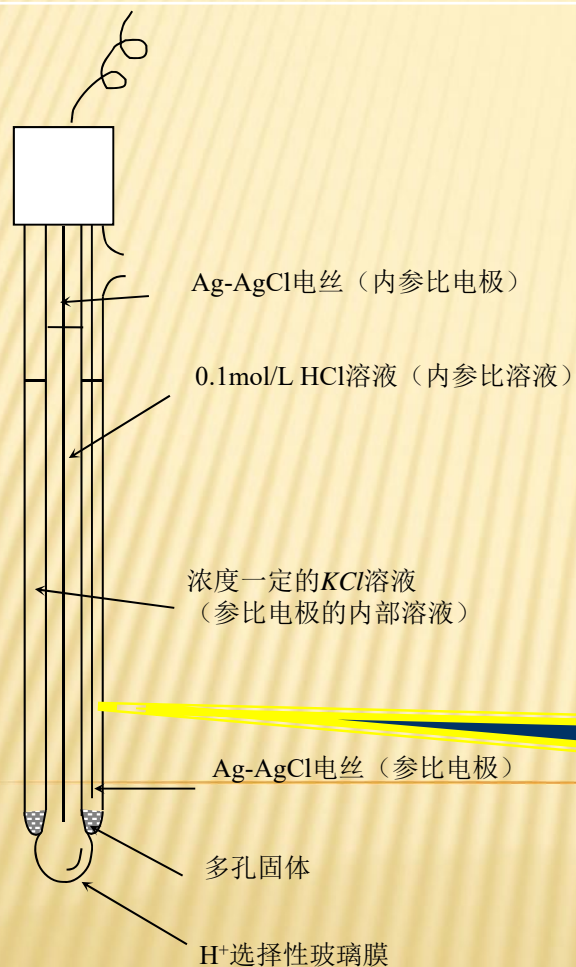
对 H^+ 负误差
实测偏小

以 Na^+ 为主的一价阳离子有响应

对 H^+ 正误差
 Na^+ 等越俎
代庖

$pH > 12, pH < pH_{实} \rightarrow$ 负误差 \rightarrow 碱(钠)差

复合电极



目前流行实际商品电极

组合了ISE与参比电极

已构成了工作原电池

复合玻璃电极

9.2 直接电位法

9.2.1 直接比较法

9.2.2 标准曲线法

9.2.3 标准加入法

9.2.4 影响测量结果准确度的因素

9.2.5 测量仪器及使用方法

常用测定方法



9.2.1 直接比较法 (测定pH值)

两种溶液，pH标准缓冲溶液s和pH待测的试液x。分别测定电动势为：

$$E_s = K_s + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s \quad ; \quad E_x = K_x + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x$$

若测定条件完全一致，则 $K_s = K_x$ ，两式相减得：

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_s - E_x}{2.303RT / F}$$

pH_s 已知，实测 E_s 和 E_x 后，可计算试液 pH_x ，上式为pH的实用定义。

使用时，尽量使温度恒定并选用与待测溶液pH接近的标准缓冲溶液。

9.2.2 标准曲线法

测定离子活度（或浓度）

ISE/参比电极插入试液组成工作电池测离子活度
任意工作电池的电动势：

$$E = K \pm \frac{RT}{nF} \ln a \quad \text{或} \quad E = K \pm \frac{RT}{nF} \ln c$$

