安徽化工学校

第一章 电位分析法

1 电位分析法基本原理

2 直接电位法

3 电位滴定法

4 实验分析

化工人才的摇篮

第一章 电位分析法

电位分析法是最重要的电化学分析方法之一，各种高选择性离了选择性电极、生物膜电极及微电极的研究一直是分析化学中活跃的研究领域。

电位分析法主要应用于各种试样中的无机离子、有机电活性物质及溶液pH的测定，也可以用来测定酸碱的离解常数或配合物的稳定常数。

电位分析法分为直接电位法和电位滴定法两类。直接电位法是通过测量电池电动势来确定待测物质浓度的方法；电位滴定法是通过测量滴定过程中电池电动势的变化来确定终点的滴定分析法。

1、电位分析法基本原理

◆ 概述

☜ **定义：** 利用物质的**电学**及**电化学**性质来进行分析的方法。

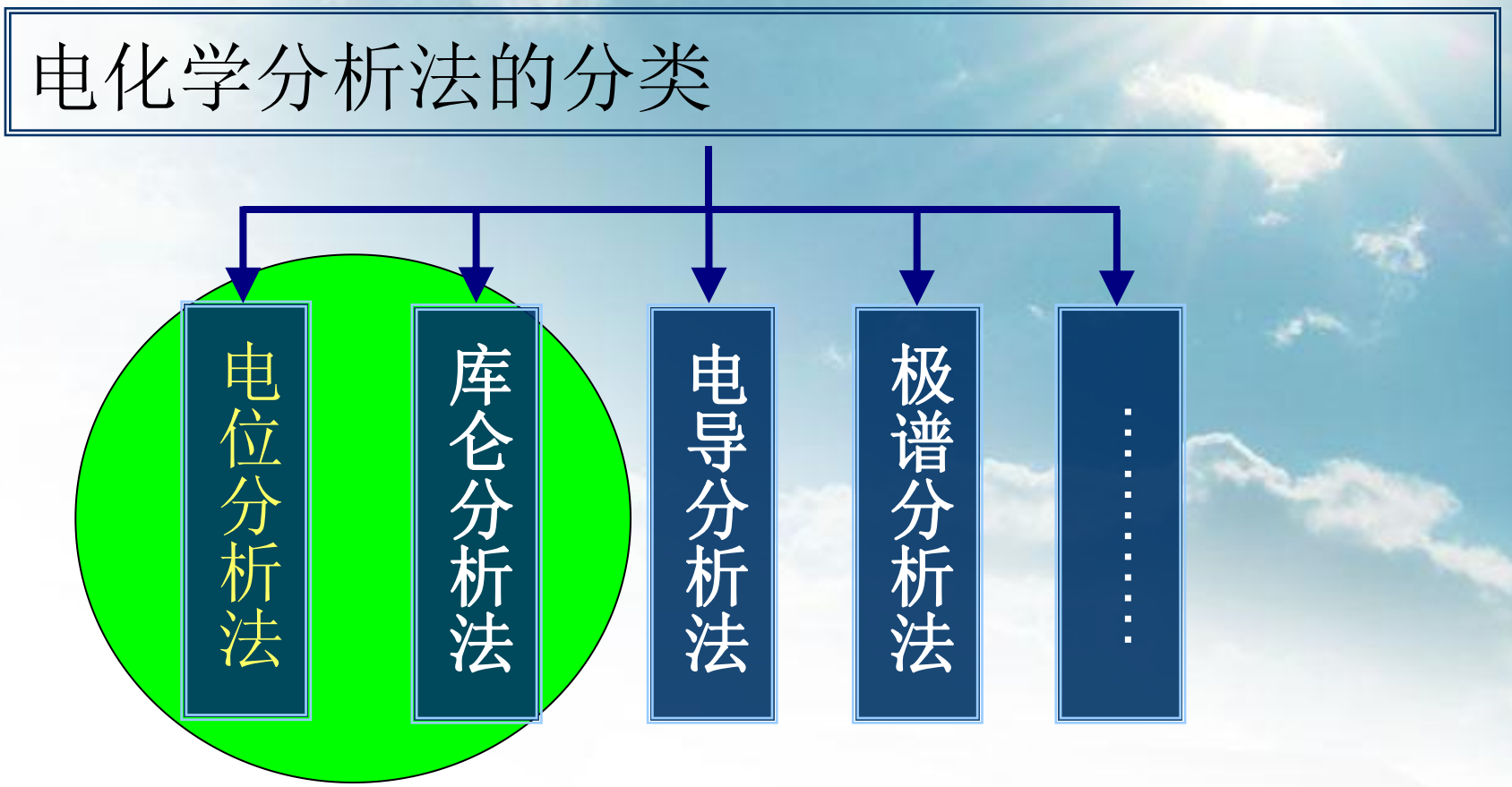
☜ **原理：** 使待测分析的试样溶液构成一化学电池(原电池或电解池),再依据此化学电池的物理量(如两极间的电位差,电解质溶液的电阻,通过电解的电流或电量)与其化学量(如浓度)之间的内在联系进行测定.

☜ **优点：**

①测量信号是电导、电位、电流、电量等信号，不存在分析信号的转换, 可直接记录;

②装置简单、小型, 易于自动化和连续分析.

