

第九章

电位法及双指示电极 电流滴定法

第一节 电化学分析概述

1. 电化学分析：根据被测溶液所呈现的电化学性质及其变化而建立的分析方法。
2. 分类：根据所测电池的电物理量性质不同分为
 - (1) 电导分析法
 - (2) 电解分析法
 - (3) 电位分析法：直接电位法，电位滴定法
 - (4) 库仑分析法
 - (5) 伏安和极谱分析法

3. 特点:

(1) 准确度高, 重现性和稳定性好

(2) 灵敏度高, $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ mol/L}$

$10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ mol/L}$ (极谱, 伏安)

(3) 选择性好 (排除干扰)

(4) 应用广泛 (常量、微量和痕量分析)

(5) 仪器设备简单, 易于实现自动化

电位分析法：利用电极电位与化学电池电解质溶液中某种组分浓度的对应关系而实现定量测量的电化学分析法。

直接电位法：利用电池电动势与被测组分浓度的函数关系测定试样中被测组分活度（浓度）的电位法。

电位滴定法：利用电池电动势（电极电位）的突变指示滴定终点的滴定分析方法。

双指示电极电流滴定法（永停滴定法）：根据滴定过程中电极间的电流变化来确定滴定终点的滴定分析方法。

第二节 电化学基本原理

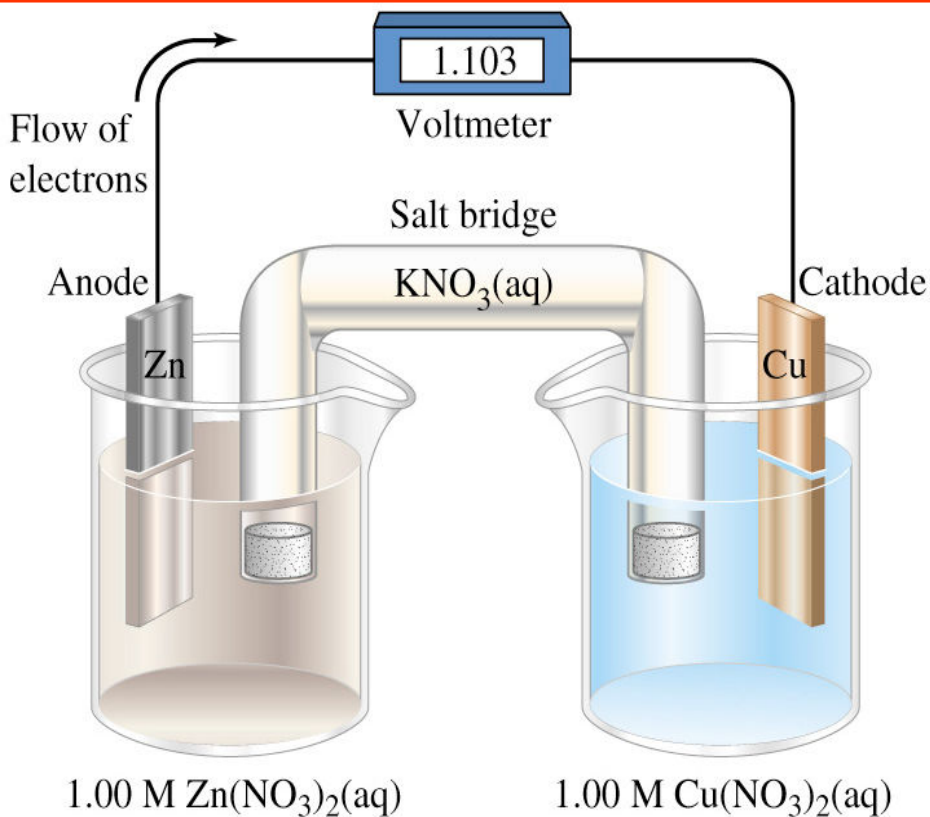
一、化学电池

一种电化学反应器，由两个电极插入适当电解质溶液中组成

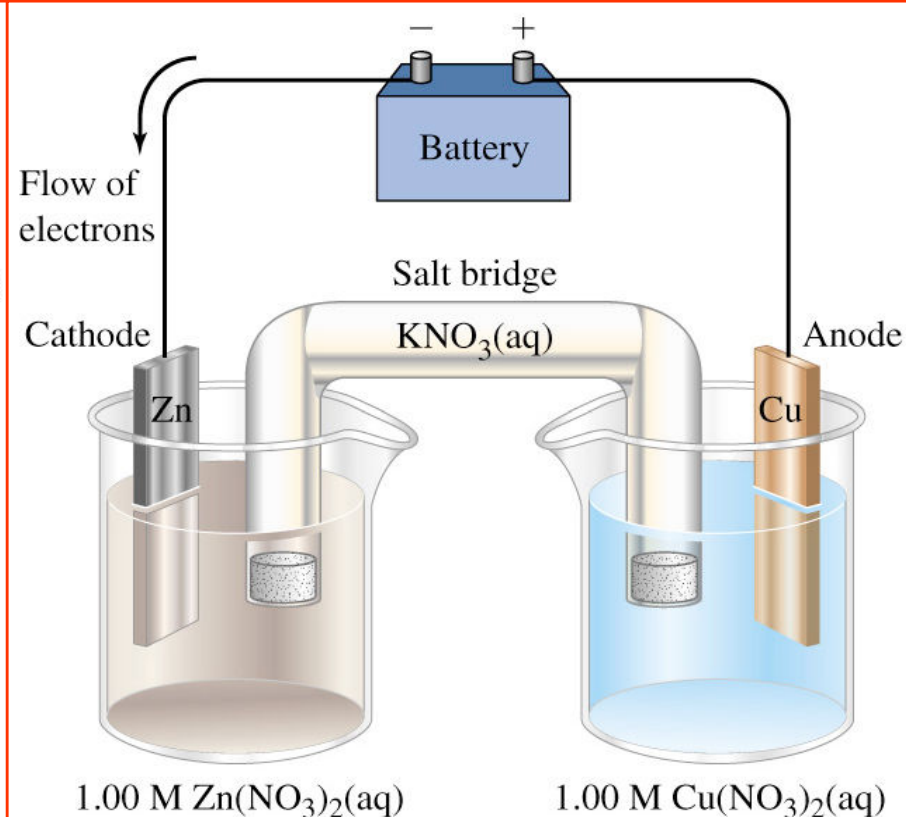
(一) 分类：

- 1、原电池：**将化学能转化为电能的装置（自发进行）
应用：直接电位法，电位滴定法
- 2、电解池：**将电能转化为化学能的装置（非自发进行）
应用：永停滴定法

铜—锌化学电池（Daniel 电池）装置



原 电 池



电 解 池

(二) 电池的表示形式与电池的电极反应

1. 表示形式:

1) 溶液注明活度

2) 用 | 表示电池组成的每个接界面

3) 用 || 表示盐桥, 表明具有两个接界面

4) 发生氧化反应的一极写在左

发生还原反应的一极写在右

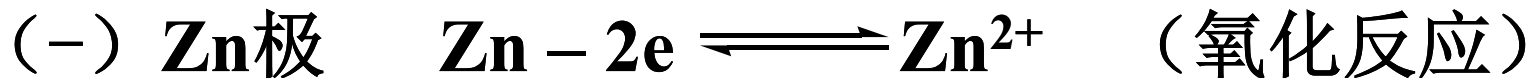
原电池:



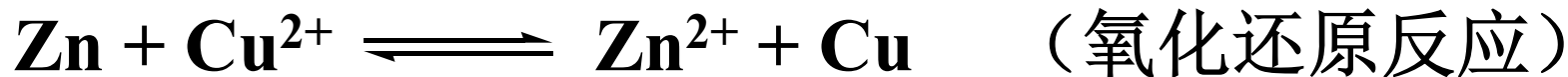
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763\text{V}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.377\text{V}$$

电极反应



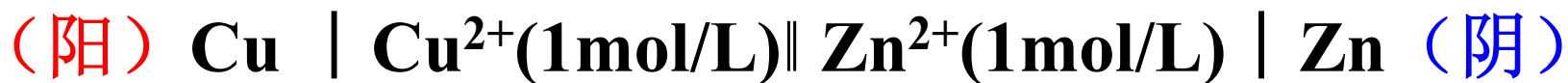
电池反应



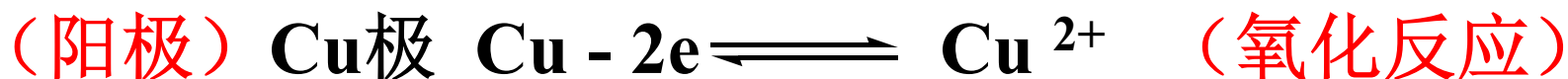
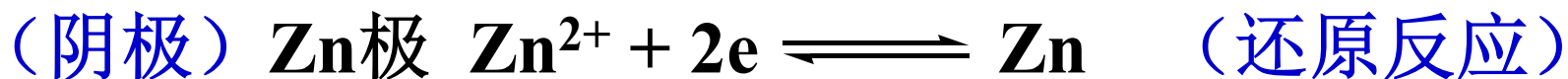
$$E = E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + E_{1j} + E_{2j} + E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

