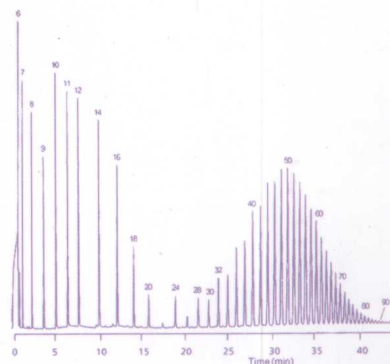


仪器分析 (第2版)

Instrumental Analysis

主编 © 严拯宇



仪 器 分 析

(第 2 版)

主 编 严拯宇

副主编 何 华 杜迎翔 沈卫阳

主 审 倪坤仪

编 者 (按姓氏笔画排序)

王志群 严拯宇 杜迎翔 肖 莹

何 华 沈卫阳 钟文英 倪坤仪

东南大学出版社

·南京·

内 容 提 要

本书以介绍药学领域常用的仪器分析方法为主要内容,全面地介绍了色谱分析和光谱分析的各种常用方法,简述了毛细管气相色谱法、微柱液相色谱法、高效毛细管电泳法、色质联用、¹³C核磁共振谱等新方法、新技术。本书各章附有内容小结,并附全部习题解答,便于学生自学。

本书适合作为高等院校药学各专业本科或专升本教材,也适合药学科研部门、管理部门、药检所、药厂等单位有关人员参考和作为培训班教材。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 严拯宇主编. —2版. —南京:东南大学出版社,2009.12

ISBN 978-7-5641-1945-4

I. 仪… II. 严… III. 仪器分析—医学院校—教材
IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 216569 号

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼2号 邮编210096)

出版人:江 汉

江苏省新华书店经销 扬中市印刷有限公司

开本:787 mm×1092 mm 1/16 印张:26.75 字数:668千字

2009年12月第2版 2009年12月第5次印刷

ISBN 978-7-5641-1945-4

印数:26001~30000册 定价:42.00元

(凡因印装质量问题,可直接与读者服务部联系。电话:025-83792328)

前 言

近年来,仪器分析飞速发展,新方法、新技术、新仪器层出不穷,仪器分析的应用日益普遍。仪器分析逐渐向药学、医学、生物学等领域渗透,特别是在新药研究、药物分析、临床检验、病因研究等方面都大量使用了仪器分析方法,其在药学专业中的重要地位日渐突出。

《仪器分析》第2版是在原教材的基础上,结合几年的使用及近年来药学类专业函授教学的情况修订而成。在本教材的编写过程中,强调基本知识、基本思维、基本实验技能与其思想性、科学性、先进性和适应性等,力求使本教材适应高等院校药学及相关专业的学生、成人教育学生培养的特点,适应本课程的基本要求。

本次修订充分体现药学教育和药学成人教育的特点,基本维持一版的编写风格,教材内容包括电化学分析、光谱分析及色谱分析,删去了一版《滴定分析法简介》一章的内容;本书还附有9个仪器分析实验,供教学使用。

为了便于学生自学,本书每章后附有小结,对各章节的学习提出具体要求;在各章的习题部分补充了填空题和选择题,并在书后附有答案;全书最后附有本课程函授教学大纲,对各章节的学习按要求分为掌握、熟悉、了解三个层次;并附有自测题和模拟试卷,便于学生自学和自我测验。

本书主要供高等医药院校专升本学生、函授生及医药职工大学学生使用,也可作为高等医药院校仪器分析教学的主要参考书之一。

本书由严拯宇、何华、杜迎翔、沈卫阳、王志群、钟文英、肖莹等共同编写,倪坤仪教授对本书进行了仔细的审阅。分析化学教研室廖声华、徐光富、贾沪宁等年轻老师以及徐丽、刘明明、李丹、廖平、刘文一、单晓晖、徐之冀、何平、姜天玥等同学参加了大量的资料查阅和校对工作。在编写过程中得到了中国药科大学教务处、中国药科大学成人教育学院、中国药科大学基础部以及分析化学教研室全体老师的大力支持和帮助,在此一并表示感谢!

由于时间仓促,书中错误与不当之处恳请读者批评指正。

编 者

2009年8月

目 录

第一章 电位法及永停滴定法	(1)
第一节 电化学分析概述.....	(1)
第二节 电位法的基本原理.....	(2)
第三节 直接电位法.....	(7)
第四节 电位滴定法.....	(13)
第五节 永停滴定法.....	(17)
第六节 电化学传感器简介.....	(20)
学习指导.....	(23)
思考题.....	(24)
习题.....	(24)
第二章 紫外—可见分光光度法	(28)
第一节 电磁辐射与电磁波谱.....	(28)
第二节 基本原理.....	(30)
第三节 紫外—可见分光光度计.....	(36)
第四节 定性定量分析方法.....	(40)
第五节 紫外吸收光谱与有机化合物分子结构的关系.....	(51)
学习指导.....	(57)
思考题.....	(58)
习题.....	(59)
第三章 荧光分析法	(61)
第一节 概述.....	(61)
第二节 基本原理.....	(61)
第三节 分子结构与荧光的关系.....	(65)
第四节 环境因素对荧光强度的影响.....	(67)
第五节 定量分析方法.....	(70)
第六节 荧光分光光度计.....	(71)
第七节 应用.....	(72)
学习指导.....	(73)
思考题.....	(74)
习题.....	(74)
第四章 红外分光光度法	(76)
第一节 概述.....	(76)
第二节 基本原理.....	(78)
第三节 典型光谱.....	(87)
第四节 红外分光光度计和实验技术.....	(98)