1、电位分析法基本原理



1、电位分析法基本原理

● 电化学电池

☞ 电化学电池基本概念

电化学电池指的是化学能与电能互相转换的装置，它可以分为原电池和电解池两大类。

① 原电池（galvanic cell）：能自发地将化学能转化为电能（见图a）；

② 电解池（electrolytic cell）： 需要消耗外部电源提供的电能，使电池内部发生化学反应（见图b）。

↖ 当实验条件改变时，原电池和电解池能互相转化。

☞ 组成化学电池的必要条件：

① 两支称为电极的导体；

② 浸在适当的电解质溶液中。

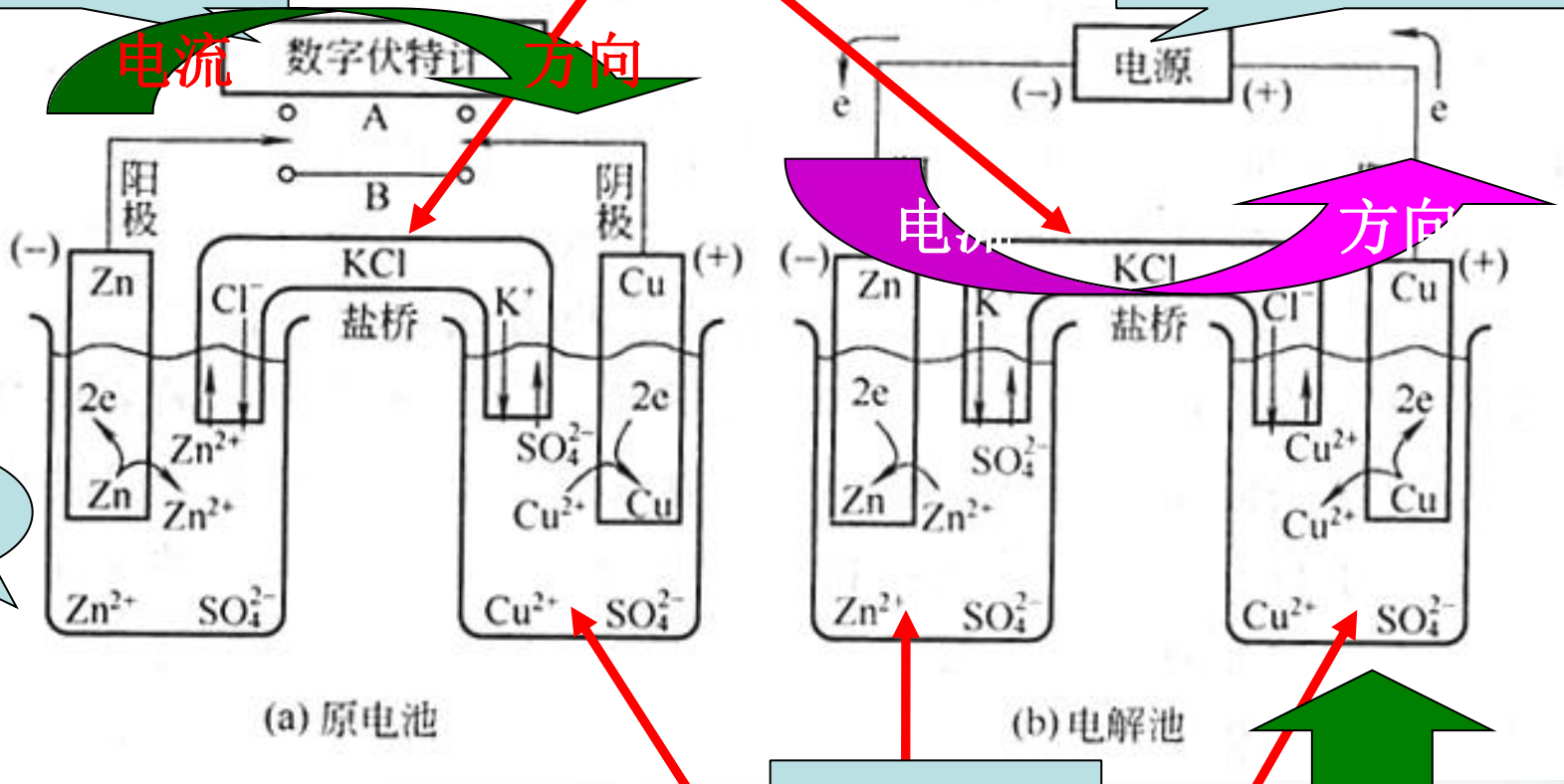
安徽化工学校

1、电位分析法基本原理

无外部电源

KCl

外部提供电源



$ZnCl_2$

$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$

$ZnSO_4$

$CuSO_4$

电子有负极流向正极，电流方向是正极流向负极。

1、电位分析法基本原理

● 电位分析法的分类和特点

☞ **电位分析法定义：** 电位分析法是在零电流条件下，测定电池“参比电极/试液 / 指示电极” 的电动势来进行定量分析的一种仪器分析方法。

☞**分类：** 电位分析法分为**电位法**和**电位滴定法。**

☞**特点：**①准确度较高

②灵敏度高，10^{-4}～10^{-8}mol/L

③选择性好（排除干扰）

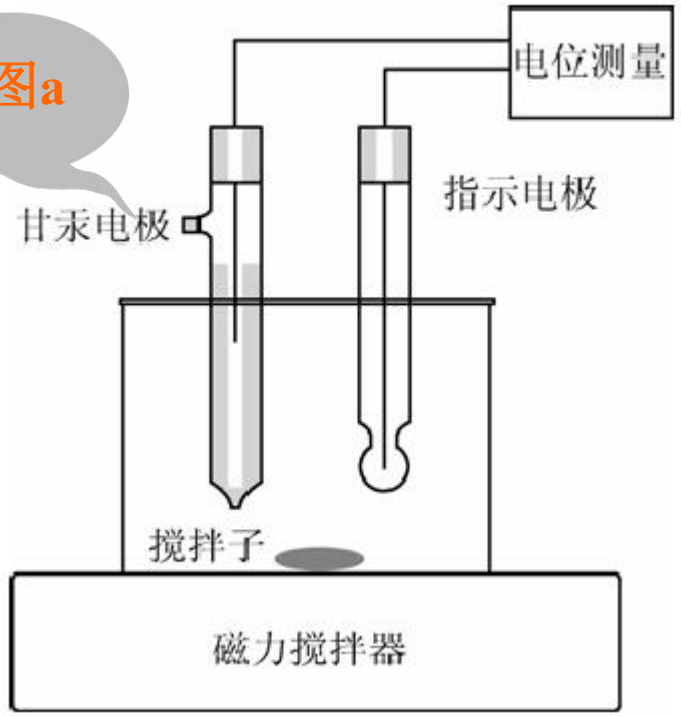
④应用广泛

⑤仪器设备简单，易于实现自动化

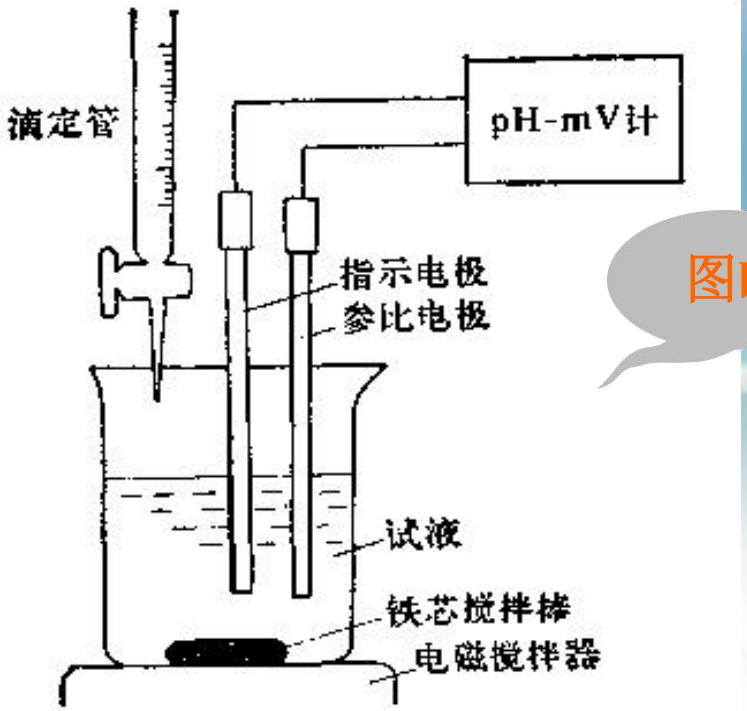
1、电位分析法基本原理

- 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；（见图a）常用于pH值和一些离子浓度的测定
