



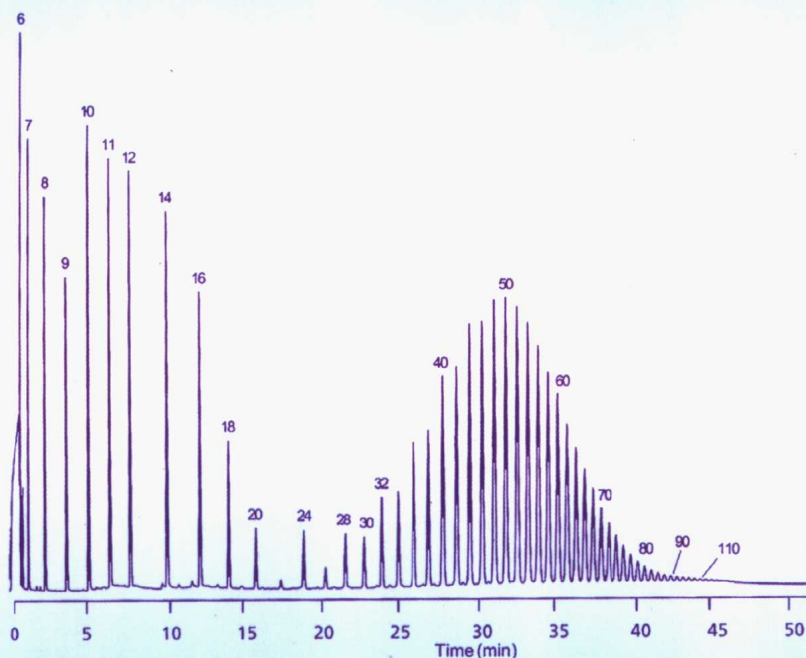
高等医药院校药学专业本科教材

GAODENG YIYAO YUANXIAO YAOXUE ZHUANYE BENKE JIAOCAI

Instrumental Analysis

仪器分析

倪坤仪 主编



东南大学出版社

仪 器 分 析

主 编 倪坤仪

副主编 严拯宇 何 华 杜迎翔

编 者 倪坤仪 严拯宇 何 华

杜迎翔 王志群 钟文英

沈卫阳

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、 ^{13}C 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 / 倪坤仪主编. —南京:东南大学出版社,
2003.8

ISBN 7-81089-277-0

I. 仪... II. 倪... III. 仪器分析—医药院校—教材 IV. O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 048706 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:宋增民

江苏省新华书店经销 溧阳市晨明印刷有限公司印刷

开本:787 mm×1092 mm 1/16 印张:27 字数:674 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—7000 册 定价:38.00 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行科调换。电话:025-3795801)

前 言

仪器分析近年来发展非常迅速,新方法、新技术、新仪器不断出现,仪器分析方法应用日益普遍。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。仪器分析在药学专业中的重要地位日渐突出。

本教材主要供高等医药院校药学及相关专业的学生、函授生使用。内容包括色谱分析、光谱分析以及电化学分析,对滴定分析进行简要介绍,在选材上紧密结合药学研究实际需要。考虑到仪器分析近年来的发展以及在药学各专业中的重要性,本教材加强了色谱分析的比重,分平面色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳色谱等新方法以及色质联用5章,在气相色谱中,详细地介绍了毛细管气相色谱法。光谱分析也是本教材的重点之一,分紫外分光光度法、红外分光光度法、核磁共振光谱法、质谱法、荧光分析法以及原子吸收分光光度法6章,在核磁共振光谱法中,介绍了 ^{13}C 核磁共振谱,质谱中介绍了多级质谱等新方法。本教材的编写以各种仪器分析方法的基本知识、基础理论与基本技术为主线,每章均有学习指导,其内容包括各章的要求和主要内容小结,此外还列有较多的思考题和习题,书后并附有习题解答,以供学生自学参考。本书还附有9个仪器分析实验,供教学使用。

本书由倪坤仪、严拯宇、何华、杜迎翔、钟文英、王志群、沈卫阳共同编写,倪坤仪和何华对8~14章进行了统稿,严拯宇和杜迎翔对1~7章进行了统稿。在编写过程中,分析化学教研组于清峰、肖莹等年轻老师以及屠颖、汪江山、戚雪勇、王慧、徐存华、汤瑶、贾沪宁、周芳、汪维鹏、徐克富、邵秀芬以及黄琦等在读博士和硕士,帮助查阅文献、校对等,一并表示感谢。由于编者水平有限,书中错误难免,恳请读者批评指正。