第五节 应用与示例	(102)
学习指导	(108)
思考题	(109)
习题	(109)
第五章 原子吸收分光光度法	(113)
第一节 概述	(113)
第二节 原理	(115)
第三节 原子吸收分光光度计	(121)
第四节 原子吸收定量分析方法	(125)
第五节 干扰及其抑制	(128)
第六节 应用与示例	(130)
学习指导	(133)
思考题	(135)
习题	(135)
第六章 核磁共振波谱法	(138)
第一节 概述	(138)
第二节 基本理论	(140)
第三节 化学位移	(144)
第四节 自旋偶合和自旋系统	(151)
第五节 核磁共振氢谱的解析方法与示例	(157)
第六节 核磁共振碳谱简介	(160)
第七节 核磁共振新技术简介	(166)
学习指导	(169)
思考题	(170)
习题	(171)
第七章 质谱法	(175)
第一节 概述	(175)
第二节 质谱仪及其工作原理	(176)
第三节 质谱	(180)
第四节 分子式的测定	(188)
第五节 各类有机化合物的质谱	(191)
第六节 质谱的解析	(195)
学习指导	(200)
思考题	(201)
习题	(202)
第八章 平面色谱法	(204)
第一节 概述	(204)
第二节 平面色谱法的分类与原理	(205)
第三节 薄层色谱法	(208)
第四节 纸色谱法	(217)

第五节 应用与示例	(219)
学习指导	(223)
思考题	(224)
习题	(225)
第九章 气相色谱法	(227)
第一节 气相色谱法的分类和一般流程	(227)
第二节 气相色谱理论	(228)
第三节 气相色谱固定相和流动相	(236)
第四节 检测器	(241)
第五节 分离条件的选择	(245)
第六节 毛细管气相色谱法	(248)
第七节 定性与定量分析	(253)
第八节 应用与示例	(258)
学习指导	(261)
思考题	(263)
习题	(263)
第十章 高效液相色谱法	(266)
第一节 概述	(266)
第二节 基本原理	(267)
第三节 固定相与流动相	(272)
第四节 各类高效液相色谱法	(280)
第五节 微柱液相色谱法	(285)
第六节 高效液相色谱仪	(288)
第七节 高效液相色谱方法的选择与定性、定量方法	(294)
学习指导	(296)
思考题	(297)
习题	(297)
第十一章 高效毛细管电泳法	(301)
第一节 概述	(301)
第二节 高效毛细管电泳法的理论	(301)
第三节 高效毛细管电泳法的仪器和操作	(308)
第四节 分离类型及应用	(312)
第十二章 质谱联用技术	(319)
第一节 概述	(319)
第二节 气相色谱/质谱联用法	(319)
第三节 高效液相色谱/质谱联用法	(325)
第四节 质谱/质谱联用法	(327)
第十三章 药物分析方法的设计和验证	(330)
第一节 药物分析方法的分类和设计	(330)
第二节 分析方法的验证	(332)

第三节	药物分析中的有效数字及运算法则	(337)
	思考题	(339)
实 验		(340)
实验一	磷酸的电位滴定	(340)
实验二	邻二氮菲比色法测定水中含铁量	(343)
实验三	原料药品吸收系数的测定	(346)
实验四	红外分光光度法测定药物的化学结构	(349)
实验五	荧光分光光度法测定阿司匹林片中乙酰水杨酸和水杨酸	(352)
实验六	薄层色谱法分离复方新诺明片中 SMZ 及 TMP	(354)
实验七	酞剂中乙醇含量的测定(已知浓度样品对照法)	(357)
实验八	程序升温毛细管气相色谱法测定药物中有机溶剂残留量	(361)
实验九	高效液相色谱柱的性能考察及分离度测试	(363)
附录		(369)
附录 1	主要基团的红外特征吸收峰	(369)
附录 2	各种质子的化学位移	(375)
附录 3	质谱中常见中性碎片与碎片离子	(378)
附录 4	气相色谱法重要固定液	(380)
附录 5	相对重量校正因子(f)	(382)
附录 6	高效液相色谱固定相	(384)
附录 7	常用式量表	(386)
附录 8	国际相对原子质量表(1995)	(387)
自我测验题(一)		(389)
自我测验题(二)		(391)
模拟试卷		(392)
《仪器分析》函授教学大纲		(395)
《仪器分析》面授辅导学时安排		(399)
习题答案		(400)
参考文献		(420)