- 利用指示电极的电位变化作为反应终点的“指示剂”的滴定分析技术称为电位滴定法；（见图b）用于酸碱、氧化还原、沉淀、配位等反应终点的确定

图a



图b



电位滴定基本仪器装置

1、电位分析法基本原理

单个电极的电位是无法测量的，因此，由指示电极与参比电极组成化学电池，测量电池的电动势，即可得到该电极的相对电位。

◆ 参比电极

参比电极是决定指示电极电位的重要因素，作为一个理想的参比电极应具备以下条件：

①电极的电位已知且恒定。

②电极电位是稳定的，受外界影响小。

③对温度和浓度没有滞后性

④具有良好的重现性和稳定性。

常用的参比电极有**甘汞电极**和**银-氯化银电极**。

1、电位分析法基本原理

● 甘汞电极

电位分析中最常用饱和甘汞电极（SCE）作参比电极

组成：汞+甘汞Hg_2Cl_2 +KCl溶液

电极反应:$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$

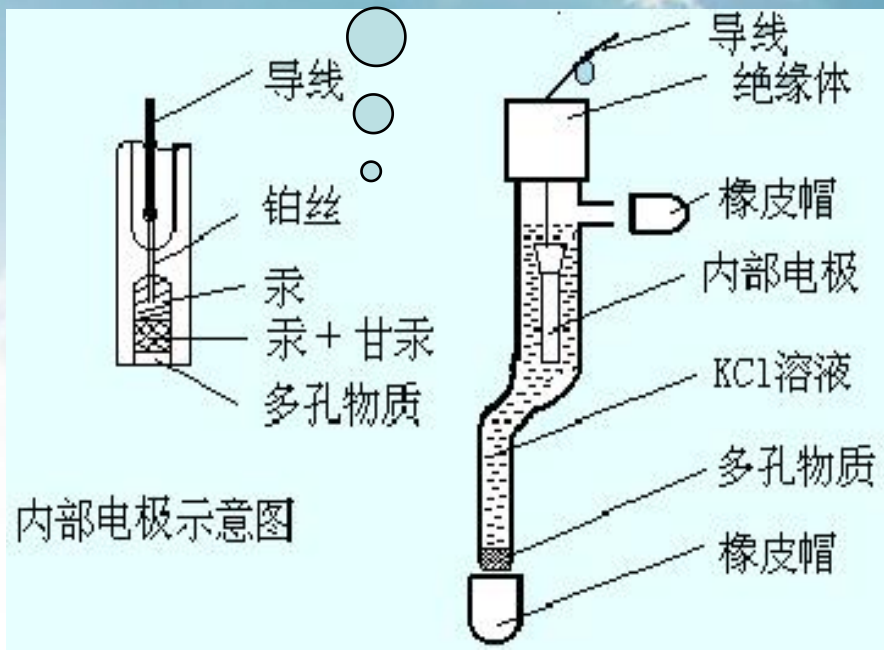
电池符号:

SCE：$Hg,Hg_2Cl_2(s)|$ KCl (饱和)

电极电位表达式:

$$\varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} = \varphi^0_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

仅与内部Cl^-活度有关



使用注意问题

1、电位分析法基本原理

● 银—氯化银电极

组成：　　银丝镀AgCl沉淀+KCl溶液

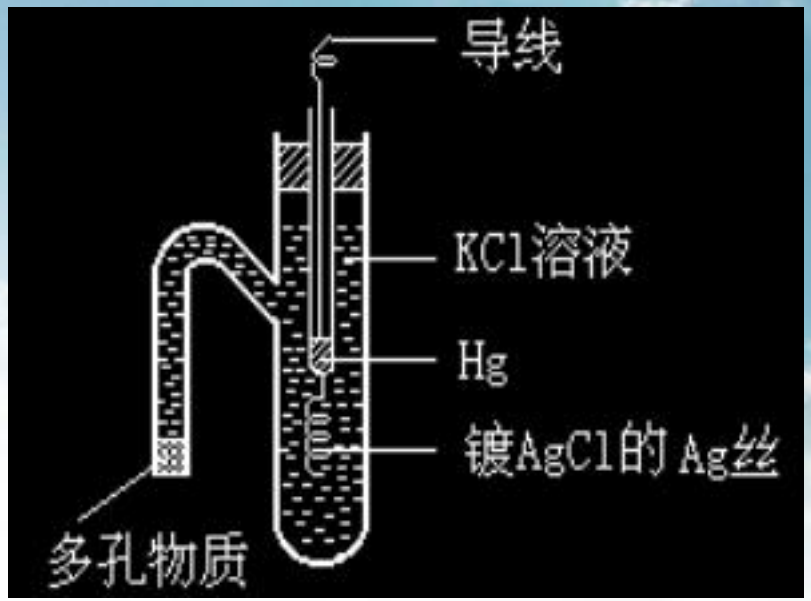
电极反应：　$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$