$$E = E_{+} - E_{-} + E_j$$

电解池：



电极反应——外加电压



电池反应



2、电极的称呼

发生氧化反应的电极称为**阳极**；

发生还原反应的电极称为**阴极**。

电极的正和负是由两电极二者相比较，电位**高者**
为正极，电位**低者为负极**。

注：阳极不一定是正极，负极也不一定是阴极。

二、液接电位

两个组成或浓度不同的电解质溶液相接触的界面间所存在的微小电位差。

液接电位的消除：盐桥

$$E = E_+ - E_-$$

盐桥：是“联接”和“隔离”不同电解质的重要装置

(1) 作用

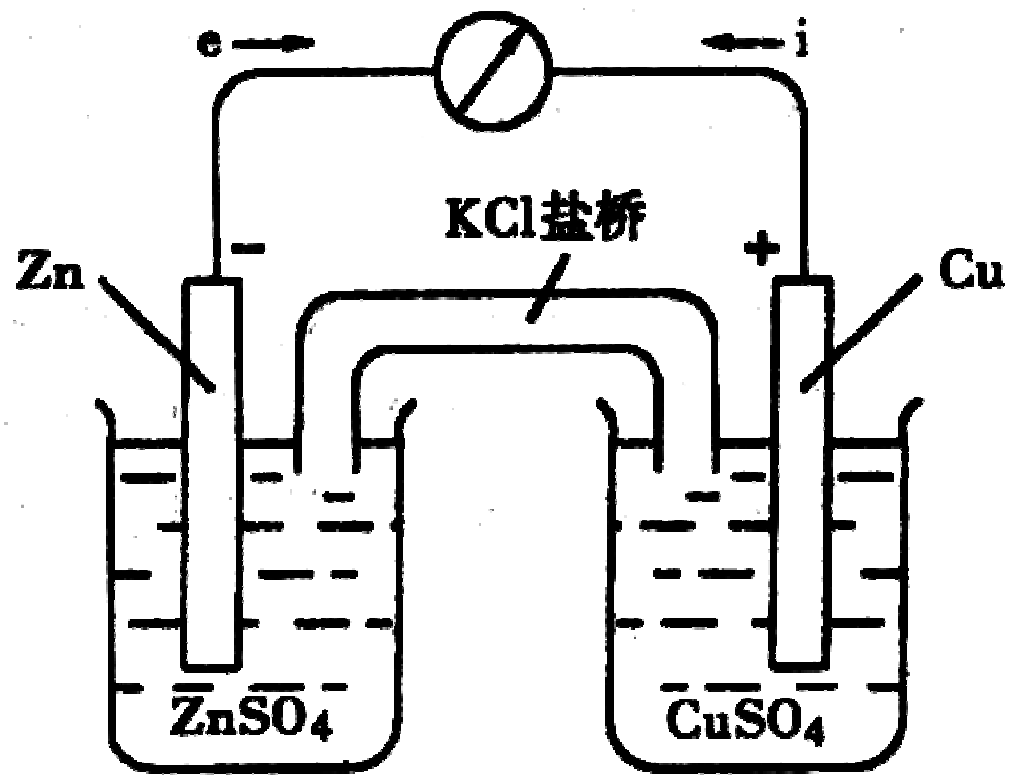
接通电路，消除或减小液接电位。

(2) 使用条件

a.盐桥中电解质不含有被测离子。

b.电解质的正负离子的迁移率应该基本相等。

c.要保持盐桥内离子浓度的离子强度5~10倍于被测溶液。常用作盐桥的电解质有：**KCl**，**NH₄Cl**，**KNO₃**等。



第三节 参比电极和指示电极

参比电极：电极电位不受溶剂组成影响，其值维持不变（ E 与 C 无关）

指示电极：电极电位随电解质溶液的浓度或活度变化而改变的电极（ E 与 C 有关）

一、参比电极

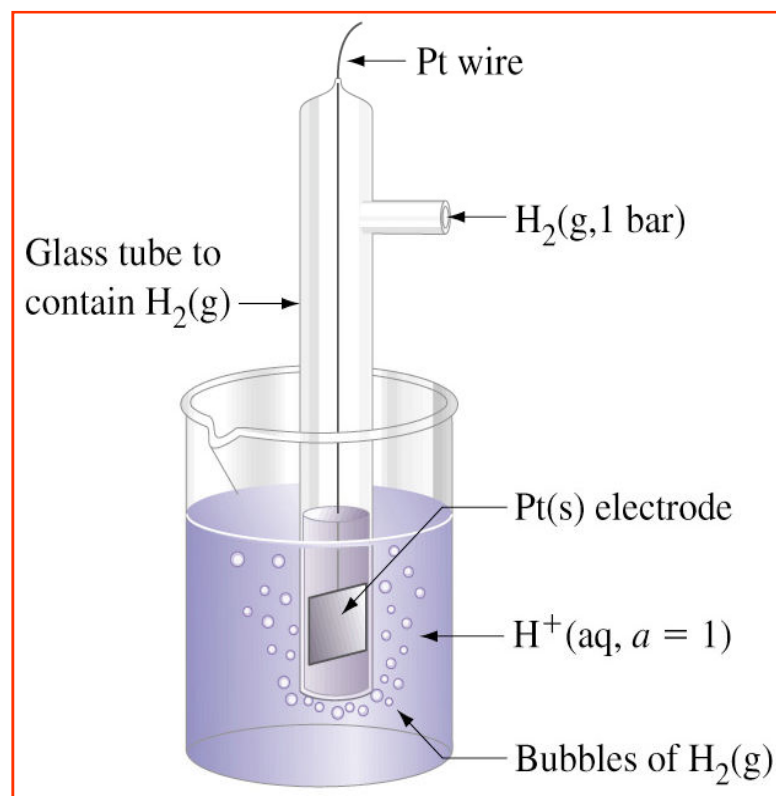
对参比电极的要求：

- (1) **可逆性** 有电流流过 (μA) 时，反转变号时，电位基本上保持不变。
- (2) **重现性** 溶液的浓度和温度改变时，按Nernst响应，无滞后现象。
- (3) **稳定性** 测量中电位保持恒定、并具有长的使用寿命。例：甘汞电极 (SCE)，银-氯化银电极等。

1. 标准氢电极 (SHE) :



$$E_{SHE} = 0$$



2. 甘汞电极: Hg和甘汞糊, 及一定浓度KCl溶液

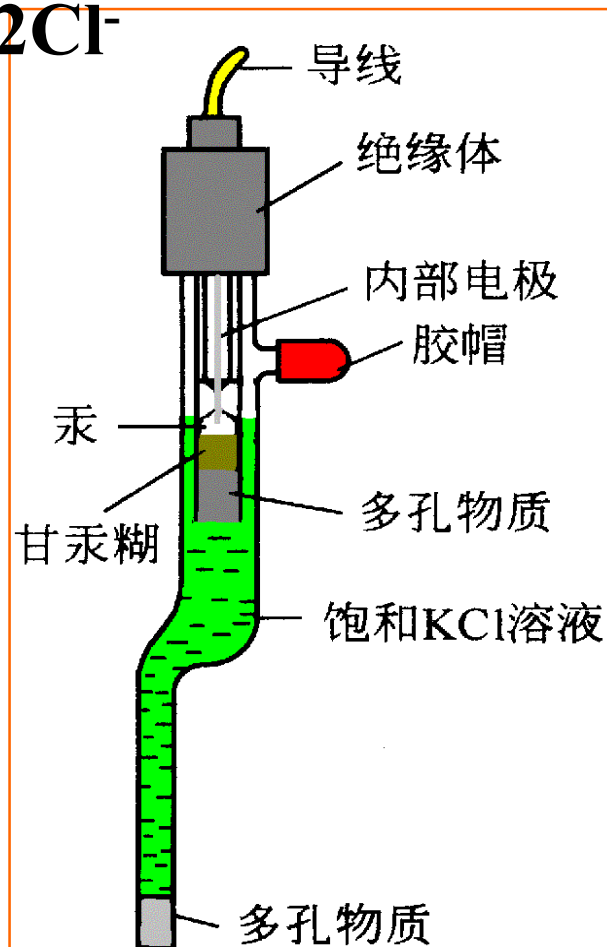
电极表示式 $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{x mol/L})$

电极反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

$$E = E^\theta + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}^2}$$
$$= E^{\theta'} - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-} (25^\circ \text{C})$$

