

Chapter 8 电位分析法



内容

- ❖ 8.1 概述
- ❖ 8.2 参比电极
- ❖ 8.3 指示电极
- ❖ 8.4 电位测定法
- ❖ 8.5 电位滴定法
- ❖ 8.6 电位分析法计算示例

8.1 概述

电化学分析：根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。它是以溶液的电导、电位、电流和电量等电化学参数与被测物质含量之间的关系作为计量基础。

电化学分析方法分类：

- 1、电位分析法：**用一指示电极（其电位与被测物质浓度有关）和一参比电极（其电位恒定）与试液组成电化学电池，在零电流条件下测定电池的电动势。
- 2、电解和库仑分析法**
- 3、伏安分析法**
- 4、电导分析法**



电位测定法：通过测量电池电动势来确定待测离子的活度的方法。适用于微量组分测定。

电位滴定法：通过滴定过程中电池电动势的突变来确定滴定终点从而求出待测物质的含量。适用于常量组分测定。

利用电极电位值与其相应的离子活度**遵守能斯特（Nernst）**关系就可以达到测定离子活度的目的。

电极电位的产生

电极：在电化学电池中赖以进行电极反应和传导电流从而构成回路的部分。

电极电位：例如，在将一金属片插入具有该金属离子的水溶液中，在金属与溶液界面间产生了扩散双电层，两相之间产生了一个电位差，称为电极电位。其大小可用能斯特方程描述：

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

由于目前尚无法单独测量电极的电极电位绝对值，所以需要采用两电极或三电极系统。

工作电池的组成：

指示电极（电极电位随待测离子活度不同而变化的电极）

参比电极（电极电位与被测物无关，数值恒定）

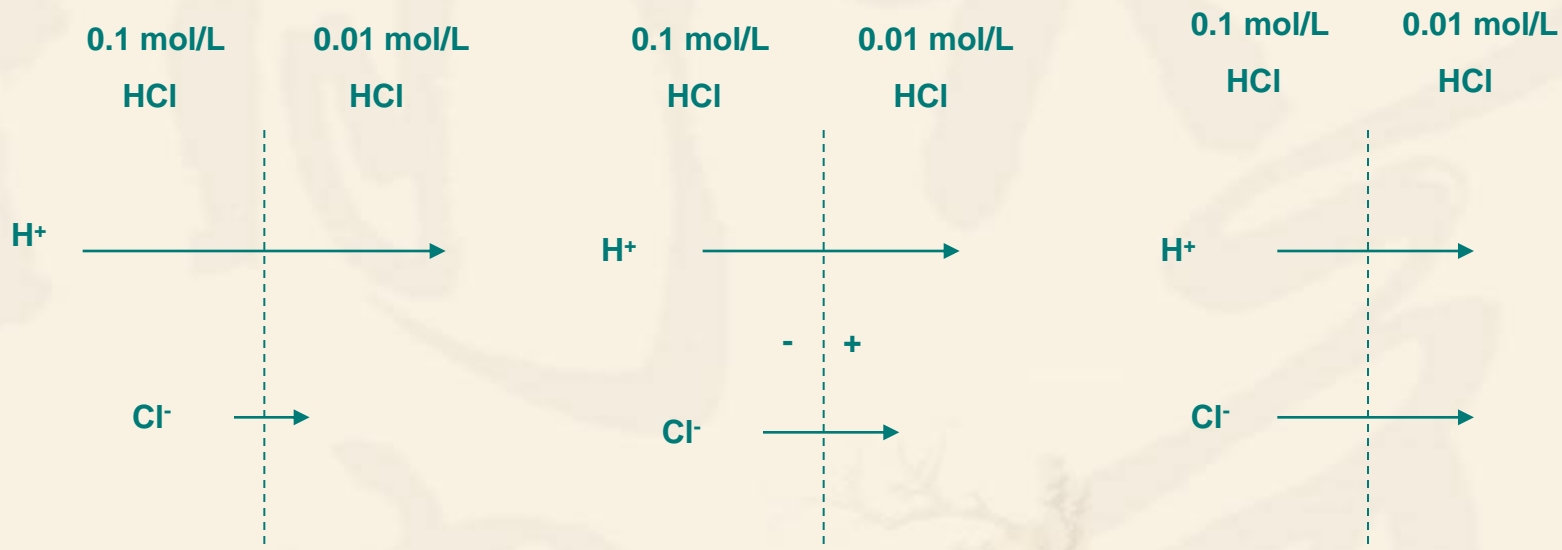
待测溶液

习惯上把正极写在右边，负极写在左边，因此参比电极有可能为正极或负极。

电池电动势

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} + \varphi_L$$

液体接界电位



液/液接界电位产生的示意图

液体接界电位 ϕ_L 可以忽略

当参比电极为正极时，工作电池表示为 $M|M^{n+}||\text{参比电极}$

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{M^{n+}/M} \\ &= \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{M^{n+}/M}^{\theta} - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \\ &= K - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \end{aligned}$$

当参比电极为负极时，工作电池表示为 $\text{参比电极}||M|M^{n+}$

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{M^{n+}/M} - \varphi_{\text{参比}} \\ &= \varphi_{M^{n+}/M}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} - \varphi_{\text{参比}} \\ &= K + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \end{aligned}$$

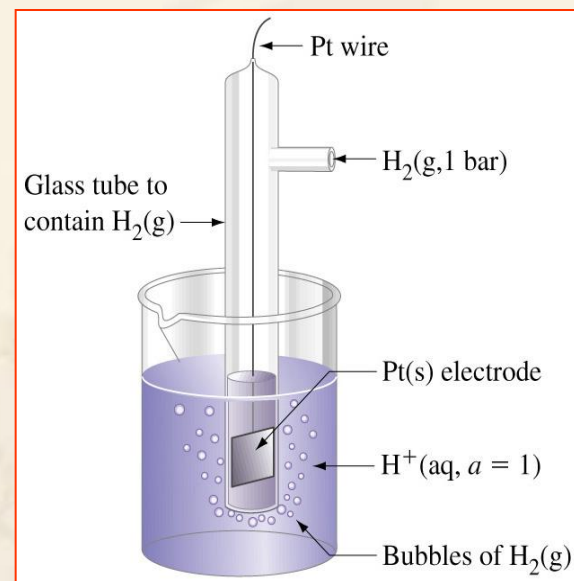
❖ 8.2 参比电极

要求:

- (1) 电极电势已知并且恒定;
- (2) 与不同的测试溶液间的液体接界电位差异很小;

种类:

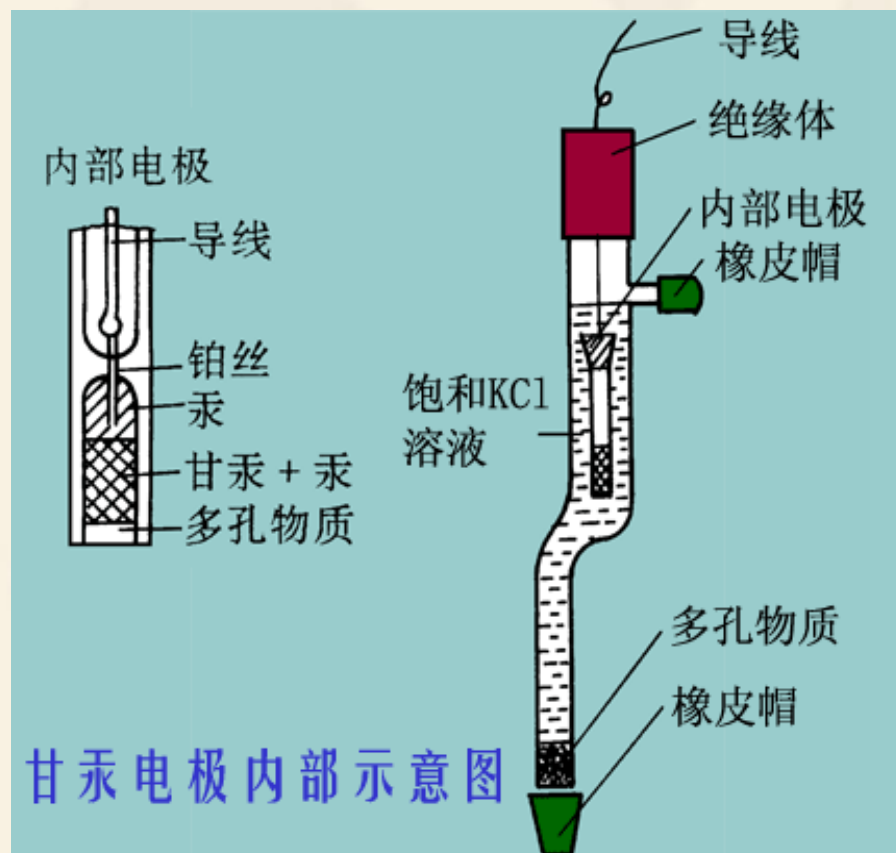
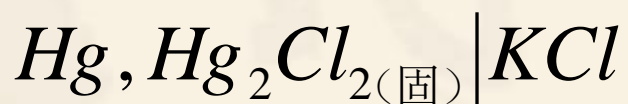
- (1) 标准氢电极
- (2) 甘汞电极
- (3) 银-氯化银电极

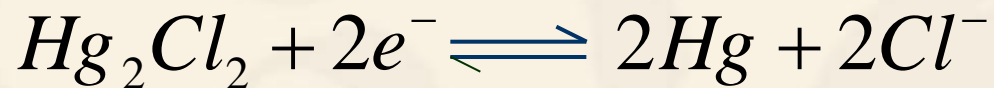


标准氢电极

8.2.1 甘汞电极

甘汞电极半电池:





$$\varphi = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\theta - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

25°C时甘汞电极的电极电位(对SHE)

名称	KCl溶液的浓度	电极电位/V
0.1 mol · L ⁻¹ 甘汞电极	0.1 mol · L ⁻¹	+0.3365
标准甘汞电极(NCE)	1.0 mol · L ⁻¹	+0.2828
饱和甘汞电极(SCE)	饱和溶液	+0.2438

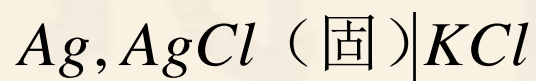
SCE温度校正:

$$\varphi = 0.2438 - 7.6 \times 10^{-4} (t - 25)$$

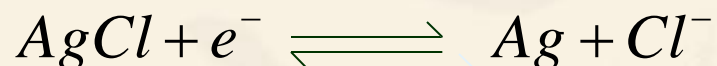
8.2.2 银-氯化银电极

二、银-氯化银电极

银丝镀上一层 $AgCl$ ，浸在一定浓度的 KCl 溶液中，即构成银-氯化银电极，可以写作：

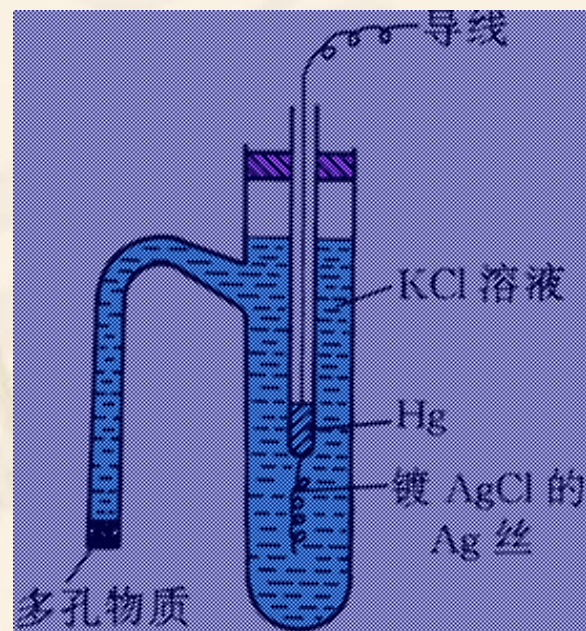


电极反应为：



电极电位为：

$$\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi_{AgCl/Ag}^{\theta} - 0.059 \lg a_{Cl^-}$$