纯待测离子配制一系列不同浓度的标准溶液，

用**TISAB**保持离子强度，分别测定。 绘制 **$E - \ln a$** 或 **$E - \ln c$** 关系曲线。

注意： K 要保持恒定必须保证

1. 实验温度恒定；
2. 电极条件恒定；
3. **TISAB**条件恒定

$$a = \gamma c$$

I 恒定

γ 常数

总离子强度调节缓冲溶液（**Total Ionic Strength Adjustment Buffer TISAB**）

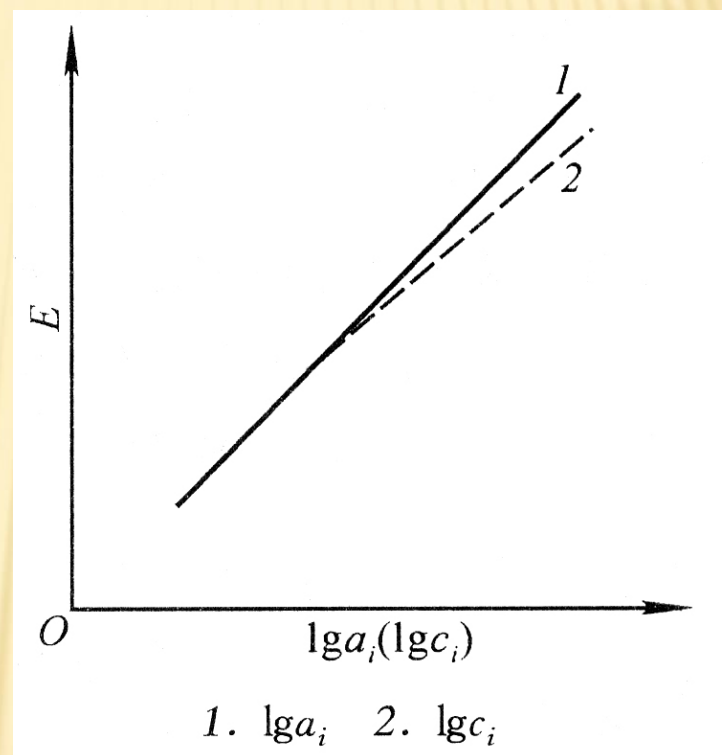
2. 标准曲线法图

$$\alpha_i = \gamma_i c_i$$

γ_i 是活度系数,

极稀溶液中 $\gamma_i = 1$

较浓溶液中 $\gamma_i < 1$



- ①恒定离子背景法：已知试样中含有一浓度大且已知的非待测离子，在配制标准溶液时可加入该离子使标准溶液与试样中该离子的浓度相同，则 I 相同， γ_i 相同。
- ②加入离子强度调节剂：浓度很大，对待测离子无干扰的电解质溶液。加入标准溶液及试样中，可使它们的离子强度都达到很高且基本一致，从而使 γ_i 相同。

总离子强度调节缓冲溶液（TISAB）：离子强度调节剂 + pH缓冲剂 + 配位掩蔽剂。其作用：

- ①保持较大且相对稳定的离子强度，使活度系数恒定；
- ②维持溶液在适宜的pH范围内，满足离子电极的要求；
- ③掩蔽干扰离子。

测F⁻过程所使用的TISAB典型组成：**1mol/L的NaCl**，使溶液保持较大稳定的离子强度；**0.25mol/L的HAc**和**0.75mol/L的NaAc**，使溶液pH在**5.5**左右；**0.001mol/L的柠檬酸钠**，掩蔽**Fe³⁺**、**Al³⁺**等干扰离子。

★标准曲线法步骤：

- 用TISAB(总离子强度调节缓冲剂, *total ionic strength adjustment buffer*)的稀释剂配制一系列含不同浓度被测离子的标准溶液；
- 并分别将其与所选定的指示电极和参比电极组成化学电池；
- 测定其电池电动势；
- 以所得一系列数据绘制 $E-\lg c$ 标准曲线；
- 在相同条件下测定由试液和电极所组成电池的电动势；
- 并从标准曲线上求出待测液中所含被测离子的浓度。

应用：

测定天然水，锅炉水；血清，海水等。

9.2.3 标准加入法(单点)

待测试液体积为 V_0 ，浓度为 c_x ，
测得电池电动势为 E_1

$$E_1 = k_1 \pm \frac{RT}{nF} \ln c_x$$

往试液中准确加入体积为 V_s (约 V_0 的1/100)的标准溶液，
浓度为 c_s (约为 c_x 的100倍)。

由于 $V_0 \gg V_s$ ，溶液体积基本不变。再测得电动势为 E_2 ：

$$E_2 = k_2 \pm \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{V_0 c_x}{V_0 + V_s} + \frac{V_s c_s}{V_0 + V_s}\right)$$

9.2.3 标准加入法(单点)

$$\text{令 } \Delta E = |E_2 - E_1|, \quad S = \frac{2.303RT}{nF}, \quad k_1 = k_2, \quad V_0 + V_s \approx V_0$$

$$\Delta c = \frac{V_s c_s}{V_0 + V_s} \approx \frac{V_s c_s}{V_0}$$

$$c_x = \Delta c \left(10^{\Delta E / S} - 1 \right)^{-1}$$

9.2.4 影响测量结果准确度的因素

1、**温度** 影响直线的斜率

$$\left(2.303 \frac{RT}{nF}\right)$$

直线的截距

电极电位、液接电位

测定过程应保持温度恒定，提高测定准确度

2、电动势测量

测量的准确度（亦即测量的误差）直接影响测量的准确度。电动势测量误差 ΔE 与相对误差 $\Delta C/C$ 的关系可根据能斯特公式导出：

$$\Delta E = \frac{0.2568}{n} * \frac{\Delta C}{C} * 100\%$$

或

$$\% \text{相对误差} = \frac{\Delta C}{C} * 100\% = \frac{n\Delta E}{0.2568} \approx 4n\Delta E$$

