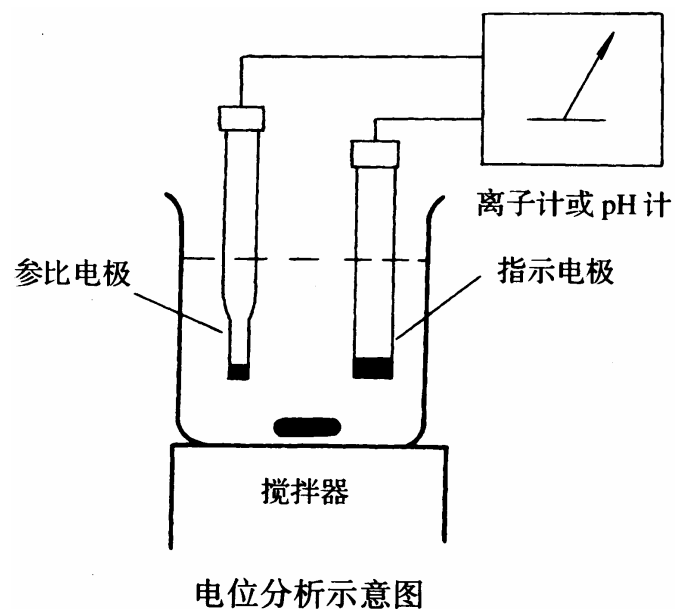


第八章 电位分析法

- 电位分析法是利用**电极电位与浓度的关系**测定物质含量的电化分析方法。
- 电位分析法根据测量方式可分为：**直接电位法**、**电位滴定法**。



- 将指示电极和参比电极插入某一溶液，组成一个化学电池，电池的电动势应等于：

$$E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}} + E_j - iR$$

- 如果用盐桥消除液体接界电位 E_j ，再使用高阻抗的电位差计，采用三电极系统使电池的**电流接近于零**，电池内阻产生的电位降 iR 可以不计，则电池的电动势可简化为两个电极的电位差值：

$$E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$$

电位分析中使用的电极有离子选择性电极和金属电极。它们可以作指示电极和参比电极。





8.1 离子选择电极作用原理

- 1. 扩散电位：
无强制性和选择性

- 2. 道南电位：
具有强制性和选择性

$$E_D = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \quad \text{正离子扩散}$$

$$E_D = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \quad \text{负离子扩散}$$

3. 膜电位

$$E_{\text{道, 外}} = k_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a'_{M(\text{外})}}$$

$$E_{\text{道, 内}} = k_1 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{内})}}{a'_{M(\text{内})}}$$

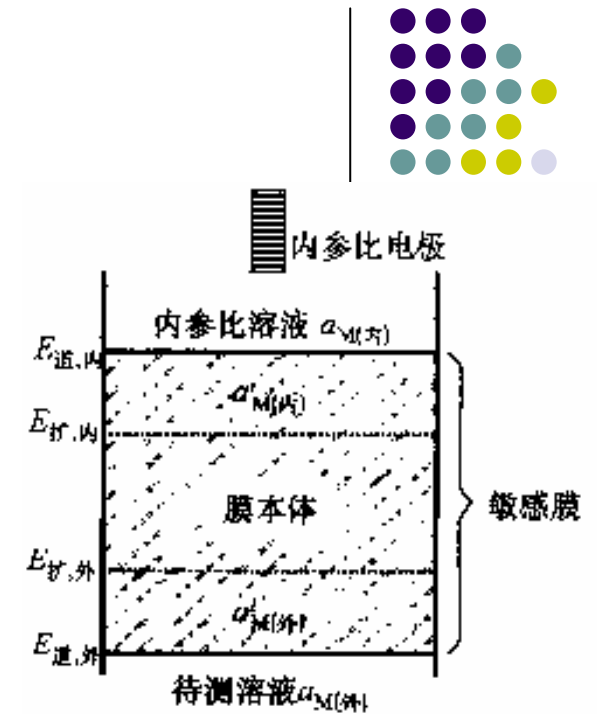
$$E_{\text{膜}} = E_{\text{道, 外}} + E_{\text{扩, 外}} - E_{\text{扩, 内}} - E_{\text{道, 内}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a_{M(\text{内})}}$$

($k_1 \approx k_2, E_{\text{扩, 外}} \approx E_{\text{扩, 内}}$)

同理, 负离子 $E_{\text{膜}} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a_{M(\text{内})}}$

4. 离子选择电极电位

$$E_{\text{ISE}} = E_{\text{内参比}} + E_{\text{膜}} = E_{\text{内参比}} \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(\text{外})}}{a_{M(\text{内})}} = k \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{M(\text{外})}$$



例 氟离子选择电极的内参比电极为Ag/AgCl，内参比溶液为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl与 $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaF。该选择电极与饱和甘汞电极组成测量电池。试计算离子选择电极在 $1\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaF，pH为3.50试液中的电位，不考虑离子强度的影响。

(已知HF的 K_a 为 6.6×10^{-4} ， $E^0_{\text{AgCl}, \text{Ag}}=0.222\text{V}$)

解
$$K_a = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{F}^-}}{C_{\text{HF}}}$$

pH = 3.50, 即 $C_{\text{H}^+} = 3.162 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

则
$$C_{\text{F}^-} = \frac{K_a \cdot C_{\text{NaF}}}{K_a + C_{\text{H}^+}} = \frac{6.6 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-5}}{6.6 \times 10^{-4} + 3.162 \times 10^{-4}} = 6.761 \times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