25°C时，不同浓度KCl溶液的银-氯化银电极的电极电位值如表所列。

25°C时银-氯化银电极的电极电位(对NHE)

名称	KCl溶液的浓度	电极电位/V
0.1 mol · L ⁻¹ 银-氯化银电极	0.1 mol · L ⁻¹	+0.2880
标准银-氯化银电极	1.0 mol · L ⁻¹	+0.2223
饱和银-氯化银电极	饱和溶液	+0.2000

温度校正:

$$\varphi = 0.2223 - 6 \times 10^{-4} (t - 25)$$

❖ 8.3 指示电极

指示电极：能快速而灵敏地对溶液中参与半反应的离子的活度或不同氧化态的离子的活度比，产生能斯特响应。

常用的指示电极：

(1) 金属电极（基于电子交换的电极）：

金属-金属离子电极（第一类电极），**Ag, Cu, Hg**

金属-金属难溶盐电极（第二类电极），**Ag-AgCl**，甘汞

汞电极（第三类电极），**Hg|HgY²⁻, MY⁽ⁿ⁻⁴⁾, Mⁿ⁺**

惰性金属电极，**Pt, Au**，石墨炭

(2) 膜电极（基于离子选择性的电极）：

离子选择电极是通过电极上的薄膜（敏感膜）对各种离子有选择性的电位响应而作为指示电极的。

膜电位包括液接电位和道南电位。

道南电位：一种选择性渗透膜，当它与溶液接触时，能选择性的让某一种或某几种离子渗透，这种具有强制性和选择性的扩散造成膜内外界面电荷分布不均匀，产生双电层结构，形成了电位差，这种电位称为道南电位。

离子选择性电极

原电极

晶体（膜）电极

均相膜电极：氟电极

非均相膜电极：氯电极

非晶体（膜）电极：玻璃电极，活动载体电极

敏化电极

气敏电极： NH_3 电极， SO_2 电极

酶（底物）电极：尿素酶电极

其他电极：细菌电极、生物电极、免疫电极

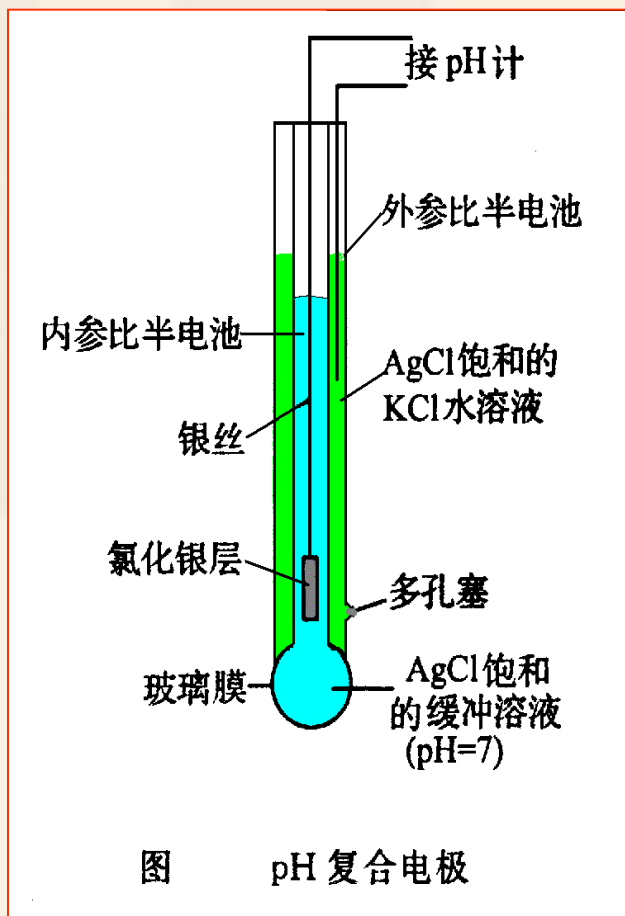
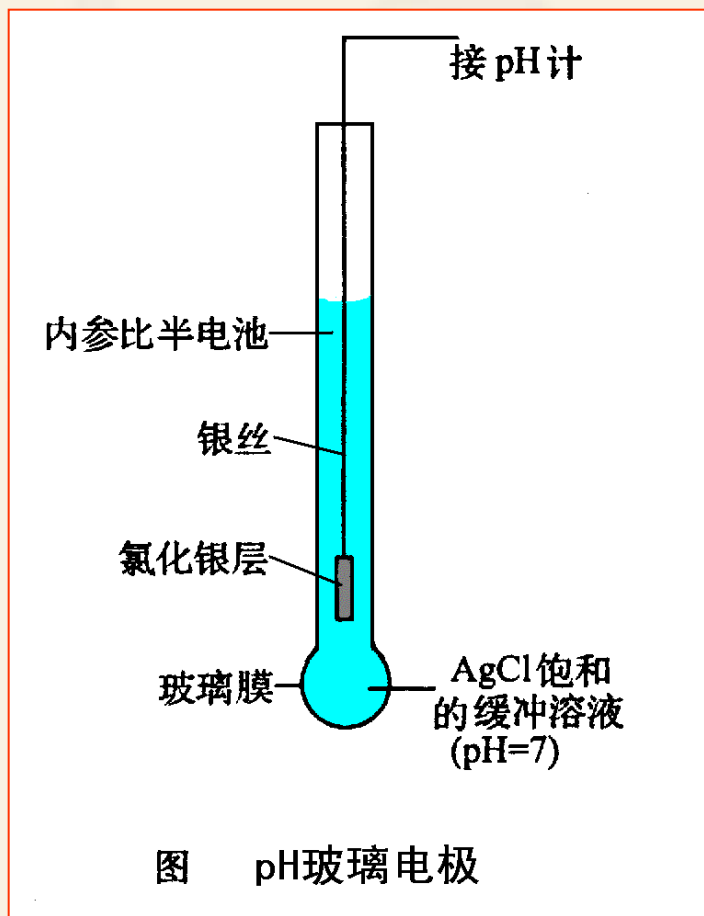
离子选择性电极种类较多，但其基本结构有三部分：