3、干扰离子

共存离子之所以发生干扰作用有的是由于能直接与电极电膜发生作用。

测定带来误差，电极响应时间增加

消除干扰离子的作用，加掩蔽剂，必要时进行预处理。

4、溶液的PH值

必要时应使用缓冲溶液，维持一个恒定的PH范围。

5、被测离子的浓度

离子选择电极可以检测的线形范围一般为： 10^{-1} – 10^{-6} mol/l。

检测下限主要取决于组成电极膜的活性物质，还与共存离子的干扰和PH等因素有关。

6、响应时间

电极浸入溶液后达到稳定的电位所需时间

- (1) 与待测离子到达电极表面的速度有关。
- (2) 与待测离子活度有关，活度越小，响应时间越长。
- (3) 与介质的离子强度有关，含有大量非干扰离子响应快
- (4) 共存离子的存在对响应时间有影响
- (5) 与膜的厚度，表面光洁度等有关。

7、迟滞效应

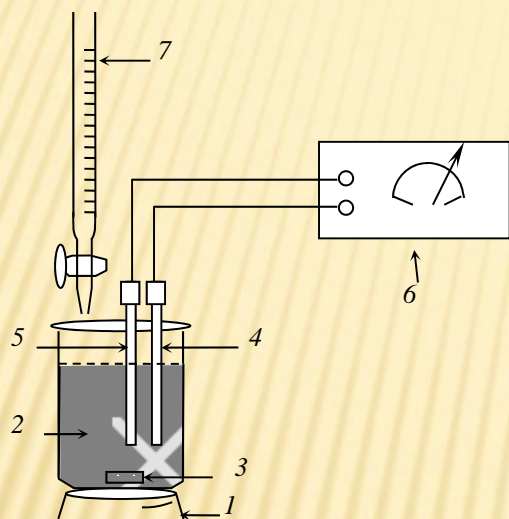
与电位响应时间有关，即对同一活度值的离子溶液，测出的电位值与电极在测定前接触的溶液的成分有关。是直接电位分析法的重要误差来源之一。

9.3 电位滴定法

9.3.1 基本原理

9.3.2 确定滴定终点的方法

9.3.1 基本原理



传统电位滴定方式

工作电池

滴定剂

指示电极

待测溶液

参比电极

根据滴定过程中化学计量点附近的电位突跃来确定终点

9.3.1 基本原理

特点： 与直接电位法相比

测量电位变化，算出化学计量点体积
准确度和精密度高
 E 并没有直接用来计算待测物的 c

9.3.1 基本原理

特点： 与指示剂滴定法相比

- (1) 可用于滴定突跃小或不明显的滴定反应；
- (2) 可用于有色或浑浊试样的滴定；
- (3) 装置简单、操作方便，可自动化；
- (4) 常采用等步长滴定