KCl溶液饱和, C_{Cl^-} 一定, 电位一定, 即得饱和甘汞电极**SCE**。

$$E_{\text{SCE}} = 0.2412\text{V}$$



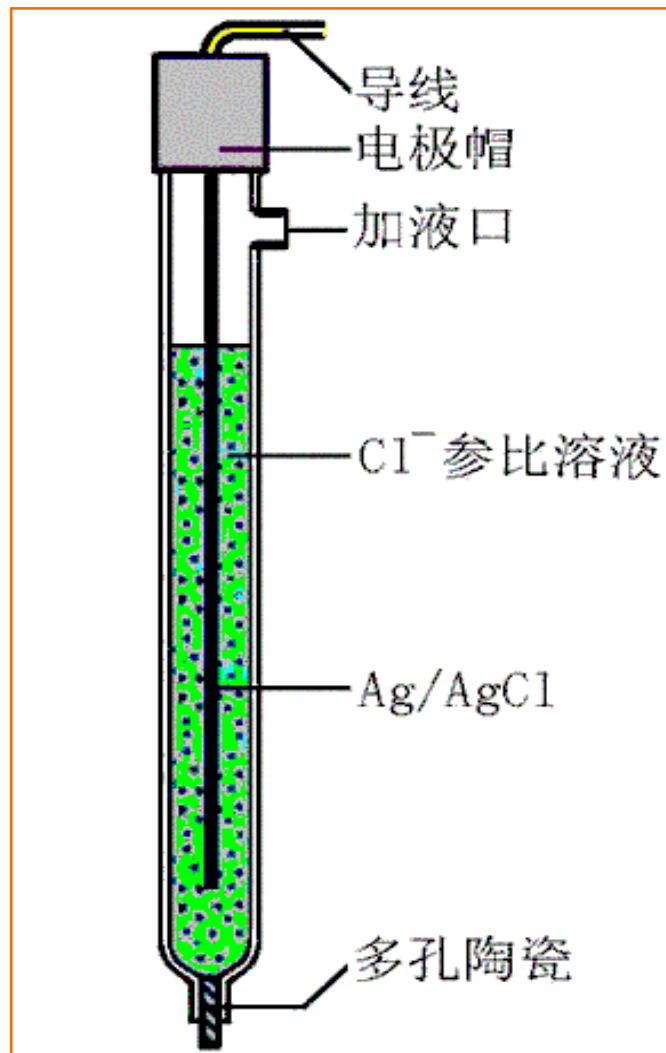
3. 银-氯化银电极:

电极表示式 $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^- (\text{x mol/L})$

电极反应式 $\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$E = E^\theta + 0.059 \lg \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$
$$= E^{\theta'} - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-} (25^\circ \text{C})$$

饱和KCl溶液 $E = 0.2000\text{V}$



二、指示电极

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. 第一类电极：金属-金属离子电极

✓ 例：Ag | Ag⁺



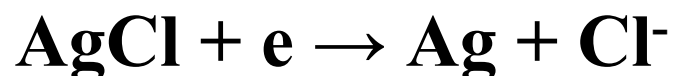
$$E = E^\theta + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^\theta + 0.059 \lg C_{\text{Ag}^+}$$

主要有Ag、Cu、Zn、Cd、Pb等及其离子。

■ 应用：测定金属离子

2. 第二类电极：金属-金属难溶盐电极、金属-金属难溶氧化物电极、金属-金属配合物电极

✓ 例：Ag | AgCl | Cl⁻



$$E = E^\theta - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} = E^{\theta'} - 0.059 \lg C_{\text{Cl}^-}$$

主要有AgX及银络离子，EDTA络离子，汞化合物等。甘汞电极亦属此类。

■ 应用：测定阴离子

3. 惰性电极：惰性金属电极Pt, Au等

✓ 例：Pt | Fe³⁺ (a_{Fe³⁺}), Fe²⁺ (a_{Fe²⁺})



$$E = E^{\theta} + 0.059 \lg \left(a_{\text{Fe}^{3+}} / a_{\text{Fe}^{2+}} \right)$$

■ 应用：测定氧化型、还原型浓度或比值

4. 离子选择电极（ISE，膜电极）：

✓ 特点（区别以上三种）：

- 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

例：玻璃电极；各种离子选择性电极


- 应用：测定某种特定离子

三、电极电位的测量

电极电位：一金属棒插入其盐溶液中，在金属与溶液界面建立起“**双电层**”，引起位差，即为**电极电位**。

电极电位的测定：**单个电极电位无法测定！**经与参比电极组成原电池，测得电池电动势，扣除参比电极电位后求出待测电极电位。

$$E = E_{SCE} - E_x + E_j + IR$$



可忽略 电压降

规定氢电极，在任何温度下的电位为**零**。

由欲测电极与标准氢电极组成电池，可测出该电极的标准电极电位。

第四节 直接电位法

直接电位法（离子选择性电极法）：

利用电池电动势与被测组分浓度的函数关系直接测定试样中被测组分活度（浓度）的电位法。

一、氢离子活度的测定（pH值的测定）

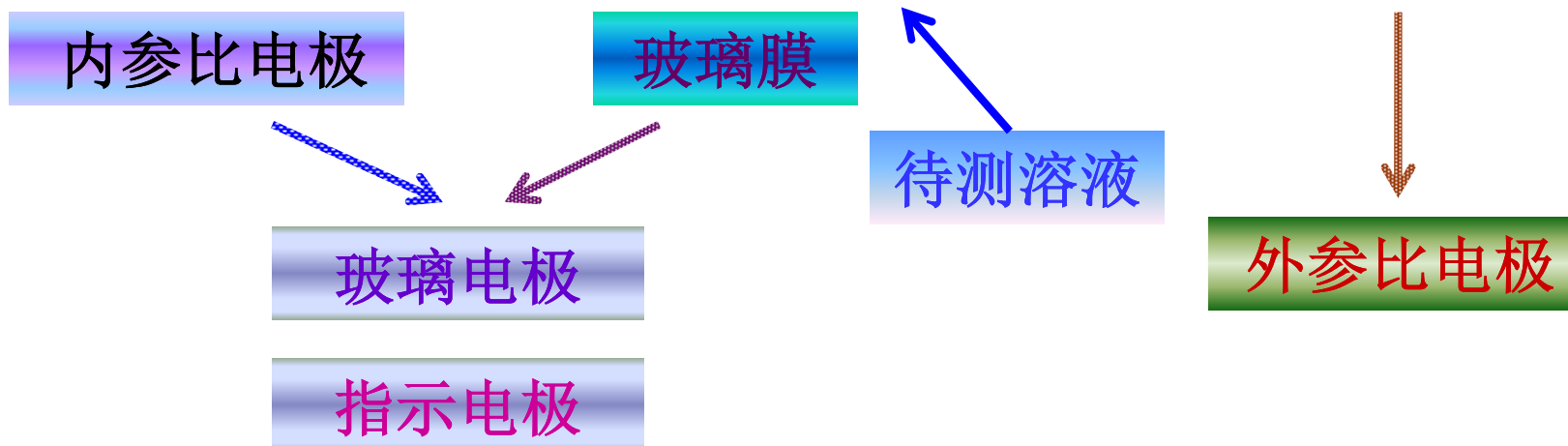
二、其他阴阳离子活度（浓度）的测量

一、氢离子活度的测定（pH值的测定）

指示电极——玻璃电极 (-)；

参比电极——饱和甘汞电极(SCE) (+)

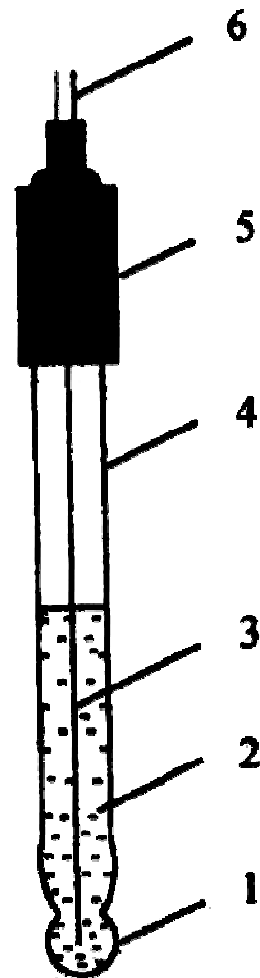
(一) 电池的表示形式



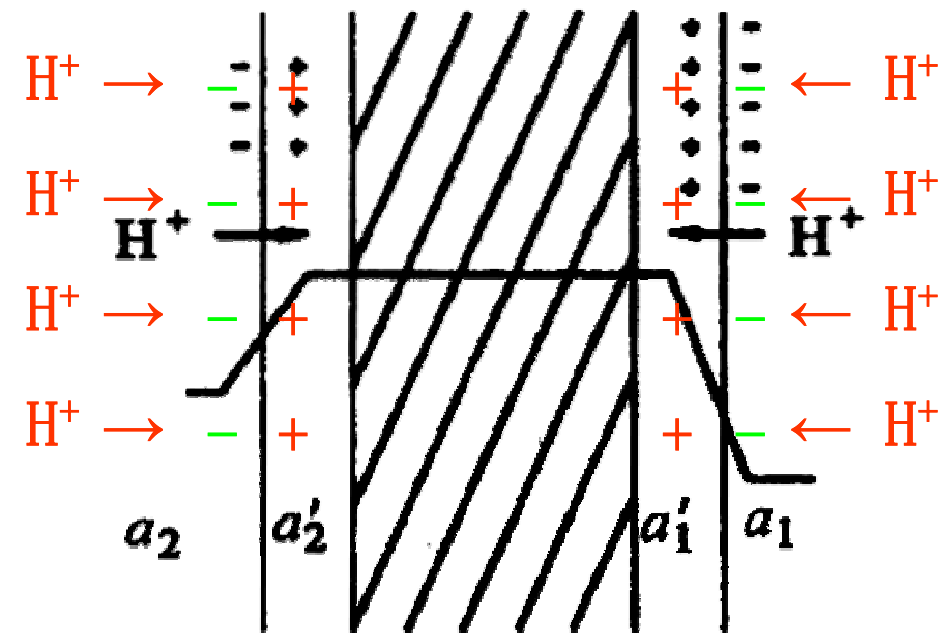
(二) 玻璃电极

1. 构造

- 软质球状玻璃膜：含 Na_2O 、 CaO 和 SiO_2
厚度小于 0.1mm
对 H^+ 选择性响应
- 内部溶液：pH 6-7的膜内缓冲溶液
0.1 mol/L 的KCl内参比溶液
- 内参比电极：Ag-AgCl电极