(1) 内参比电极

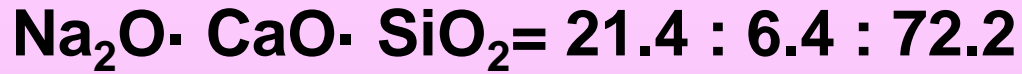
(2) 内参比溶液

(3) 选择性膜

❖ 8.3.1 玻璃电极



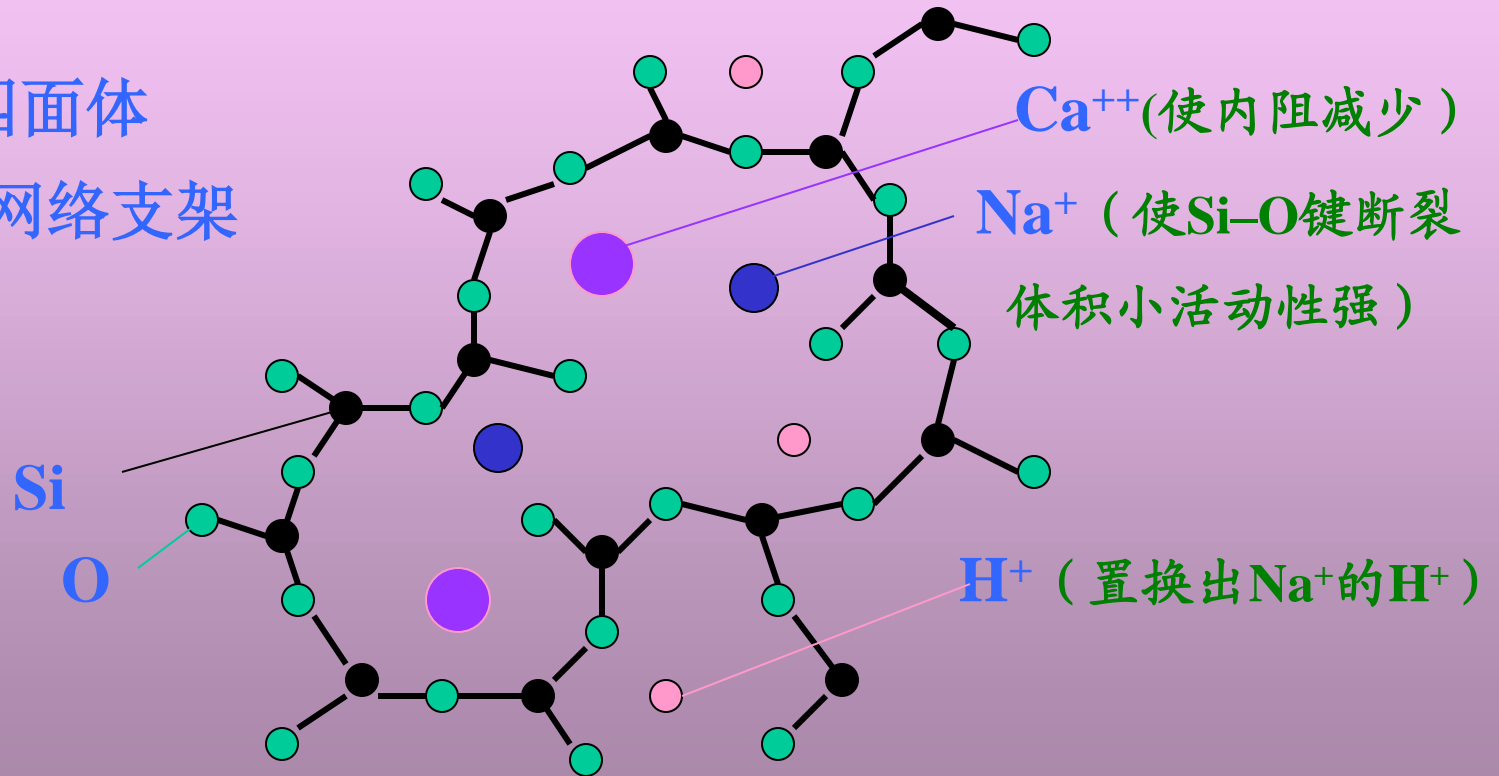
玻璃电极的选择性源于玻璃敏感膜组成的不同。



Si-O 正四面体

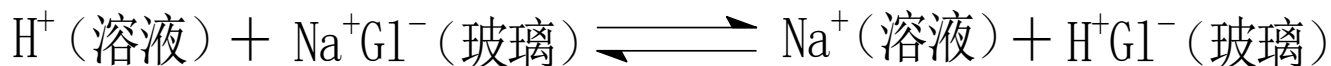
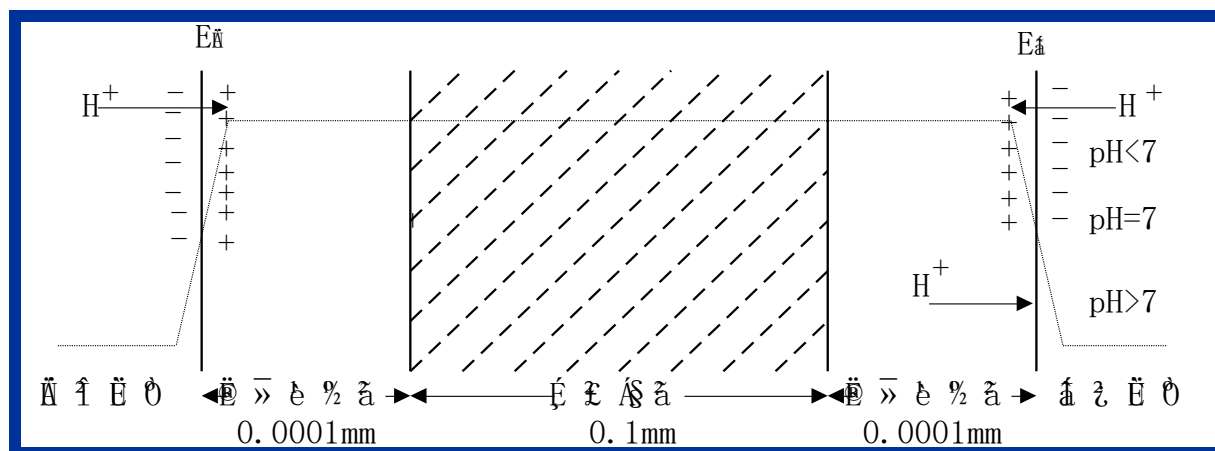
三维空间网络支架

电荷载体



玻璃电极在使用前必须在水中浸泡一定时间。浸泡时，由于硅酸盐结构中的 SiO_3^{2-} 离子与 H^+ 的键合力远大于与 Na^+ 的键合力，玻璃表面形成一层水合硅胶层。

当浸泡好的玻璃电极浸入待测溶液时，水合层与溶液接触，由于硅胶层表面和溶液的 H^+ 活度不同，形成活度差， H^+ 从活度大的一方向活度小的一方迁移，因而改变了胶-液两相界面的电荷分布，产生一定的相界电位。同理，在玻璃膜内侧水合硅胶层-内部溶液界面间也存在相界电位。



内膜电位:

$$\varphi_{\text{内}} = K + 0.059 \lg \frac{a_{H^+\text{内}}}{a_{H^+\text{内}(Gl)}}$$

外膜电位:

$$\varphi_{\text{外}} = K + 0.059 \lg \frac{a_{H^+\text{外}}}{a_{H^+\text{外}(Gl)}}$$

玻璃电极电位:

$$\varphi_{\text{膜}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}}$$

$$= K' + 0.059 \lg \frac{a_{H^+\text{外}}}{a_{H^+\text{外}(Gl)}} \frac{a_{H^+\text{内}(Gl)}}{a_{H^+\text{内}}} = K'' + 0.059 \lg a_{H^+\text{外}}$$

不对称电位 $\varphi_{\text{不对称}}$ 产生的原因：

由于薄膜内外两个表面的状况不同，如含钠量、张力以及外表面的机械和化学损伤等不同而产生的。

其值为当 $\alpha_{\text{H内}} = \alpha_{\text{H外}}$ 时的电位。

pH玻璃电极在使用之前一般需要在水中浸泡一段时间，目的是为了形成水化层，并减小不对称电位。