ΔV 相同

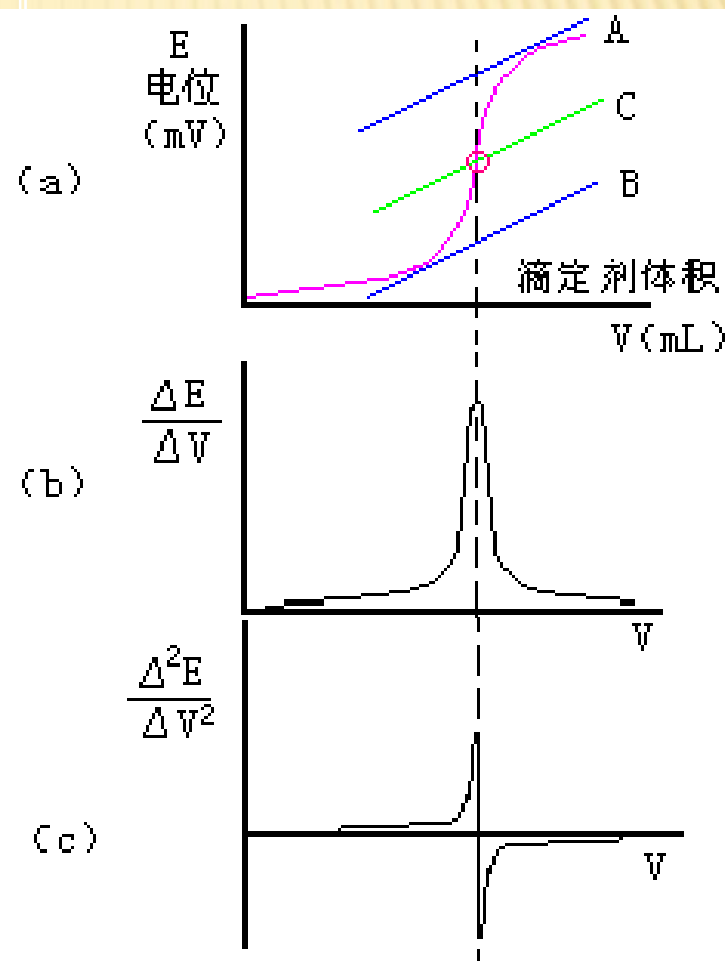
电位突跃代替了指示剂的变色
准确度提高/适用范围更广/自动化

9.3.2 确定滴定终点的方法

E-V曲线法：取中点
但准确性稍差

一阶微商法
 $\Delta E / \Delta V - V$ 曲线法

二阶微商法
 $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ 曲线法



(a) E-V曲线；(b) 一阶微商曲线；
(c) 二阶微商曲线

9.3.2 确定滴定终点的方法

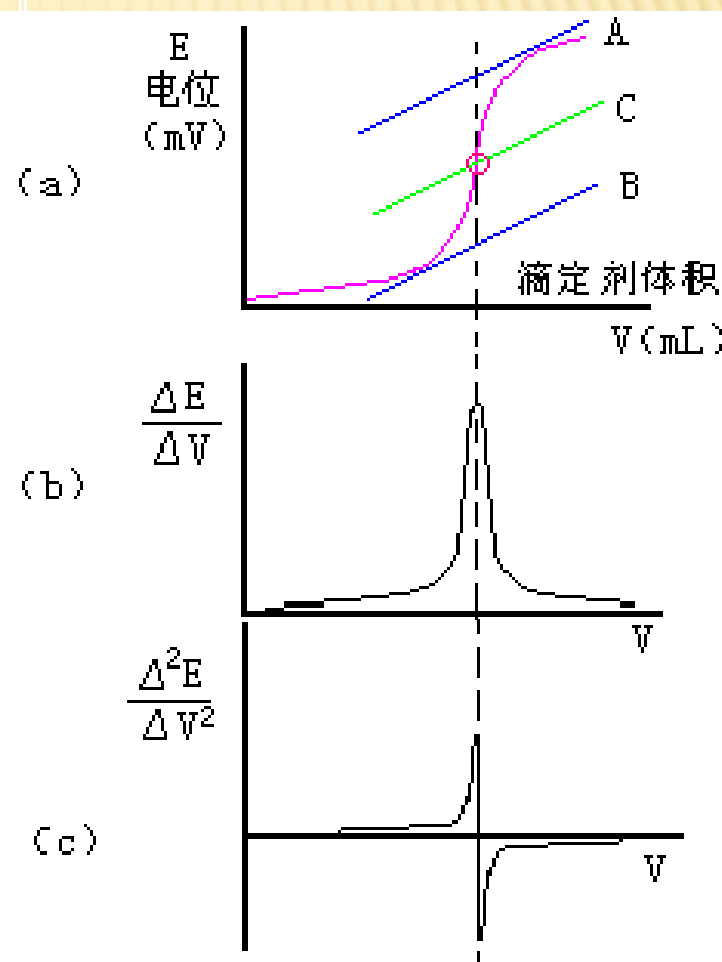
依据

滴定曲线上的化学计量点
在数学上为曲线的拐点
(上凹与下凹的交点)

