

模块二 电位分析法

学习目标

◇ 知识目标

※ 掌握：指示电极与参比电极的概念及作用；直接电位法测量溶液 pH 值的原理和方法。

※ 熟悉：电位滴定法的原理、分类及判断终点的方法。

※ 了解：指示电极的分类；电位法测定其他离子浓度的方法；电位滴定法的应用。

^ 技能目标

项目一 电位分析法的基本任务

任务一 电化学分析法

电化学分析法是根据电化学原理和物质的电化学性质而建立起来的一类分析方法。电化学分析法通常是将待测液与适当的电极组成化学电池，通过测量电池的电化学参数（电导、电流、电压、电量、电阻等）的变化情况或强度，对待测组分进行分析。它具有选择性高、灵敏度高、设备简单、分析速度快、易于微型化等优点，广泛用于化工、医药、环境、生物、

材料、能源等领域的样品分析及科学研究，特别是近年来，随着现代科技的进步，新材料、新技术的应用，各种微电极、修饰电极的相继问世，电化学分析法应用于自然科学、生命科学等许多研究领域，前景十分广阔。

一、电化学分析法的分类

按分析中所测量的电化学参数不同，可将电化学分析法分为以下几类。

1. 电位分析法

电位分析法是将合适的指示电极与参比电极插入待测溶液中组成化学电池，运用电池的电动势或指示电极的电位变化进行分析的方法。电位分析法可分为直接电位法和电位滴定法。直接电位法是通过测量原电池的电动势直接求得待测离子活（浓）度的方法。如用玻璃电极测定溶液中 H^+ 的活（浓）度。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滴定终点的一种滴定分析法。电位滴定法常运用于对没有合适的指示剂指示滴定终点，浑浊溶液或深色溶液等难以用指示剂判断滴定终点的滴定反应，采用该法可得到更准确的分析结果。

2. 电解分析法

电解分析法是以电解现象为基础建立的分析法，包括库仑分析法、电重量法、库仑滴定法。库仑分析法是采用外加电源电解试样，根据待测物完全电解时消耗的电量进行分析的方法。电重量法是采用外加电源电解试样，根据电解产物在电极上定量沉积后电极质量的增加来确定待测物的含量。从滴定反应类型而言，库仑滴定法的基本原理与普通滴定分析类似，所不同的是，库仑滴定法中的标准溶液不是经由滴定管向待测液中滴加，而是采用恒定电流，通过电解试样产生，然后与待测组分作用，根据滴定终点消耗的电量求出待测物质含量。

3. 电导分析法

根据溶液的电导性质进行分析的方法称为电导分析法，电导分析法分为直接电导法和电导滴定法。直接电导法是根据测量的电导数据与被测物浓度的定量关系直接确定被测物含量；电导滴定法则是根据滴定过程中溶液电导的变化确定终点。电导分析法具有灵敏度较高的优点，但因选择性较差，限制了应用范围。

4. 伏安分析法

以测量电解过程中电流-电位曲线（又称伏安曲线）为基础的一类电化学分析方法称为伏安分析法。极谱法是以滴汞电极为指示电极，根据电解过程的电流-电位曲线进行定性、定量分析的方法。在某一恒定电压下进行电解，使待测物在电极上富集，再用适当的方法溶解富集物，根据溶出时的电流-电位或电流-时间曲线进行分析的方法称为溶出伏安法。而电流滴定法是在固定的电压下，根据滴定过程中电流的变化来确定终点的分析方法。

二、电化学分析法的特点

电化学分析法是分析化学领域中发展迅速、应用日益广泛的学科分支。与其他的分析方法相比，电分析化学法具有许多显著的特点，主要有：

- (1) 分析速度快，如伏安或极谱分析法可以一次同时测定多种被分析物。
- (2) 灵敏度高，可用于痕量甚至超痕量组分的分析，如脉冲极谱、溶出伏安等方法都具有非常高的灵敏度，可测定浓度低至 $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、含量为 10^{-9} 量级的组分。
- (3) 所使用的仪器简单、经济，且易于实现自动控制。所需试样的量较少，试样的预处理手续一般也比较简单。

(4) 由于电化学分析法测量所得到的值是物质的活度而非浓度，从而在生理、医学上有较为广泛的应用。

(5) 电化学分析法可用于各种化学平衡常数的测定以及化学反应机理的研究。

(6) 电化学分析法适用于进行微量操作，如微型电极，可直接刺入生物体内，测定细胞内原生质的组成，适用于活体分析和监测。

三、化学电池

电化学分析是通过化学电池内的电化学反应来实现的。如果化学电池自发地将本身的化学能转化为电能，这种化学电池称为原电池。如果实现电化学反应的能量是由外电源提供的，这种化学电池称为电解池。

1. 原电池

将锌棒插入 Zn^{2+} 溶液中，作为负极；将铜棒插入 Cu^{2+} 溶液中，作为正极，两溶液之间用盐桥相连接，两电极用导线接通，这样就构成了 Cu-Zn 原电池（图 2-1）。在该电池内发生的电极反应如下。

锌电极（阳极）： $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ （发生氧化反应）

铜电极（阴极）： $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$ （发生还原反应）

原电池的总反应： $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

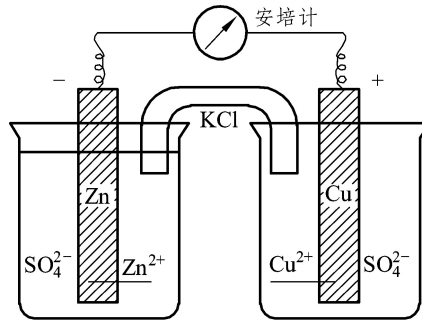


图 2-1 Cu-Zn 原电池示意图

此电池反应可以自发进行。但必须满足两个条件：反应物中的氧化剂和还原剂须分隔开来，不能使其直接接触；电子由还原剂传递给氧化剂要通过溶液之外的导线（外电路）；通过盐桥可以使两种电解质溶液的离子相互迁移，保持溶液的电中性状态，保证反应的顺利进行。