玻璃膜电极具有内参比电极，如Ag-AgCl电极，因此整个玻璃膜电极的电位，应是内参比电极电位与膜电位之和，即

$$\varphi_{\text{玻璃}} = \varphi_{\text{内参比}} + \varphi_{\text{膜}} + \varphi_{\text{不对称}}$$

$$\begin{aligned}
 \varphi_{\text{玻璃}} &= \varphi_{\text{内参比}} + \varphi_{\text{膜}} + \varphi_{\text{不对称}} \\
 &= K + 0.059 \lg a_{H^+ \text{外}} \\
 &= K - 0.059 \text{pH}
 \end{aligned}$$

以pH电极为指示电极，**SCE**为参比电极测量pH值的化学电池可以写成



$$E = \varphi_{\text{外参比}} - \varphi_{\text{玻璃}}$$

玻璃电极测定pH

优点:

- 1、不受溶液中氧化剂或还原剂的影响;
- 2、玻璃电极不易因杂质的作用而中毒;
- 3、能在胶体溶液和有色溶液中应用。

缺点:

- 1、本身具有很高的电阻，必须辅以电子放大装置才能测定;
- 2、电阻随温度变化，一般只能在5~60°C使用;
- 3、测定范围 $1 < \text{pH} < 9$; ($\text{pH} < 1$, 酸差; $\text{pH} > 9$, 碱差)
- 4、离子强度需小于3mol/L。

❖ 8.3.2 晶体膜电极

晶体膜电极分为均相、非均相晶膜电极。

均相晶膜由一种化合物的单晶或几种化合物混合均匀的多晶压片而成。

非均相膜由多晶中掺惰性物质经热压制成。

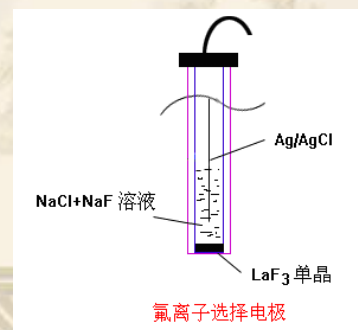
8.3.2.1 单晶膜电极：氟电极

由于 LaF_3 的晶格有空穴，在晶格上的 F^- 可以移入晶格邻近的空穴而导电。当氟电极插入含氟溶液中时，则溶液中 F^- 可以进入单晶的空穴，单晶表面的 F^- 也可以进入溶液。

25°C时，
$$\varphi_{\text{膜}} = K - 0.059 \lg a_{\text{F}^-} = K + 0.059 pF$$

适用范围：pH 5~7，pH过低，形成 HF 或 HF_2^- ，降低 F^- 的活度；pH过高， LaF_3 薄膜中的 F^- 与溶液中的 OH^- 发生交换，晶体表面形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ ，干扰测定。

