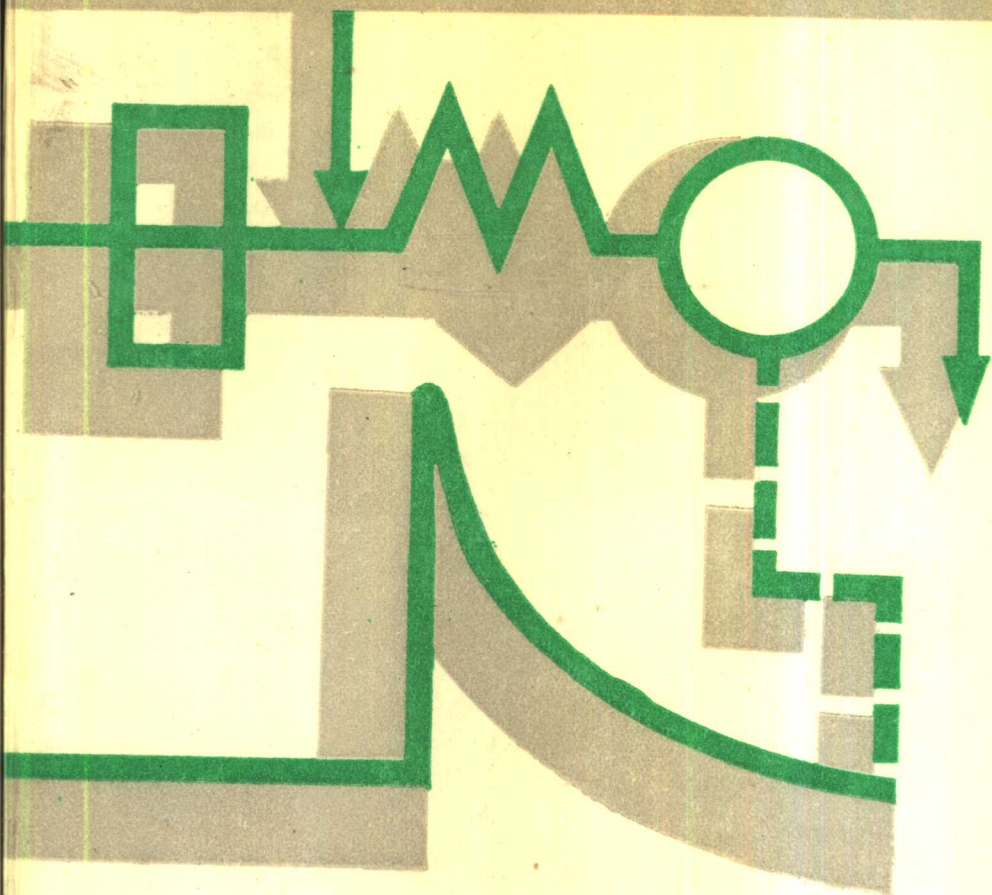


东南大学出版社



电化学分析仪器

编著 ● 方建安
● 夏 权

电化学分析仪器

方建安 夏 权 编著

东南大学出版社

(苏)新登字第012号

内 容 简 介

本书详细地讨论了常规电化学分析方法如电位法、滴定法、电导法、极谱法和库仑法等分析技术,以及对相应的电化学分析仪器的基本要求、基本电路和具有代表性的仪器举例等。这是过去出版的《仪器分析》、《电化学分析》及其他著作中有关电化学分析仪器的章节所不能做到的。特别书中编入了作者自己研制的各种微机化电化学分析仪器,对于发展和普及微机化电化学分析仪器有一定的促进作用。

本书共分电位法测量仪器、电位滴定仪、电导法测量仪器、极谱法分析仪器和库仑法测定仪器五章。

本书可供国民经济各部门中从事分析工作专业人员、分析仪器设计制造人员、电化学研究工作者及大专院校分析化学专业的师生参考。

责任编辑 孙文治

电化学分析仪器

方建安 夏 权 编著

东南大学出版社出版

南京四楼牌2号

江苏省新华书店发行 南京人民印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 印张13.725字数350千字