电池符号：　$Ag, AgCl_{(固)} | KCl$

电极电位表达式：

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

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi^{\circ}_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{nF}\ln a_{Cl^-}$$



银-氯化银电极的作用

1、电位分析法基本原理

◆ 指示电极

指示电极是指示被测物质浓度的电极。

指示电极对被测物质的指示是有选择性的，一种指示电极往往只能指示一种物质的浓度，因此，指示电极种类很多。常用的指示电极有：

- 金属基电极
- pH玻璃电极
- 玻璃膜电极
- 离子选择性电极
- 生物电极。

1、电位分析法基本原理

● 金属基电极

① 金属-金属离子电极：

✓ 应用：测定金属离子

✓ 例：Ag | Ag^+

$Ag^+ + e \rightarrow Ag$

$$\phi = \phi^{\theta} + 0.0592 \lg a_{Ag^+} = \phi^{\theta'} + 0.0592 \lg C_{Ag^+}$$

② 金属-金属难溶盐电极：

✓ 应用：**测定阴离子**

✓ **例：Ag | AgCl | Cl^-**

$AgCl + e \rightarrow Ag + Cl^-$

$$\phi = \phi^{\theta} - 0.0592 \lg a_{Cl^-} = \phi^{\theta'} - 0.0592 \lg C_{Cl^-}$$

1、电位分析法基本原理

Hg电极：

- ✓ 应用：**EDTA滴定的指示剂**
- ✓ 例：$Hg \mid HgY^{2-}$，MY^{n-4}, M^{n+}

$$\varphi_{Hg^{2+}/Hg} = \varphi^{\theta}_{Hg^{2+}/Hg} + \frac{0.0592}{2}\lg[Hg^{2+}]$$

③ 惰性电极：

- ✓ 应用：测定氧化型、还原型浓度或比值
- ✓ 例：$Pt \mid Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})$，$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$

$$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$$

$$\phi = \phi^{\theta} + 0.0592\lg\left(a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}}\right)$$