第一章 电位法及永停滴定法

第一节 电化学分析概述

一、电化学分析法

应用电化学原理进行物质成分分析的方法称为电化学分析(electrochemical analysis)。在进行电化学分析时,通常是将被测物制成溶液,根据它的电化学性质,选择适当电极组成化学电池,通过测量电池某种电信号(电压、电流、电阻、电量等)的强度或变化,对被测组分进行定性、定量分析。

二、电化学分析法分类

电化学分析方法可粗略地分为4类,如下所示。

1. 电解法(electrolytic analysis method) 是根据通电时,待测物在电池电极上发生定量沉积(或定量作用)的性质以确定待测物含量的分析方法。若是根据待测物在电极上发生定量沉积后电极的增重以确定待测物的含量,称为电重量法(electrogravimetry);若是根据待测物完全电解时消耗的电量以确定待测物的含量,称为库仑法(coulometry);若是以电极反应生成物进入溶液作为滴定剂,与溶液中待测物作用,根据滴定终点(可用指示剂指示)消耗的电量确定待测物的含量,称为库仑滴定法(coulometric titration)。电解法在分析中除作为测定方法外,还作为一种分离方法使用。

2. 电导法(conductometry) 是根据测量分析溶液的电导,以确定待测物含量的分析方法。直接根据测量的电导数据确定待测物的含量,称为电导分析法(conductometric analysis);若根据滴定过程中溶液电导的变化以确定滴定终点的方法,称为电导滴定法(conductometric titration)。

3. 电位法(potentiometry) 是根据测量电极电位(实为电池电动势),以确定待测物含量的分析方法。若是根据电极电位测量值,直接求算待测物的含量,称为直接电位法(direct potentiometry);若是根据滴定过程中电极电位的变化以确定滴定的终点,称为电位滴定法(potentiometric titration)。

4. 伏安法(voltammetry) 是将一微电极插入待测溶液中,利用电解时得到的电流—电压曲线为基础,演变出来的各种分析方法的总称。若微电极为滴汞电极,根据电解时的电流—电压曲线进行物质的定性、定量分析,称为极谱法(polarography);若在合适的某一恒定电压下,使待测物先在电极上析出,然后再用电学方法或化学方法使析出物溶解下来,根据析出物溶解时电流—电压或电流—时间曲线进行定性、定量分析,称为溶出法(stripping method);若在固定电压下,根据滴定过程中电流的变化以确定滴定的终点,则称为电流滴定法(amperometric titration)。

电化学分析法具有设备简单、操作方便、方法多、应用范围广和便于推广等优点,其中许多

方法易于自动化,可用于连续、自动及遥控测定。另外,电化学分析法也有比较好的灵敏度、准确度与重现性。电化学分析是最早应用的仪器分析法,始于 19 世纪初,至今已有近 200 年的历史。在上世纪中期获得了新的推动力,目前仍属快速发展的学科。今后还会出现许多新方法,尤其在本身自动化和与其他分析方法联用技术方面,将会得到更快的发展。许多电化学分析法,既可定性又可定量,既可用于分析又可用于分离,既能分析有机物又能分析无机物,是仪器分析的一个重要组成部分,在生产、科研、医药卫生各个领域有着广泛的应用。

第二节 电位法的基本原理

一、相界电位与(金属)电极电位

金属晶体是由排列在晶格点阵上的金属正离子和在其间流动的自由电子组成。当把金属插入该金属盐的溶液中时,一方面金属表面的正离子受极性水分子的作用,有离开金属进入溶液中的倾向;另一方面,溶液中的金属离子与金属晶体碰撞,受自由电子的作用,有沉积到金属表面上(此外,还可能存在离子和极性分子选择性表面吸附)的倾向。这两种倾向引起电荷在相界面上的转移,都会破坏原来两相的电中性。由电荷转移造成金属与溶液中的多余正、负电荷,分别集中分布在界面的两边,形成了所谓的化学双电层(chemical double layer)。Ag 在 AgNO₃ 溶液中形成 Ag 带正电(有过剩的 Ag⁺)、溶液带负电的双电层,Zn 在 ZnSO₄ 溶液中形成 Zn 带负电(有过剩的电子)、溶液带正电的双电层。双电层的形成抑制了电荷继续转移的倾向,达平衡态后,在相界两边产生一个稳定的电位差,称为相界电位(phase boundary potential),即溶液中的金属电极电位(electrode potential)。惰性金属,如铂金,可以看作是个“电子贮存器”。当把它插在含有某种物质的氧化态和还原态(如 Fe³⁺ 和 Fe²⁺)同时存在的溶液中时,也使金属带正电或负电,并与溶液在界面处形成双电层,最后达到平衡时,也建立起一个稳定的相界电位。金属越活泼,溶液中该金属离子的浓度越低,金属正离子进入溶液的倾向越大,电极还原性越强,电极电位越负;反之,电极氧化性越强,电极电位越正。

二、化学电池

化学电池(chemical cell)是由两个电极插在同一溶液内,或分别插在两个能够互相接触的不同溶液内所组成。化学电池有两种:一种是原电池(galvanic cell),原电池的电极反应是自发的,可产生电能;另一种是电解电池(或简称电解池,electrolytic cell),电解电池的电极反应不是自发的,而是当外接电源在它的两个电极上加一电动势后才能产生的,就是说,必须消耗电能才可使电解电池发生电极反应。

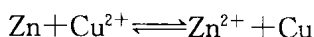
于一烧杯中盛 1 mol/L Zn²⁺ 溶液,其中插一金属锌片作为电极,于另一烧杯中盛 1 mol/L Cu²⁺ 溶液,其中插一金属铜片作为电极,两个烧杯用充有 KCl 及琼脂凝胶混合物的倒置 U 形管连接(这个 U 形管叫做盐桥,它可以提供离子迁移的通路,但又使两种溶液不致混合,并且还能消除液接电位),这样便组成一个我们熟知的 Daniell 电池。若用导线将两个电极连接起来,则金属 Zn 氧化溶解,Zn²⁺ 进入溶液。



Cu²⁺ 还原成金属 Cu,沉积在电极上。



这个自发电池的总反应为:

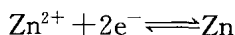


在不消耗电流的情况下,测量这个电池的电动势值为:

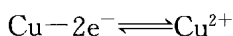
$$E = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus} = 0.337 - (-0.763) = 1.100 \text{ (V)}$$

Cu 极为正极(cathode),产生还原作用,Zn 极为负极(anode),产生氧化作用。

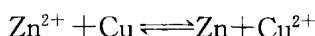
另取一原电池,将其正极与 Daniell 电池的正极(Cu 极)连接,负极与 Daniell 电池的负极(Zn 极)连接。若是原电池的电动势小于 1.40 V,则 Daniell 电池仍按自发电池那样的电极反应产生电流,若是原电池的电动势等于 1.40 V,则 Daniell 电池不产生电极反应,无电流流动,若是原电池的电动势大于 1.40 V,则有方向相反的电流流过,Zn 电极处产生还原反应:



Cu 电极处产生氧化反应:

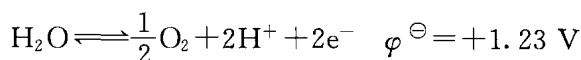


总的电池反应为:

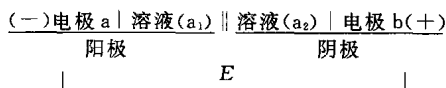


这时的 Daniell 电池便成为一个电解电池,Zn 极产生还原作用,叫做阴极(cathode),Cu 极产生氧化作用,叫做阳极(anode)。

若取两个铂金片作为电极,浸在 1 mol/L HClO₄ 溶液中,外加一电动势使有电流流通,则一个电极上产生 H₂,另一个电极上产生 O₂。即电解反应为:



产生 H₂ 的电极是阴极(发生还原反应),产生 O₂ 的电极是阳极(发生氧化反应)。电池表达式如下:



电池电动势: $E = \varphi_b - \varphi_a + \varphi_{\text{液接}} = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}} + \varphi_{\text{液接}}$

当 $E > 0$,为原电池;当 $E < 0$,为电解池。

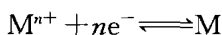
三、指示电极和参比电极

凡电极电位能随溶液中离子活度(或浓度)的变化而变化,也就是电位能反映离子活度(或浓度)大小的电极,称为指示电极(indicator electrode)。凡电极电位不受溶液组成变化的影响,且数值比较稳定的电极,称为参比电极(reference electrode)。

(一) 指示电极

常用的指示电极有如下 4 类:

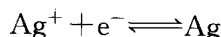
1. 第一类电极 亦称金属电极(M|Mⁿ⁺),是由金属插在该金属离子溶液中组成,金属离子浓度改变,电极电位也随之改变,故可用以测定金属离子浓度。例如,将 M 丝插入 Mⁿ⁺ 溶液,便构成这种电极,其平衡反应为:



电极电位为:

$$\varphi = \varphi_{M^{n+}/M}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg a_{M^{n+}}$$

如 Ag 电极反应:

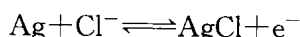


电极电位为:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

较常用的金属电极有 Ag/Ag⁺、Cu/Cu²⁺、Zn/Zn²⁺、Pb/Pb²⁺ 等。

2. 第二类电极 亦称金属—难溶盐电极(M|MX_n)，是由涂有金属难溶盐的金属插在难溶盐的阴离子溶液中组成。电极电位决定于阴离子浓度，故可用以测定阴离子浓度。此类电极可作为一些与电极离子产生难溶盐或稳定配合物的阴离子的指示电极。如对 Cl⁻ 响应的 Ag/AgCl 电极。将涂有 AgCl 的银丝插在 KCl 溶液中，便构成这种电极，称为 Ag—AgCl 电极。电极反应为:



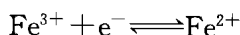
电极电位与难溶盐的溶度积有关:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = K_{\text{sp}}/a_{\text{Cl}^-}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.059 \lg K_{\text{sp}} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\ominus} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

3. 第三类电极 第三类电极是由惰性金属插在含有不同氧化态的离子溶液中组成，称为惰性电极。惰性金属并不参与反应，仅供传递电子之用。电极电位决定于溶液中氧化态和还原态的浓度比，故可用以测定氧化态或还原态的浓度。例如，将铂金丝插入含有 Fe³⁺ 及 Fe²⁺ 的溶液，便构成这种电极。电极反应为:



电极电位为:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

可见 Pt 未参加电极反应，只提供 Fe³⁺ 及 Fe²⁺ 之间电子交换场所。Pt|Ce⁴⁺，Ce³⁺ 电极等也是惰性电极。

4. 第四类电极 第四类电极是由固体膜或液体膜为传感体以指示溶液中某种离子浓度的电极，称为膜电极。在这类电极上没有电子交换，电极电位的产生是由于离子交换和扩散的结果，其值也随溶液中膜电极响应的离子浓度(活度)而变。测定微量浓度的各种离子选择性电极和测定 pH 的玻璃电极均属此类。

作为指示电极，应符合下列基本要求:

- (1) 电极电位与有关离子浓度(确切地说是活度)之间，应该符合 Nernst 方程式;
- (2) 对有关离子的响应要快且能重现;
- (3) 结构简单，便于使用。

(二) 参比电极

标准氢电极是测量电位值的基准，其制作和使用均较麻烦，故通常并不用它作为参比电极。常用的参比电极有下面两种，它们的电位是以标准氢电极为比较标准测得的。

1. 饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)

- (1) 构成电极由两个玻璃套管组成，内管盛 Hg 和 Hg—HgCl₂ 糊状混合物，下端用浸有

饱和 KCl 溶液的棉花(或纸浆)塞紧,上端封入一段铂金丝作为连接导线之用,外管下端用石棉丝或微孔玻璃片(或素烧瓷片)封住,内盛带有固体 KCl 的 KCl 饱和溶液。

(2) 电极组成: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(x \text{ mol/L})||$, 图 1-1 表示饱和甘汞电极的简单结构。

(3) 电极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$

(4) 电极电位: $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$

可见电极电位与 Cl^- 的活度或浓度有关。当 Cl^- 浓度不同时, 可得到具有不同电极电位的参比电极。

(5) 特点: ① 制作简单、应用广泛; ② 使用温度较低 ($< 40^\circ\text{C}$) 且受温度影响较大(当 T 从 20°C 至 25°C 时, 饱和甘汞电极电位从 0.2479 V 至 0.2444 V , $\Delta E = 0.0035 \text{ V}$); ③ 当温度改变时, 电极电位平衡时间较长; ④ Hg^{2+} 可与一些离子发生反应。

若外管内盛的是 1 mol/L KCl 或 0.1 mol/L KCl 溶液, 则电极电位分别是 0.280 V 和 0.334 V (25°C)。

2. Ag/AgCl 电极 (silver-silver chloride electrode)

(1) 构造: 该参比电极由电极插入用 AgCl 饱和的一定浓度 (3.5 mol/L 或饱和) 的 KCl 溶液中构成。结构类同甘汞电极, 只是将甘汞电极内管中的 Hg、 Hg_2Cl_2 、饱和 KCl 换成涂有 AgCl 的银丝即可。

(2) 电极组成: $\text{Ag}|\text{AgCl}, (x \text{ mol/L})\text{KCl}||$

(3) 电极反应: $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

(4) 电极电位: $\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-}$, 饱和 KCl 的 Ag-AgCl 电极电位为 0.1971 V (25°C), 1 mol/L 和 0.1 mol/L KCl 的 Ag-AgCl 电极电位分别为 0.222 V 和 0.288 V (25°C)。

(5) 特点: 可在高于 60°C 的温度下使用; 较少与其他离子反应(如可与蛋白质作用)并导致与待测物界面的堵塞。

作为参比电极, 应该符合下列基本要求:

(1) 电位稳定, 可逆性好, 在测量电动势过程中, 有不同方向的微弱电流通过, 仍能保持不变。

(2) 重现性好。

(3) 装置简单, 使用寿命长。

(三) 参比电极使用注意事项

1. 为了防止试样对内部溶液的污染或因外部溶液与 Ag^+ 、 Hg^{2+} 发生反应而造成液接面的堵塞, 电极内部溶液的液面应始终高于试样溶液液面。

2. 上述试液污染有时是不可避免的, 通常对测定影响较小。但如果用此类参比电极测量 K^+ 、 Cl^- 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 时, 其测量误差可能会较大。这时可用盐桥(不含干扰离子的 KNO_3 或 Na_2SO_4) 来克服。

