



普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药学、药学与检验各专业使用

仪器分析

苏明武 黄荣增 主编



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材
供中药学、药学与检验各专业使用

仪 器 分 析

主 编 苏明武 黄荣增

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十三五”规划教材——《分析化学》《仪器分析》系列教材之一,分析化学、仪器分析与波谱解析是中医药与医药院校药学类、中药学类与检验类等各专业的一门极其重要的专业基础课。本书共12章,均由具有仪器分析丰富教学与实践经验的教师编写。在编写本书过程中,力求科学性、准确性、合理性与创新性。在此前提下,对内容的深度和广度进行了调整与整合,并以全新的理念、全新的认知对其内容重新进行了准确地定义与描述,概念准确、说理充分、文字精练、重点突出、层次清晰,完全避免了图书编写时的相互抄袭的弊端,并适当地增加了仪器分析的新技术与新方法。

本书可供全国高等院校药学、中药学、药物制剂、制药工程、食品科学、生物技术、医学检验等相关专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析 / 苏明武, 黄荣增主编. —北京: 科学出版社, 2017.8
普通高等教育“十三五”规划教材 全国高等医药院校规划教材
ISBN 978-7-03-053985-4

I. ①仪… II. ①苏… ②黄… III. ①仪器分析-医学院校-教材
IV. ①O657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 170906 号

责任编辑: 郭海燕 王 鑫 / 责任校对: 郑金红
责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

保定市中华美凯印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年8月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017年8月第一次印刷 印张: 16 1/4

字数: 365 000

定价: 49.80 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《仪器分析》编委会

主 编 苏明武 黄荣增

副主编 彭晓霞 杨 琴 周江煜
夏林波 曹雨诞 唐尹萍

编 者 (以姓氏笔画为序)

王玲玲	辽宁中医药大学
邓海山	南京中医药大学
田 婧	北京城市学院
白 雪	浙江中医药大学
苏 超	湖北中医药大学
苏明武	湖北中医药大学
李 苑	湖北中医药大学
李 斌	湖南中医药大学
杨 敏	湖北中医药大学
杨 琴	湖北中医药大学
宋成武	湖北中医药大学
张 丽	南京中医药大学
张 祎	天津中医药大学
陈晓霞	辽宁中医药大学
苗建伟	湖北中医药大学
周江煜	广西中医药大学
单鸣秋	南京中医药大学
姚卫峰	南京中医药大学
姚雪莲	江西中医药大学
夏林波	辽宁中医药大学
唐尹萍	湖北中医药大学
黄文瑜	湖北中医药大学
黄荣增	湖北中医药大学
曹雨诞	南京中医药大学
康 安	南京中医药大学
彭晓霞	甘肃中医药大学
韩疏影	南京中医药大学
程芳芳	南京中医药大学
薛 璇	安徽中医药大学

前 言

仪器分析是通过测量物质的某些物理或物理化学性质参数及其变化来确定物质的组成、成分含量及化学结构的一类分析方法。仪器分析是中药学、药学类与检验类各专业非常重要的必修专业基础课之一，仪器分析涉及定性、定量和结构分析等内容，要求学生通过本书的学习，掌握各类分析方法的基本原理，定性、定量与有机化合物结构分析的方法，为后续各门课程的学习奠定基础。不仅如此，仪器分析中所有分析方法在将来的实际工作中可以直接使用。

本书是科学出版社“十三五”规划教材，供高等医药院校中药学、药学类和检验类各专业使用。在编写本书过程中，力求科学性、准确性、合理性与创新性。在此前提下，我们对其内容的深度和广度进行了调整与整合，并以全新的理念、全新的认知对其内容重新进行了准确地定义与描述，概念准确、说理充分、文字精练、重点突出、层次清晰，完全避免了图书编写时的相互抄袭的弊端，并适当地增加了仪器分析的新技术与新方法。

为了便于教学和学生的学习，我们把《分析化学》中的电位法与永停滴定法移入《仪器分析》，把《仪器分析》中的核磁共振氢谱、碳谱和质谱移入《波谱解析》，避免了相应章节不必要的重复，减轻了学生负担。