干扰离子： OH^- ， Al^{3+} ， Fe^{3+}



8.3.2.2 多晶膜电极:

由难溶盐的沉淀粉末如**AgCl**, **AgBr**, **AgI**, **Ag₂S**等在高压下压制而成, 其中**Ag⁺**起传递电荷的作用。

为了增加卤化银的导电性和机械强度, 减小对光的敏感性, 常在卤化银中掺入硫化银, 制成对**Cl⁻**, **Br⁻**, **I⁻**, **S²⁻**有响应的膜电极。也可以用**Ag₂S**为基体, 掺入适量的金属硫化物(如**CuS**, **PbS**等), 制成阳离子选择性电极。

$$\varphi_{\text{膜}} = K + 0.059 \lg \frac{K_{sp(\text{AgX})}}{a_{x^-}} = K - 0.059 \lg a_{x^-}$$

8.3.3 离子选择性电极的膜电位及其选择性的估量

$$\varphi_{\text{膜}} = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg a_{\text{阳离子}}$$

$$\varphi_{\text{膜}} = K - \frac{2.303RT}{nF} \lg a_{\text{阴离子}}$$

不同电极的K值不相同，它与薄膜及内部溶液有关。

在一定条件下，离子选择性电极的膜电位与溶液中待测离子的活度的对数值呈线性关系，这是离子选择性电极法测定离子活度的基础。

离子选择性电极的选择性主要由敏感膜的活性材料性质所决定。

待测离子*i*对干扰离子*j*的修正Nernst方程式为:

$$\varphi = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg [a_i + K_{i,j} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}}]$$

电位选择性系数为:

$$K_{i,j} = \frac{a_i^{\frac{z_i}{z_j}}}{(a_j)^{z_j}}$$

$K_{i,j}$: 在实验条件相同时, 产生相同电位的待测离子活度 a_i 与干扰离子活度 a_j 的比值。

电位选择性系数 $K_{i,j}$ 表明电极的选择性, 若 $K_{i,j} = 10^{-3}$ 表明选择性电极对*i*离子的敏感性为*j*离子的1000倍。

例：有一 NO_3^- 离子选择性电极，对 SO_4^{2-} 的电位选择系数 $K_{NO_3^-,SO_4^{2-}} = 4.1 \times 10^{-5}$ 。用此电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H_2SO_4$ 介质中测定 NO_3^- ，测得 $a_{NO_3^-}$ 为 $8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 SO_4^{2-} 引起的测量误差是多少？

$$\begin{aligned} \text{解： 测量误差} &= \frac{K_{ij} \times a_j^{z_i/z_j}}{a_i} \times 100\% \\ &= \frac{4.1 \times 10^{-5} \times (1.0)^{\frac{1}{2}}}{8.2 \times 10^{-4}} \times 100\% = 5.0\% \end{aligned}$$

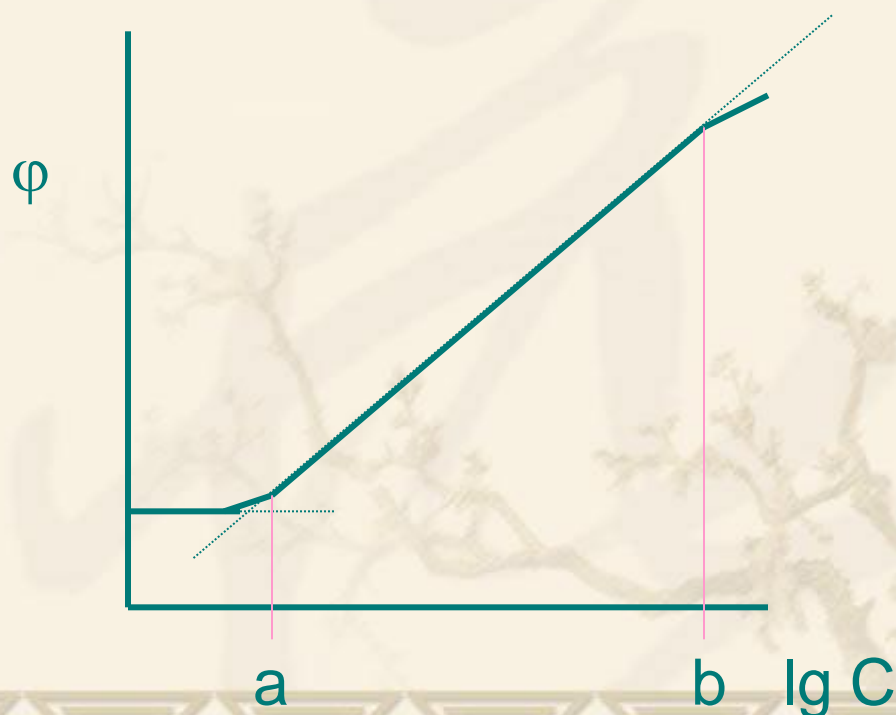
8.3.4 离子选择性电极的测定线性范围及检出限

检出限：在一定的置信水平下，其测量信号等于空白信号（或噪声）的标准偏差的**3**倍。

$$DL = \frac{3s}{K}$$

其中s:标准偏差

K:灵敏度（斜率）



8.4 电位测定法

8.4.1 pH的电位测定

pH的定义: $pH = -\lg a_{H^+}$

测定溶液的pH常用玻璃电极作指示电极，甘汞电极作参比电极，与待测溶液组成工作电池。



$\varphi_{\text{膜}}$ φ_L

$$\varphi_{\text{玻璃}} = \varphi_{AgCl/Ag^+} + \varphi_{\text{膜}}$$

25°C时,

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \varphi_{\text{玻璃}} + \varphi_L \\ &= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - (\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \varphi_{\text{膜}}) + \varphi_L \\ &= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - \varphi_{\text{膜}} + \varphi_L \\ &= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - (K + 0.059 \lg a_{\text{H}^+}) + \varphi_L \\ &= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - K - 0.059 \lg a_{\text{H}^+} + \varphi_L \\ &= K' - 0.059 \lg a_{\text{H}^+} \\ &= K' + 0.059 \text{pH} \end{aligned}$$