2. 电解池

将外电源接到 Cu-Zn 原电池上，如果外电源的电压稍大于 Cu-Zn 原电池的电动势，且方向相反时，外电路电子流动方向只能依外电源的极性而定。此时，两极的电极反应与原电池的情况恰恰相反。这样就构成了 Cu-Zn 电解池（图 2-2）。

锌电极（阴极）： $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ （发生还原反应）

铜电极（阳极）： $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ （发生氧化反应）

电解池的总反应： $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$

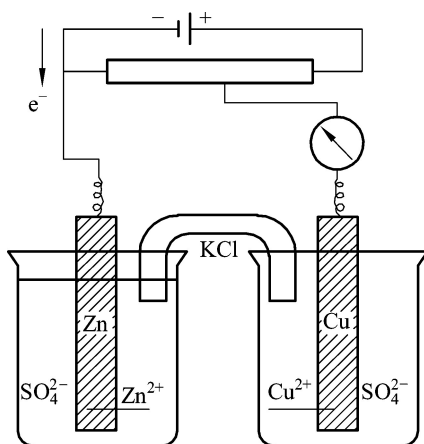
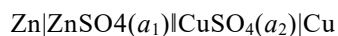


图 2-2 Cu-Zn 电解池示意图

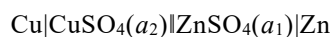
3. 电池的表示方法

IUPAC 规定电池用图解表示式来表示。

如 Cu-Zn 原电池的图解表示式为



Cu-Zn 电解池的图解表示式为



书写电池图解表示式的规则如下：

(1) 左边电极进行氧化反应，右边电极进行还原反应。

(2) 电极的两相界面和不相混的两种溶液之间的界面，都用单竖线“|”表示；当两种溶液通过盐桥连接，并已消除液接电位时，则用双竖线“||”表示。

(3) 电解质位于两电极之间。

(4) 气体或均相电极反应，反应本身不能直接做电极，要用惰性材料做电极，以传导电流，在表示图中要指出何种电极材料（如 Pt、Au、C 等）。

(5) 电池中的溶液应注明浓（活）度，如有气体则应注明压力、温度，若不注明则指 25 °C

和 100 kPa。

四、电极电位与液体接界电位

1. 电极电位

在化学电池中，两相接触的界面间存在着电位差，称为电极电位。

电极的电位绝对值，目前无法测量。测量的是相对值，其相对的标准是标准氢电极 (SHE，国际上规定标准氢电极的电位为零)，被测电极与标准氢电极组成原电池，测得电池的电动势，即可求出被测电极的电位。但有个别氧化还原电对组成的电极，其标准电极电位是根据化学热力学原理计算得来的。

2. 液体接界电位

两个组成不同或浓度不同的溶液直接接触形成界面时，由于浓度梯度或离子扩散使离子在相界面上产生迁移。当这种迁移速率不同时，会产生电位差或称产生了液接电位。在电化学分析中，由于液接电位不是电极反应所产生的，会影响电池电动势的测定，实际工作中应消除。消除或减少的办法是采用盐桥将两个溶液连接起来，使液接电位降低或消除。

盐桥通常是由饱和 KCl 溶液的琼脂凝胶注入 U 形管中组成，两端以多孔砂芯密封，以防止电解质溶液间的虹吸。做盐桥的电解质有 KCl、 NH_4Cl 、 KNO_3 等。

任务二 电位分析法

一、概述

电位分析法 (potentiometric analysis)，按 IUPAC 建议是通过化学电池的电流为零的一类

方法。电位分析法分为两种，一种是直接电位法 (potentiometry)，另一种是电位滴定法 (potentiometric titration)。

电位分析法是电化学分析法 (electroanalytical methods) 的一个重要组成部分。

电位分析法是通过测定含有待测溶液的化学电池的电动势，进而求得溶液中待测组分含量的方法。通常在待测电解质溶液中，插入两支性质不同的电极，用导线相连组成化学电池。利用电池电动势与试液中离子活度之间一定的数量关系，从而测得离子的活度。它包括电位测定法和电位滴定法。电位测定法是通过测量电池电动势来确定待测离子的活度的方法。例如用玻璃电极测定溶液中 H^+ 的活度 a_{H^+} ，用离子选择性电极测定各种阴离子或阳离子的活度等。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滴定终点的滴定分析法，可用于酸碱、氧化还原等各类滴定反应终点的确定。此外，电位滴定法还可用来测定电对的条件电极电位，酸碱的离解常数，配合物的稳定常数等。

电位分析法的关键是如何准确测定电极电位值。利用电极电位值与其相应的离子活度遵守能斯特 (Nernst) 关系就可达到测定离子活度的目的。

如将一金属片浸入该金属离子的水溶液中，在金属和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，称之为电极电位，其大小可用能斯特方程描述：

$$\varphi_{M^{n+}/M} = \varphi_{M^{n+}/M}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (2-1)$$

式中 $a_{M^{n+}}$ —— M^{n+} 的活度，溶液浓度很小时可用 M^{n+} 的浓度代替活度。

由式 (2-1) 看来似乎只要测量出单支电极的电位，就可确定 $\varphi_{M^{n+}/M}$ ，进而确定 M^{n+} 的活度，实际上这是不可能的。在电位分析中需要用一支电极电位随待测离子活度不同而变化的电极 (称为指示电极, indicator electrode) 与一支电极电位值恒定的电极 (称为参比电极, reference electrode) 和待测溶液组成工作电池。设电池为