1、电位分析法基本原理

- **pH玻璃电极**

➢ 应用：测定某种特定离子

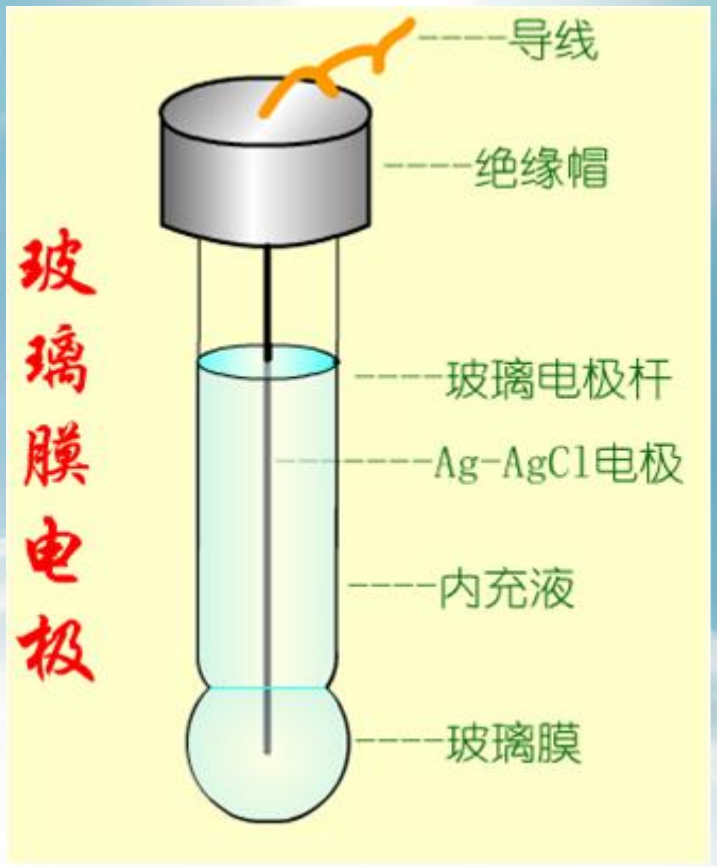
➢ 特点：

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

➢ 对指示电极的要求：

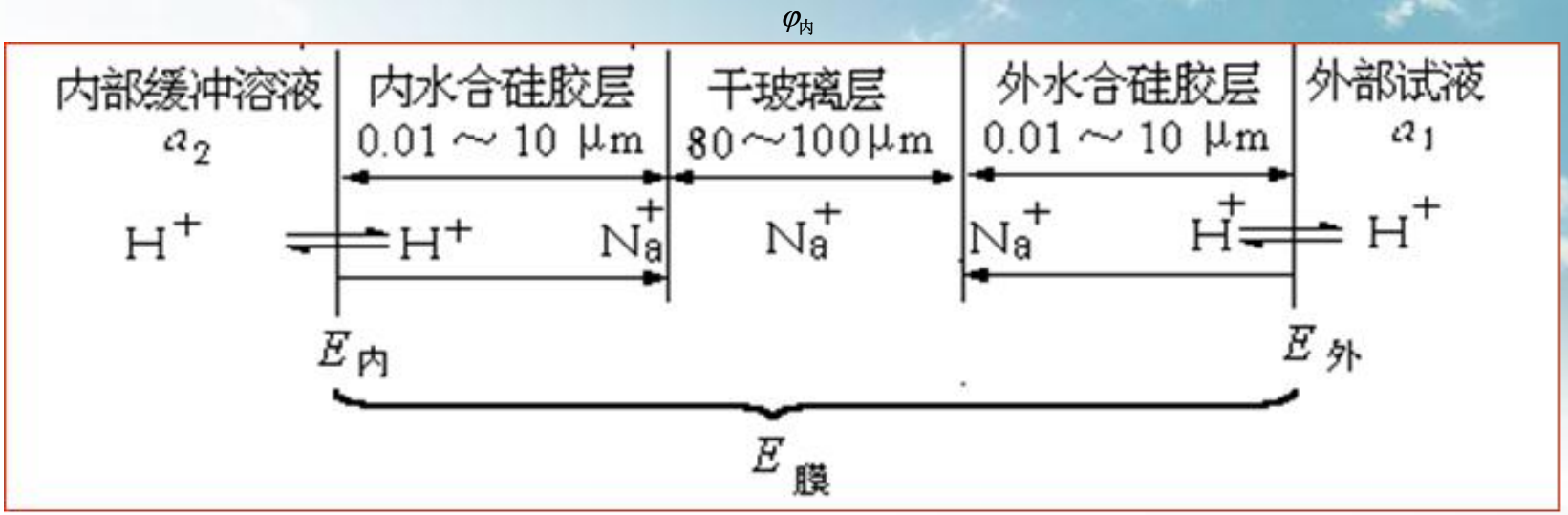
电极电位与待测离子浓度或活度关系符合Nernst方程。



1、电位分析法基本原理

注意：

玻璃电极使用前，必须在水溶液中浸泡，水浸泡24h后，表面Na+与水中的H+交换， 表面形成水合硅胶层 。



1、电位分析法基本原理

膜电位

是H^+离子在溶液和玻璃水化层Na^+界面之间转移而产生。

$$\varphi_{膜} = \varphi_{外} - \varphi_{内} = 0.0592 \lg \frac{a_{H^+_{外}}}{a_{H^+_{内}}}$$

$$\varphi_{膜} = K' + 0.0592 \lg a_{H^+_{外}} = K' - 0.0592 \lg pH_{外}$$

在一定的温度下，玻璃电极的膜电位与外部溶液的pH成线性关系

1、电位分析法基本原理

不对称电位

由玻璃膜内、外结构和表面张力性质的微小差异而产生

几~几十毫伏

玻璃电极长期在水溶液这长时间浸泡，$\varphi_{不}$达到恒定值

玻璃电极的电极电位

$$\varphi_{玻璃} = \varphi_{AgCl/Ag} + \varphi_{膜} = \varphi_{AgCl/Ag} + K' - 0.0592pH_{外}$$

$$\varphi_{玻璃} = K_{玻璃} - 0.0592pH_{外}$$

当温度一定时，pH玻璃电极的电极电位与试液的pH成线性关系

1、电位分析法基本原理

● 离子选择电极（SIE）

一、离子选择性电极的响应原理

离子选择电极（ion selective electrode, ISE），是对某种特定离子产生**选择性响应**的一种电化学传感器。其结构一般由**敏感膜、内参比溶液和内参比电极组成**