1992年10月第1版 1992年10月第1次印刷

印数 1—4000册

ISBN7-81023-660-1

TQ·11

定价: 7.55元

前 言

电化学分析仪器是现代仪器分析中一个重要的组成部分。它可直接或间接地测量由化学传感器(电极)将化学量转换成电信号的诸如电压电流等参数。从而可以在分析仪器的显示器上直接读出或计算出溶液中的离子含量。

由于电化学分析方法具有快速、灵敏、准确以及所用仪器结构简单和使用方便等一系列特点,因而在科学研究、环境监测、医药卫生、临床检验、地质冶金、工业和农业等国民经济各个部门中,都得到了日益广泛的应用。随着电化学分析的理论和方法的不断发展;新的化学传感器的不断开拓,电化学分析仪器在我国分析仪器生产中所占的比重愈来愈大。

电化学的研究和技术的发展,在一定程度上和电化学分析仪器的发 展是密切相关、互相促进的,它们形成了一个不可分离的有机整体。

电化学工作者和分析者在利用电化学分析仪器进行测量离子浓度时,其测量精度既决定于所采用的分析方法和化学传感器的性能,又决定于测量仪器的性能。要正确使用测量仪器,减少测量误差,就必须对各种分析仪器的原理、组成和特性等有充分的了解。同时还要求电化学工作者能在电化学研究过程中构思新的研究手段和分析仪器的方案打下必要的基础。当然,无论在电子管或者晶体管为仪器的主要器件的时代,没有足够的电子学知识也是不可能实现的。随着集成运算放大器的应用普及,使得分析仪

器的电路变得较为简单。特别微型计算机在分析仪器中的广泛应用,几乎全部功能调节钮的作用,都由计算机软件来完成,从而使仪器的硬件变得十分简单。这就使电化学工作者有可能自己开发新的电化学研究手段和分析仪器。

基于目前非常需要一本常规电化学分析仪器的教材,为培养电化学分析工作者和仪器制造者服务。同时,国内还没有一本较系统和完整地介绍电化学分析仪器,特别是介绍微机化电化学分析仪器的书。

我们在长期从事这方面研究和生产实践的基础上编著了这本书。书中着重介绍了电位法(直接电位法与滴定法)、电导法(交流电导法与直流电导法)、伏安法及库仑法的原理与基本问题,还介绍了仪器的组成与具有代表性的仪器。以及上述各种方法的微机化电化学分析仪器。

本书第一至第四章由方建安高级工程师编写;第五章由夏权高级工程师编写。杨坤玺高级工程师参加了第二章中个别章节的编写;秦介珩工程师参加了第五章中个别章节的编写。全书由方建安统稿及修订。在本书编写过程中得到了中国科学院南京土壤研究所于天仁教授的支持和指导;并为本书写了序言;在本书的出版过程中还得到了江苏电分析仪器厂的经济资助;全书所有插图由中国科学院南京土壤研究所绘图室绘制。特此一并表示诚挚的感谢!

由于编著者水平有限,书中难免存在一些缺点和错误,殷切希望同行与广大读者批评指正。

编著者

1990年10月于南京

序

电化学分析方法是利用在电极—溶液界面间进行的电化学反应，分析介质的化学组成的一种方法。它的发展是建立在电化学与分析化学相结合的基础上，而其应用则涉及到地学、化学、生物学、医学、农学、环境科学、技术科学等许多方面。由于应用的范围广，再加上它本身具有许多优点，例如简便、快速、灵敏、易于自动化等，所以近年来已经发展成为一个极为活跃的学术领域，并出版有专门的杂志。我国的情况也是这样，并已受到国际同行的重视。

电化学分析所需要的工具主要包括两方面。一是电极，它将介质的化学量转变为电量。一是测量仪器，它将这些电量显示出来。在许多情况下，需要利用仪器将化学量变为电量。电极和仪器这两方面虽然密切相关，但涉及到两个学科。作为一个电化学分析工作者，需要对有关的仪器有较为深入的了解，才能充分发挥电化学分析方法的作用。往往可以看到，有些学者由于在这两个方面都甚为熟悉，所以能对电分析化学的发展做出较好的贡献，但更多的情况是由于电化学分析工作者对有关的仪器了解甚少，以致妨碍了工作的开展，或者在工作中遇到一些问题而无法解决。