本书共 12 章，均由具有仪器分析丰富教学与实践经验的教师编写。参编教师有苏明武和黄荣增（第 1 章）、杨琴（第 2 章）、唐尹萍（第 3 章）、曹雨诞（第 4 章）、康安（第 5 章）、宋成武（第 6 章）、彭晓霞（第 7 章）、周江煜（第 8 章）、李苑（第 9 章）、杨敏（第 10 章）、夏林波和陈晓霞（第 11 章）、田婧（第 12 章）。李苑担任本书的编写秘书。本书的配套教材有《分析化学与仪器分析习题集》和《分析化学与仪器分析实验》。

本书及其配套教材的编写与出版得到了参编教师所在高校的大力支持，科学出版社的编辑为本书的出版做了大量细致的编辑工作，在此一并表示感谢！

由于时间仓促，又限于编者的水平，书中难免存在疏漏与不足之处，恳请广大师生和同行提出宝贵意见，以便下次修订。

编 者

2017 年 6 月

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
第 1 节 仪器分析法的发展过程及特点	1
一、仪器分析法的发展过程	1
二、仪器分析法的特点	2
第 2 节 仪器分析方法的分类	2
一、根据分析的原理分类	2
二、根据分析的目的分类	3
第 3 节 仪器分析法的应用	4
第 2 章 电位法和永停滴定法	5
第 1 节 基本原理	5
一、化学电池	5
二、相界电位和液接电位	6
三、指示电极和参比电极	7
四、原电池电动势的测量	11
第 2 节 直接电位法	12
一、溶液 pH 的测定	12
二、其他离子活(浓)度的测定	16
三、超微电极、化学修饰电极和电化学生物传感器	21
第 3 节 电位滴定法	22
一、原理及装置	22
二、终点确定方法	23
三、应用与实例	24
第 4 节 永停滴定法	25
一、原理及装置	25
二、终点确定方法	26
三、应用与实例	27
习题	27
第 3 章 光学分析法	29
第 1 节 光及电磁波谱	29
一、光的波粒二象性	29
二、光与物质的相互作用	30
第 2 节 光学分析法的分类	32
一、光谱法与非光谱法	32
二、原子光谱法与分子光谱法	32
三、吸收光谱法与发射光谱法	34
第 3 节 光谱分析仪器	36
一、光源	36
二、分光系统	37
三、检测系统	39
习题	39
第 4 章 紫外-可见分光光度法	40
第 1 节 基本原理	40
一、紫外-可见吸收光谱	40
二、常用术语	41
三、吸收带	42
第 2 节 朗伯-比尔定律	45
一、朗伯-比尔定律	45
二、偏离朗伯-比尔定律的因素	47
三、透光率测量误差和测量条件的选择	48
第 3 节 紫外-可见分光光度计	50
一、主要部件	50
二、分光光度计的类型	53
第 4 节 定性、定量与结构分析	56
一、定性分析	56
二、纯度检查	57
三、定量分析	57
四、结构分析	62
第 5 节 可见分光光度法测定无色或浅色物质的含量	65
一、对显色反应的要求	65
二、显色条件的选择	65
三、显色反应干扰消除的方法	67