用离子选择性电极测定溶液pH时，要使用pH标准缓冲溶液来进行校准。

pH的实用定义

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

25°C时，

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{0.059}$$

标准缓冲溶液的种类：25°C时的pH值

- (1) 0.05mol/L 四草酸氢钾, pH=1.680
- (2) 饱和酒石酸氢钾, pH=3.559
- (3) 0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾, pH=4.003
- (4) 0.025mol/L磷酸二氢钾和0.025mol/L磷酸氢二钠,
pH=6.86
- (5) 0.01mol/L硼砂, pH=9.182
- (6) 饱和Ca(OH)₂, pH=12.460

8.4.2 离子活（浓）度的测定

例：氟离子电极测定溶液中的 F^-



25°C时,

$$\begin{aligned} E &= (\varphi_{AgCl/Ag} + \varphi_{\text{膜}}) - \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} \\ &= \varphi_{AgCl/Ag} + (K - 0.059 \lg a_{F^-}) - \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} \\ &= K' - 0.059 \lg a_{F^-} \end{aligned}$$

用离子选择性电极测定离子活度时，将离子选择性电极浸入待测溶液与参比电极组成一电池，其电动势为：

$$E = K' \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg a_i$$

式中K'是与参比电极、指示电极内参比电极、电极不对称电位和液接电位有关的常数。

当离子选择性电极作正极时，对阳离子响应的电极，K'后一项取正值，对阴离子响应的电极，K'后一项取负值。当离子选择性电极作负极时，K'后一项数值正好相反。

在用离子选择性电极直接电位法测定离子强度时，
须加入总离子强度调节缓冲液（**TISAB**），
作用：

- (1)** 固定被测溶液的离子强度，使活度系数恒定，膜电位与 $\lg c_i$ 呈线性关系；
- (2)** 控制溶液pH值；
- (3)** 掩蔽干扰离子的作用。

测定F⁻时，常用的TISAB组成：

NaCl (1 mol/L) ,

HOAc (0.25 mol/L) -NaOAc (0.75 mol/L)

柠檬酸钠 (0.001 mol/L)

柠檬酸钠用以掩蔽**Fe³⁺, Al³⁺**

Fe³⁺-柠檬酸配合物lgβ=25

Al³⁺-柠檬酸配合物lgβ=20

离子选择性电极直接电位测定法测定离子浓度的定量方法有标准曲线法、直接比较法和标准加入法。

标准加入法的准确度较高。

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

Δc 为加入标样后浓度的增量, $\Delta c = c_s \times \frac{V_s}{V_o}$;

ΔE 为待测液加标样前后电动势的差值, $\Delta E = |E_2 - E_1|$;

S 为电极的*Nernst*响应, $S = \frac{2.303RT}{nF}$

影响测定准确度的因素：

(1) 温度：温度不但影响直线的斜率，也影响直线的截距，

K' 包括参比电极电位，膜的内表面膜电位，液接电位等。

(2) 电动势的测量： E 随 $\lg a$ 改变而变化。

当仪器读数的 E 发生1mV测量误差时，活度的相对偏差约为 $3.9n$ ，对一价离子 $n=1$ ，相对偏差3.9%，对于二价离子 $n=2$ ，相对偏差7.8%。