本书可以在一定程度上帮助电化学分析工作者弥补这方面的不足。书中较为详细地讨论了常规电化学分析方法对相应的电化学分析仪器的基本要求及基本电路，这是过去国内出版的《仪器分析》、《电化学分析》及其他著作中有关电化学分析仪器的章节所不能做到的。

本书作者长期从事电化学分析仪器的研制，具有较好的理论

水平与丰富的实践经验。本书就是根据他们的长期工作经验写成的。书中的仪器举例，都是我国自制的有关仪器。特别是书中编入作者自己研制的微机化电位法、滴定法、电导法、极谱法及库仑法等分析仪器，这对于发展和普及微机化电化学分析仪器，可起一定的促进作用。

于天仁

1990年6月

目 录

第一章 电位法测量仪器

1.1 发展历史	(1)
1.2 电位分析法的原理	(2)
1.3 分析技术	(6)
1.3.1 直接电位法	(6)
1.3.2 电位滴定法	(16)
1.3.3 Gran作图法	(17)
1.3.4 浓差电池法	(19)
1.3.5 动力学电位法	(21)
1.3.6 流动注射分析法	(21)
1.4 离子选择性电极对测量仪器的要求	(24)
1.4.1 输入电路指标的确定	(25)
1.4.2 测量范围和测量精度	(39)
1.4.3 定位调节器	(42)
1.4.4 电极系数(斜率)校正器、温度补偿器和 等电位调节器	(43)
1.4.5 稳定性	(51)
1.4.6 显示内容和仪器分类	(56)
1.5 电位测量仪器的组成	(59)
1.5.1 仪器的结构	(59)
1.5.2 高输入阻抗直流电压放大器	(60)
1.5.3 数字电压表(显示器)	(86)
1.5.4 反对数电压转换器	(91)
1.6 计算机化电位测量仪器	(95)

1.6.1	微机化离子分析器	(96)
1.6.2	微机化氧化还原电位去极化法自动测定系统	(105)
1.6.3.	微机化流动注射分析仪	(110)

第二章 电位滴定仪

2.1	电位滴定法的原理与理论	(119)
2.1.1	原理	(119)
2.1.2	理论	(121)
2.2	电位滴定的准确度与锐度指数	(124)
2.3	电位滴定终点的确定	(128)
2.3.1	记录滴定曲线上终点的确定	(130)
2.3.2	数学计算求滴定终点	(136)
2.4	自动电位滴定仪中的主要部件	(143)
2.4.1	自动滴定管	(143)
2.4.2	自动阀	(158)
2.4.3	搅拌器	(160)
2.5	电位滴定仪	(161)
2.5.1	曲线记录式电位滴定仪	(162)
2.5.2	预设终点电位滴定仪	(163)
2.5.3	微分电位滴定仪	(172)
2.6	微机控制的电位滴定系统	(182)
2.6.1	系统的组成	(183)
2.6.2	应用程序	(185)
2.6.3	应用与结果	(190)

第三章 电导法测量仪器

3.1	基本原理	(195)
3.1.1	电导与电导率(比电导)	(195)

3.1.2	当量电导与极限当量电导	(196)
3.1.3	浓度与电导(或电阻)之间的关系	(199)
3.2	电导的测定方法	(200)
3.2.1	交流电导测量法	(200)
3.2.2	直流电导测定法	(208)
3.3	电导法测量仪器的组成	(211)
3.3.1	测量电源	(211)
3.3.2	测量电路	(217)
3.3.3	放大器	(223)
3.3.4	指示器	(224)
3.4	电导测量仪器实例	(228)
3.4.1	27型电导仪	(228)
3.4.2	DDS-11A型电导率仪	(230)
3.4.3	SY-2型袖珍数字电导仪	(232)
3.4.4	SY-3型袖珍数字式电导、温度计	(237)
3.4.5	微机化电导分析器	(238)
3.4.6	微机化四极法直流电导测定仪	(242)
3.5	电导滴定	(245)
3.5.1	电导滴定曲线	(245)
3.5.2	电导滴定仪器	(248)

第四章 极谱法分析仪器

4.1	分析方法	(251)
4.1.1	直流极谱法(经典极谱法)	(251)
4.1.2	直流示波极谱法(单扫描极谱法)	(267)
4.1.3	交流极谱法	(274)
4.1.4	方波极谱法	(278)
4.1.5	脉冲极谱法	(283)

4.1.6	新极谱法	(285)
4.1.7	溶出伏安法	(296)
4.2	极谱法分析仪器中的基本电路	(297)
4.2.1	极化电位发生器	(298)
4.2.2	恒电位器	(306)
4.2.3	电流—电压转换器	(311)
4.2.4	比较电路	(312)
4.3	极谱法分析仪器的举例	(314)
4.3.1	883型笔录式极谱仪	(315)
4.3.2	JP-1A型示波极谱仪	(316)
4.3.3	数字式直流示波极谱仪	(323)
4.3.4	JP-1A示波极谱仪与Apple II微机的联用	(328)
4.3.5	固定极化电位的伏安测定仪	(332)
4.3.6	溶出伏安仪	(336)
4.3.7	新极谱法仪器	(339)
4.3.8	微机化极谱测量仪器	(341)
4.3.9	微机化电流滴定系统	(357)

第五章 库仑法测定仪器

5.1	库仑分析法的原理	(365)
5.1.1	控制电位库仑分析法	(369)
5.1.2	恒电流库仑分析法	(376)
5.1.3	微库仑分析法	(393)
5.2	库仑仪的电路结构	(398)
5.2.1	库仑仪的主要电路	(400)
5.2.2	典型的恒电流库仑仪线路	(411)
5.2.3	典型的微库仑仪线路	(413)
5.2.4	微机化库仑仪	(417)

第一章 电位法测量仪器

1.1 发展历史

电位测量仪器是随着化学传感器(电极)、电子技术和计算机的发展而发展的。在四十年代以前,由于当时电极的内阻较低,一般使用普通的低输入阻抗对消式电位差计。到了四十年代,随着pH玻璃电极的广泛使用,由于它具有很高的内阻($10^8 \sim 10^9$ 欧数量级),这就要求电位法测量仪器有很高的输入阻抗和很小的输入电流。但当时对测量的精度要求不高,一般几个毫伏的误差也能满足工作中的需要。到了六十年代中期以后,出现了许多离子选择性电极,除了pNa等玻璃电极具有很高的内阻(10^8 欧数量级)以外,虽然它们本身的内阻都比玻璃膜电极小,但在测量精度方面对仪器提出了较高的要求,一般测量误差小于1 mV,而对精密的工作则需要将测量误差控制在0.1 mV。所以作为一个通用电位法测量仪器,除了原来要求的高输入阻抗和小输入电流之外,还要求有宽的测量范围,高的测量精度、宽的电极系数(斜率)校正范围,宽的定位调节范围和高的稳定性等。

随着电子技术的发展,促进了电位法测量仪器的不断更新。数字式直流电压表的普及,使仪器很快地数字化。高阻抗场效应管的问世,由于它与集成运算放大器所组成的高阻直流放大器具有输入阻抗高(大于 10^{12} 欧)、零点漂移小,功耗小,重量轻、体积小和价格便宜等优点,因此它在国内、国外电位法测量仪器中,目前占绝对统治地位,使电位法测量仪器进入了一个崭新的

阶段，特别高阻抗A/D转换器大规模集成电路和液晶显示器(LCD)的普及，出现了许多袖珍数字式或笔型数字式mV/pH计。

随着微型计算机的发展与普及，出现了许多微机化电位测量仪器和微机控制的滴定系统商品，它用软件来完成电位、pH(pX)和浓度的测定。对于那些测量方便，而计算很复杂的方法，如多次标准添加法和Gran作图法等具有特别重要的意义。同时它能进行背景校正，提高低浓度的测定精度，以及温度自动补偿、自动校正等多种功能。这种仪器由于操作简便、测定速度快，灵敏度高、精度高，是电位法测量仪器的发展方向。

