

· 大学教学 ·

电位分析法的通式及其使用

梁信源, 蔡 卓, 兰宇卫

(广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 探讨了电位分析法计算公式的导出和使用中的一些问题, 结合教学实践, 指出为便于学生理解和记忆, 应采用一个相互一致的公式来描述电动势、电极电位与离子浓度(或活度)的函数关系。以电动势计算待测离子浓度(或活度)时, 所用公式应与指示电极的正负极性相对应。

关键词: 电位分析法; 电动势; 电极电位

中图分类号: O657.15

文献标识码: A

文章编号: 1006-7353(2009)05-0025-03

电位分析法是《分析化学》或《仪器分析》课程的教学内容之一。现行各种版本的《分析化学》和《仪器分析》等教材或参考书^[1-7]中, 在讨论电位分析法原理时, 导出的电动势计算公式常常不统一, 相互间存在一些矛盾; 在讨论电位法测定时, 电极正负极性常不明确指明, 公式使用比较混乱。因此, 学生学习时常常容易产生误解, 容易误用公式。本文结合多年的教学实践, 对电位分析法计算公式的导出及其使用问题作一些粗浅的探讨, 谈点滴体会。

1 电位分析的定量依据

电位分析中的指示电极主要是膜电极, 即离子选择电极(ISE)。基于膜电极的响应机理, 一定条件下, 指示电极的电极电位与待测离子活度或浓度间的关系符合 Nernst 公式, 可用下列通式来描述:

$$\varphi_X = k + \frac{2.303RT}{nF} \lg a_X \quad (1)$$

$$\varphi_X = k' + \frac{2.303RT}{nF} \lg c_X \quad (2)$$

这就是直接电位法的理论基础。式中 k 为电极常数, n 为离子 X 的电荷数, 阳离子 n 取正值, 阴离子 n 取负值。

可见, 只要测得电极电位 φ_X , 就可确定 X 的浓度或活度。但因单个电极的电极电位无法测定,

必须组成原电池, 与另一个电极(称参比电极, 具有恒定已知的电位)的电极电位比较而求得, 所以电位分析法中能直接测量得的是原电池的电动势 E (或说电位差)而非电极电位 φ 。

在讨论测定溶液的 pH 值时, 多数教材或参考书^[3-7]是以玻璃电极(指示电极)为电池负极, 而讨论测定 F^- 等离子的活度或浓度时则以指示电极为正极的, 其导出的电动势公式不一致, 公式使用比较混乱, 不利于学生理解和记忆。为了避免这些情况, 我们可以将指示电极统一假设为测量电池的正极, 即将原电池表示为

参比电极 | 供试液 || 指示电极(+)

则电池的电动势为:

$$E = \varphi_{\text{指示}} - \varphi_{\text{参比}} + \varphi_{\text{液接}} \quad (3)$$

一定条件下, 电动势与待测离子浓度间的函数关系可用一个通式表示:

$$E = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg c_X \quad (4)$$

式中 K 为电池常数, n 为离子 X 的电荷数, 阳离子 n 取正值, 阴离子 n 取负值。

式(4)说明, 一定条件下, 电池的电动势与待测离子的浓度对数值间具有线性关系, 通过测量电池的电动势可以测定待测离子的浓度 c_X 。式(4)与指示电极的电极电位通式(2)相一致, 简单

收稿日期: 2009-05-20.

基金项目: 广西大学分析化学精品课程建设项目(2007).

作者简介: 梁信源(1963-), 男, 广西桂平人, 讲师, 研究方向: 分析化学教学研究.

明了,因此有利于学生理解和记忆。

一般地,电极极性不明确时,电动势与待测离子浓度间的函数关系可简单表示为

$$E = K + S \cdot \lg c \quad (5)$$

式中 S 为电极响应斜率。 25°C 时,其理论值为

$$S = \pm \frac{2.303RT}{nF} = \pm \frac{0.0592}{n} \quad (6)$$

式中 n 的含义与上述讨论相同。对阳离子, S 为正值时,指示电极为电池正极; S 为负值时,指示电极为负极。对阴离子, S 为正值时,指示电极为电池负极; S 为负值时,指示电极为正极。

2 电位法计算中应注意的问题

采用统一的电位分析公式有利于学生理解和记忆,但实际应用时,必须注意电动势公式与指示电极正负极性的对应关系,正确使用电动势公式。

采用单标准比较法计算待测离子浓度(或活

氟标准溶液的测定结果表

$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2.50×10^{-5}	5.00×10^{-5}	1.00×10^{-4}	2.50×10^{-4}	5.00×10^{-4}	电动势 ~ 浓度关系式
E_1/mV	-264	-247	-229	-205	-187	$E = 8.9 + 59.4 \times \lg c$
E_2/mV	160.7	143.3	125.4	102.4	83.6	$E = -111.0 - 59.1 \times \lg c$

表中数据 E_1 、 E_2 分别用 ZD-821 型数字式离子计(中山大学科教仪器厂)、PXJ-1B 型数字式离子计(江苏电分析仪器厂)测得,都使用饱和甘汞电极、氟离子电极。

由表看出, E_1 与 E_2 变化方向刚好相反,此差异是由氟电极的正负极性不同等引起的。其中 E_1 随氟离子浓度增大而升高,其回归方程为 $E = 8.9 + 59.4 \times \lg c$, 氟电极为负极。而 E_2 随氟离子浓度增大而降低,其回归方程为 $E = -111.0 - 59.1 \times \lg c$, 氟电极为正极。可见,采用单标准比较法计算待测离子浓度(或活度)时,是不能不考虑电极的正负问题的。

采用双标准比较法和标准加入法定量时,我们容易由实验数据(电动势随浓度变化而变化的方向)推知电极的正负,根据关系式(5)或式(6)求出电极响应斜率 S , 确定其电动势表达式。标准曲线法常通过回归分析得到电动势表达式(如上表所示)。

利用关系式(5),即 $E = K + S \cdot \lg c$, 根据实验数据判断指示电极极性的方法如下:

对阳离子,若浓度增大, E 升高(或浓度减小

度)时,应明确指明电池的正负极和使用相应的电动势公式,否则会得出不同的计算结果^[8]。有作者撰文^[9]认为,指示电极与参比电极间的电位差($E = \varphi_{\text{指示}} - \varphi_{\text{参比}}$, E 可正可负)与离子活度或浓度间的关系都是一致的,如电位差 E 都是随着 pH 值的增大而减小,而 E 值随氟离子浓度的增加而减小。因此得出“电位分析法中应统一采用电位差求算离子浓度或活度,无需知道哪支电极是正极,哪支电极是负极”的结论。我们认为,此结论是不妥的。实际上, E 值随离子活度或浓度变化而变化外,还与所用测量仪器有关。下面的实验事实可说明这个问题。

在“电位测定法测定水样中微量氟”的实验中,我们曾用不同的离子计测量了同一系列的氟标准溶液,实验数据如下表所示。

E 降低),则阳离子指示电极为正极(斜率 S 为正值)。若浓度增大, E 降低(或浓度减小 E 升高),则阳离子指示电极为负极(斜率 S 为负值)。

对阴离子,若浓度增大, E 降低(或浓度减小 E 升高),则阴离子指示电极为正极(斜率 S 为正值)。若浓度增大, E 升高(或浓度减小 E 降低),则阴离子指示电极为负极(斜率 S 为正值)。

例 1 用氟离子电极和甘汞电极与溶液构成原电池,测得 $1.00 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$ 标准溶液的电池电动势为 334.0mV , 测得 $1.00 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$ 标准溶液的电池电动势为 278.0mV , 测得某水样的电池电动势为 300.0mV , 计算该水样中氟离子的含量。

这是双标准比较法的问题,可根据式 $E = K + S \cdot \lg c$ 建立方程组,确定其实际电动势表达式:

$$334.0 = K + S \cdot \lg (1.00 \times 10^{-6})$$

$$278.0 = K + S \cdot \lg (1.00 \times 10^{-5})$$

整理以上两式可得, $S = -56.0$ (氟电极为正极), $K = -2.0$, 即其实际电动势公式为:

$$E = -2.0 - 56.0 \times \lg [F^-]$$

将测得水样的电池电动势 (300.0mV) 代入

上式可得, $[F^-] = 4.05 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。

例 2 用钙离子选择电极测定 Ca^{2+} 的浓度, 25°C 时测定 $25.0\text{mL } \text{Ca}^{2+}$ 试液, 其电动势为 0.4965V , 试液中加入 $2.00\text{mL } 0.0545 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 溶液后, 测得其电动势为 0.4117V 。计算试液中 Ca^{2+} 的浓度。

这是标准加入法的问题, 依据式 $E = K + S \cdot \lg c$, 由 Ca^{2+} 浓度增大电动势 E 降低, 可推知钙离子电极为负极(斜率 S 为负值), 故应采用以下电动势公式计算:

$$\begin{aligned} E &= K - \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Ca}^{2+}) \\ &= K - 0.0296 \times \lg c(\text{Ca}^{2+}) \end{aligned}$$

对于原试液和加入标液后的试液, 上式可写为

$$\begin{aligned} E_x &= 0.4965 = K - 0.0296 \times \lg c_x \\ E_{x+s} &= 0.4117 = \end{aligned}$$

$$K - 0.0296 \times \lg \frac{25.0c_x + 0.0545 \times 2.00}{25.0 + 2.0}$$

两式相减、整理可得,

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_x = 5.52 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

本例中, 显然是不能采用式 $E = K + 0.0296 \times \lg c(\text{Ca}^{2+})$ 进行求解的。

用离子计(根据实用定义设计而得)以直读法测定 pX 值时, 无需知道电极的正负, 而是用标准溶液校准仪器的 pX 标度(即定位)后直接测出试液的 pX 值。非 25°C 时测定, 应进行温度校正(温度补偿)。

3 结语

综上所述, 在电位分析法教学中, 要使学生能

较好理解电位分析法原理和不至于记忆混乱、误用公式, 使用一个统一的电动势公式非常重要。以电动势求算待测离子浓度(或活度)时, 应正确使用计算公式。采用单标准比较法时, 要求明确指出指示电极是正极还是负极, 并使用相应的电动势公式, 才能得到正确的计算结果; 而采用双标准比较法或标准加入法、标准曲线法时, 无需指明电池的正负极, 其电动势表达式应根据实验数据确定。

参考文献

- [1] 曾泳淮, 林树昌. 分析化学(仪器分析部分)[M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 263, 276.
- [2] 武汉大学化学系. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 290-291.
- [3] 方惠群, 虞振新等. 电化学分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1984: 74.
- [4] 肖新亮, 古风才, 赵桂英. 实用分析化学[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 118-119.
- [5] 李克安. 分析化学教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005: 536-537.
- [6] 华东理工大学化学系, 四川大学化工学院. 分析化学[M]. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 221-223.
- [7] 大连理工大学分析化学教研室组, 宫为民. 分析化学[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2004: 99-100.
- [8] 王爱兰, 郑启芳, 陆光汉. 学习仪器分析时应注意的两个问题[J]. 高等函授学报(自然科学版), 1997, (6): 33-34.
- [9] 蒋晓青, 周小娟. 电位分析法中电位差计算方法的讨论[J]. 南京师大学报(自然科学版), 1998, 21(3): 58-61.

参考文献

- [1] 姜礼平等. 工程数学[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2000: 204-207.
- [2] 盛骤等. 概率论与数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 22-25.
- [3] 邱芳. 对全概率个贝叶斯公式寻找完备事件组的两个方法[J]. 滨州师专学报, 2002(12): 34-37.

(上接第 19 页)

一个样本空间的划分。通过“原因结果法”来进行分析, 引起事件发生的所有原因就构成了这样的划分。再结合图示法进行求解, 可以使过程更加直观。