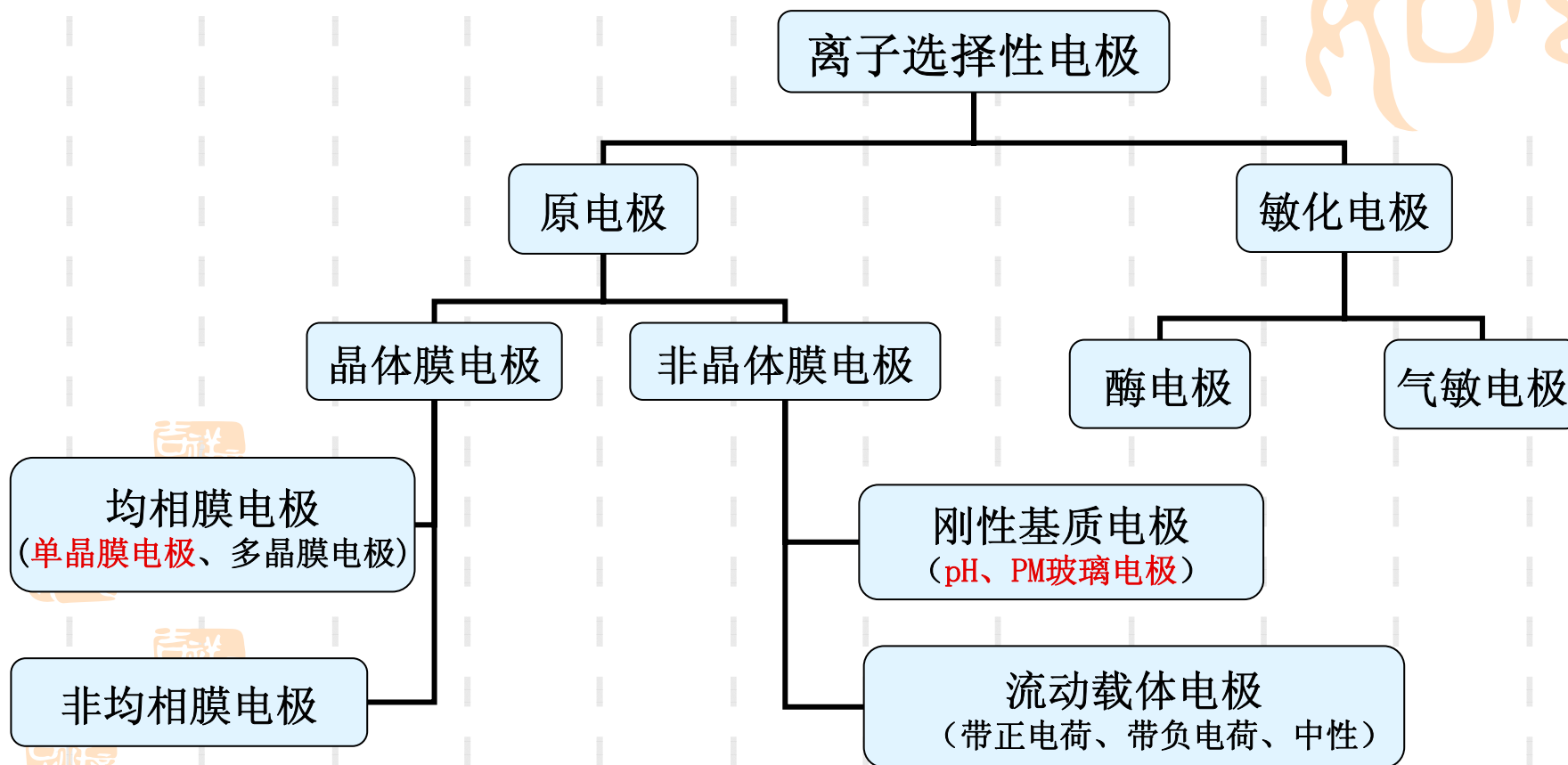
$$E_{\text{ISE}} = E_{\text{内参}} + E_{\text{膜}}$$

$$= 0.222 - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-(\text{内})} - 0.059 \lg \frac{C_{\text{F}^-(\text{外})}}{C_{\text{F}^-(\text{内})}}$$

$$= 0.222 - 0.059 \lg 0.1 - 0.059 \lg \frac{6.761 \times 10^{-6}}{1 \times 10^{-3}}$$

$$= 0.409 \text{V}$$

8.2 离子选择电极的类型及响应机理





一、玻璃电极

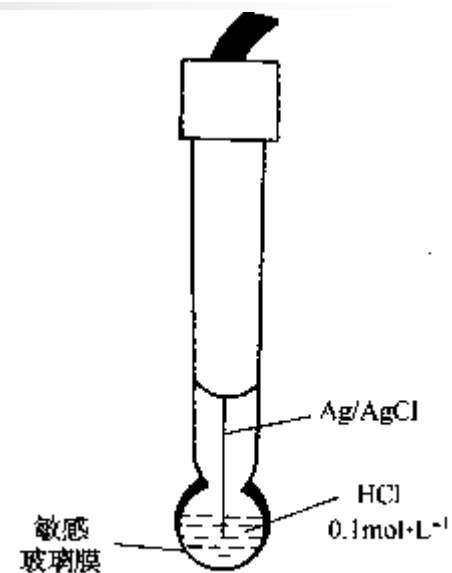
- 敏感膜:

具有离子交换作用的薄玻璃

玻璃的成分和组成决定电极的选择性，有 H^+ ， Li^+ ， Na^+ ， K^+ ， Cs^+ ， Rb^+ ， Ag^+ ， NH_4^+ 等具有选择性响应的玻璃电极。

PH玻璃电极

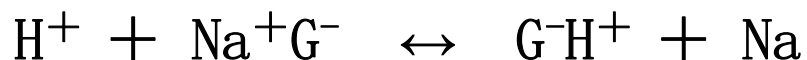
- 内参比电极：银—氯化银丝
- 内参比溶液： $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液或含有 NaCl 的缓冲溶液
- 其玻璃由 SiO_2 、 Na_2O 和 CaO 等组成
- 另有参比电极体系通过陶瓷塞与试液接触，使用时无需另外的参比电极