编者

2003. 3. 18

目 录

1	电位法及永停滴定法	(1)
1.1	电化学分析概述	(1)
1.1.1	电化学分析法	(1)
1.1.2	电化学分析法分类	(1)
1.2	电位法的基本原理	(2)
1.2.1	相界电位与(金属)电极电位	(2)
1.2.2	化学电池	(2)
1.2.3	指示电极和参比电极	(3)
1.2.4	液接电位	(6)
1.2.5	可逆电极和可逆电池	(6)
1.2.6	极化和超电压	(7)
1.2.7	电极电位的计算和电池电动势的测量	(7)
1.3	直接电位法	(7)
1.3.1	氢离子活度的测定——玻璃电极	(8)
1.3.2	一些阴阳离子活度的测定——离子选择性电极	(11)
1.4	电位滴定法	(13)
1.4.1	概述	(13)
1.4.2	原理与方法	(14)
1.4.3	应用与示例	(16)
1.5	永停滴定法	(17)
1.5.1	原理	(17)
1.5.2	方法	(19)
1.5.3	应用与示例	(19)
1.6	电化学生物传感器简介	(20)
1.6.1	概述	(20)
1.6.2	电化学生物传感器的组成、分类和基本工作原理	(21)
1.6.3	电化学生物传感器的特点和应用范围	(22)
	思考题	(23)
	习题	(23)
2	紫外—可见分光光度法	(25)
2.1	电磁辐射与电磁波谱	(25)
2.1.1	电磁辐射	(25)
2.1.2	电磁波谱	(25)
2.1.3	光谱分析法	(26)

2.2	基本原理	(27)
2.2.1	紫外—可见吸收光谱	(27)
2.2.2	Beer—Lambert 定律	(28)
2.2.3	吸收系数和吸光度的测量	(29)
2.2.4	偏离比尔定律的主要因素	(30)
2.2.5	透光率的测量误差	(32)
2.3	紫外—可见分光光度计	(33)
2.3.1	主要部件	(33)
2.3.2	分光光度计的类型	(35)
2.3.3	分光光度计的光学性能及校正	(36)
2.4	定性与定量分析方法	(37)
2.4.1	定性鉴别	(37)
2.4.2	纯度检测	(38)
2.4.3	比色法	(39)
2.4.4	单组分定量方法	(41)
2.4.5	多组分定量方法	(44)
2.5	紫外吸收光谱与有机化合物分子结构的关系	(49)
2.5.1	基本概念	(49)
2.5.2	紫外吸收光谱在有机化合物结构研究中的应用	(52)
2.5.3	紫外光谱在有机化合物结构研究中的应用	(53)
	学习指导	(54)
	思考题	(55)
	习题	(56)
3	荧光分析法	(58)
3.1	概述	(58)
3.2	基本原理	(58)
3.2.1	分子荧光的发生过程	(58)
3.2.2	荧光的激发光谱与发射光谱	(60)
3.2.3	荧光的寿命和量子产率	(62)
3.3	分子结构与荧光的关系	(63)
3.3.1	共轭 π 键体系	(63)
3.3.2	刚性平面结构	(63)
3.3.3	取代基的影响	(64)
3.4	环境因素对荧光强度的影响	(65)
3.4.1	温度的影响	(65)
3.4.2	溶剂的影响	(65)
3.4.3	pH 值的影响	(65)
3.4.4	散射光的影响	(65)
3.4.5	溶解氧的影响	(67)
3.5	定量分析方法	(67)

3.5.1	荧光强度与荧光物质浓度的关系	(67)
3.5.2	定量分析方法	(68)
3.6	荧光分光光度计	(68)
3.6.1	荧光分光光度计部件	(68)
3.6.2	荧光计的校正	(69)
3.7	应用	(69)
3.7.1	有机化合物的荧光分析	(69)
	学习指导	(70)
	思考题	(71)
	习题	(72)

4 红外分光光度法 (73)

4.1	概述	(73)
4.1.1	红外线的区域	(73)
4.1.2	红外吸收光谱的表示方法	(73)
4.1.3	红外光谱与紫外光谱的区别	(74)
4.1.4	应用	(74)
4.2	基本原理	(75)
4.2.1	分子振动与振动光谱	(75)
4.2.2	振动类型与峰数	(76)
4.2.3	振动频率与峰位	(79)
4.2.4	吸收峰的强度	(83)
4.3	典型光谱	(84)
4.3.1	基团的特征峰与相关峰	(84)
4.3.2	脂肪烃类	(86)
4.3.3	芳香烃类	(87)
4.3.4	醇、酚和醚类	(89)
4.3.5	羰基化合物	(90)
4.3.6	含氮化合物	(93)
4.4	红外分光光度计和实验技术	(95)
4.4.1	光栅红外分光光度计	(95)
4.4.2	干涉分光型红外分光光度计(FT—IR)	(97)
4.4.3	样品制备	(98)
4.5	应用与示例	(99)
4.5.1	特征区与指纹区	(99)
4.5.2	化合物的定性鉴别	(100)
4.5.3	未知物的结构解析	(101)
	学习指导	(105)
	思考题	(106)
	习题	(106)

