

JINDAI DIANWEI FENXI FA JINDAI DIANWEI

近代电位分析法

漆德瑶 计韧锋 著



安徽教育出版社

近代电位 分析法

漆德瑶 计韧锋 著

安徽教育出版社

108289

近代电位分析法

漆德瑶 计韧锋

安徽教育出版社出版发行

(合肥市金寨路 381 号)

新华书店经销 合肥南方激光照排部照排

安徽星火印刷公司印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张:8.5 字数:180000

1996 年 12 月第 1 版 1996 年 12 月第 1 次印刷

ISBN7-5336-1679-0/G·2116

定价:10.00 元

如发现印装质量问题,影响阅读,请与本厂联系调换

内 容 提 要

本书对电位分析法的基本原理、实际应用及最新进展作了简明介绍,其中着重叙述了 pH 标度及测量、离子选择性微电极和电位分析法技术和结果计算。对电位法的其它应用也作了扼要介绍。每章还引用了较多的参考文献,以备有关读者进一步查阅。

本书可供在生产实际中应用电位分析法的工作人员,以及从事电位法研究及教学的人员作参考,对大专院校有关专业的学生也是一本有用的参考书。

前 言

电位法是分析化学中经典分析方法之一。作为电位法基础理论的Nernst公式早在100多年前就已提出,此后在一段很长的时间内电位法发展很快。至今这一分析方法仍在生产实际和教学及科研中广泛应用。这主要是因为电位法具有测量准确度高,所用仪器装置简单,成本低廉,易于自动化,而且可以测量离子活度等独特优点。近年来电位法无论在分析方法或基础理论方面均取得了重大进展,目前它仍是许多电分析化学家感兴趣的重要研究领域。

有关电位法的专著国外已陆续出版过多种,但在国内尚未见有专门介绍电位分析法的参考书,为适应广大读者的需要,我们编写了这本书。由于电位法历史悠久,内容丰富,应用广泛而且发展迅速,在编写此书时我们深感不易取材,为了不使本书篇幅太大,在征求了一些专家和读者的意见后,再结合我们过去的工作,确定了本书所涉及的范围和主要内容,其中较着重介绍了电位法测pH、离子选择性微电极和电位法结果计算方法。应该指出的是电位型生物传感器这一内容,该领域是当前研究的热点,近年来发展很快,但考虑到专门介绍这一题材的参考书和翻译本在国内已出版过多种,因此在本书中已将这部分内容删去。

本书在编写过程中由赵平三同志协助编写了第四章,殷亚萍、孙建能、曲学军及吴克旻参加了抄写工作,在此表示谢意。

作者感谢安徽教育出版社对本书的出版所给予的关心和支持,并欢迎有关专家和广大读者对本书不足之处提出宝贵意见。

漆德瑞

于上海工业大学

1995年1月

目 录

第一章 基本概念	1
§ 1 电化学电池	1
§ 2 电极电位和电池电动势	3
§ 3 浓度与活度	8
§ 4 Nernst 公式	12
§ 5 接界电位	17
§ 6 参比电极	20
§ 7 用于非水溶液的参比电极	26
参考文献	30
第二章 pH 标度及测量	32
§ 1 pH 定义	32
§ 2 pH 标度	33
§ 3 测得 pH 的操作定义	35
§ 4 pH 标准	36
§ 5 玻璃电极	50
§ 6 常用的其它几种氢离子电极	62
§ 7 常用的几种氢离子电极性能比较	67
§ 8 在非水溶液中测量 pH 值	68
参考文献	70
第三章 离子选择性电极	73
§ 1 概述	73
§ 2 离子选择性膜电极的基本原理	76
§ 3 各类离子选择性电极	79
§ 4 离子选择性电极基本性能	96

§ 5 离子选择性电极的操作条件	106
参考文献	112
第四章 离子选择性微电极	117
§ 1 前言	117
§ 2 离子选择性微电极的分类和敏感膜	119
§ 3 微电极的制备	125
§ 4 测量仪器	130
§ 5 离子选择性微电极的主要特征参数	133
§ 6 离子选择性微电极与生物医学的研究	141
§ 7 可用于生理研究的离子选择性微电极	147
§ 8 离子选择性微电极在生理研究中的应用简述	158
参考文献	160
第五章 电位法分析技术及结果计算	165
§ 1 标准校正法	165
§ 2 加入法与减量法	170
§ 3 零点电位法	179
§ 4 动力学方法	182
§ 5 电位滴定的方法原理	185
§ 6 电位滴定曲线及确定终点的方法	188
参考文献	207
第六章 自动电位滴定	209
§ 1 自动滴定仪的结构原理	209
§ 2 自动电位滴定仪的分类	223
§ 3 曲线记录滴定仪	223
§ 4 预置终点滴定仪	227
§ 5 二阶导数滴定仪	228
§ 6 其它类型的自动滴定仪	231
参考文献	233