2. 工作原理



内参比液

内凝胶层

干玻璃层

外凝胶层

外待测液

- 水泡前→干玻璃层
 - 水泡后
 - 水化凝胶层
 - Na^+ 与 H^+ 进行交换（离子交换）
 - 形成双电层（浓差扩散）
 - 产生电位差
 - 扩散达动态平衡
 - 达稳定相界电位
- （膜电位）

膜外溶液与外凝胶层相 界电位 $E_1 = K_1 + 0.059 \lg \frac{a_1}{a_1'}$ (25⁰ C)

膜内溶液与内凝胶层相 界电位 $E_2 = K_2 + 0.059 \lg \frac{a_2}{a_2'}$ (25⁰ C)

注： a_1' 和 a_2' 分别为膜外层和膜内层凝胶层中 H^+ 的活度；

a_1 和 a_2 分别为膜外待测溶液和膜内参比溶液 H^+ 的活度

$$\text{膜电位 } E_m = E_1 - E_2$$

当 $K_1 = K_2$, $a_1' = a_2'(25^{\circ}C)$, a_2 为定值时

$$\text{膜电位 } E_m = E_1 - E_2 = 0.059 \lg \frac{a_1}{a_2} = K^0 + 0.059 \lg a_1$$

$$\text{玻璃电极的电位 } E_{\text{玻}} = E_{\text{AgCl/Ag}} + E_m = K + 0.059 \lg a_1$$

$$\Rightarrow E_{\text{玻}} = K - 0.059 \text{ pH}$$

✓ 注： $E_{\text{玻}}$ 与pH成线性关系，因而可用于测定溶液pH值。

3. 性能

- (1) 只对 H^+ 有选择性响应，可以测定 $[\text{H}^+]$
- (2) 转换系数或电极斜率：溶液中pH变化一个单位引起玻璃电极的电位变化

$$S = -\frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} \quad \Delta \text{pH} = 1 \Rightarrow \Delta E = 59 \text{ mV} (25^\circ \text{C})$$

- (3) 线性与误差：

$E_{\text{玻}}$ 与pH在一定浓度范围（pH 1~9）成线性关系

碱差或钠差： pH > 9, pH < pH_实 → 负误差

（电极选择性不好，对 Na^+ 也有响应）

酸差： pH < 1, pH > pH_实 → 正误差

(4) **不对称电位**：当 $a_1=a_2$ （膜内外溶液pH值一致）时， E_m 却不为0，称~

产生原因：膜两侧表面性能不一致造成

注：若存在不对称电位，必须稳定，才不影响电极的使用，使用前须活化。

(5) 应用特点

优点：膜电位来自离子交换（无电子交换），不受待测溶液有无氧化还原电对的影响。测量直接方便，不破坏溶液，适于有色、浑浊液体的pH值测定

缺点：玻璃膜薄，易损

(三) 测量原理与方法

1. 原理

液接电位

(-) 玻璃电极 | 待测溶液 (a_{H^+}) || 饱和甘汞电极 (+)

$$E = E_{\text{参}} - E_{\text{玻}} + E_j = E_{\text{参}} - K + E_j + 0.059 \text{ pH} = K' + 0.059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E - K'}{0.059}$$

2. 方法——两次测量法

将两个电极先后一起插入pH已知的标液和未知的待测溶液

液接电位1

(-) 玻璃电极 | 标准缓冲溶液 || 饱和甘汞电极 (+)

(-) 玻璃电极 | 待测溶液 (a_{H^+}) || 饱和甘汞电极 (+)

液接电位2

$$E_S = K' + 0.059 \text{pH}_S$$

$$E_X = K' + 0.059 \text{pH}_X$$

$$E_X - E_S = 0.059(\text{pH}_X - \text{pH}_S)$$

$$\Rightarrow \text{pH}_X = \text{pH}_S + \frac{E_X - E_S}{0.059}$$

- ✓ 应用两次测定法前提→消除残余液接电位（两个液接电位之差）
- pH_x 与 pH_s 应接近
- ✓ 注： K' 随玻璃电极不同、使用时间不同及内充物组成不同而变化，使 pH_x 不确定，应采用标准缓冲溶液（ pH_s 一定）校准仪器，以消除 K' 不确定引起的误差，得到准确的 pH_x

(四) 注意事项

1. 玻璃电极的使用范围： $\text{pH} = 1\sim 9$
(不可在有酸差或碱差的范围内测定)
2. 标液 pH_s 应与待测液 pH_x 接近： $\Delta\text{pH} \leq \pm 3$
3. 标液与待测液测定 T 应相同
4. 电极浸入溶液需足够的平衡稳定时间
5. 间隔中玻璃电极用蒸馏水浸泡，复合玻璃电极浸在 3mol/L KCl 溶液中，以稳定其不对称电位
6. 测准 $\pm 0.02\text{pH} \rightarrow a_{\text{H}^+}$ 相对误差 4.5%

(五) 测量仪器

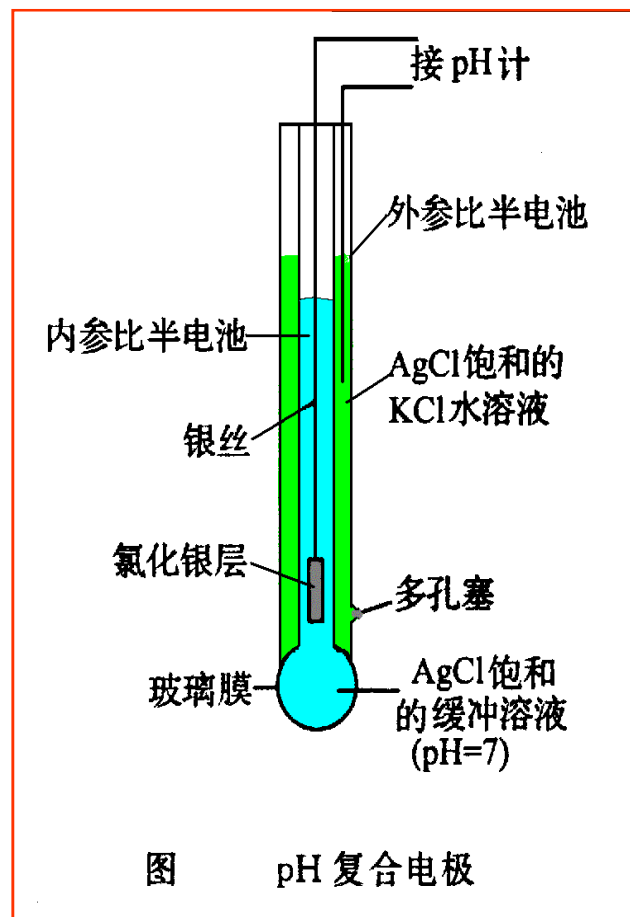
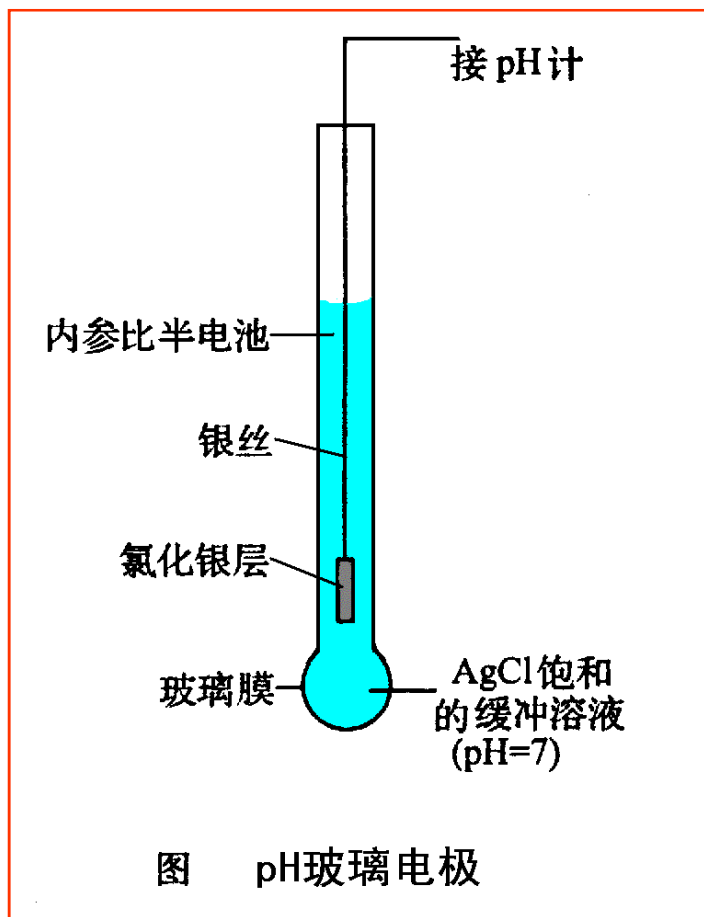
电位计（酸度计、pH计）