习题	67	二、仪器性能	101
第 5 章 荧光分析法	69	三、试样制备	101
第 1 节 荧光分析法的基本原理	69	第 5 节 定性结构与结构分析	102
一、分子的激发与去激发	69	一、定性鉴别	102
二、荧光激发光谱与荧光发射光谱	71	二、纯度检查	102
三、荧光与分子结构的关系	72	三、定量分析	103
四、影响荧光强度的其他因素	74	四、结构分析	103
第 2 节 定量分析方法	76	习题	106
一、荧光强度与物质浓度的关系	76	第 7 章 原子吸收分光光度法	110
二、定量分析方法	77	第 1 节 基本原理	110
第 3 节 荧光分光光度计与新技术	77	一、原子吸收光谱的产生	110
一、荧光分光光度计组成	77	二、基态原子数与原子总数的关系	110
二、荧光分析新技术简介	78	三、原子吸收线的形状及谱线变宽	111
习题	79	四、原子吸收值与原子浓度的关系	113
第 6 章 红外分光光度法	80	第 2 节 原子吸收分光光度计	113
第 1 节 概述	80	一、原子吸收分光光度计主要部件	114
一、红外光区的划分	80	二、原子吸收分光光度计的类型	118
二、红外与紫外吸收光谱的比较	80	第 3 节 实验技术	118
三、红外吸收光谱的表示方法	81	一、溶液的制备	118
第 2 节 基本原理	81	二、测定条件的选择	119
一、振动能级和振动光谱	81	三、干扰及其抑制	120
二、振动形式与振动自由度	83	四、定量分析的方法	121
三、红外光谱产生的条件及吸收峰峰数	84	五、分析方法的评价	122
四、吸收峰强度	85	习题	123
五、吸收峰峰位与影响吸收峰峰位的因素	85	第 8 章 色谱法	124
六、特征区与指纹区	89	第 1 节 色谱法的起源、历程及分类	124
七、特征峰与相关峰	89	一、色谱法的起源	124
第 3 节 有机化合物的典型红外吸收光谱	90	二、色谱法的历程	124
一、脂肪烃类化合物	90	三、色谱法的分类	125
二、芳香烃类化合物	92	第 2 节 色谱过程与术语	127
三、醇、酚、醚类化合物	93	一、色谱过程	127
四、羰基类化合物	95	二、色谱图	128
五、含氮有机化合物	98	三、常用术语	128
第 4 节 傅里叶变换红外光谱仪	100	习题	132
一、傅里叶变换红外光谱仪主要组成部分	100	第 9 章 经典液相色谱法	133
		第 1 节 液-固吸附色谱法	133
		一、基本原理	133
		二、吸附剂	135

三、色谱条件的选择	137	第4节 气相色谱仪	173
四、操作方法	137	一、气路系统	173
第2节 液-液分配色谱法	138	二、进样系统	173
一、基本原理	138	三、分离系统	175
二、载体	139	四、检测系统	177
三、固定液及其选择	139	五、计算机系统	181
四、流动相及其选择	139	第5节 分离条件的选择	182
五、操作方法	139	一、色谱柱的总分离效能指标——	
第3节 离子交换色谱法	140	分离度	182
一、离子交换树脂	140	二、色谱分离方程式	182
二、离子交换平衡	141	三、分离操作条件的选择	185
三、操作方法及应用	142	第6节 定性及定量分析方法	187
第4节 空间排阻色谱法	143	一、定性分析	187
一、基本原理	143	二、定量分析	187
二、凝胶的分类	144	第7节 应用与示例	190
三、操作方法及应用	145	第8节 气相色谱法的发展趋势	192
第5节 薄层色谱法	146	一、顶空气相色谱法	192
一、基本原理	147	二、裂解气相色谱法	194
二、固定相	147	三、色谱联用技术	195
三、展开剂	148	习题	197
四、操作方法	149	第11章 高效液相色谱法	199
五、定性分析	151	第1节 概述	199
六、定量分析	152	第2节 高效液相色谱仪	200
七、特殊薄层色谱法	156	一、高压输液系统	200
第6节 纸色谱法	159	二、进样系统	202
一、基本原理	159	三、分离系统	204
二、实验方法	159	四、检测系统	204
三、应用	161	五、计算机系统	207
习题	161	第3节 基本理论	208
第10章 气相色谱法	163	一、Giddings 速率理论方程(柱内	
第1节 概述	163	效应)	208
一、气相色谱法的分类	163	二、柱外谱带展宽(柱外效应)	210
二、气相色谱法流程	163	三、管壁效应	210
三、气相色谱法的特点与应用	164	第4节 各类高效液相色谱法	210
第2节 色谱法基本理论	164	一、液-固吸附色谱法	210
一、塔板理论	164	二、化学键合相色谱法	211
二、速率理论	167	第5节 改善分离度的方法	216
第3节 固定相及其选择	169	一、对流动相的要求	216
一、液体固定相	169	二、改善分离度的方法	216
二、固体固定相	172	第6节 分析方法	217