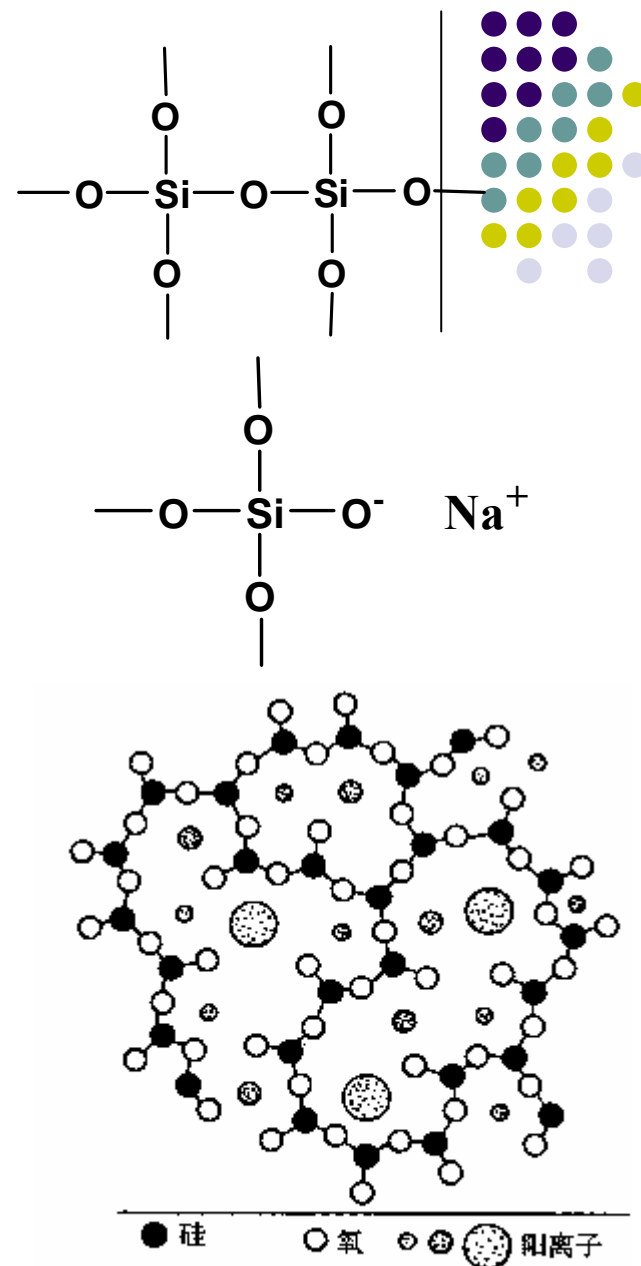
pH 玻璃电极

响应机理

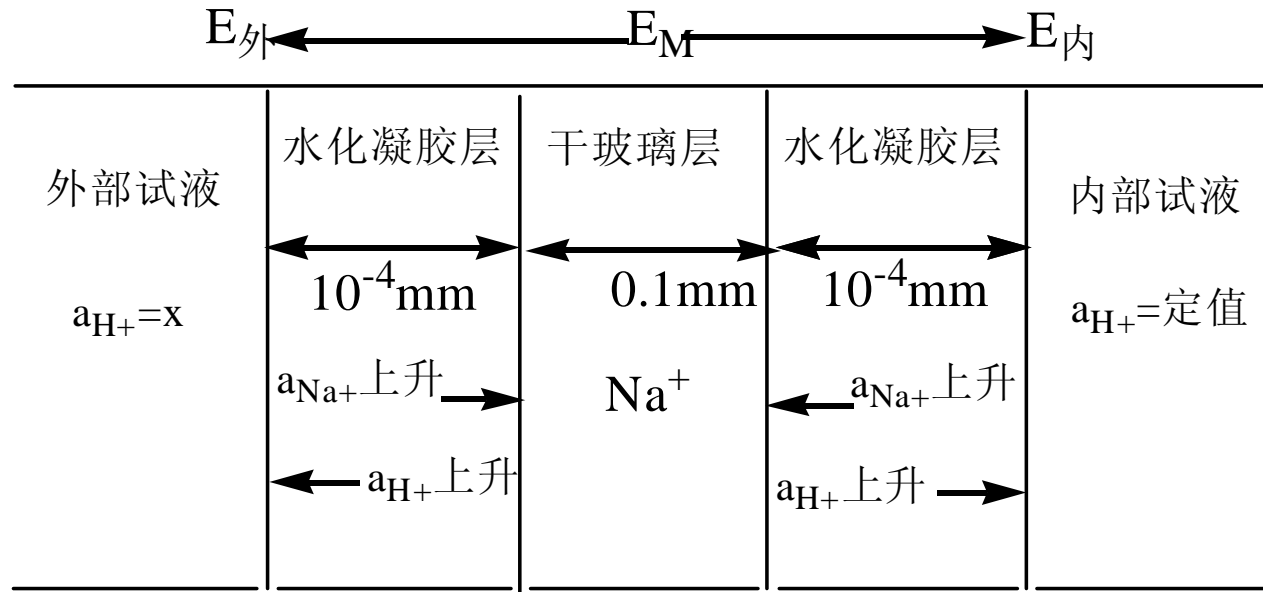
- 纯SiO₂石英玻璃的结构见右图，没有可供离子交换的电荷点，当加入碱金属的氧化物后，使部分Si-O键断裂，生成带负电荷的Si-O骨架，在骨架的网络中是活动能力强的M⁺离子，如图所示。当玻璃电极与水溶液接触时，M⁺与H⁺发生交换反应：



在玻璃膜表面形成一层水化凝胶层。所以使用前需活化。



硅酸盐玻璃的结构

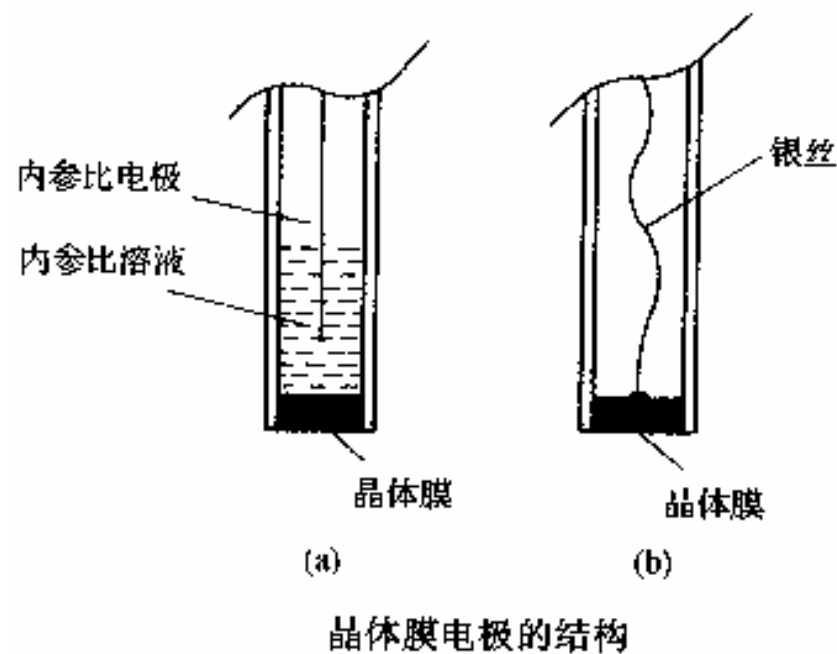


玻璃膜的膜电位取决于内、外两个水化凝胶层与溶液界面上的相间电位，膜电位与溶液pH的关系是：

$$E_M = k + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = k - 0.0592 \text{ pH}$$