(3) 干扰离子：干扰离子的存在，不仅给测定带来误差，而且使电极响应时间增长。可以加入掩蔽剂消除干扰离子。

影响测定准确度的因素：

(4) 溶液pH

(5) 待测离子浓度

(6) 电位平衡时间：

(i) 浓溶液响应快；

(ii) 搅拌溶液可以加快待测离子到达电极表面的速率；

(iii) 膜越薄响应越快；

(iv) 介质离子强度：含有大量非干扰离子时，响应比较快；

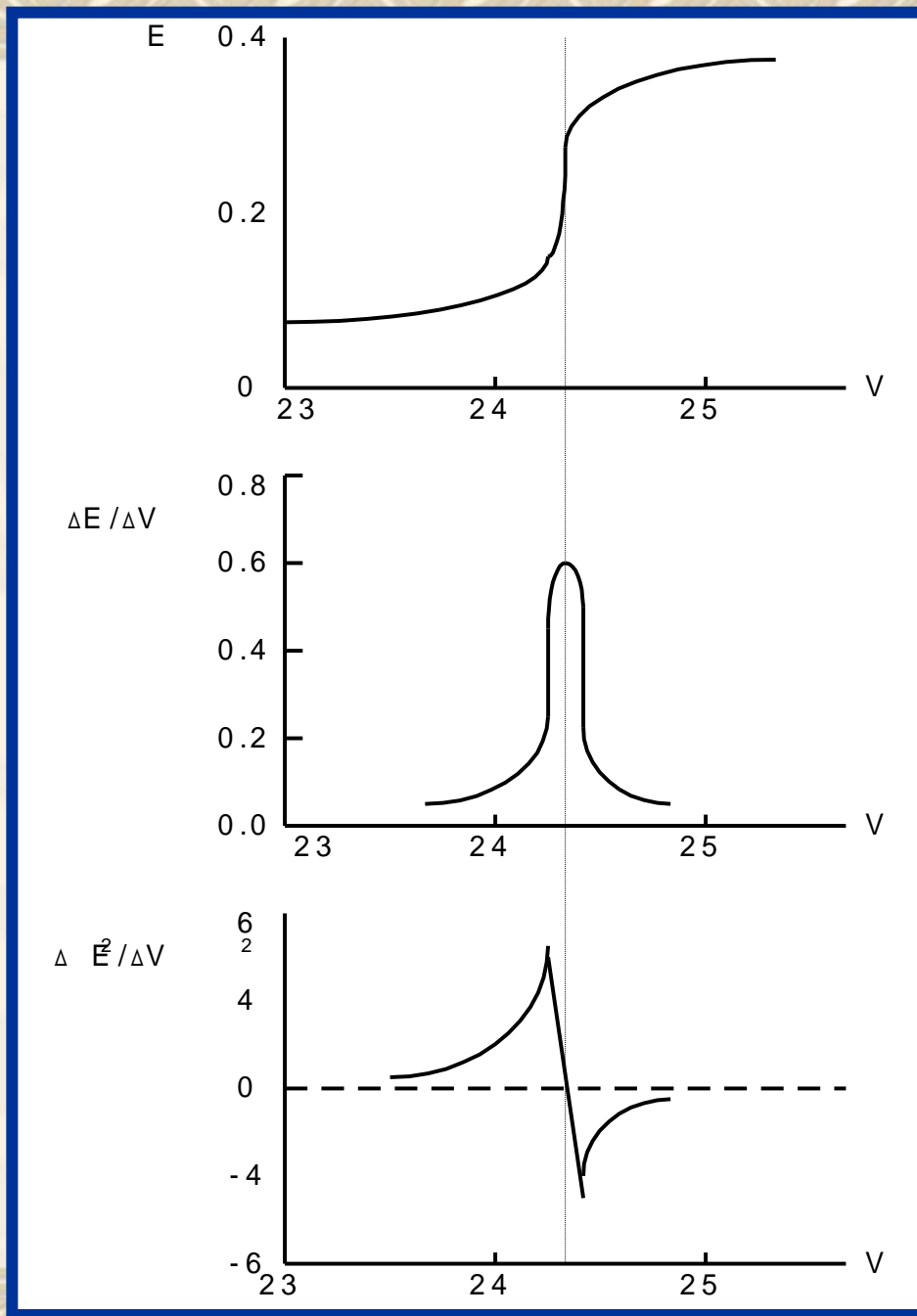
(v) 薄膜表面光洁度：光洁的响应比较快。

❖ 8-5 电位滴定法

电位滴定法是利用两个电极间的电位变化来指示滴定分析的终点。确定终点的方法有E~V曲线法，一阶微商法和二阶微商法。

优点: (1)不受溶液（颜色、浑浊）的限制；
(2)适合于一些不能使用指示剂的场合（弱酸碱、氧化还原等）；
(3)可提高准确度；容易自动化。

❖ 电位滴定终点确定方法



电位滴定法的类型及应用

(1) 酸碱滴定 指示电极：pH玻璃电极；

参比电极：甘汞电极

(2) 沉淀滴定

指示电极：Ag-AgCl电极或银丝（以 Ag^+ 作滴定剂）

铂丝镀汞或汞池电极（以 Hg^{2+} 作滴定剂）

参比电极：甘汞电极

(3) 氧化还原滴定 指示电极：铂电极；

参比电极：甘汞电极

(4) 配位滴定

指示电极：汞池电极、pM电极、选择性电极；

参比电极：甘汞电极

❖ 8-6 电位分析法计算示例

例8.1 NO_3^- 选择电极 $|\text{NO}_3^- (a = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{SCE}$ 的电动势0.386V。

若用未知 NO_3^- 溶液替代已知活度 NO_3^- 溶液，测得电动势为0.429V，
求未知溶液中 NO_3^- 活度为多少？

$$\text{解： } E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{NO}_3^-} = \varphi_{\text{SCE}} - (\varphi^\theta - 0.0592 \lg a_{\text{NO}_3^-}) = k + 0.0592 \lg a_{\text{NO}_3^-}$$

$$0.386 = k + 0.0592 \lg(5.0 \times 10^{-3}) \quad (1)$$

$$0.429 = k + 0.0592 \lg a_{\text{NO}_3^-} \quad (2)$$

$$\text{式(2) - 式(1), 得 } 0.043 = 0.0592 \lg \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{5.0 \times 10^{-3}}$$

$$\text{解得： } a_{\text{NO}_3^-} = 0.027 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例8.2 称取某一元弱碱（**B**）**0.4764g**，溶于水后用**0.1000 mol/L HCl**标准溶液进行电位滴定，从电位滴定曲线上获得部分数据如下表，试计算一元弱碱**B**的相对分子质量（**M_r**）和**pK_b**值：

耗用HCl溶液的体积/mL	0.00	21.05	42.10 化学计量点
pH	8.90	4.95	3.15

解：
$$\frac{0.4764}{M_r} = 0.1000 \times 0.04210, \text{ 解得 } M_r = 113.2$$

当滴定分数50%时, $[HB] = [B]$

$$pK_b = 14 - pK_a = 14 - 4.95 = 9.05$$

例8.3 用氟离子选择性电极测定饮用水中F⁻含量时，吸取水样 **50.00 mL**于**100 mL**容量瓶中，加入**10 mL**总离子强度调节缓冲液，稀释至刻度，测其电动势值为 **-150mV**。然后在此饮用水中加入**1.00 mL 0.01 mol/L**氟标准溶液，测得电动势为 **-192 mV**。计算 **1L** 饮用水中F⁻的质量。

$$\text{解: } c_x = \Delta c (10^{\frac{\Delta E}{s}} - 1)^{-1}$$

$$\text{其中 } s = \frac{2.303RT}{nF} = 0.0592$$

$$c_x = 0.01 \times \frac{1.00}{100.00} \times (10^{\frac{|-0.192 - (-0.150)|}{0.0592}} - 1)^{-1} = 9.10 \times 10^{-4} (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c_{\text{水}} = 9.10 \times 10^{-4} \times \frac{100.00}{50.00} = 1.82 \times 10^{-3}$$