5	原子吸收分光光度法	(109)
5.1	概述	(109)
5.2	原理	(111)
5.2.1	原子对辐射能的吸收过程——共振线与吸收线	(111)
5.2.2	基态原子数与火焰温度	(112)
5.2.3	原子吸收光谱的轮廓	(114)
5.2.4	谱线宽度及其影响因素	(115)
5.2.5	积分吸收与峰值吸收系数	(116)
5.3	原子吸收分光光度计	(117)
5.3.1	仪器的主要部件	(117)
5.3.2	原子吸收分光光度计的类型	(121)
5.4	原子吸收定量分析方法	(121)
5.4.1	测定条件的选择	(121)
5.4.2	定量分析法	(122)
5.4.3	分析方法评价	(123)
5.5	干扰及其抑制	(124)
5.5.1	光谱干扰	(124)
5.5.2	背景吸收干扰	(125)
5.5.3	物理干扰	(125)
5.5.4	电离干扰	(125)
5.5.5	化学干扰	(126)
5.6	应用与示例	(126)
5.6.1	各族元素	(127)
5.6.2	有机药物	(127)
5.6.3	生物样品	(127)
5.6.4	环境样品	(127)
5.6.5	应用实例	(127)
	学习指导	(129)
	思考题	(131)
	习题	(131)
6	核磁共振波谱法	(132)
6.1	概述	(132)
6.1.1	核磁共振波谱与紫外—可见光谱及红外光谱的区别	(132)
6.1.2	核磁共振波谱法的发展简史	(133)
6.1.3	核磁共振波谱法的应用	(133)
6.2	基本理论	(134)
6.2.1	原子核的自旋	(134)
6.2.2	原子核的共振	(135)
6.2.3	驰豫历程	(138)

6.3	化学位移	(138)
6.3.1	局部抗磁屏蔽效应	(138)
6.3.2	化学位移及其表示	(139)
6.3.3	化学位移的影响因素	(140)
6.3.4	质子化学位移的计算	(143)
6.4	自旋偶合和自旋系统	(145)
6.4.1	自旋偶合与自旋分裂	(145)
6.4.2	自旋系统	(150)
6.5	核磁共振氢谱的解析方法与示例	(151)
6.5.1	送样要求	(151)
6.5.2	解析顺序	(152)
6.5.3	解析示例	(152)
6.6	核磁共振碳谱简介	(154)
6.6.1	碳谱测定技术	(154)
6.6.2	碳谱的特点	(156)
6.6.3	¹³ C 的化学位移	(157)
6.6.4	¹³ C 谱解析的一般程序	(158)
6.7	核磁共振技术简介	(160)
6.7.1	J-调制(或 APT)	(160)
6.7.2	不灵敏核的极化转移增益法(INEPT)	(161)
6.7.3	无畸变极化转移增益法(DEPT)	(162)
	学习指导	(163)
	思考题	(164)
	习题	(165)
7	质谱法	(168)
7.1	概述	(168)
7.2	质谱仪及其工作原理	(169)
7.2.1	样品的导入与离子源	(169)
7.2.2	质量分析器	(172)
7.3	质谱	(173)
7.3.1	质谱的表示方法	(173)
7.3.2	离子类型	(175)
7.3.3	阳离子的裂解类型	(178)
7.4	分子式的测定	(181)
7.4.1	分子离子峰的确证	(181)
7.4.2	相对分子质量的测定	(182)
7.4.3	分子式的确定	(182)
7.5	各类有机化合物的质谱	(184)
7.5.1	烃类	(184)
7.5.2	醇类	(186)