二、晶体膜电极

- 敏感膜：由导电的难溶盐晶体所组成，只有少数几种，如： LaF_3 、 Ag_2S 、卤化银等
- 均相膜电极的敏感膜是由单晶或混合的多晶压片而成。
- 非均相膜电极是由多晶中掺惰性物质经热压而成。



氟离子选择电极

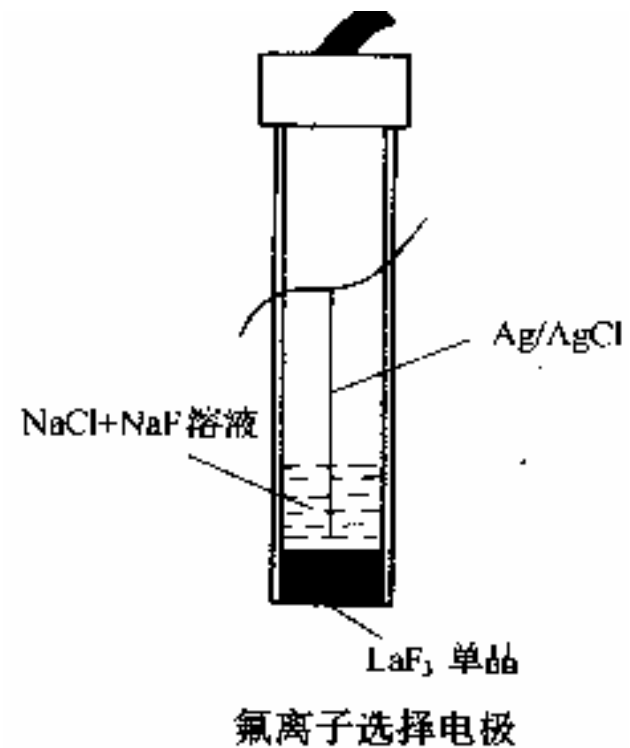
- 敏感膜：LaF₃的单晶膜片
- 内参比电极：银—氯化银丝
- 内参比溶液：NaF、NaCl溶液
- 响应机理：晶格缺陷

溶液中的F⁻ → 膜相的缺陷空穴

膜相中的F⁻ → 溶液

- 干扰：OH⁻，适宜PH范围5~5.5

$$E_M = k - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-}$$





三、流动载体电极

四、气敏电极

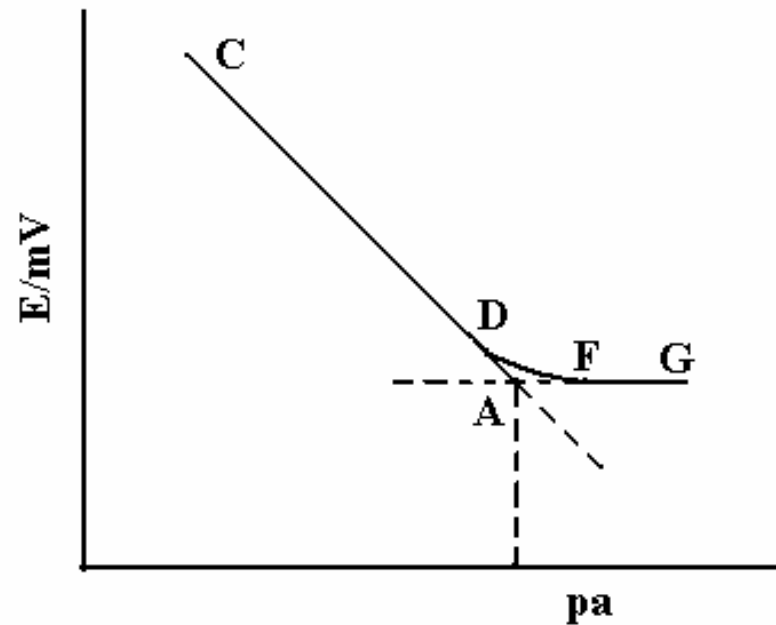
五、酶电极

六、离子敏感场效应晶体管

8. 3 离子选择电极的性能参数

■ 一、能斯特响应、线性范围和检测下限

能斯特响应：斜率为 $2.303 \times 10^3 RT/nF$ (mv/Pa)





二、电位选择性系数

- 任何一支离子选择性电极不可能只对某特定离子有响应，对溶液中其他离子也可能会有响应。电极对各种离子的选择性，可用电位选择性系数来表示。

$$E_M = k \pm \frac{RT}{nF} \ln(a_i + \sum K_{i,j}^{Pot} a_j^{n_i/n_j})$$

- $K_{i,j}^{Pot}$ 电位选择性系数（j代表干扰离子），值越小，i离子抗j离子的干扰能力越强，选择性越好。

例 用缬氨霉素作为中性载体制作的**钾电极**，对铵离子的电位选择性系数为 2×10^{-2} ，以银—氯化银为内参比电极， $1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ 氯化钾为内参比溶液，计算它在 $1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ 硫酸铵溶液中的电位，不考虑离子强度的影响。 $E^0_{\text{AgCl, Ag}} = 0.222 \text{ V}$