离子选择电极电位为：

$$E(ISE) = E_{内参} + E_{膜} = K^{\Xi'} \pm \frac{2.303RT}{zF} \lg a_{M^{n+}}$$

z：离子电荷数；“±”号对阳离子取“+”，阴离子取“-”　a为被测离子的活度。

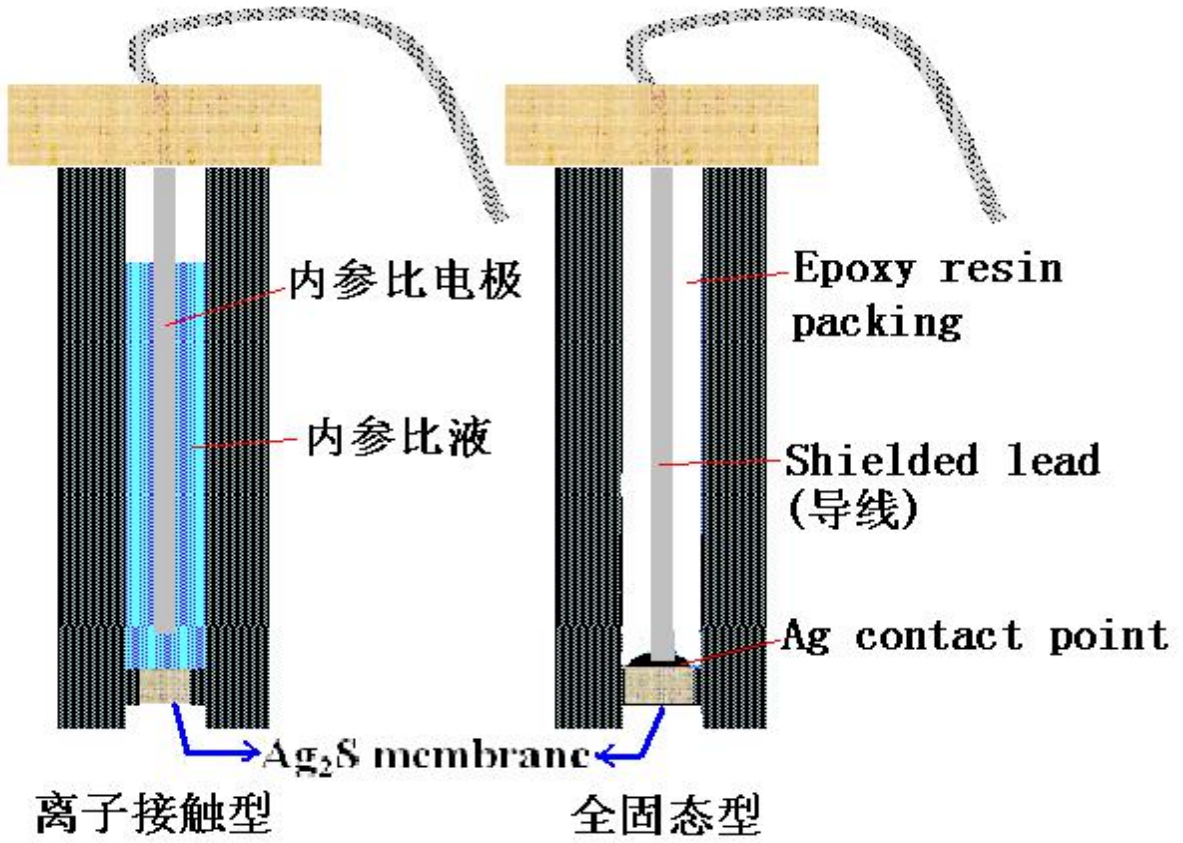
1、电位分析法基本原理

- 离子选择性电极的分类

- 原电极
  - 晶体膜电极
    - 均相膜电极 LaF、Ag_2S
    - 非均相膜电极 Ag_2S-CuS
  - 非晶体膜电极
    - 刚性基质电极H^+、Li^+
    - 流动载体电极 液膜、冠醚
- 敏化电极
  - 气敏电极 氨电极、硫化氢电极
  - 酶电极 葡萄糖电极、组织电极

1、电位分析法基本原理

离子选择性电极的构造

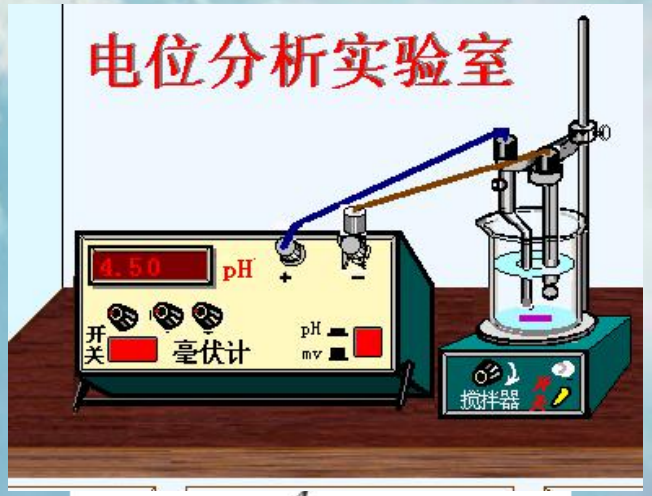


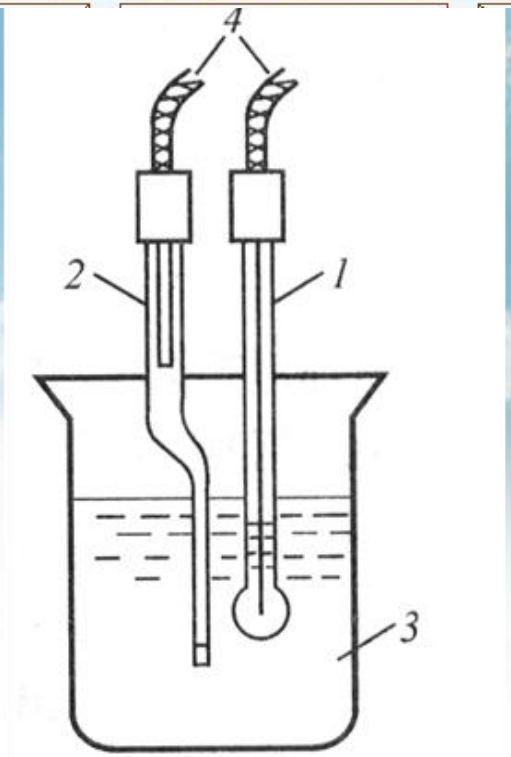
Ag_2S membrane electrodes

2、直接电位法

◆ 直接电位法测定溶液的PH值

1.测量溶液pH值的体系结构图：





1、玻璃电极

2、饱和甘汞电极

3、试液

4、接至电压计（pH计）

2、直接电位法

2．工作电池

组成：指示电极/参比电极/待测溶液组成

测定pH值：玻璃电极/饱和甘汞电极

常数K′包括：
外参比电极电位
内参比电极电位
不对称电位
液接电位

(-) Ag, AgCl | HCl溶液 | 玻璃膜 | 试液溶液 | KCl(饱和） | Hg_2Cl_2（固）, Hg (+)

$\varphi_{玻璃电极}$　φ_{L}　φ_{SCE}

电池电动势：

$$E = \varphi_{SCE} - \varphi_{玻} + \varphi_{L} = K - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

$$E = K + \frac{2.303RT}{F}\mathrm{pH}$$

液接电位

同条件下是常数

2、直接电位法

3、测定pH值的原理与方法

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：

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

若测定条件完全一致，则$K_s = K_x$，两式相减得：

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

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。

2、直接电位法

◆ pH 标准溶液

配置成一定体积的标准液后对仪器进行校正

温度 t ℃	0.05M 草酸三氢钾	25℃饱和酒石酸氢钾	0.05M 邻苯二甲酸氢钾	0.01mol/L 硼砂	25℃ Ca(OH)2
10	1.671		3.996	9.330	13.011
15	1.673		3.996	9.276	12.820
20	1.676		3.998	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	9.105	12.130
40	1. 694	3. 547	4. 029	9. 072	11. 975