一、定性分析.....	217	二、进样方式.....	232
二、定量分析.....	218	第4节 毛细管电泳法的分离模式.....	232
第7节 发展与趋势.....	218	一、毛细管区带电泳.....	233
一、超高效液相色谱和快速高分离度液相色谱.....	218	二、胶束电动毛细管色谱.....	234
二、联用技术.....	220	三、毛细管凝胶电泳.....	235
三、其他研究进展.....	222	四、毛细管电色谱.....	235
习题.....	222	五、非水毛细管电泳.....	236
第12章 高效毛细管电泳法.....	224	第5节 毛细管电泳的应用与进展.....	236
第1节 概述.....	224	一、离子分析.....	236
一、毛细管电泳的特点.....	224	二、药物分析.....	237
二、毛细管电泳的分类.....	224	三、手性化合物分析.....	238
第2节 毛细管电泳的基本理论.....	225	四、氨基酸分析.....	239
一、电泳和电泳淌度.....	225	五、核酸分析及DNA测序.....	239
二、电渗和电渗率.....	226	六、新进展及热点问题.....	240
三、表观淌度和权均淌度.....	228	习题.....	241
四、分离效率和分离度.....	229	参考资料.....	243
第3节 毛细管电泳仪.....	230	附录A 标准电极电位表(25℃).....	243
一、流程及主要部件.....	230	附录B 主要基团的红外吸收峰.....	247

| 第1章 | 绪 论

仪器分析(instrumental analysis)是通过测量物质的某些物理或物理化学性质相关参数及其变化来确定物质的组成、成分含量及化学结构的一类分析方法。仪器分析是中药类、药学类与检验类各专业非常重要的专业基础课之一,仪器分析涉及定性、定量和结构分析等内容,要求学生通过本书的学习,掌握各类分析方法的基本原理,定性、定量与有机化合物结构分析方法,为后续各门课程的学习奠定基础。

第1节 仪器分析法的发展过程及特点

一、仪器分析法的发展过程

仪器分析的形成和发展与电子学、材料科学、环境科学、计算机技术与生命科学等领域的发展密切相关,从化学分析到仪器分析是一个逐步发展的过程。

20 世纪初,由于工农业和科学技术等的发展,对分析化学提出了新的更高的要求,推动分析化学突破了经典分析为主的局面,开创了仪器分析的新阶段,开始出现仪器分析方法及较大型的分析仪器。

20 世纪 40~50 年代,由于材料科学的兴起促进了仪器分析的发展,各种新材料和新技术在分析仪器中得到应用,使分析仪器灵敏度、选择性和分析速度进一步提高。

20 世纪 60~70 年代,计算机与分析仪器的结合,加快了分析仪器的数据处理的速度,初步实现了仪器的自动控制,使许多以往难以完成任务,如实验室的自动化、图谱的快速检索及复杂的数学统计均可轻而易举地完成。

20 世纪 80 年代以来,生命科学的发展也促进仪器分析的发展,需要对多肽、蛋白质、核酸等生物大分子进行分析,对生物药物进行分析,对超微量生物活性物质如单个细胞内神经传递物质进行分析以及对生物活体进行分析。

目前仪器分析正在围绕以下几方面快速地发展。

1. 更高的灵敏度、更低的检出限、更小的绝对样品量、实现微损或无损分析。
2. 更高的分辨率、更好的选择性、更小的基体干扰。
3. 更高的准确度、更好的精密度。
4. 更快的分析速度,实现原位、活体、实时分析。
5. 仪器的自动化、智能化、微型化、多机联用化。
6. 更多的信息,更完善的多元素同时检测能力及价态和形态分析。
7. 更宽的应用范围,如遥测、极端或特殊环境中的分析。

联用分析技术已成为当前仪器分析的重要发展方向。将几种方法结合起来,特别是分离方法(如色谱法)和检测方法(红外光谱法、质谱法、核磁共振波谱法、原子吸收光谱法等)的结合,汇集了各自的优点,弥补了各自的不足,成为解决复杂体系分析及推动蛋白组学、基因组学、代谢组学等新兴学科发展的重要技术手段。

联用分析技术主要有以下几种。

1. 气相色谱-红外光谱法(GC-IR);
2. 气相色谱-傅里叶变换红外光谱-质谱法(GC-FTIR-MS);
3. 气相色谱-质谱法(GC-MS);
4. 气相色谱-原子发射光谱法(GC-AES);
5. 气相色谱-原子吸收光谱法(GC-AAS);
6. 液相色谱-质谱法(LC-MS);
7. 液相色谱-原子发射光谱法(LC-AES);
8. 液相色谱-原子吸收光谱法(LC-AAS);
9. 离子色谱-质谱法(IC-MS);
10. 离子色谱-原子发射光谱法(IC-AES);
11. 离子色谱-原子吸收光谱法(IC-AAS);
12. 电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS);
13. 电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)。