四、液接电位

(一) 液接电位的形成

当组成不同或浓度不同的两种电解质溶液相互接触时, 由于离子扩散速度不同而在两溶

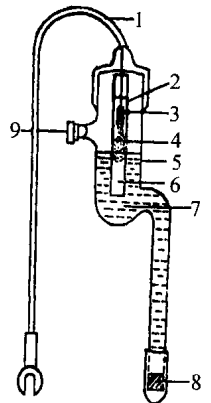


图 1-1 饱和甘汞电极

1. 电极引线 2. 玻璃管
3. 汞 4. 甘汞糊(Hg_2Cl_2 和 Hg 研成的糊) 5. 玻璃外套 6. 石棉或纸浆
7. 饱和 KCl 溶液 8. 素烧瓷片 9. 小橡皮塞

液的界面处形成的电位差,称为液体接界电位(liquid junction potential),简称液接电位,用 E_j 表示。如图1-2所示,两份不同浓度的 HCl 溶液 [$c(I) < c(II)$] 相接触, H^+ 和 Cl^- 均由较高浓度 [$c(II)$] 一方向较低浓度 [$c(I)$] 一方扩散。由于 H^+ 在溶液中的移动速率比 Cl^- 快,越过相界面的 H^+ 比 Cl^- 多,因而在两相界面形成双电层,产生电位差。此电位差一经产生,对 H^+ 的进一步扩散产生阻碍作用,对 Cl^- 的扩散起促进作用,直到最后两种离子的扩散速度相等,形成了一个稳定的液接电位 E_j 。在有液接电池中,通常用某种多孔物质隔膜将两种溶液隔开,或用一盐桥装置将两种溶液连接起来。多孔隔膜和盐桥的作用在于阻止两种溶液混合,又为通电时的离子迁移提供必要的通道。电位法测量主要利用有液接界电池,而永停滴定法测量利用无液接界电池。

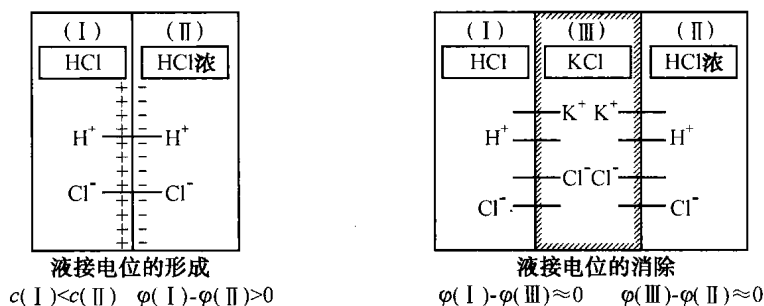


图 1-2 液接电位的产生和消除

(二) 液接电位的消除

液接电位常达几十毫伏,难以准确测定和计算,如不设法将其降至可忽略程度,必将影响电极电位的准确测定,实际工作中应消除。目前,在两个电解质溶液间连一个“盐桥”的做法是消除或减小液接电位最常用的方法。盐桥有多种类型,最简单的盐桥是以 U 形管内充满含 3%琼脂的 KCl 饱和溶液制成,将其倒置,两端管口分别插入两种溶液,形成“盐桥”(如图 1-2 中所示)。盐桥能使液接电位大大减小, E_j 值与桥内盐的成分和浓度有关。

五、可逆电极和可逆电池

当一个无限小的电流以相反方向流过电极时(即电极反应是在电极的平衡电位下进行),发生的电极反应是互为逆反应的,称为可逆电极反应。如果一个电极的电极反应是可逆的,并且反应速度很快,便称为可逆电极。如果电极反应不可逆,反应速度很慢,则称为不可逆电极。可逆电极达到平衡(电极)电位快,测量时电极电位稳定,受扰动后平衡(电极)电位恢复得也快。

组成电池的两个电极都是可逆电极时,这个电池称为可逆电池,如果两个电极或其中之一是不可逆的,则称为不可逆电池。只有可逆电池才能用经典的热力学处理。

六、极化和超电压

在电解时,电子从外部流入金属电极,在电极表面与溶液中的金属离子结合成金属,沉积在电极表面上。如果流入的电子都能立即与紧邻界面的金属离子结合成金属,而且紧邻界面的金属离子又能立即从大量溶液得到补充,则电极电位仍能维持原来的平衡状态。如果电子与金属离子结合的速度慢,或紧邻电极表面的金属离子得不到立即补充,则电极不能维持原来

的平衡状态,电极电位必然改变。这种在电解过程中,电极电位与原来未电解时的平衡电位产生偏离的现象,称为极化(polarization)。由于电子与离子结合的速度慢而产生的极化,叫做电化学极化,由于金属离子补充不及而产生的极化,叫做浓差极化。对于阴极来说,极化使电极电位变得更负,对于阳极来说,极化使电极电位变得更正。

电化学电池中的两个电极的极化程度可以不同。在通过一定的电流之后,如果一个电极的电位偏离很大,而另一个电极的电位偏离很小,则相对地说,前者称为极化电极,后者称为不极化电极或去极化电极。