- 1) 温度补偿钮→温度传感器
- 2) 定位旋钮
- 3) 斜率调节旋钮

两点定位法：

目的：产生一个大小与 K' 大小相同、符号相反的电位，抵消内外参比电极电位、不对称电位、残余液接电位的影响。

玻璃电极与复合电极



二、其他阴阳离子活度（浓度）的测量

- 指示电极——离子选择电极；
- 参比电极——饱和甘汞电极(SCE)

(一) 离子选择电极:

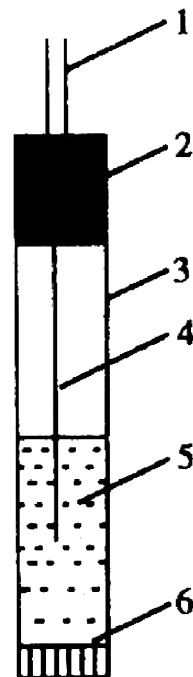
对溶液中特定阴阳离子有选择性响应能力的电极。

1. 构造:

电极敏感膜

电极管

内参比溶液和内参比电极



2. 工作原理:

电极膜浸入外部溶液时，膜内外有选择响应的离子，通过交换和扩散作用在膜两侧建立电位差，达平衡后即形成稳定的膜电位，与内参比电极一起构成离子选择电极电位。

$$E_{ISE} = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg a_i = K' \pm \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_i$$

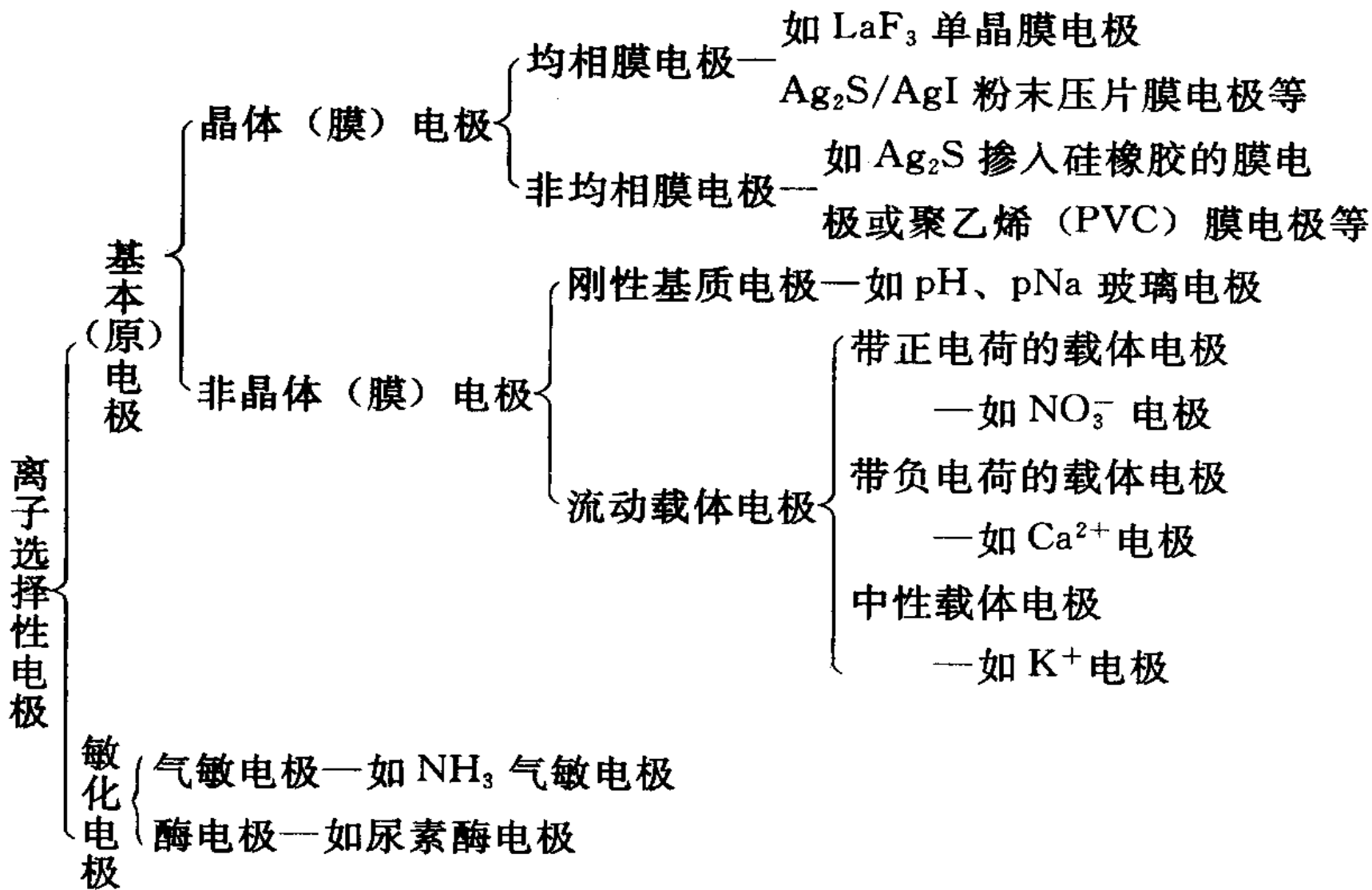
$$K' = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg f_i$$

K → 活度电极常数

K' → 浓度电极常数

✓ 注：阳离子 “+”； 阴离子 “-”

3. 离子选择电极的分类:



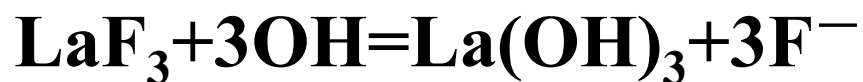
晶体膜电极

这类膜是难溶盐的晶体，最典型的是氟离子选择电极，敏感膜由 LaF_3 单晶片制成，其组成为：少量 $0.1\% \sim 0.5\% \text{EuF}_2$ 和 $1\% \sim 5\% \text{CaF}_2$ ，晶格点阵中 La^{3+} 被 Eu^{2+} ， Ca^{2+} 取代，形成较多空的 F^- 点阵，降低晶体的电阻，导电由 F^- 完成。

$$E = K' - 0.059 \lg C_{\text{F}^-}$$

氟离子选择电极

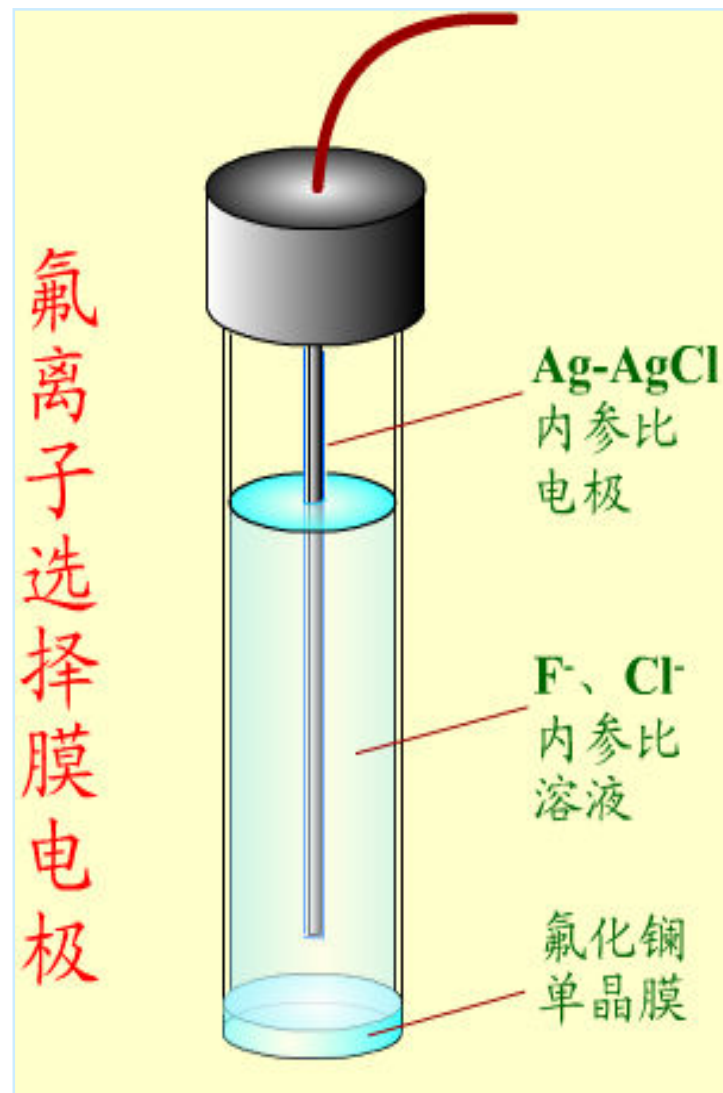
氟电极受 OH^- 的干扰，因为



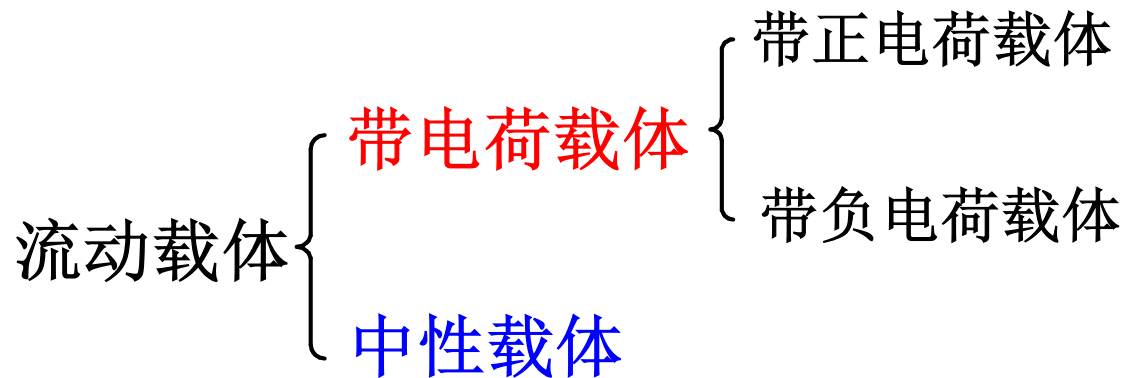
另一方面



∴ 氟电极适用的pH范围为
 $\text{pH}5 \sim 7$



流动载体电极（液膜电极）

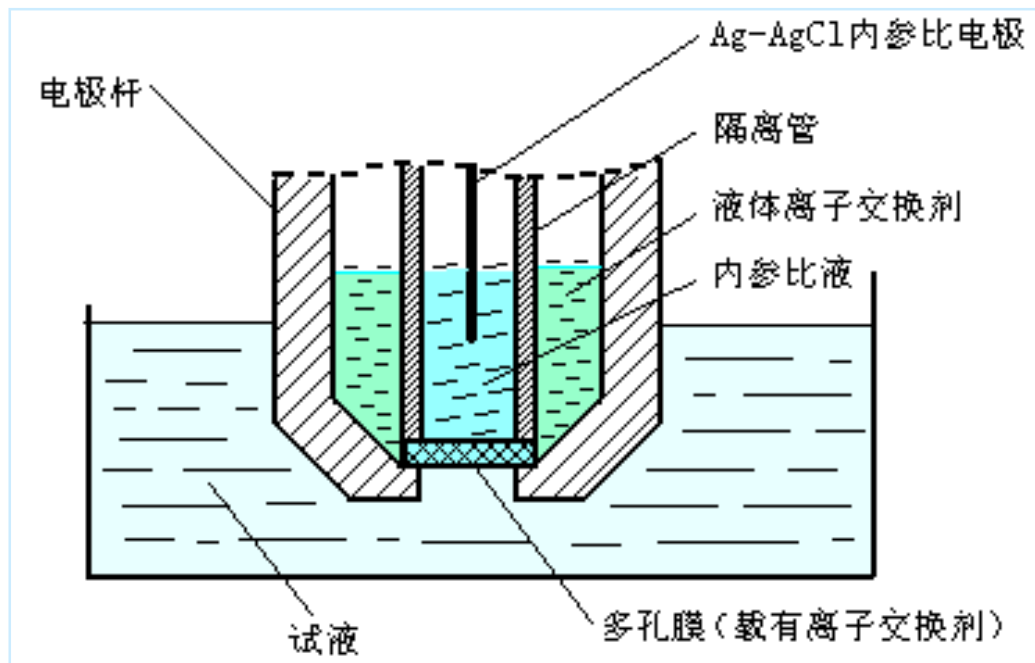


流动载体可在膜中流动，但不能离开膜，而离子可以自由穿过膜。由电极电活性物质（载体），溶剂（增塑剂），基体（微孔支持体）构成。

钙离子选择电极

内参比溶液为含 Ca^{2+} 水溶液。内外管之间装的是 0.1mol/L 二癸基磷酸钙(液体离子交换剂)的苯基磷酸二辛酯溶液。其极易扩散进入微孔膜，但不溶于水，故不能进入试液溶液。

$$E = K' + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Ca}^{2+}}$$



二癸基磷酸根可以在液膜-试液两相界面间传递钙离子，直至达到平衡。由于 Ca^{2+} 在水相（试液和内参比溶液）中的活度与有机相中的活度差异，在两相之间产生相界电位。液膜两面发生的离子交换反应。

钙电极适宜的pH范围是5~11，可测出 10^{-5} mol/L的 Ca^{2+} 。

流动载体可制成类似固态的“固化”膜，如PVC（Polyvinyl Chloride）膜电极。测阳离子时，载体带负电荷，测阴离子时，载体带正电荷。中性载体，载体是不带电荷的中性有机分子，具有未成对的电子，能与响应离子络合成为络阳离子而带有电荷。

4. 性能

1) **选择性**: 指电极对被测离子和共存干扰离子响应程度的差异。

X——响应离子； Y——干扰离子

$$E = K \pm \frac{2.303RT}{n_X F} \cdot \lg(a_X + \sum K_{X, Y} \cdot a_Y^{n_X/n_Y})$$

$$\text{选择性系数 } K_{X, Y} = \frac{a_X}{a_Y^{n_X/n_Y}}$$

选择性系数：相同电位时提供待测离子与干扰离子的活度之比。

注： $K_{x,y}$ ↓小→电极对待测离子X响应能力↑大
(选择性↑好)，干扰离子Y的干扰↓小

例：

$$K_{H^+, Na^+} = 10^{-11}$$

2) **Nernst响应的线性范围:**

电极电位随浓度或活度呈线性变化的浓度范围

$10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$

3) **检测限:** 电极电位随浓度呈线性变化的最小浓度

4) **准确度:** 分析结果相对误差与电位测量误差关系

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{nF}{RT} \cdot \Delta E \approx 39n \cdot \Delta E$$

$$n \uparrow , \Delta E \uparrow \Rightarrow \frac{\Delta C}{C} \uparrow$$

图示

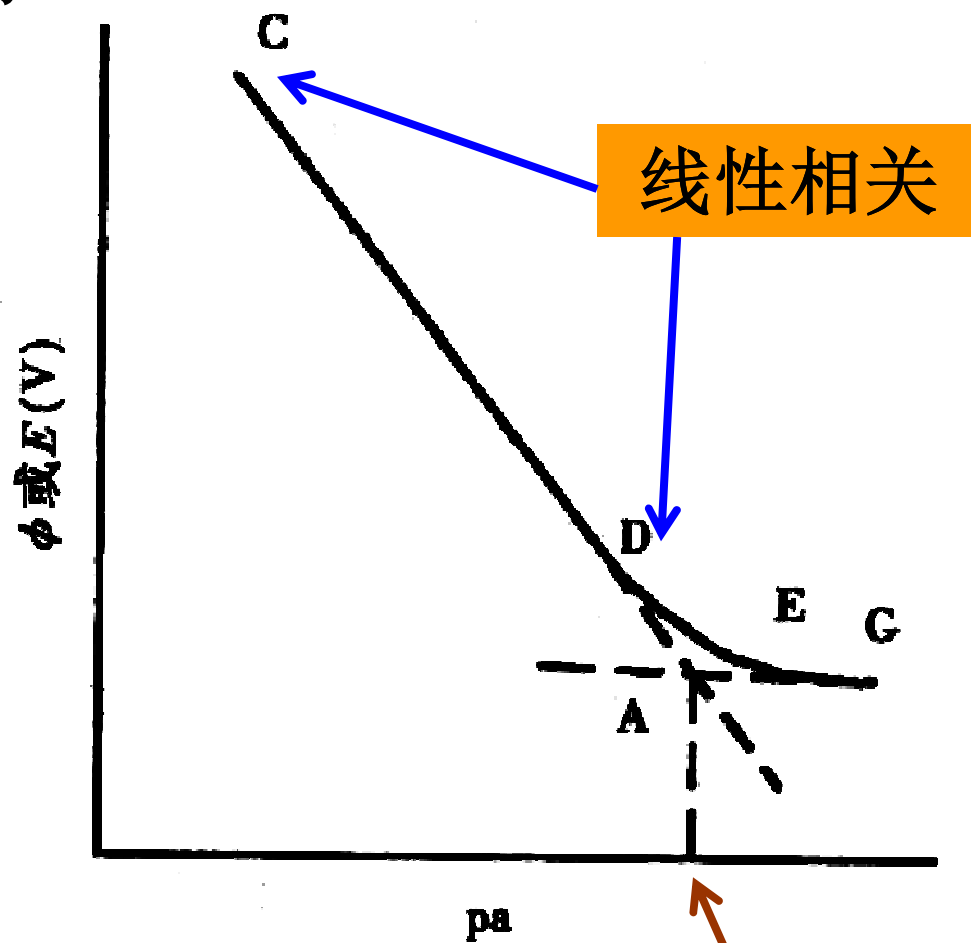


图 10-7 校正曲线及检测下 检测限

✓ 讨论:

a. 离子选择电极有利于低浓度溶液的测定

浓度测定的相对误差，决定于电位测定的绝对误差
在电位测量范围内精度相同→浓度相对误差也相同

b. 离子选择电极有利于低价离子的检测

假定 ΔE 为 1mV ，对一价离子， $\Delta C/C$ 约为 4%

对二价离子， $\Delta C/C$ 约为 8%

5) **稳定性**: 电极电位随时间发生变化的漂移量表明电极的稳定性

✓ 注: 随时间变化越小, 电极稳定性越高

6) **响应时间 (或响应速度)**: 电极给出稳定电位所需的时间

✓ 注: 响应时间应尽量短

7) **适用的pH范围**

✓ 注: 超出有效的pH使用范围将产生严重误差

8) **应用**:

✓ 适用: 采用直接电位法测定阴阳离子活度及低浓度溶液组分

✓ 优点: 设备简单, 操作方便, 测定快速

✓ 缺点: 准确度较差

(二) 测量原理与方法

1. 原理

(-) 指示电极 }
+ 待测溶液或标液 → 电池 → 测定 } $\begin{cases} E_X \\ E_S \end{cases} \rightarrow \text{求 } a_X, C_X$

(+) 参比电极 }

$$E_{ISE} = K \pm \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg a_i = K' \pm \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_i$$

$$\begin{aligned} E &= E_{SCE} - E_{ISE} + E_j = E_{SCE} + E_j - K' \mp \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_i \\ &= K'' \mp \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_i \end{aligned}$$

2. 关于样品的前处理

(1) 试样组成固定，且试样基质不复杂（已知）

标准溶液可以参照待测溶液的组成准确配制，以消除 K' 造成的影响。

2. 关于样品的前处理

(2) 试样组成不固定，且基质复杂，变动性大

等量加入**TISAB**（**总离子强度调节缓冲剂**）→维持溶液离子强度恒定，使活度系数固定以减小换算和保证测得值的准确

TISAB: 直接电位法中加入的一种不含被测离子、不污损电极的浓电解质溶液，由固定离子强度、保持液接电位稳定的离子强度调节剂、起pH缓冲作用的缓冲剂、掩蔽干扰离子的掩蔽剂组成

3. 方法

(1) 两次测量法

$$E_S = K'' \mp \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_S$$

$$E_X = K'' \mp \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_X$$

$$\Rightarrow \Delta E = \mp \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg \frac{C_X}{C_S}$$

- ✓ **适用：** 必须严格服从Nernst方程式，苛刻
(K'' 包括活度系数和副反应系数)

(2) 标准曲线法

以TISAB溶液稀释，配制浓度不同含被测物的标液，并分别与选定的指示电极和参比电极组成化学电池，测定其电动势，绘制 $E \sim \lg C_i$ 曲线；

在相同条件下测定由试样溶液和电极组成电池的电动势，并从标准曲线上求出待测离子浓度

- ✓ **适用：**可测范围广，适合批量样品分析
- ✓ **优点：**即使电极响应不完全服从Nernst方程的也可得到满意结果
- ✓ **要求：**标液组成与试液组成相近，溶液温度相同；标液与试液离子强度一致，活度系数相同（等量加入TISAB）

(3) 标准加入法

先测定由试样溶液 (C_X , V_0) 和电极组成电池的电动势 E_1 ;

再向试样溶液 (C_X , V_0) 中加入标准溶液

($C_S > 10 \sim 100 C_X$, $V_S < V_0 / 10 \sim 100$), 测量其电池的电动势 E_2 ;

推出待测浓度 C_X

$$E_1 = K'' \mp \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg C_X$$

$$E_2 = K'' \mp \frac{2.303RT}{nF} \cdot \lg \frac{C_X V_0 + C_S V_S}{V_0 + V_S}$$

(2)式 - (1)式, 且令 $S = \mp \frac{2.303RT}{nF}$

则 $\Delta E = S \cdot \lg \frac{C_X V_0 + C_S V_S}{C_X (V_0 + V_S)}$

$$10^{\Delta E/S} = \frac{C_X V_0 + C_S V_S}{C_X (V_0 + V_S)} = \frac{V_0}{V_0 + V_S} + \frac{C_S V_S}{C_X (V_0 + V_S)}$$

$$\Rightarrow C_X = \frac{C_S V_S / V_0}{10^{\Delta E/S} - 1}$$

✓ 适用：试样基质组成复杂、变动大的样品

✓ 优点：

无须绘制标准曲线（仅需一种浓度标液）

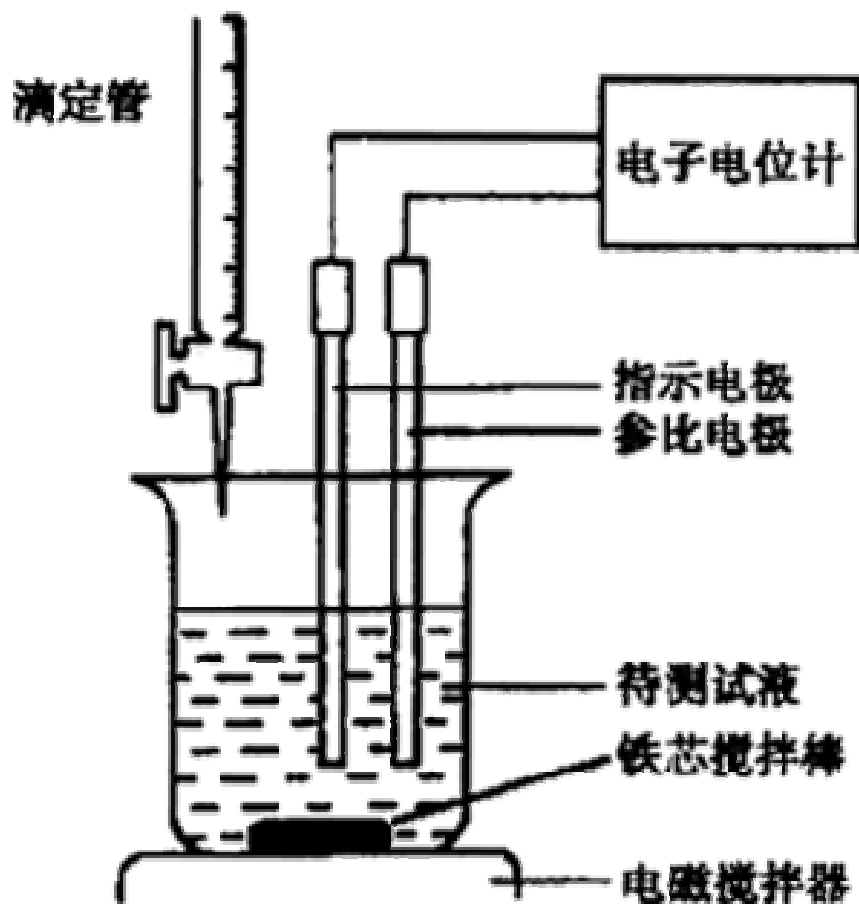
无需配制或添加TISAB（ $C_S \uparrow\uparrow$ ， $V_S \downarrow\downarrow \rightarrow \Delta I \downarrow\downarrow$ ）