二、仪器分析法的特点

1. 仪器分析的选择性比化学分析好,更适用复杂试样分析,也可进行多组分的同时测定。
2. 分析速度快。由于分析仪器智能化,分析操作自动化,能对实验结果自动记录,数据自动处理,迅速得到分析结果。
3. 检测灵敏度高,检出限低,试样用量少,适用于微量、半微量,甚至超微量组分的分析。
4. 应用范围广。仪器分析方法多,功能各不相同,使仪器分析不但可以用于定性和定量分析,也可用于结构、空间分布、微观分布等有关特征分析,还可进行微区分析、遥测分析,甚至在不损害试样的情况下进行分析等。
5. 相对误差大。化学分析相对误差一般小于 0.2%,只适用于常量和高含量组分分析。仪器分析的相对误差为 1%~3%,但对微量组分的测定,绝对误差小,因此仪器分析适用于测定微量成分。
6. 仪器组成复杂,价格昂贵,分析成本高。

第 2 节 仪器分析方法的分类

一、根据分析的原理分类

1. 光学分析法 光学分析法是根据电磁辐射与待测物质相互作用后所产生的辐射信号

和物质组成及结构的关系所建立起来的分析方法,又分为光谱法和非光谱法。

(1) 光谱法 利用物质与电磁辐射相互作用时,物质内部发生量子化能级跃迁而产生的吸收、发射或散射,并测定其强度随波长的变化来进行分析的一类分析方法,可分为吸收光谱法(如紫外-可见分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法、核磁共振波谱法等)和发射光谱法(如原子发射光谱法、荧光分光光度法等)。

(2) 非光谱法 利用物质与电磁辐射相互作用时,测定电磁辐射的反射、折射、干涉、衍射和偏振等基本性质的变化来进行分析的一类分析方法,如折射法、旋光法、圆二色散法、X射线衍射法等。

2. 电化学分析法 应用电化学的基本原理和实验技术,依据物质溶液的电化学性质,选择适当的化学电池,通过测量某种电信号(如电位、电流、电导、电量等)来确定物质组成及含量的分析方法。按照测量参数的不同有电导分析法(测量电导值)、电位分析法(测量电动势)、电解分析法(测量电解过程电极上析出物量)、库仑分析法(测量电解过程中的电量)、伏安法与极谱法(测定电解过程中的电流-电压曲线)。

3. 色谱法 按物质在固定相与流动相间分配系数的差别而进行分离、分析的方法称为色谱法。按流动相的分子聚集状态分为液相色谱法、气相色谱法及超临界流体色谱法。按分离原理可分为吸附、分配、空间排阻、离子交换等色谱法。按操作形式可分为柱色谱法、平面色谱法等。

4. 质谱法 质谱法是将气态样品分子在离子室内电离与碎裂成各种不同质荷比(m/z)的离子,并在电场与磁场综合作用下,将它们逐一地分离和检测,得到质谱图,根据质谱图确定未知物的相对分子质量,决定分子式与推断未知物结构的分析方法。

5. 其他仪器分析方法 其他仪器分析方法主要包括放射化学分析法、热分析法。放射化学分析法利用放射性核素及核射线对各种元素或化合物进行体外分析(主要是定量分析)的一类分析方法。常用的方法又分为两类:①放射性同位素作为指示剂的方法,如放射分析法、放射化学分析法、同位素稀释法等;②选择适当种类和能量的入射粒子轰击样品,探测样品中放射出的各种特征辐射的性质和强度的方法,如中子活化分析、X射线荧光分析、穆斯堡尔谱等。热分析法是通过指定控温程序控制样品的加热过程,并检测加热过程中产生的各种物理、化学变化的方法,常见的有热重分析(TGA)、差热分析(DTA)、差示扫描量热分析(DSC)等。

二、根据分析的目的分类

1. 成分分析 对物质的组分及元素组成进行分析。主要应用光谱法。
2. 分离分析 对物质的各组分先行分离并同时定性、定量分析。主要应用色谱法。
3. 结构分析 确定未知物质的分子结构。主要应用红外分光光度法、一维核磁共振波谱法、二维核磁共振波谱法(2DNMR)、质谱法、圆二色散法、X射线衍射法等。
4. 表面分析 包括表面化学状态、表面结构和表面电子态的分析等。