电解时,在一定的电流密度下,实际电极电位与平衡电极电位的差值,称为超电压(overpotential)。超电压可以用来衡量电极极化的程度。由于电化学极化引起的超电压叫做活化超电压,由于浓差极化引起的超电压叫做浓差超电压。如取两个铂金片浸在 1 mol/L HClO_4 溶液中,理论上外加电压达到 1.23 V 时便应开始电解,但实际上则必须达到 1.70 V。超出的 0.47 V 称为超电压,在这里主要是产 O_2 电极的超电压。

七、电极电位的计算和电池电动势的测量

一个电池的电动势应该等于:

$$E = (\varphi_+ - \varphi_-) + E_j + iR$$

如果用盐桥把液接电位 E_j 消除,控制通过的电流 i 极小,使由于电池内阻产生的电位降 iR 小到可以忽略不计,则电池的电动势便等于两个电极的还原电位之差,即:

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

如果其中一个电极是参比电极,其电位值已知并恒定,则根据测量的电动势值便可算出另一个电极(指示电极)的电位值。再根据 Nernst 方程式,便可求出溶液中相关离子的浓度。

为了不使有显著电流流过电池,测量电动势时不能使用一般伏特计,必须使用电位计(potentiometer)按补偿法进行。

第三节 直接电位法

将合适的指示电极和参比电极插入阴(阳)离子的待测溶液中,测量所成电池的电动势。根据 Nernst 方程式电极电位与活度间的关系,求出离子活度的方法,叫做直接电位法(direct potentiometric method)。这里只介绍两种应用。

一、氢离子活度的测定——玻璃电极

(一) 参比电极

参比电极是电极电位恒定的去极化电极,以饱和甘汞电极(SCE)最为常用。

(二) 指示电极

氢电极、醌氢醌电极、铈电极和玻璃电极等都可用做指示电极。氢电极装置复杂,操作麻烦,非十分必要时不用,醌氢醌电极和铈电极目前已多为玻璃电极所代替,所以这里只着重讨论应用最广的玻璃电极。

1. 玻璃电极的构造 玻璃电极的构造如图 1-3 所示。它是由在玻璃管下端,接一软质

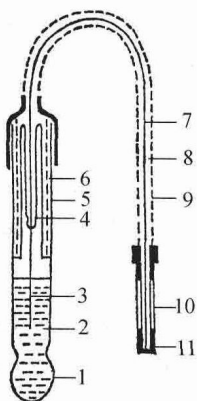


图 1-3 玻璃电极

1. 玻璃膜球
2. 缓冲溶液
3. 银—氯化银电极
4. 电极导线
5. 玻璃管
6. 静电隔离层
7. 电极导线
8. 塑料高绝缘
9. 金属隔离罩
10. 塑料高绝缘
11. 电极接头

玻璃(组成为 Na_2O , CaO 和 SiO_2)的球形薄膜,其厚度不到 0.1 mm ,膜内盛 0.1 mol/L HCl 溶液或含有一定浓度 NaCl 的 pH 为 4 或 7 的缓冲溶液,溶液中插入一根 Ag—AgCl 电极(称为内参比电极)所构成。因为玻璃电极的内阻很高($\sim 40\text{ M}\Omega$),故导线及电极引出线都要高度绝缘,并装有屏蔽隔离罩,以免漏电和静电干扰。

2. 玻璃电极的原理 当玻璃膜的内外表面与水溶液接触时,都能吸收水分,形成一厚度为 $10^{-4}\sim 10^{-5}\text{ mm}$ 的溶胀水化层或硅胶层,硅胶层中的 Na^+ (或其他 1 价离子)与溶液中的 H^+ 进行交换,使膜内外表面上 Na^+ 的点位几乎全被 H^+ 所占据。越进入硅胶层内部,交换的数量越少,即点位上的 H^+ 越来越少, Na^+ 越来越多。达到干玻璃层上便全无交换,亦即全无 H^+ 。由于溶液中的 H^+ 浓度与硅胶层中的 H^+ 浓度不同, H^+ 将由浓度高的一方向浓度低的一方扩散(负离子及高价正离子难以进出玻璃膜,故无扩散),余下过剩的阴离子,因而在两相界面间形成一双电层,产生电位差。产生的