7.5.3	醛与酮类	(186)
7.5.4	酸与酯类	(187)
7.6	质谱的解析	(188)
7.6.1	质谱峰的相对重要性	(188)
7.6.2	解析步骤	(188)
7.6.3	解析实例	(190)
	学习指导	(193)
	思考题	(194)
	习题	(195)
8	平面色谱法	(196)
8.1	概述	(196)
8.1.1	色谱法的发展	(196)
8.1.2	色谱法分类	(196)
8.2	平面色谱法的分类与原理	(197)
8.2.1	平面色谱法的分类	(197)
8.2.2	平面色谱法参数	(198)
8.3	薄层色谱法	(200)
8.3.1	流速	(201)
8.3.2	薄层色谱法分类	(202)
8.3.3	吸附薄层色谱的吸附剂与展开剂	(203)
8.3.4	薄层色谱操作方法	(204)
8.3.5	定性和定量分析	(206)
8.3.6	高效薄层色谱法	(207)
8.3.7	薄层扫描法	(208)
8.4	纸色谱法	(209)
8.4.1	原理	(209)
8.4.2	R_f 值与化学结构的关系	(210)
8.4.3	操作方法	(210)
8.5	应用与示例	(211)
8.5.1	判断合成反应的程度	(211)
8.5.2	药品的鉴别和纯度检查	(211)
8.5.3	中药中有效成分的定量分析	(213)
8.5.4	伪劣药品快速检验	(214)
	学习指导	(215)
	思考题	(216)
	习题	(217)
9	气相色谱法	(218)
9.1	气相色谱法的分类和一般流程	(218)
9.1.1	气相色谱法的分类	(218)

9.1.2	气相色谱法的特点.....	(218)
9.1.3	气相色谱法的一般流程.....	(219)
9.2	气相色谱理论	(219)
9.2.1	色谱流出曲线及有关术语.....	(220)
9.2.2	等温线.....	(222)
9.2.3	塔板理论.....	(223)
9.2.4	Van Deemter 方程式	(225)
9.3	气相色谱固定相和流动相	(227)
9.3.1	气液色谱用固定相.....	(227)
9.3.2	气固色谱用固定相.....	(231)
9.3.3	流动相.....	(231)
9.4	检测器	(232)
9.4.1	检测器的性能指标.....	(232)
9.4.2	热导检测器.....	(233)
9.4.3	氢焰离子化检测器.....	(234)
9.4.4	电子捕获检测器.....	(235)
9.5	分离条件的选择	(236)
9.5.1	分离度.....	(236)
9.5.2	实验条件的选择.....	(237)
9.5.3	样品的预处理.....	(239)
9.6	毛细管气相色谱法	(239)
9.6.1	毛细管气相色谱法的特点和分类.....	(239)
9.6.2	毛细管柱速率理论方程.....	(241)
9.6.3	毛细管柱气相色谱系统.....	(242)
9.7	定性与定量分析	(244)
9.7.1	定性分析方法.....	(244)
9.7.2	定量分析方法.....	(245)
9.7.3	二维气相色谱分析.....	(247)
9.7.4	顶空分析法.....	(248)
9.8	应用与实例	(250)
9.8.1	药物制剂中含醇量测定(中国药典 2000 年版二部)	(250)
9.8.2	化学药品的含量测定.....	(251)
9.8.3	中药中挥发性成分的含量测定.....	(251)
9.8.4	药品中有机溶剂残留量测定.....	(251)
9.8.5	中药、蔬菜、瓜果、食品中的农药残留量	(252)
9.8.6	临床检验.....	(252)
	学习指导.....	(253)
	思考题.....	(255)
	习题.....	(255)

10	高效液相色谱法	(258)
10.1	概述	(258)
10.2	基本原理	(259)
10.2.1	色谱峰展宽	(259)
10.2.2	分离度及其影响因素	(261)
10.3	固定相与流动相	(264)
10.3.1	固定相	(264)
10.3.2	流动相	(267)
10.4	各类高效液相色谱法	(272)
10.4.1	液-固吸附色谱法	(272)
10.4.2	化学键合相色谱法	(272)
10.5	微柱液相色谱法	(276)
10.5.1	分类	(277)
10.5.2	高压泵	(277)
10.5.3	进样装置	(277)
10.5.4	检测技术	(277)
10.5.5	应用	(278)
10.6	高效液相色谱仪	(279)
10.6.1	高效液相色谱仪的流程	(279)
10.6.2	高效液相色谱仪的主要部件	(279)
10.7	高效液相色谱方法的选择与定性、定量方法	(285)
10.7.1	HPLC方法的建立	(285)
10.7.2	定性、定量分析方法	(287)
	学习指导	(287)
	思考题	(288)
	习题	(288)
11	高效毛细管电泳法	(290)
11.1	概述	(290)
11.2	高效毛细管电泳法的理论	(290)
11.2.1	电泳	(291)
11.2.2	电渗	(291)
11.2.3	表观淌度和迁移时间	(294)
11.2.4	分离效率和分离度	(295)
11.3	高效毛细管电泳法的仪器和操作	(297)
11.3.1	进样	(297)
11.3.2	分离	(299)
11.3.3	检测	(300)
11.3.4	液体的处理	(300)
11.4	分离类型及应用	(301)

11.4.1	毛细管区带电泳	(301)
11.4.2	胶束电动色谱	(305)
11.4.3	毛细管凝胶电泳	(307)
	思考题	(307)
	习题	(307)
12	质谱联用技术	(308)
12.1	概述	(308)
12.2	气相色谱/质谱联用法	(308)
12.2.1	GC/MS的基本问题	(308)
12.2.2	分析方法	(311)
12.3	高效液相色谱/质谱联用法	(314)
12.3.1	热喷雾接口	(314)
12.3.2	粒子束接口	(315)
12.3.3	HPLC/FAB MS接口	(316)
12.3.4	其他接口	(316)
12.4	质谱/质谱联用法	(316)
12.4.1	方法原理及其与色谱/质谱联用的比较	(317)
12.4.2	在混合物分析中的应用实例	(317)
13	滴定分析法	(319)
13.1	滴定分析法概述	(319)
13.1.1	滴定分析法及其相关术语	(319)
13.1.2	滴定液与基准物质	(320)
13.1.3	滴定分析法的计算	(320)
13.2	酸碱滴定法	(321)
13.2.1	酸碱质子理论	(322)
13.2.2	酸碱指示剂	(323)
13.2.3	酸碱滴定曲线和指示剂的选择	(325)
13.2.4	酸、碱滴定液的配制及标定	(329)
13.3	非水酸碱滴定法	(329)
13.3.1	溶剂分类及选择	(330)
13.3.2	溶剂的性质	(330)
13.3.3	非水碱量法	(333)
13.3.4	非水酸量法	(336)
13.4	氧化还原滴定法	(337)
13.4.1	氧化还原反应与 Nernst 方程式	(337)
13.4.2	氧化还原反应进行的程度	(338)
13.4.3	碘量法	(339)
	思考题	(341)

14	药物分析方法的设计和验证	(342)
14.1	药物分析方法的分类和设计	(342)
14.1.1	化学分析法	(342)
14.1.2	仪器分析法	(342)
14.1.3	常量分析和微量分析	(343)
14.1.4	分析方法选择的指导原则	(343)
14.2	分析方法的验证	(344)
14.2.1	准确度	(344)
14.2.2	精密度	(346)
14.2.3	准确度与精密度的关系	(347)
14.2.4	专属性	(348)
14.2.5	检测限与定量限	(348)
14.2.6	线性与范围	(348)
14.2.7	耐用性	(348)
14.3	药物分析中的有效数字及运算法则	(349)
14.3.1	有效数字	(349)
14.3.2	运算法则	(349)
14.3.3	数字修约规则	(350)
14.3.4	药物含量测定结果的表达	(351)
	思考题	(351)
15	实验	(352)
实验一	磷酸的电位滴定	(352)
实验二	邻二氮菲比色法测定水中含铁量	(355)
实验三	原料药品吸收系数的测定	(358)
实验四	红外分光光度法测定药物的化学结构	(361)
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	(364)
实验六	薄层色谱法分离复方新诺明片中 SMZ 及 TMP	(366)
实验七	酞剂中乙醇含量的测定(已知浓度样品对照法)	(369)
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	(373)
实验九	高效液相色谱柱的性能考察及分离度测试	(375)
	附录	(381)
附录 1	主要基团的红外特征吸收峰	(381)
附录 2	各种质子化学位移	(387)
附录 3	质谱中常见中性碎片与碎片离子	(390)
附录 4	气相色谱法重要固定液	(392)
附录 5	相对重量校正因子(f)	(394)
附录 6	高效液相色谱固定相	(396)
附录 7	常用式量表	(398)
附录 8	国际相对原子质量表(1995)	(399)

参考答案..... (401)
参考文献..... (416)

1.1 电化学分析概述

1.1.1 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。

1.1.2 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,随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

方法便于自动化,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。在本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,将会得到更快地发展。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。

1.2 电位法的基本原理

1.2.1 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。

1.2.2 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;另一种是电解池(或简称电解池,electrolytic cell),电解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池发生电极反应。

于一烧杯中盛1 mol/L Zn(II)溶液,其中插一金属Zn片作为电极,于另一烧杯中盛1 mol/L Cu(II)溶液,其中插一金属Cu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,则见金属Zn氧化溶解,Zn²⁺进入溶液,



Cu²⁺还原成金属Cu,沉积在电极上。