第3节 仪器分析法的应用

仪器分析在药物生产、质量控制、新药研究等方面都有广泛的应用。在新药研究中,涉及制备工艺、质量标准、药物稳定性研究等工作,都要以仪器分析为手段,对其进行分析和检测。在药物提取工艺研究中,要用仪器分析对其进行优选,确定最佳工艺条件;在质量标准研究中,药物的鉴别、检查、含量测定等项目都要采用仪器分析的方法来进行研究,制定质量控制标准;在进行药物的稳定性和药代动力学实验中,也离不开仪器分析的方法。

《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》)2015年版一部收载的中药材、饮片、植物油脂和提取物、成方制剂和单味制剂;二部收载的化学药品;三部收载的生物制品,其中绝大多数品种都需要应用仪器分析方法进行定性鉴别、含量测定与结构确认。

医学检验是医学的一个重要分支,为了便于疾病的诊断、治疗,需要获得相关的信息,仪器分析中的自动分析技术,由于分析速度快,能在短时间内为临床诊断提供大量的信息,已成为临床检验的重要部分。仪器分析在食品分析方面也有着广泛的应用,在食品安全、食品生产、贮藏等过程中的质量控制和污染问题,食品添加剂的检测等方面都离不开仪器分析。

(苏明武 黄荣增)

| 第2章 | 电位法和永停滴定法

电化学分析(electrochemical analysis)是最早发展的仪器分析方法之一,是应用电化学的基本原理和实验技术,依据待测物质溶液的电化学性质,选择适当的化学电池,通过测量某种电信号(如电位、电流、电导、电量等)来确定物质组成及含量的分析方法。

电化学分析方法历史悠久,1800年意大利物理学家伏特(A. Volta)发明了伏打电池,1834年英国科学家法拉第(M. Faraday)提出了著名的法拉第电解定律,1889年德国物理化学家能斯特(W. Nernst)提出了能斯特方程——电极电位与离子活度(浓度)的关系式,1922年捷克斯洛伐克化学家海洛夫斯基(J. Heyrovsky)创建了极谱学等,为电化学分析的发展奠定了理论基础。近几十年来,电化学分析新方法不断涌现,发展日新月异,理论不断深入。

电化学分析根据测得的电学参数一般可分为电位法、伏安法、电导法和电解法。其中电位法可分为直接电位法(direct potentiometry)和电位滴定法(potentiometric titration)。伏安法可分为极谱法(polarography)、溶出伏安法(stripping voltammetry)和电流滴定法(ampereometric titration);电流滴定法包括单指示电极电流滴定法和双指示电极电流滴定法,后者又称永停滴定法(dead-stop titration)。电导法可分为直接电导法(direct conductometry)和电导滴定法(conductometric titration)。电解法可分为电重量法(electrogravimetry)、库仑法(coulometry)和库仑滴定法(coulometric titration)。

电位法和永停滴定法是我国目前生命科学与医药学研究领域应用最多的电化学分析法。它们所需仪器设备简单,操作或携带方便,测量速度较快,不受试样溶液颜色、浑浊等因素的干扰。直接电位法可用于连续测定和遥控测定,易于实现自动化,且不破坏试样;电位滴定法和永停滴定法是用仪器显示的电位或电流信号变化替代指示剂颜色变化确定滴定终点的滴定分析法,它们的应用扩大了滴定分析法的适用范围,并使对滴定终点的判断更为客观、准确。

第1节 基本原理

一、化学电池

化学电池(electrochemical cell)是化学能与电能互相转化的一种电化学反应器,由两个电极插入适当电解质溶液中组成。如果自发地将化学能转化为电能,则这种化学电池称为原电池(galvanic cell);如果由外电源供给能量将电能转化为化学能,则这种化学电池称为电解池(electrolytic cell)。

在化学电池中,发生氧化反应的电极称为阳极(anode),发生还原反应的电极称为阴极(cathode)。如图2-1所示的铜-锌原电池,又称丹聂尔(Daniell)电池,阳极和阴极上发生的氧化

还原反应如下:

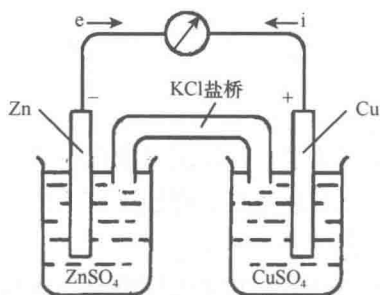
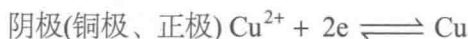
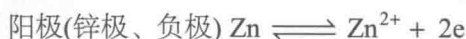


图 2-1 铜-锌原电池示意图

锌电极发生氧化反应, 锌棒上的 Zn 原子在电极表面失去电子由固相进入液相成为 Zn^{2+} ; 铜电极发生还原反应, 溶液中的 Cu^{2+} 在电极表面得到电子由液相进入固相成为 Cu 原子。电子的传递和转移通过连接两电极的外电路导线完成。因为电子由锌极流向铜极, 故锌电极为负极, 铜电极为正极。

化学电池的表示方法是: 电池的阳极写在左边, 电池的阴极写在右边; 以单竖线“|”或“,”表示电池组成的每个相界面; 以双竖线“||”表示盐桥, 表明具有两个相界面; 溶液注明活(浓)度, 气体注明压力; 若不特别说明, 温度系指 25°C 。

铜-锌原电池可表示如下:



二、相界电位和液接电位

1. 相界电位 相界电位(phase boundary potential)是指在金属与溶液两相界面上, 由于带电质点的迁移形成了双电层, 双电层间的电位差即相界电位。一般金属晶体由金属原子、金属阳离子和自由电子组成。金属离子以点阵结构排列, 电子在网格中自由运动。将金属固体放入其阳离子溶液中, 该金属固体表面的阳离子就会不断融入溶液中, 金属越活泼, 溶液越稀, 这种趋势越大。其结果就是金属带负电荷, 溶液带正电荷, 在金属和溶液之间形成双电层(double electric layer)(图 2-2), 双电层所形成的电位差阻止金属阳离子进一步进入溶液, 而达到动态平衡, 形成稳定的电极电位值。



2. 液接电位 电池内部含有两种组成或浓度不同的溶液, 直接接触时会在相界面上产生相互扩散作用, 在扩散过程中若正离子、负离子的扩散速度不同, 速率大的离子就会在前面积累较多的它所带的电荷, 在接触面上就形成双电层, 产生一定的电位差, 称为液体接界电位(liquid junction potential, ϕ_j), 简称液接电位。液接电位产生的原因是各种离子具有不同的迁移速率。液接电位的产生见图 2-3。

液接电位一般小于 30mV , 但影响电动势的测定, 需要消除或校正。在图 2-1 中所使用的盐桥(salt bridge), 就是为了有效地消除不同溶液间的液接电位。

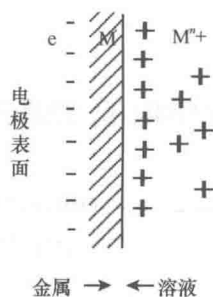


图 2-2 相界电位双电层形成示意图

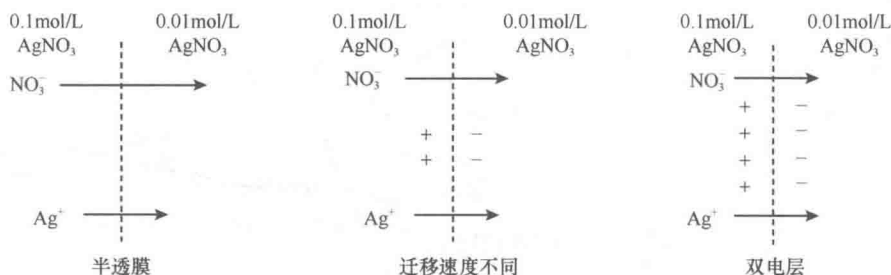


图 2-3 液接电位产生示意图

在电位分析法中,需由两支电极和待测溶液构成原电池,其中一支电极电位随电解质溶液中待测离子活度(或浓度)变化而改变的电极称为指示电极(indicator electrode),另一支电极的电极电位与待测离子活度(或浓度)无关,其电极电位值保持恒定,仅提供测量参考作用,称为参比电极(reference electrode)。