解 $E_{\text{ISE}} = E_{\text{内参}} + E_{\text{膜}}$

$$= E^0_{\text{AgCl, Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-(\text{内})} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{K}^+(\text{外})} + K_{\text{K}^+, \text{NH}_4^+}^{\text{Pot}} a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{K}^+(\text{内})}}$$

$$= 0.222 - 0.059 \lg 1 \times 10^{-2} + 0.059 \lg \frac{0 + 2 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-2}}{10^{-2}}$$

$$= 0.258 \text{ V}$$



三、响应时间

- 电极接触试液或由试液中离子活度改变时开始至电极电位值达到稳定 ($\pm 1\text{mV}$ 以内) 所需时间。
- 搅拌试液加快扩散速度, 缩短响应时间。

8.4 定量分析方法

$$E_{ISE} = k \pm \frac{RT}{nF} \ln a_{外}$$

$$\left(\begin{array}{l} E_M = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{外}}{a_{内}} \\ E_{ISE} = E_{内参} + E_M \end{array} \right)$$

一、pA (pH)

1. 实用定义

例. pH计直读法测量溶液的pH值



$$E_{\text{电池}} = E_{SCE} - E_{ISE} = E_{SCE} - (E_{内参} + E_{膜}) = k - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+(\text{外})}$$



$E_{\text{电池}}$ 可以测量，但 k 无法测量，所以不能由 $E_{\text{电池}}$ 直接计算出 a_{H^+} ，可以与标准溶液比较得结果。

$$E_X = k + 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}_X \quad (1)$$

$$E_S = k + 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH}_S \quad (2)$$

$$\text{由(1)(2)得} \quad \text{pH}_X = \text{pH}_S + \frac{(E_X - E_S)F}{2.303RT}$$

$$\text{以此类推} \quad \text{pA}_X = \text{pA}_S \pm \frac{(E_X - E_S)nF}{2.303RT}$$

此式即为 pA (pH) 值的实用定义的数学表达式



二、分析方法

1. 直接比较法
2. 标准曲线法 (略)
3. 标准加入法
 - (1) 一次标准加入

(以试液中加入标准溶液为例)