操作步骤简单、快速

第五节 电位滴定法

一、定义

利用电极电位的突变指示滴定终点的滴定分析方法。



二、确定滴定终点的方法

1. $E \sim V$ 曲线法

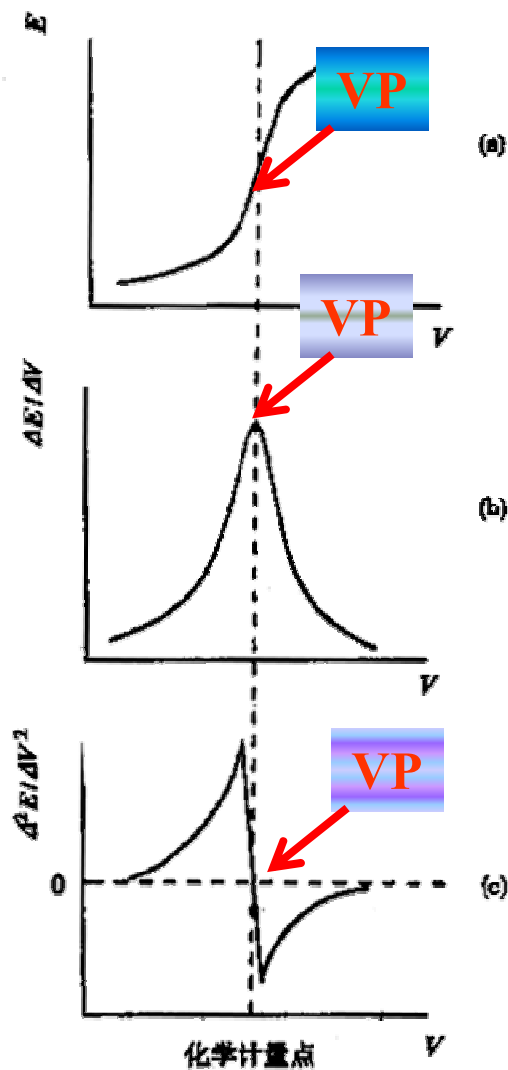
(a) 滴定**终点**：曲线上**拐点**（斜率最大处）
对应 V

特点：应用方便，但要求计量点处电位突跃明显

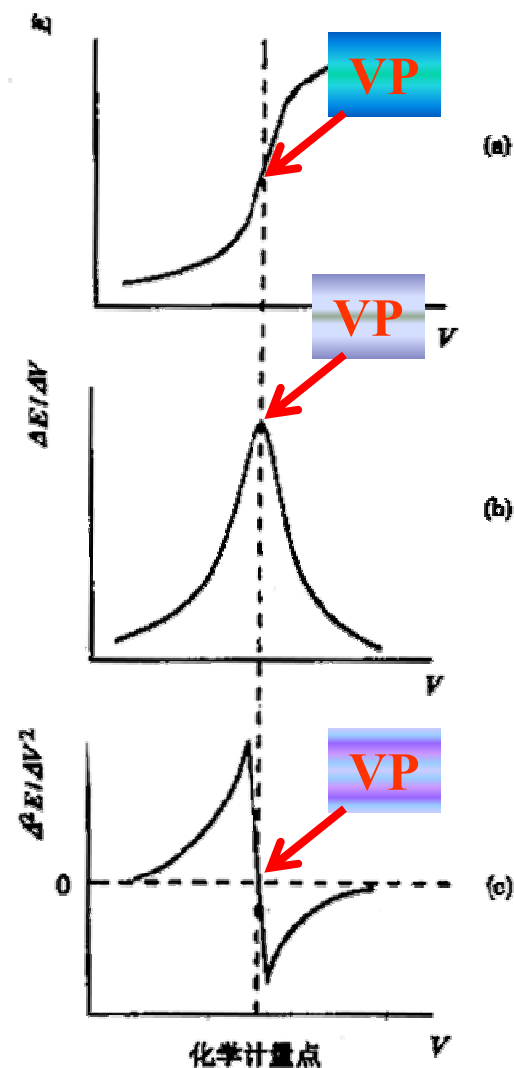
2. $\Delta E / \Delta V \sim V$ 曲线法

曲线：具一个极大值的一级微商曲线
滴定**终点**：**尖峰**处（ $\Delta E / \Delta V$ 极大值）
所对应 V

特点：在计量点处变化较大，因而测定准确；但数据处理及作图麻烦



二、确定滴定终点的方法



3. $\Delta^2 E/\Delta V^2 \sim V$ 曲线法

曲线：具二个极大值的二级微商曲线

滴定终点： $\Delta^2 E/\Delta V^2$ 由极大正值到极大负值与纵坐标零线相交处对应的 V

4. 内插法计算

二级微商曲线上纵坐标最高与最低两个点。

三、特点：

1. 不用指示剂而以电动势的变化确定终点
2. 不受样品溶液有色或浑浊的影响
3. 客观、准确，易于自动化
4. 操作和数据处理麻烦

四、应用

用于无合适指示剂或滴定突跃较小的滴定分析或用于确定新指示剂的变色和终点颜色

1. 酸碱滴定法 ($pK_{In} \pm 1$, 2个pH以上的突跃)

→ 玻璃电极 + SCE 准确度高

2. 沉淀滴定法: 银量法

$AgNO_3$ 滴定 Cl^- → 银电极 + SCE (或玻璃电极)

测 Cl^- , 采用 KNO_3 盐桥

3. 氧化还原滴定 → Pt电极 + SCE

4. 配位滴定: EDTA法 → 离子选择电极 + SCE

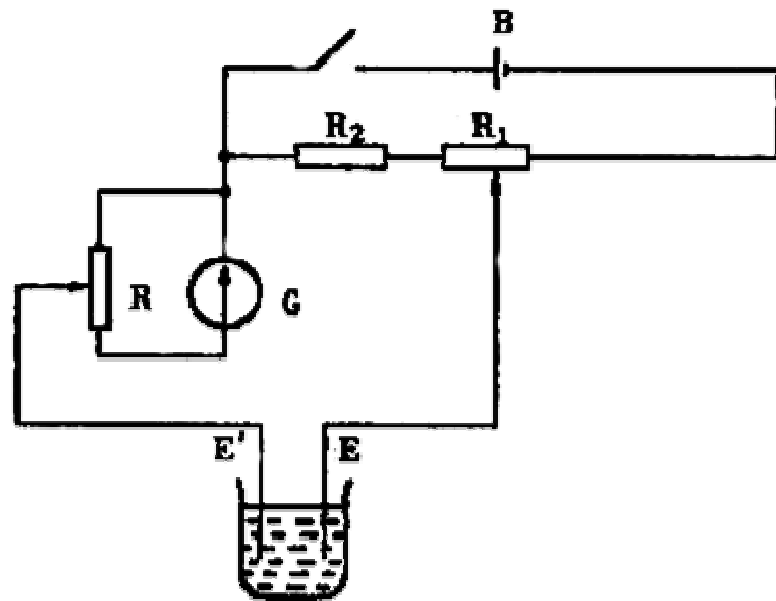
第六节 双指示电极电流滴定法

一、定义：

根据滴定过程中双铂电极的电流变化来确定化学计量点的电流滴定法

二、测定原理与装置：

将两个相同Pt电极插入样品溶液中，在两极间外加低电压（10~200mV），连电流计，进行滴定，通过电流计指针的变化确定sp。



三、特点：

1. 电解反应

2. 阴阳两极均有反应的发生，双铂电极间有电流。

溶液中有可逆的氧化-还原电对。

应用条件：氧化还原滴定法，且被测物与滴定剂至少有一个为可逆氧化还原电对。

3. 电流的大小：

当 $[Ox]=[Red]$ 时，电流最大

当 $[Ox] \neq [Red]$ 时，电流取决于浓度较低的一方

四、分类:

根据滴定过程的电流变化, 分为三种类型

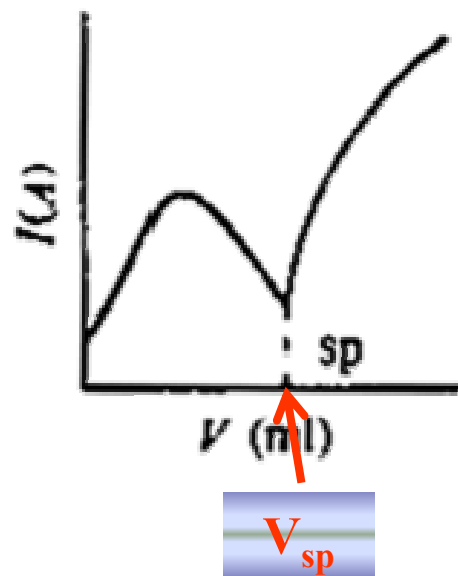
1. $0.1000\text{mol/L Ce}^{4+} \rightarrow 20.00\text{ml}$ 、 0.1mol/L Fe^{2+}

可逆电对 \rightarrow 可逆电对



- ✓ 开始电流先 \uparrow
- 近终点前电流 \downarrow
- 终点后电流 $\uparrow\uparrow$

$$V_{\text{sp}} = 20.00\text{ml}$$



2. $0.1000\text{mol/L I}_2 \rightarrow 20.00\text{ml}$ 、 $0.1\text{mol/L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

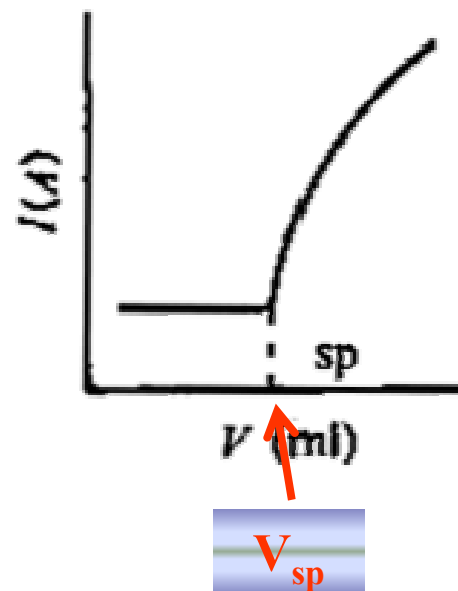
可逆电对 \rightarrow 不可逆电对



✓ 开始无电流

近终点电流 $\uparrow\uparrow$

$V_{\text{sp}} = 10.00\text{ml}$



3. 0.1000mol/L Na₂S₂O₃ → 20.00ml、0.1mol/L I₂

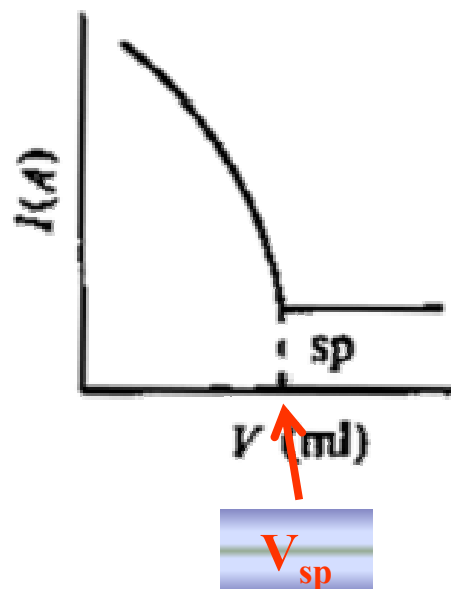
不可逆电对 → 可逆电对



✓ 开始有电流

近终点电流为零

$V_{sp} = 40.00\text{ml}$



本章重点

- 直接电位法（测pH的原理、方法、仪器及计算；测其他阴阳离子的原理、方法及计算）
- 电位滴定法（原理，确定终点的方法，离解常数的测定）
- 双指示电极电流滴定法（原理，应用条件，三种类型的曲线）