1.2 电位分析法的原理

电位分析法是利用电极电位和浓度的关系来测定被测物质浓度的一种电化学分析方法。因此可以借助于直流电位测量仪器测量由一支指示电极与另一支参比电极在溶液中组成测量电池的电动势，然后利用计算法、作图法或直接读出法，测量出该溶液中的离子含量。

电位分析法中的指示电极是一类电化学敏感器，它可将非电量溶液的离子活度的变化转化为电位的变化。在电位分析法中最常用的指示电极为pH电极和各种离子选择性电极。

在实际测量时，用一支对被测离子敏感的离子选择性电极作为指示电极，用一支不随溶液中被测离子量的变化而改变其本身

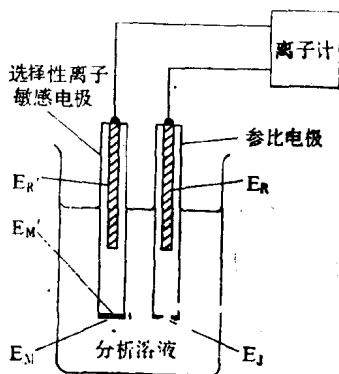
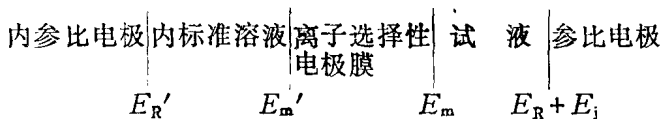


图1.1 测量电池示意图

电位的电极,作为参比电极,通常用甘汞电极或银—氯化银电极,在溶液中构成一个测量电池,如图1.1所示。

其电池为:



该测量电池的电动势为:

$$E = E_R' + E_m' + E_m + E_R + E_j + E_A \quad (1-1)$$

上式中: E_m 为离子选择性电极(ISE)的外膜电位; E_m' 为 ISE 的内膜电位, E_R 为参比电极(RE)的电位, E_R' 为内参比电极的电位,在不使用内参比体系而采用直接与膜接触的欧姆传导的情况下, $E_m' + E_R'$ 为接触电位所代替; E_j 为液接界电位; E_A 为膜内外表面的不对称电位。

一个性能好的离子选择性电极与参比电极在被测溶液中所组成的测量电池,当试液中离子活度变化时,只有外膜表面电位是变量,其余均为固定分量,可以归入能斯特(Nernst)方程式的常数项 E^0' 中去,因此(1-1)式可以用Nernst公式表示为

$$E = E^0' \pm \frac{RT}{ZF} \ln a_i = E^0' \pm \frac{2.3026RT}{ZF} \lg a_i \quad (1-2)$$

上式中: E 为测量电池的电动势单位为毫伏; $R = 8.315$ 焦耳/克分子·度,为气体克分子常数; $F = 96496$ 库仑/克当量,为法拉第常数; $T = 273 + t^\circ\text{C}$ 为绝对温度; Z 为参与电极反应的离子价数; a_i 为待测离子的活度。

根据 $pX = -\lg a_i$ 的定义,式(1-2)可写成

$$E = E^0' \mp \frac{2.3026RT}{ZF} pX \quad (1-3)$$

由上式可以看出：测量电池的电动势与溶液中待测离子的活度的负对数呈线性关系。式中 $(2.3026RT)/(ZF)$ 一般被称为Nernst电极功能系数，简称电极系数；由于在作图时相当于每一个数量级活度变化所相应的电极电位变化的斜率，故亦称之为电极功能斜率，简称斜率。这是在电位法中常用的一项数据。对于一价离子，离子选择性电极在各种温度时的Nernst功能系数列出于表1-1中。这里可以看到，温度每增加1℃，斜率约增加0.0002V，对于二价离子，Nernst功能系数为表1-1中数值的一半，从这个意义上来说，Z值愈大，电极电位对离子活度的响应愈不敏感。

在有干扰离子存在时，修正的Nernst-Eisenman公式可写为

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{Z_A F} \ln \left[a_A + K_{A,B}^{\text{Pot}} (a_B)^{z_A/z_B} + K_{A,C}^{\text{Pot}} (a_C)^{z_A/z_C} + \dots \right]$$

或

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{Z_A F} \ln \left[a_A + \sum_{x=B,C,\dots} K_{A,x}^{\text{Pot}} (a_x)^{z_A/z_x} \right]$$

(1-4)

式中： a_A 为待测离子的活度； $a_B, a_C \dots$ 为干扰离子B, C...等活度； Z_A 为主要离子(或待测离子)A的电荷数； $K_{A,x}^{\text{Pot}}$ 是电极对于x离子相对于A离子的电位选择性系数。

由式(1-4)可知，在用离子选择性电极测定存在干扰离子的溶液时，当干扰离子的浓度大到一定程度，或者被测离子浓度很低时，会对离子选择性电极的电位产生影响，从而使电极系数小于理论值，关于这一点在使用时应该而且必须加以重视。

表1-1 不同温度时的2.303RT/F数值

温度 (°C)	2.303RT /F(mV)	温度 (°C)	2.303RT/F (mV)	温度 (°C)	2.303RT/F (mV)	温度 (°C)	2.303RT/F (mV)
0	54.20	26	59.35	52	64.51	78	69.67
1	54.39	27	59.55	53	64.71	79	69.87
2	54.59	28	59.75	54	64.91	80	70.07
3	54.79	29	59.95	55	65.12	81	70.27
4	54.99	30	60.15	56	65.31	82	70.47
5	55.19	31	60.35	57	65.51	83	70.66
6	55.39	32	60.55	58	65.70	84	70.86
7	55.59	33	60.75	59	65.90	85	71.06
8	55.78	34	60.94	60	66.10	86	71.26
9	55.98	35	61.14	61	66.30	87	71.46
10	56.18	36	61.34	62	66.50	88	71.66
11	56.38	37	61.54	63	66.70	89	71.85
12	56.58	38	61.74	64	66.89	90	72.05
13	56.78	39	61.93	65	67.09	91	72.25
14	56.97	40	62.13	66	67.29	92	72.45
15	57.17	41	62.33	67	67.49	93	72.65
16	57.37	42	62.53	68	67.69	94	72.85
17	57.57	43	62.73	69	67.89	95	73.04
18	57.77	44	62.93	70	68.08	96	73.24
19	57.97	45	63.12	71	68.28	97	73.44
20	58.16	46	63.32	72	68.48	98	73.64
21	58.36	47	63.52	73	68.68	99	73.84
22	58.56	48	63.72	74	68.88	100	74.04
23	58.76	49	63.92	75	69.08		
24	58.96	50	64.12	76	69.27		
25	59.16	51	64.31	77	69.47		

1.3 分析技术

用电位法测定离子含量，都是根据Nernst公式在不同条件下的应用，大致可分为直接电位法和电位滴定法两大类。在这两大类中又有许多方法，这里仅对实验室中常见的和近年来发展起来的新分析技术，逐一介绍。

1.3.1 直接电位法

1.3.1.1 计算法

根据Nernst公式，电极电位与离子活度的对数值呈线性关系。因此只涉及到对一个电池的电动势测量。这个被测电池由一支对被测离子有选择性的电极和一支参比电极插入待测溶液中组成。如图1.1所示。参比电极的电动势一般是稳定和准确的。因此，通过对电池电动势的测量，可以计算出被分析物离子的活度，而测量电池的电位应为

$$\begin{aligned} E &= (E_m' + E_R' + E_R + E_i + E_A') \pm \frac{2.3026RT}{ZF} \lg a_i \\ &= E^{0'} \pm \frac{2.3026RT}{ZF} \lg a_i \end{aligned} \quad (1-5)$$

各电位均以毫伏表示。 $E^{0'}$ 并不是通常意义的指示电极的标准电动势，它类似于pH玻璃电极的零电位。式(1-5)中各电位的含意同前。在应用该公式前必须对每个电极计算 $E^{0'}$ 值。而且 E_i 通常是不能确切知道的，由于活度系数值随浓度大小而变化，这就限制了计算法的应用。但是，如果在标准溶液中测得的结果与