$$E_x = k \pm S \lg C_x$$

$$E = k \pm S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$$

$$\Rightarrow C_x \approx \frac{C_s V_s}{V_x} (10^{\Delta E / S} - 1)^{-1}$$

$$(\Delta E = |E - E_x|)$$



2. 连续标准加入法（格氏作图法）

$$E = k \pm S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$$

$$(V_x + V_s) 10^{\pm E/S} = (C_x V_x + C_s V_s) 10^{\pm k/S}$$

$$\text{令 } 10^{\pm k/S} = K$$

$$(V_x + V_s) 10^{\pm E/S} = (C_x V_x + C_s V_s) \cdot K$$

以 $(V_x + V_s) 10^{\pm E/S}$ 对 V_s 作图，可得一直线
直线与 V_s 轴的交点，有

$$C_x V_x + C_s V_s = 0$$

$$\therefore C_x = \frac{-C_s V_s}{V_x}$$

- 格氏计算图纸可直接用 E 对 V_s 作图。

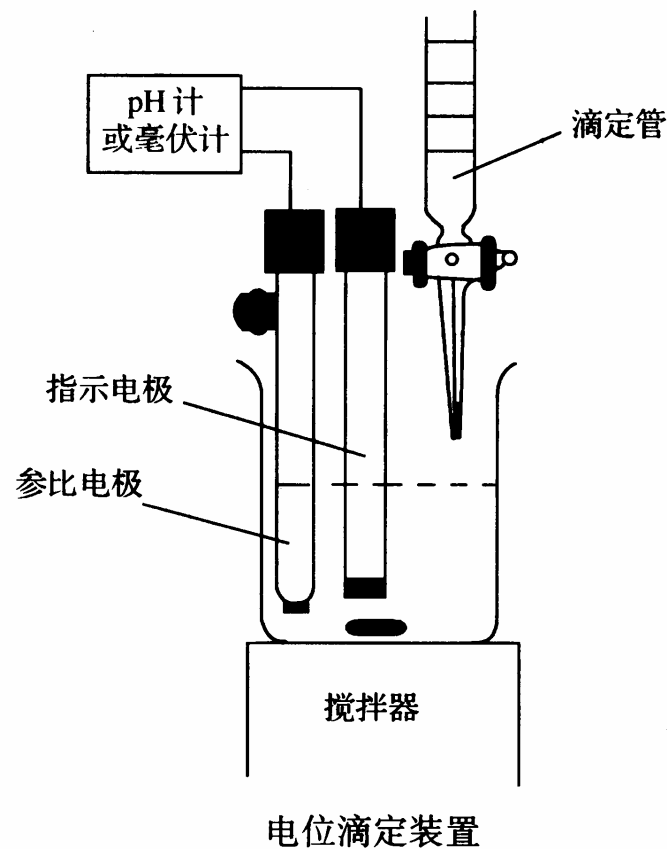


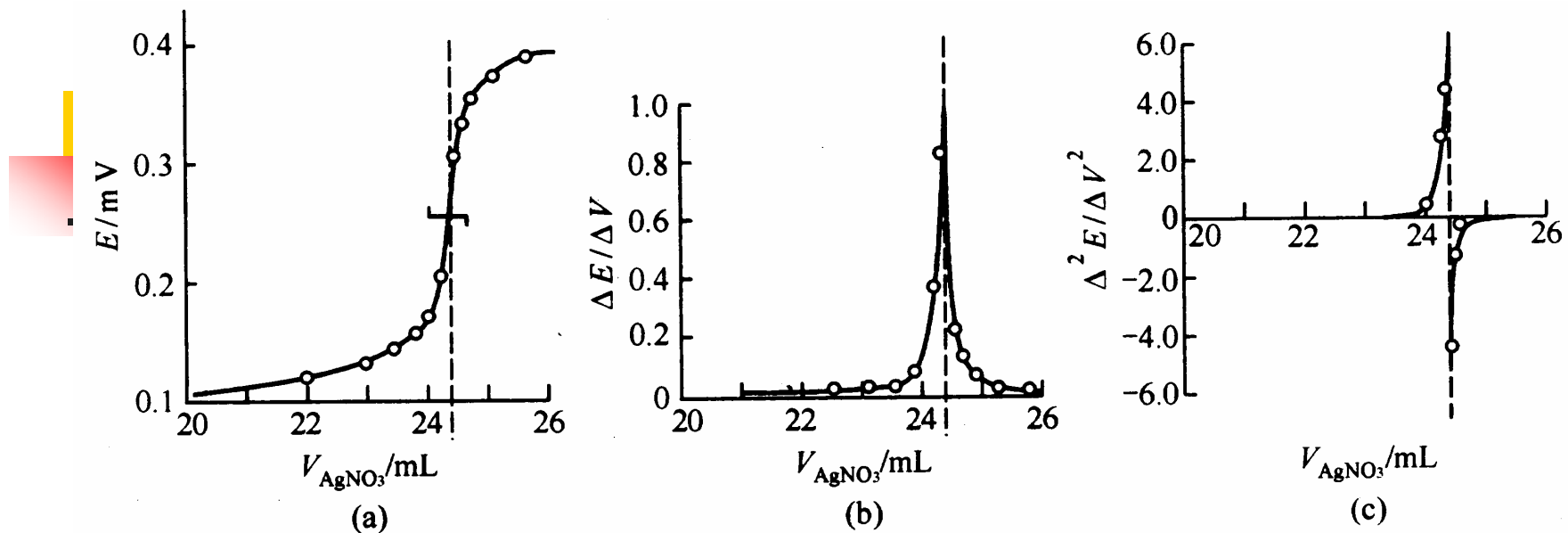
8.5 ISE的特点及应用

- 1. 能测定多种离子
- 2. 适用的浓度范围宽
- 3. 适用于作为传感器
- 4. 能制成微型电极，超微型电极，用于单细胞及活体监测
- 5. 适用于测定化学平衡的活度常数，并能作为研究热力学、动力学、电化学等基础理论的手段

8.6 电位滴定

- 电位滴定法是利用电解电位突跃来指示终点到达的滴定方法。





- 将滴定过程中测得的电位值对消耗的滴定剂体积作图，绘制成滴定曲线，由曲线上的电位突跃部分来确定滴定的终点。突跃不明显时可作一阶、二阶微商滴定曲线。



根据不同的反应选择合适的指示电极

- (1) 酸碱反应：PH玻璃电极
- (2) 氧化还原：零类电极
- (3) 沉淀反应：Ag电极、Hg电极、卤素离子选择电极等等
- (4) 络合反应：常用第三类电极中的pM电极，也可以用离子选择电极



第九章 电解和库仑分析法

- 电解分析：

电重量法：根据电解后在电极上析出的被测物质质量来进行分析（高含量）

电解分离法：用于物质的分离

- 库仑分析法：根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质的含量（可用于痕量）



9.1 电解分析的基本原理

一、电解

电解是利用外部电源使化学反应向非自发方向进行的过程。

电解 CuSO_4

- (+) 阳极: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ 氧化
- (-) 阴极: $\text{Cu} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$ 还原



二、分解电压与析出电位

- $U_{\text{分}}$: 使物质开始在两极上析出时的最小外加电压

$$U_{\text{分}} = -E_{\text{原电池}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}}$$

$$U_{\text{分}} = U_{\text{反}}$$

$$U_{\text{外}} - U_{\text{分}} = iR$$

- $E_{\text{析}}$: 使物质开始在电解上析出的电位
- 实际上，阴极电位更负，阳极电位更正，才能析出
- 对于不同组分， $U_{\text{分}}$ 越小，越易电解
 阴极上，析出电位愈正者，愈易还原；
 阳极上，析出电位愈负者，愈易氧化。



三、过电压及过电位

- $U_{\text{分}} > U_{\text{反}}$
- $\eta = U_{\text{分}} - U_{\text{反}}$
- 原因：极化引起两极产生超电位
(极化：电流流过时电极电位对理论值的偏差)
 - a. 浓差极化：由于电解过程中电极表面附近溶液的浓度与本体溶液的浓度的差异引起的。
 - b. 电化极化：由于电极反应迟缓引起的。