电位差抑制 H^+ 继续扩散的速度,最后,当扩散速度不变,扩散作用达到动态平衡时,电位差也达到稳定。这个电位差值便是相界电位。参见图 1-4。

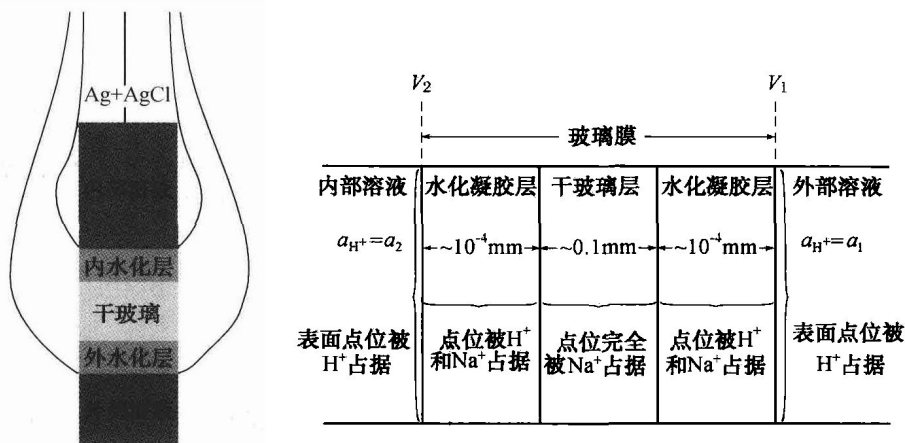


图 1-4 水化后玻璃膜电极示意图

电流通过干玻璃层,是通过 Na^+ 从一个点位到另一个点位的移动,在两个凝胶层内,电流是由 Na^+ 和 H^+ 两者传带,在凝胶—溶液界面上,电流的通过是由于 H^+ 的传递。

可以看出,整个玻璃膜的电位 E_m 是两个相界电位 V_1 和 V_2 之差,设 V_1 较正,则:

$$E_m = V_1 - V_2 \quad (1-1)$$

相界电位值按下式,遵守 Nernst 方程式关系(电位差均按膜对溶液而言):

$$V_1 = K_1 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a'_1}$$

$$V_2 = K_2 + \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_2}{a_2'}$$

a_1 和 a_2 是外部溶液和内部溶液中的 H^+ 活度, a_1' 和 a_2' 是接触外部内部溶液的两个凝胶层中的 H^+ 活度。只要玻璃膜内外两个表面的物理性能相同, 即两个表面上的 Na^+ 点位数相同, 且已完全被 H^+ 所代替, 则 $K_1 = K_2, a_1' = a_2'$, 因此, 得膜电位为:

$$E_m = V_1 - V_2 = \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_1}{a_2}$$

(内部溶液对外部溶液而言)

因为 a_2 是个固定值, 保持不变, 故上式可写为:

$$E_m = K' + \frac{2.303RT}{F} \lg a_1 \quad (1-2)$$

K' 为常数, 可见膜电位与外部溶液的 H^+ 活度的对数间有直线关系。整个玻璃电极的电位 E 为:

$$E_{\text{玻}} = E_m + \varphi_{AgCl/Ag} = K' + \varphi_{AgCl/Ag} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (1-3)$$

式中, T 为温度, F 为法拉第常数。

上式为 pH 溶液的膜电位表达式或采用玻璃电极进行 pH 测定的理论依据。

3. 玻璃电极的性能 玻璃电极对 H^+ 很敏感, 有高度选择性, 达到平衡快, 可以做得很小, 能用于 1 滴溶液的 pH 测定, 也可以连续测定, 记录流动液的 pH, 使用范围广。因为它是由膜电位确定 H^+ 活度, 电极上无电子交换, 所以不受溶液中存在的氧化还原剂的干扰, 浑浊带色或胶态的液体 pH 也可测定。

$$\begin{aligned} E &= K'' + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{H^+} \\ &= K'' - 0.059 \text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (1-4)$$

可知, 溶液的 pH 每改变一个单位, 电极电位应改变 0.059 V 或 59 mV (25°C), 此值称为转换系数, 若以 S 表示, 则:

$$S = \frac{-\Delta E}{\Delta \text{pH}} \quad (1-5)$$

在使用玻璃电极所作的 E -pH 曲线中, S 便是直线的斜率。通常玻璃电极的 S 值稍小于理论值(相差不超过 2 mV/pH)。在使用过程中, 由于玻璃电极逐渐老化, S 值与理论值的偏离越来越大, 最后不能再用。

一般玻璃电极的 E -pH 曲线只在一定范围内呈直线, 在较强的酸碱溶液中, 便偏离直线关系。在 $\text{pH} > 9$ 的溶液中, 普通玻璃电极对 Na^+ 也有响应, 因而反应出的 H^+ 活度高于真实值, 亦即 pH 读数低于真实值, 产生负误差。这种误差叫做碱误差或钠误差。使用含 Li_2O 的锂玻璃制成的玻璃电极, 可测至 $\text{pH} 13.5$ 也不产生误差。在 $\text{pH} < 1$ 的溶液中, 普通玻璃电极反应出的 pH 高于真实值, 产生正误差。这种误差叫做酸误差, 其产生原因可能是由于大量水与 H^+ 水合, 水的活度显著下降所致。

由于制造工艺等原因, 使表面的几何形状不同、结构上的微小差异、水化作用等的不同, 玻璃膜内外两个表面吸水形成凝胶层的能力并不完全相同, 它们对 H^+ 交换的结果也不完全相同, 当膜两侧溶液的 pH 相等时, 两侧电位的差值 ($V_1 - V_2$) 理应等于 0, 可实际的 E_m 并不是 0, 而是有几毫伏。这个电位叫做不对称电位 (asymmetry potential)。不对称电位已