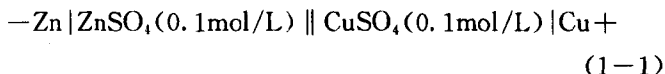
第七章 电位法的其它应用	234
§ 1 电化学电池的热力学常数的测定	234
§ 2 标准电位和平均离子活度系数的测定	235
§ 3 迁移数的测定	238
§ 4 解离常数的测定	239
§ 5 金属络合物稳定常数的测定	248
§ 6 水的解离常数的测定	257
§ 7 难溶性盐溶度积的测定	258
参考文献.....	259

第一章 基本概念

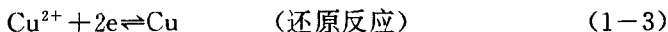
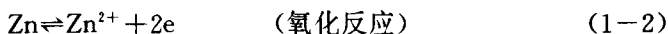
§ 1 电化学电池

电位法主要基于测量电化学电池的电动势。在电化学电池中往往要发生氧化-还原反应,即其中有一种物质(氧化剂)要得到电子,另一种物质(还原剂)要失去电子。氧化-还原反应可以看成是这两个半反应的总和。在电化学电池中这两个半反应发生在互相分离的两个电极上。在电化学电池中发生氧化反应,即失去电子的电极称为阳极。发生还原反应的,即得到电子的电极称为阴极。在电化学电池的表示法中,用分号(;) (有时也用单垂线)表示金属与电解质的接界,其间金属电导转变为电解质电导。其它的接界则用单垂线表示,表明在界面上存在电位差。双垂线表示此处的液体接界电位被忽略或者用盐桥抵消。电池中每种组分的物理状态则用(s)、(l)、(g)表示,它们分别代表固体、液体和气体。必要时还要用括号注明相应电解质的浓度。

例如:某一电化学电池



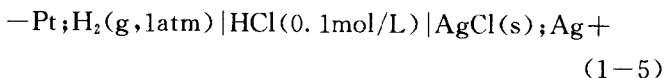
它是由以下两个半反应组成,在电化学电池中,则称它为两个半电池。



电池反应为



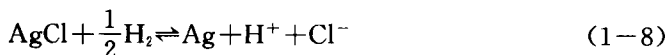
又如



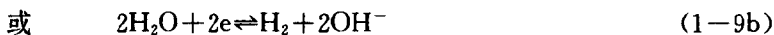
半反应为



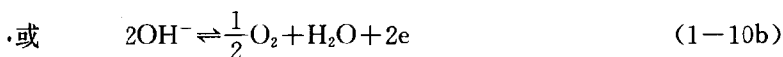
电池反应为



以电池(1-1)为例,当用导线将外电路连接时,电池反应(1-4)则从左到右自动进行。当加入一定电压时,则电池反应(1-4)可从右到左进行,电流方向也刚好相反。假如加入一电压恰好抵消该自发电池的电动势,那末在电池中就不发生电池反应,好像电池的外电路被断开一样。简单来说,这类电池就称为可逆电池。但不是所有电池都表现为可逆电池。有时当加入一定电压使电流方向逆转时,发生另一种完全不同的反应,称为不可逆电池。例如铂电极在酸、碱或碱金属盐的水溶液中,它就是不可逆的。当电极为阴极时电极反应相当于氢离子或水分子还原:



当电流方向逆转时,Pt 电极变为阳极,电极反应则发生和(1-9a)及(1-9b)完全不同的下列反应:



§ 2 电极电位和电池电动势

按照 1953 年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)推荐^[1], 电位这个词是用来描述一个电极所具有物理量 φ , 它的符号相当于静电电荷符号。而半电池的电动势则和电极半反应写法有关。已知标准银电极的半反应电位为 $+0.80\text{V}$, 而该半电池的电动势(emf), 如半电池写成还原反应时, ($\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$) 为 $+0.80\text{V}$, 如写成氧化反应($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$), 则为 -0.80V 。故知电极电位是不变的, 半电池的电动势则可正可负。IUPAC 同时规定, 一个电池的电动势, 当把左边电极的电位当作零时, 该电动势的符号和大小则和右边电极的电位相同。因此, 如果负电极写在左边, 正电极写在右边, 那末电池的电动势为正, 反之则为负。也可以说, 在电池自发放电时, 如果在左边的电极发生氧化反应, 在右边的电极发生还原反应, 电子通过外电路从左到右, 那末该电池的电动势为正。