阳极更正— η_a 为正

阴极更负— η_c 为负

$$U_{\text{分}} = (E_{\text{平(阳)}} + \eta_a) - (E_{\text{平(阴)}} + \eta_c)$$

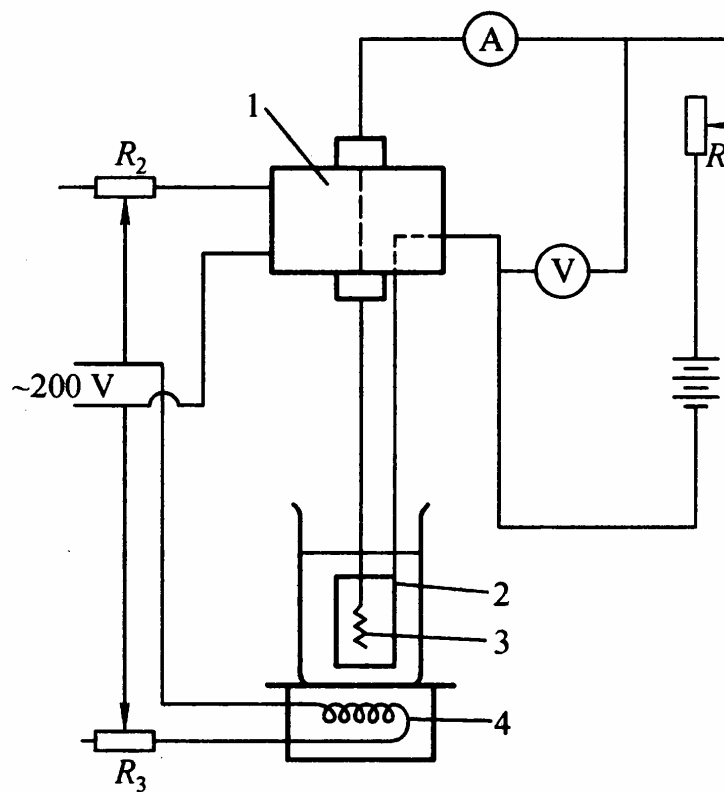


四、电解时离子的析出次序及完全程度

- 金属在阴极上析出，电位越正越先析出
- 电解完全：剩下为原浓度的 $10^{-5} \sim 10^{-6}$

9.2 电解分析方法及其应用

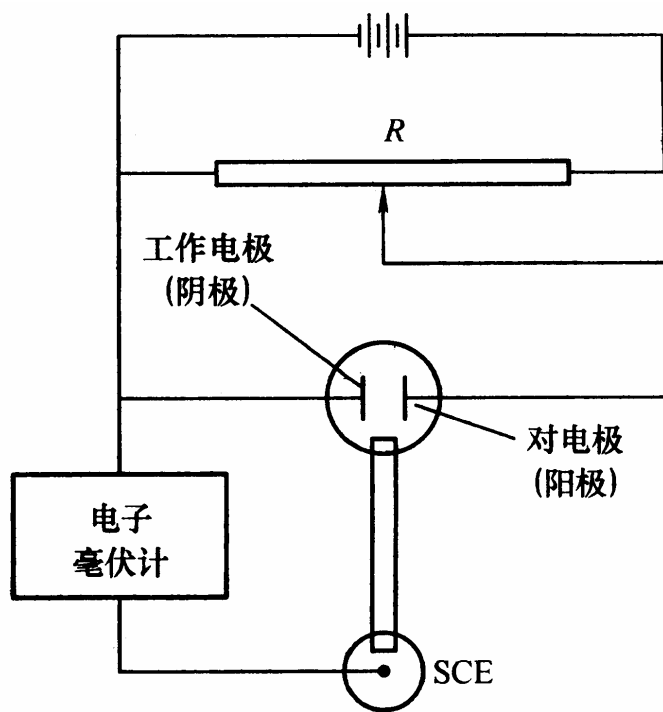
一、控制电流电解法 (恒电流电解法)



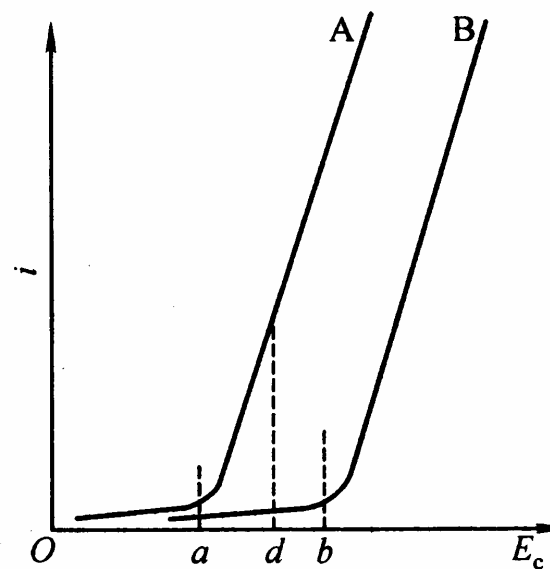
恒电流电解装置

1. 搅拌马达; 2. 铂网(阴极);
3. 铂螺旋丝(阳极); 4. 加热器; A. 电流表;
- V. 电压表; R_1 . 电解电流控制;
- R_2 . 搅拌速度控制; R_3 . 温度控制

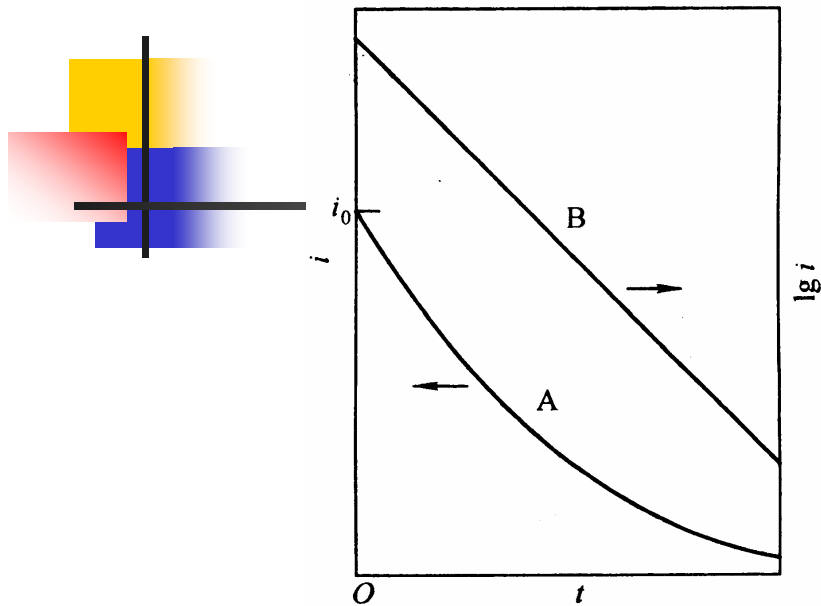
二、控制电位电解法



控制阴极电位电解装置示意图



控制阴极电位与析出电位的关系



电流与时间关系

A: $i - t$; B: $\lg i - t$

$$i_t = i_0 10^{-kt}$$

$$K = \frac{0.434 AD}{V\delta} (s^{-1})$$

- 电解开始时，被电解物质的浓度较高，电解电流较大，电解速率较快。随着电解的进行，该物质浓度越来越小，因此电解电流越来越小。当该物质被全部电解析出后，电流就趋于零，电解完成。



三、汞阴极电解分离法

- 1. 氢在汞上的过电位特别大，很多金属都能在汞阴极上还原析出。
- 2. 许多金属能与汞形成汞齐，使汞电极上金属离子的析出电位更正，易于还原，并能防止其被再次氧化。



9.3 库仑分析法

■ 根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质含量的方法

一、法拉第电解定律 $m = \frac{M}{nF} Q$

$$Q = it \quad (\text{当 } i \text{ 恒定时})$$

库仑分析三要素:

$$m = \frac{M}{nF} it$$

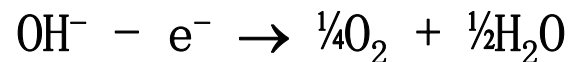
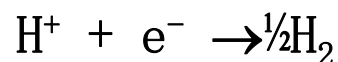
- 电量的准确测量
- 电解终点的指示
- 100%的电流效率