拐点性质

一阶导数达max

二阶导数=0



(a) E-V曲线；(b) 一阶微商曲线；
(c) 二阶微商曲线

9.3.2 确定滴定终点的方法

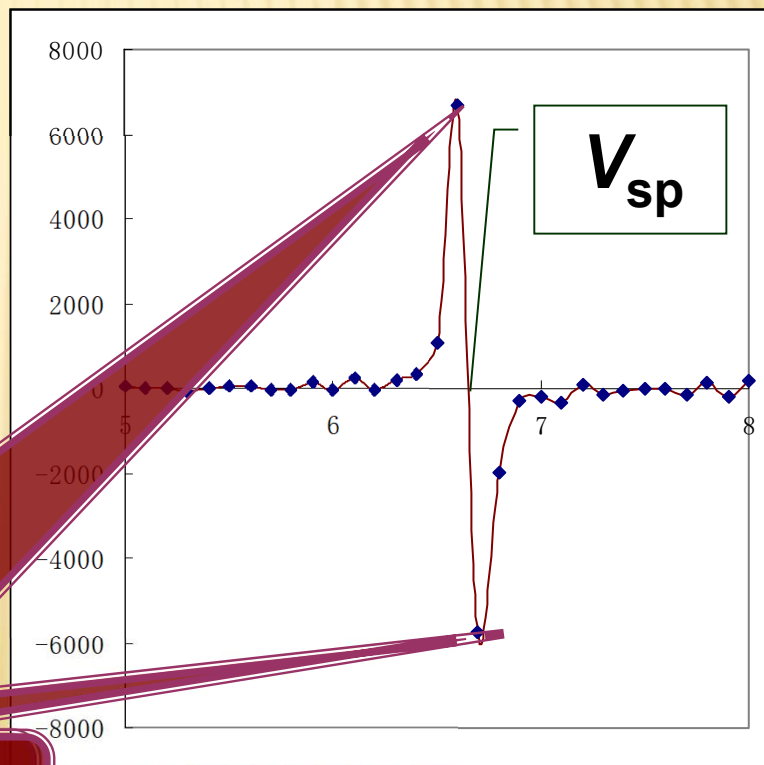
二阶微商=0最常用

二阶微商计算方法

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)_1}{\Delta V}$$

正负突变2点线性插值

两点定直线方程，计算y=0时的x值



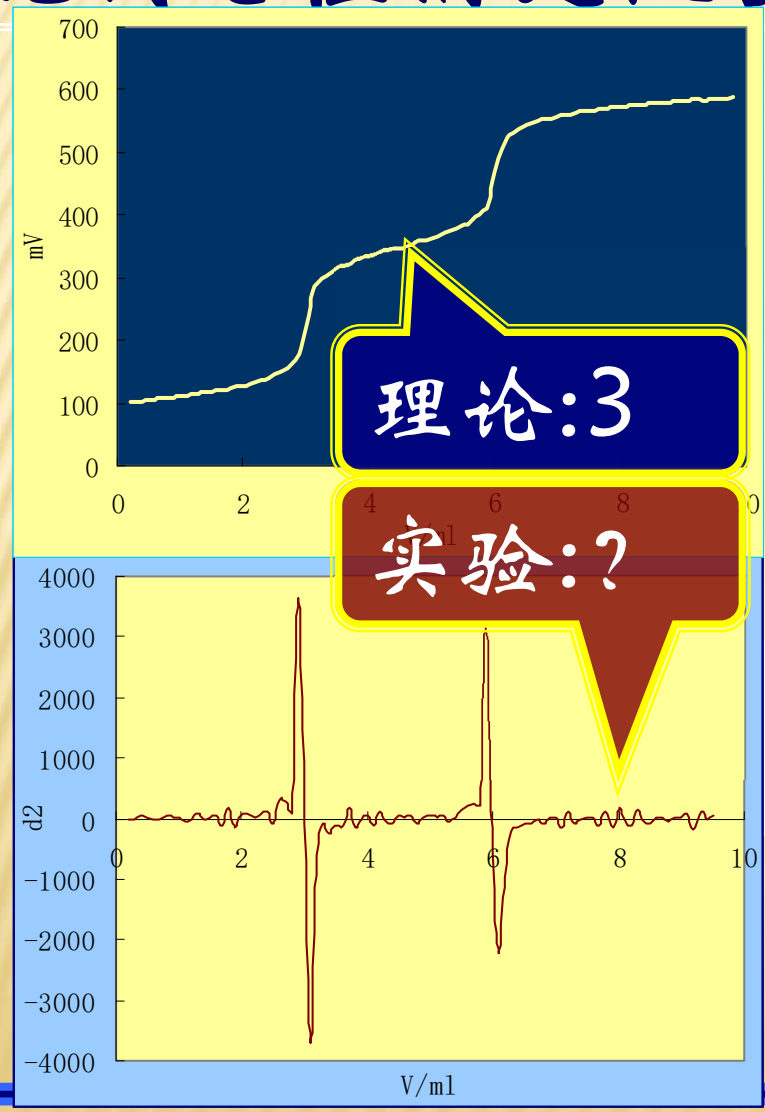
现代电位滴定仪器



全自动电脑控制
无滴定管
自动给出 V_{ep}
多种工作模式

仪器分析与经典分析
相互融合

现代电位滴定仪器



虚拟实验演示

数据处理

拐点：相邻d²相乘<0

共几个拐点：
理论上/实验上

小结

- ✘ 电位分析原理及电极选择
- ✘ 直接电位测量方法和影响因素
- ✘ 电位滴定测量方法

- ✘ 习题：P₁₅₉ 3、5、9