例如电池反应(1-4), 如果电池的外电路连通时, 这一反应自发进行, 这一电池的电动势就是正。实际上当溶液中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度适当时, 电池反应(1-4)可以自发进行, 电池的电动势为正。

如果将电池(1-1)写为



相应的电池反应则为



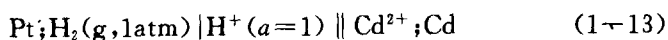
此时在右边的锌电极, 对铜电极而言是负电位, 因而电池的电动势为负。

单一电极的绝对电位是无法测定的, 因此就需要用一个人工的参比电极来确定单一电极的电位。电极电位以及相应的半反应电位的符号, 相对于参比电极而言, 可以和在任一给定电池中该电极的极性相同, 也可以不一样, 这和所选定的参比电极有关。

Nernst 首先提出一种在任何温度时电位定为零的参比电极。它就是在氢分压力为一大气压时,溶液中氢离子活度为 1 的可逆氢电极。这种参比电极称它为标准氢电极(SHE)。此外,常用的还有其它一些参比电极(见后)。

严格来说,“电极电位”这一名词以及表示符号 E_e 是指一个电化学电池的电动势。这个电化学电池是由写在左边的标准氢电极和写在右边的相应电极所组成。这电位也可看成是半电池为溶液|电极的电动势(E_{red})。相应于电极电位的半反应总是写成还原反应。如把它写成氧化反应,则这一半电池写为电极|溶液。此时它的电位(E_{ox})不能看成是电极电位,按照以上规则可知 E_{ox} 总是等于 $-E_e$ 或 $-E_{red}$ 。

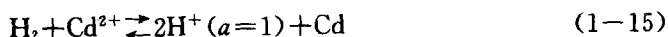
例如:镉电极的电极电位是下一电池的电动势:



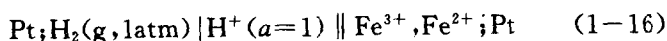
或者是半电池 $\text{Cd}^{2+}; \text{Cd}$ 的电动势,它的半反应应写作



电池反应为



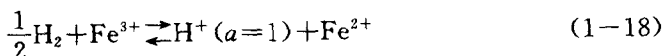
又如 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}; \text{Pt}$ 电极的电极电位是下一电池的电动势:



或者是半电池为 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}; \text{Pt}$ 的电动势,它的半反应应写作



电池反应为

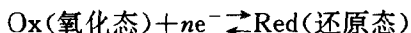


如果将半反应(1-14)写成氧化反应



那末相应的半电池 $\text{Cd}; \text{Cd}^{2+}$ 的电动势不是镉电极的电极电位。对

相同镉离子活度而言,这两种电位的大小相等,而符号则相反。也就是说,代表电极电位的半反应应写成还原反应:



由上可知,一个半反应相应的电极电位为正时,它意味着该半反应中的氧化剂比氢离子氧化能力强,也就是它能把 H_2 氧化成 H^+ 。反之,如电极电位为负,则表示其中的还原剂比氢的还原能力更强,即它能把 H^+ 还原成 H_2 。一个半反应相应的电极电位愈正,则半反应中的氧化剂氧化能力愈强,反之一个半反应相应的电极电位愈负,则半反应中的还原剂还原能力愈强。当半反应中各离子的活度均为 1 时,相应半电池的电极电位我们称它为标准电极电位,用符号 $E^\ominus$ 表示(有时用 $E^\ominus$ 表示)。严格来说,它应称为还原半反应的标准电位。一些常用的氧化还原体系的标准电极电位见表 1-1,更详细的数据可查阅文献[2]。

应该指出,在不同溶剂中一个氧化-还原对的电极电位是不同的,这是因为溶剂改变引起介电常数的改变。此外氧化态或还原态,或者是它们两者的溶剂化作用也将发生变化,因此导致电极电位的改变。和在水溶液中一样,在非水溶液和混合溶剂中,电极电位也是用一个标准参比氢电极作基准来衡量。此时用作基准的氢电极,在每种溶剂介质中,在任何温度下,它的电极电位也看作为零。在不同溶剂中一些电极的标准电位(氢标度)可参见文献[3]。