1. 电量的测量

(1) 库仑计：氢氧气体库仑计

通过测量水被电解后产生的氢氧混合气体的体积，可求得电解过程所消耗的电量。



$$96500\text{C} = 1\text{F} \Leftrightarrow \left(\frac{1}{4} \times 22.4 + \frac{1}{2} \times 22.4\right) \times 10^3 = 16800\text{ml}$$

$$1\text{C} \Leftrightarrow 0.1741\text{ml混合气体}$$

(2) 电子积分仪

$$Q = \int_0^t i_t dt$$

$$i_t = i_0 10^{-Kt}$$

$$Q = \int_0^t i_0 10^{-Kt} dt = \frac{i_0}{2.303K} (1 - 10^{-Kt}) \approx \frac{i_0}{2.303K}$$

$$\lg i_t = \lg i_0 - Kt$$

2. 指示终点的方法

(1) 化学指示剂法

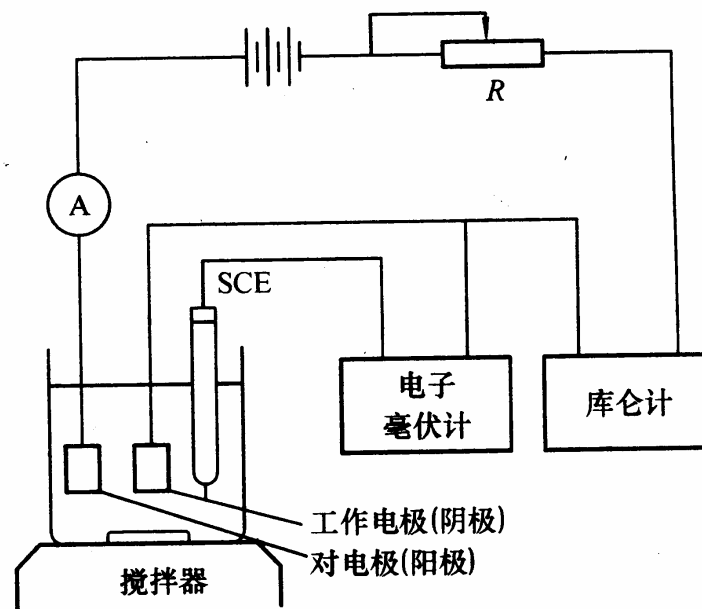
(2) 电位法

(3) 永停终点法

3. 100%的电流效率：必须避免在工作电极上有负反应发生

二、控制电位库仑分析法

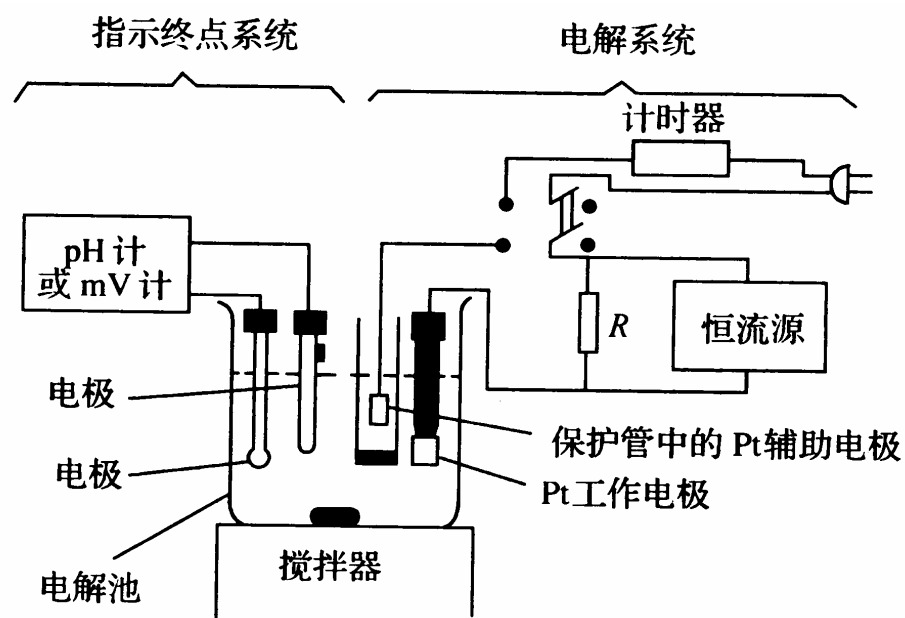
- 以控制电极电位的方式电解，当电流趋近于零时表示电解完成。由测得电解时消耗的电量求出被测物质的含量。



控制电位库仑法的基本装置

三、控制电流库仑分析法

- 控制电流库仑分析法是在恒定电流的条件下电解，由电极反应产生的滴定剂与被测物质发生反应，用化学指示剂或电化学的方法来确定滴定的终点。由恒电流的大小和到达终点需要的时间算出消耗的电量，由此求得被测物质的含量，因此恒电流库仑分析法也称为库仑滴定法。



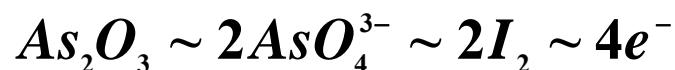
库仑滴定装置示意图



例 3.000g含砷试样经融解还原为三价砷后，加入缓冲溶液后进行电解。在0.120A的恒定电流下，用电解产生的I₂来库仑滴定AsO₃³⁻，经560s达滴定终点。试计算试样中As₂O₃的百分含量。

解 电极反应：2I⁻ = I₂ + 2e⁻

库仑滴定：I₂ + AsO₃³⁻ + H₂O = 2I⁻ + AsO₄³⁻ + 2H⁺



$$\therefore n = 4$$

$$\begin{aligned} m_{\text{As}_2\text{O}_3} &= \frac{M_{\text{As}_2\text{O}_3}}{nF} it \\ &= \frac{197.8}{4 \times 96487} \times 0.120 \times 560 \\ &= 0.03445 \text{ g} \\ W_{\text{As}_2\text{O}_3} &= \frac{0.03445}{3.000} \times 100\% = 1.48\% \end{aligned}$$



四、应用

- 库仑分析法与容量法相比，它不需要制备标准溶液，不稳定试剂可以就地产生，样品量小，电流和时间能准确测定，它具有准确、灵敏、简便和易于实现自动化等优点，应用广泛。
- 库仑分析法可以测定微量水、硫、碳、氮、氧和卤素等等。
 1. 微量水分的测定
 2. 有机化合物中硫等成分的测定
 3. 化学需氧量的测定