酸度计校正方法

一点校正方法

二点校正方法

2、直接电位法

◆ 测定离子活度（或浓度）

$$a = \gamma c$$

I 恒定

γ常数

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：

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

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

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

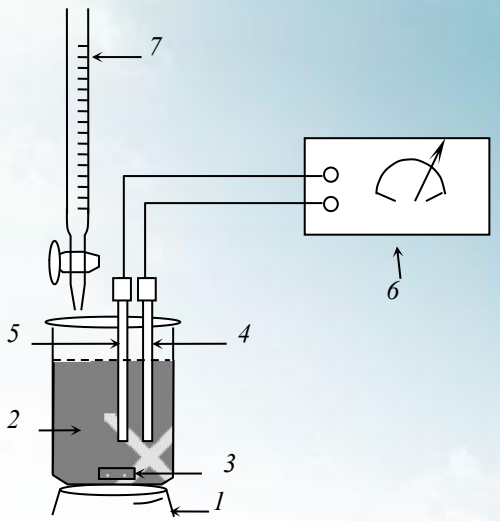
2、直接电位法

◆仪器的使用步骤：

① 仪器的正确安装；
② 检查并开机；
③ 进入仪器的起始状态；
④ 选择仪器的电极插口；
⑤ pX测量时的斜率校准；
⑥ pX测量

3、电位滴定法

◆ 基本原理



传统电位滴定方式

- 工作电池
  - 指示电极
  - 待测溶液
  - 参比电极
- 滴定剂

根据滴定过程中化学计量点附近的电位突跃来确定终点

3、电位滴定法

- **电位滴定法优点**

（1）与直接电位法相比：

①测量电位变化，算出化学计量点体积；

②准确度和精密度高；

③*E*并没有直接用来计算待测物的*c*。

（2）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；

ä 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

3、电位滴定法

◆ 确定滴定终点的方法

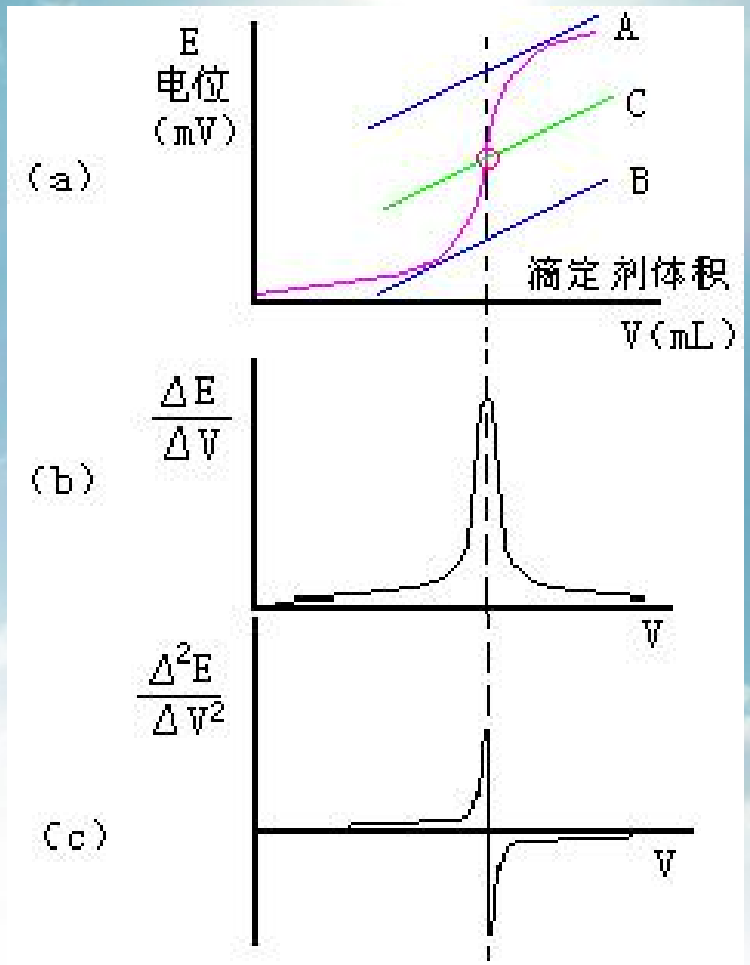
E-*V*曲线法：取中点，但准确性稍差（图a）

一阶微商法(图b)

$\Delta E/\Delta V$ - V曲线法

二阶微商法(图c)

$\Delta^2 E/\Delta V^2$ - V曲线法



（a）E-V曲线；（b）一阶微商曲线；（c）二阶微商曲线

3、电位滴定法

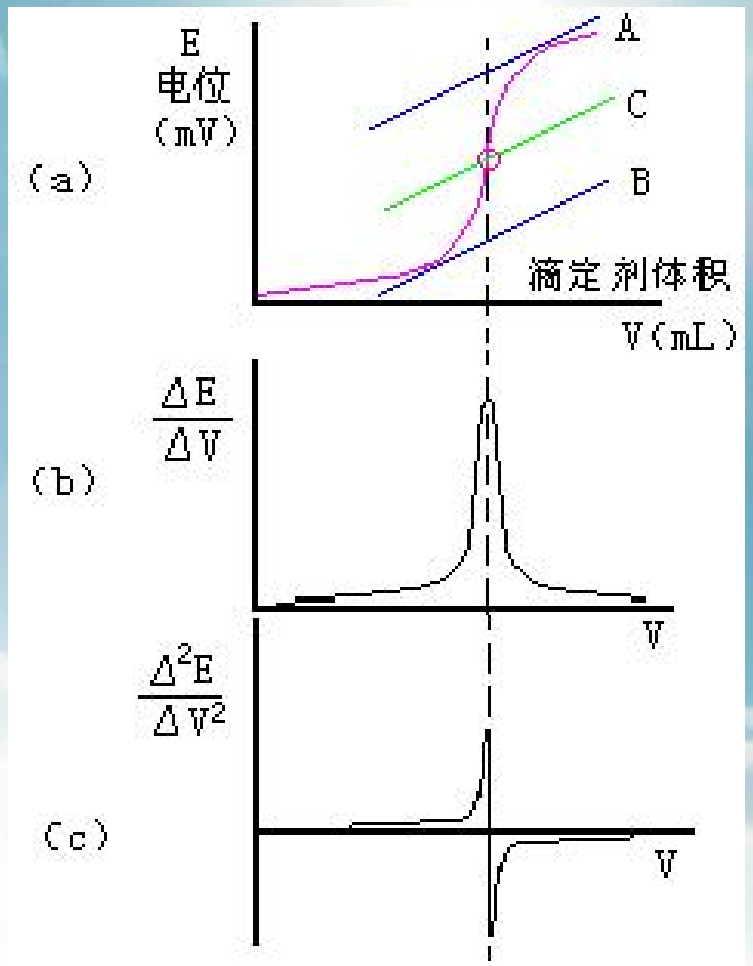
依据:

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



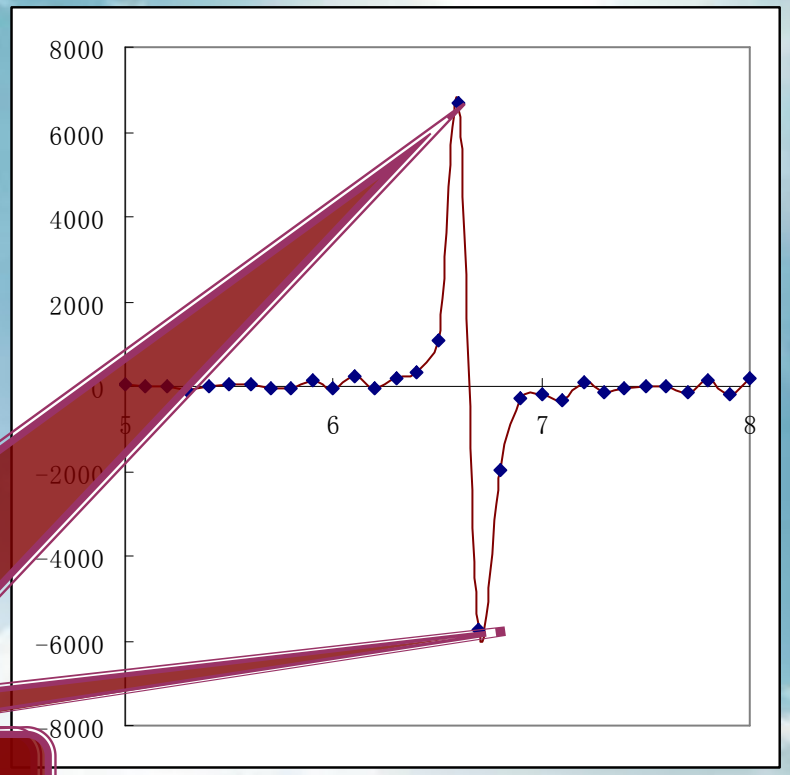
（a）E-V曲线；（b）一阶微商曲线；（c）二阶微商曲线

3、电位滴定法

二阶微商=0最常用

二阶微商计算方法

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



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

3、电位滴定法

- 电位分析法应用

滴定体系	指示电极	参比电极
酸碱滴定	玻璃电极	甘汞电极
沉淀滴定	银电极 or	双盐桥甘
沉淀滴定	X⁻电极	汞 or 玻璃电
氧化还原	Pt电极	极 甘汞电极
配位滴定	Hg|Hg-EDTA	甘汞电极
其他体系	适当的	电位不变

化工人才的摇篮

3、电位滴定法

● 自动电动滴定仪

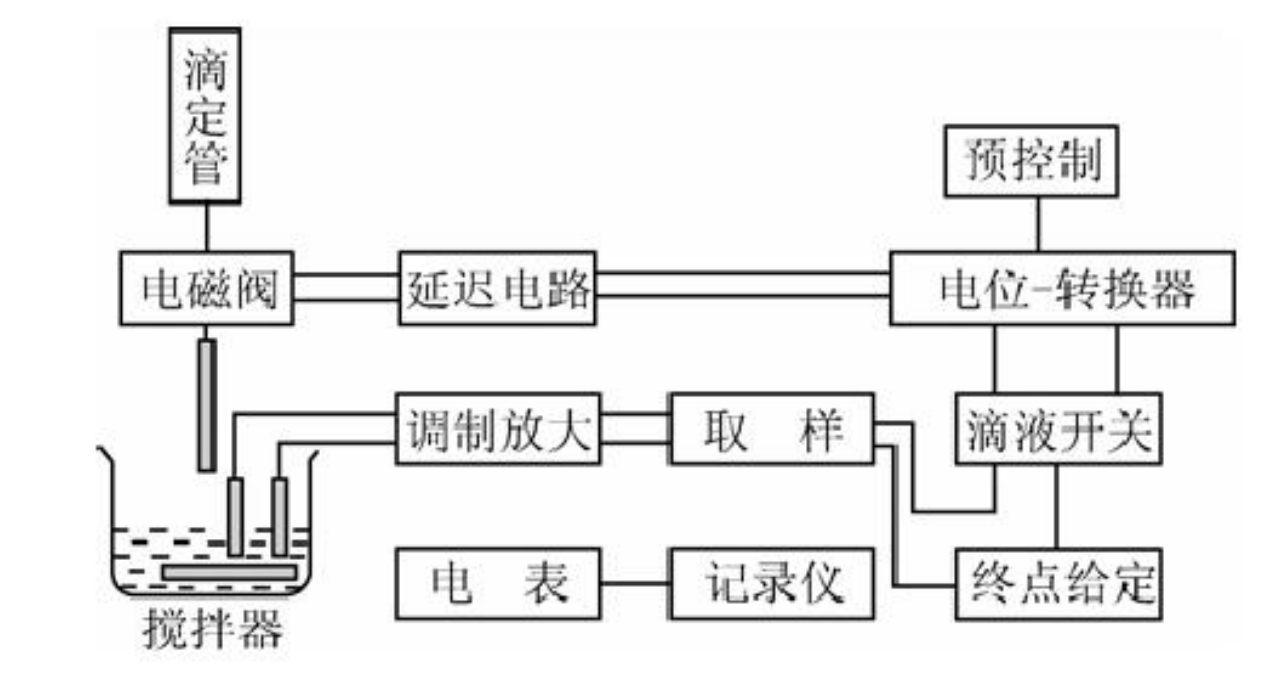
电位滴定法的仪器又分为**手动滴定法**和**自动滴定法**。手动滴定法所需仪器为上述pH计或离了计，在滴定过程中测定电极电位变化，然后绘制滴定曲线。这种仪器操作十分不便。

自动滴定仪有两种工作方式：**自动记录滴定曲线方式**和**自动终点停止方式**。

自动记录滴定曲线方式是在滴定过程中自动绘制滴定体系中pH(或电位值)滴定体积变化曲线，然后由计算机找出滴定终点，给出消耗的滴定体积。

自动终点停止方式是预先设置滴定终点的电位值，当电位值到达预定值后，滴定自动停止。

3、电位滴定法



自动电动滴定仪原理图