三、指示电极和参比电极

发生在电极表面上的氧化或还原反应统称为电极反应。一大类电极是有电极反应的电极,即电极电位来源于氧化或还原反应,这类电极称为有电极反应的电极,亦称金属基电极(metallic electrode);另一大类电极是在电极表面上没有电极反应,但有离子的扩散与交换反应,即电极电位来源于离子的扩散或/与交换反应,这类电极称为离子选择电极(ion selective electrode, ISE),亦称膜电极(membrane electrode)。

1. 指示电极 一般而言,指示电极应符合下列条件:①电极电位与待测组分活度(或浓度)的关系符合 Nernst 方程;②对所测组分响应快,重现性好;③简单耐用。常用的指示电极包含下述两大类电极。

1) 有电极反应的电极

在这类电极中,根据所存在相界面或在电极反应中牵涉的化学平衡的个数,又分为四小类。

(1) 第一类电极

由金属插入含有该金属离子的溶液组成。由于只有一个相界面,或在电极反应中只牵涉一个化学平衡,故这类电极称为第一类电极,如银电极。

电极组成: $\text{Ag} | \text{Ag}^+(a)$

电极反应: $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

电极电位(25℃): $\varphi = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \lg a_{\text{Ag}^+}$ (2-1)

该类电极的电极电位能反映相应金属离子的活度(或浓度)。

(2) 第二类电极

①由金属与该金属难溶盐及与含有难溶盐相同阴离子溶液所组成的电极。由于具有两个相界面,或在电极反应中牵涉两个化学平衡,故这类电极称为第二类电极,如 Ag-AgCl 电极。

电极组成: $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(a)$

电极反应: ① $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ ② $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$

电极电位(25℃):

$$\begin{aligned}
 \varphi &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \lg a_{\text{Ag}^+} \\
 &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{a_{\text{Cl}^-}} \\
 &= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.0592 \lg K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \\
 &= \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-}
 \end{aligned} \tag{2-2}$$

②由金属和该金属的难溶氧化物组成，如铈电极。

电极组成： $\text{Sb}, \text{Sb}_2\text{O}_3 \mid \text{H}^+(a)$

电极反应： $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$

电极电位(25℃)： $\varphi = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 + 0.0592 \lg a_{\text{H}^+} = \varphi_{\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}}^0 - 0.0592 \text{pH}$ (2-3)

由式(2-3)所示的 Nernst 方程式可知，铈电极是 pH 指示电极。因氧化铈能溶于强酸性或强碱性溶液，所以铈电极只宜在 pH 为 3~12 的溶液中使用。

③由金属和该金属的配合物及阴离子溶液组成，可用于测定配体阴离子活(浓)度。

电极组成： $\text{Hg} \mid \text{HgY}^{2-}(a_1), \text{Y}^{4-}(a_2)$

电极反应：① $\text{HgY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ ② $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$

电极电位(25℃)： $\varphi = \text{常数} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Y}^{4-}}$ (2-4)

推导过程如下：

$$\begin{aligned}
 \varphi &= \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Hg}^{2+}} \quad \text{根据 } \text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{HgY}^{2-}, \text{ 平衡时 } K_{\text{HgY}^{2-}} = \frac{a_{\text{HgY}^{2-}}}{a_{\text{Hg}^{2+}} \times a_{\text{Y}^{4-}}} \\
 \varphi &= \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 - \frac{0.0592}{2} K_{\text{HgY}^{2-}} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{HgY}^{2-}} - \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Y}^{4-}} \\
 &= \varphi_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^0 + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{HgY}^{2-}} - \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Y}^{4-}}
 \end{aligned}$$

若 HgY^{2-} 稳定且浓度恒定，则

$$\varphi = \text{常数} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Y}^{4-}}$$

(3)第三类电极

由金属、该金属的难溶盐、与此难溶盐具有相同阴离子的另一难溶盐和与此难溶盐具有相同阳离子的电解质溶液所组成，或由金属、两种具有相同配体阴离子的配合物及金属离子溶液所组成。由于具有三个相界面，或在电极反应中牵涉三个化学平衡，故这类电极称为第三类电极，如测定 Ca^{2+} 的电极。

电极组成： $\text{Hg} \mid \text{HgY}^{2-}(a_1), \text{CaY}^{2-}(a_2), \text{Ca}^{2+}(a_3)$

电极反应：① $\text{Hg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{HgY}^{2-}$ ② $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$ ③ $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$

电极电位(25℃)： $\varphi = \text{常数} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$ (2-5)

推导过程如下：