表 1-1 几种常见的标准电极电位*

半反应	$E^\ominus/\text{V}$
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.713
$\text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.35
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.90

表 1-1 几种常见的标准电极电位* (续)

半反应	E^0/V
$Zn^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.7628
$AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + 4OH^-$	-0.67
$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	-0.63
$Fe^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{++}$	-0.38
$Cd^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.403
$V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{++}$	-0.255
$Sn^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$Pb^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.0000
$TiO^{++} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0.1
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.09
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	0.14
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{++}$	0.14
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.17
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.2223
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0.32
$UO_2^{++} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0.33
$Cu^{++} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0.34
$VO^{++} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.34
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	0.401
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0.45

表 1-1 几种常见的标准电极电位^{*}(续)

半反应	E°/V
$Cu^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu$	0.52
$MnO_4^{-} + 2H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^{-}$	0.5
$I_3^{-} + 2e^{-} \rightleftharpoons 3I^{-}$	0.545
$H_3AsO_4 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.56
$MnO_4^{-} + e^{-} \rightleftharpoons MnO_4^{\cdot -}$	0.57
$I_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2I^{-}$	0.621
$O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2O_2$	0.69
$OBr^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons Br^{-} + 2OH^{-}$	0.76
$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771
$Hg_2^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Hg$	0.792
$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	0.7994
$OCl^{-} + H_2O + 2e^{-} \rightleftharpoons Cl^{-} + 2OH^{-}$	0.89
$2Hg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.907
$VO_2^{+} + 2H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	0.999
$2ICl_2^{-} + 2e^{-} \rightleftharpoons I_2 + 4Cl^{-}$	1.06
$Br_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Br^{-}$	1.08
$2IO_3^{-} + 12H^{+} + 10e^{-} \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1.19
$MnO_2 + 4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$Cl_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}$	1.358
$2HIO + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$	1.45

表 1-1 几种常见的标准电极电位* (续)

半反应	E^0/V
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.445
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{++}$	1.51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{++} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.5
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.6
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.59
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	~1.6
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.61
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{Ag}^{++} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.98
$\text{S}_2\text{O}_8^{--} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{--}$	2.0
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87

* 表中粗体字的电位值是 IUPAC 电化学委员推荐的最可靠的标准电极电位。

** 本表引自参考文献[4]。

§ 3 浓度与活度

电位法中直接测得的是离子活度与电位之间的关系,但在实际操作中往往只知道加入的溶液中的离子浓度或希望用电位法测

定试液中某一离子浓度,因此需要了解浓度与活度之间的关系,这一关系一般用下式表示:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (1-20)$$

其中 a_i 为 i 离子活度, C_i 为 i 离子浓度, γ_i 为 i 离子的活度系数。由以上关系可知,如活度系数能保持不变的话,根据 Nernst 公式,测得的电位值也和浓度的对数成线性关系。已知 γ_i 与溶液组成有关,故在电位法中作标准曲线时,除浓度很低的欲测离子外,标准溶液和样品溶液的组成应相同。即维持活度系数恒定,或者在标准液和试液中均加入比欲测离子浓度大得多的过量外来电解质(该电解质不与欲测离子反应),以使溶液中欲测离子的活度系数基本不变,即不受试液中浓度很低的欲测离子及样品中其他组分改变的影响。

在实际工作中有时也需要计算离子的活度系数。已知活度系数是衡量该离子和其它与之共存的所有离子间相互作用的一个量度。它的大小和溶液组成有关,实际上也就是和溶液的离子强度有关。这一关系可用下式表示:

$$I = 0.5 \sum C_i Z_i^2 \quad (1-21)$$

I 是离子强度,有时也用 μ 表示。其中 C_i 为该离子浓度,常用摩尔浓度表示, Z_i 为该离子所带的电荷数。已知离子强度则可籍 Debye-Hückel 公式计算活度系数 γ_i 。

$$-\log \gamma_i = A Z_i^2 I^{1/2} \quad (1-22)$$

其中 A 是和温度及溶剂的介电常数有关的常数,对水而言,在 0°C 、 15°C 、 25°C 及 100°C 时, A 值分别为: 0.492、0.503、0.512 及 0.609,因此,在室温时对水溶液而言,公式可简化为

$$-\log \gamma_i = 0.5 Z_i^2 I^{1/2} \quad (1-23)$$

上式适用于离子强度为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 的溶液。对电解质浓度更高的溶液,则需用扩展的 Debye-Hückel 公式计算: