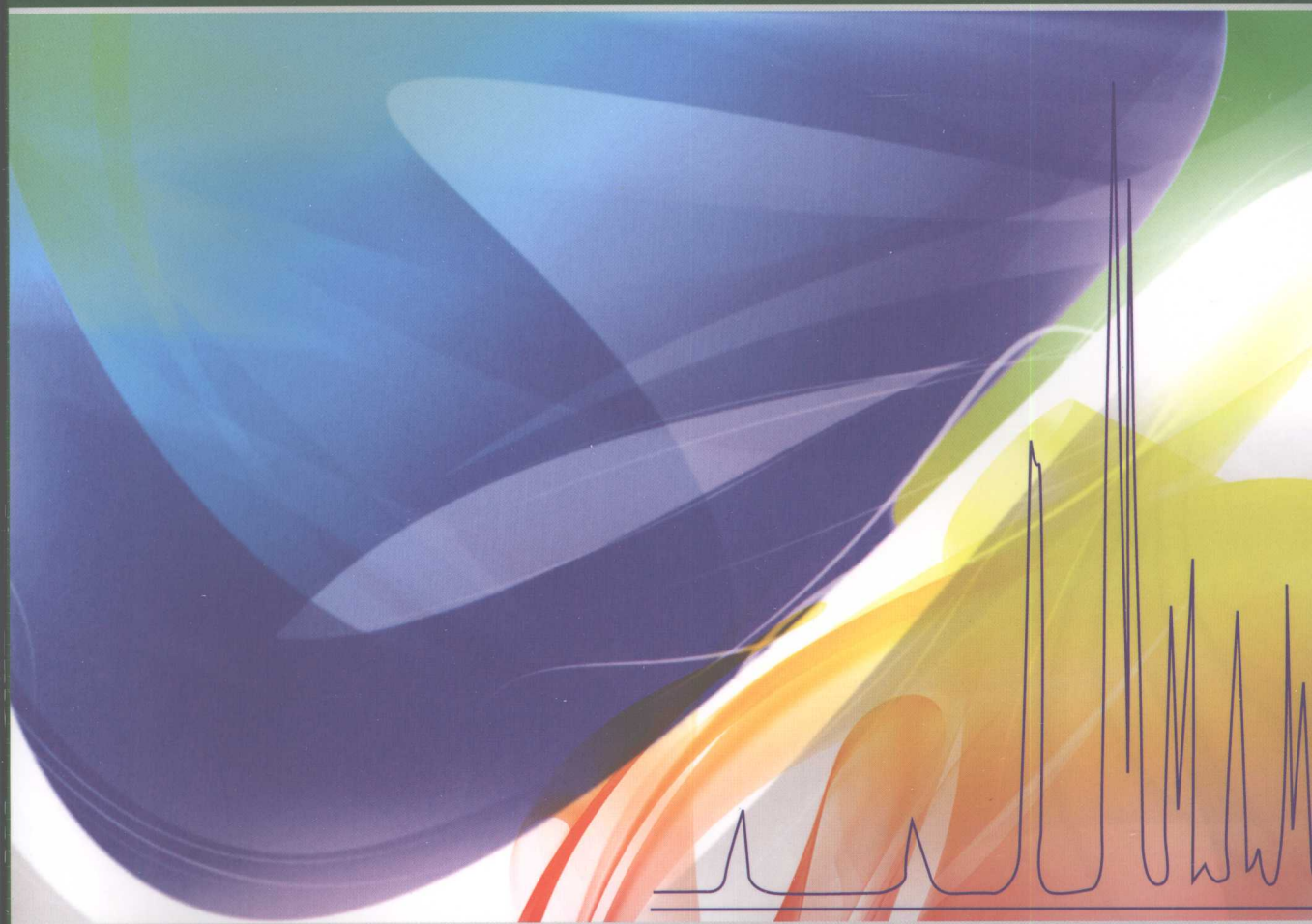


中等职业学校规划教材



仪器分析操作技术

YIQI FENXI CAOZUO JISHU

杨永红 主编 袁 骥 主审



化学工业出版社

中等职业学校规划教材

仪器分析操作技术

杨永红 主编

袁 骥 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要介绍了仪器分析中常用的电化学分析法、紫外及可见光谱分析法、气相色谱分析法、原子吸收分光光度法、高效液相色谱分析法等的概念、分类、测定原理、目前使用仪器的操作方法及维护保养技术。每种方法均编入了与生产实际相关的实训内容,以加深对分析方法的掌握。为拓宽学生的知识面,每章还编入了具有实用性的阅读材料。

本书可作为中等职业学校化工分析与检验专业的教材,也可供从事化工检验的技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析操作技术/杨永红主编. —北京:化学工业出版社, 2008. 3
中等职业学校规划教材
ISBN 978-7-122-02261-5

I. 仪… II. 杨… III. 仪器分析-专业学校-教材
IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 025133 号

责任编辑:陈有华

文字编辑:林媛

责任校对:凌亚男

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11½ 字数285千字 2008年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:19.80 元

版权所有 违者必究

参加工业分析与检验专业规划教材建设的学校

重庆市化医技师学院
本溪市化学工业学校
河南化学工业高级技工学校
新疆化工学校
上海信息技术学校
云南省化工高级技工学校
北京市化工学校
合肥市化工职业技术学校
江西省化学工业学校
广西石化高级技工学校
山西省工贸学校
四川省化工技工学校
安徽化工学校
江苏盐城技师学院
沈阳市化学工业学校
陕西工业技术学院
陕西省石油化工学校
重庆市工业学校
南京化工技工学校

前 言

本书是根据中国化工教育协会批准颁布的《全国化工中级工教学计划》，由全国化工高级技工教育教学指导委员会组织编写的全国化工中级工教材，也可作为化工企业工人培训教材使用。

本书主要介绍了仪器分析中最常用的电位分析法、紫外可见分光光度法、原子吸收分光光度法、气相色谱分析法、高效液相色谱分析法等相关的分析方法，全书涉及的仪器分析方法内容比较全面，使用者可根据需要进行相应的选择。对仪器的讲解以当前使用广泛的为主，并选用国产仪器做典型介绍。

为了体现中级工的培训特点，本教材内容力求通俗易懂、涉及面宽，突出实际技能训练。本书按“掌握”、“理解”和“了解”三个层次编写，在每章开始的“学习目标”中均有明确的说明以分清主次。每章末的阅读材料内容丰富、趣味性强，是对教材内容的补充，以提高学生的学习兴趣。本书为满足不同类型专业的需要，增添了教学大纲中未作要求的一些新知识和新技能，教学中各校可根据需要选用教学内容，以体现灵活性。

本书由杨永红主编、袁骥主审。全书共分七章。第一章、第五章由黎坤编写，第二章由陈本寿编写，第三章由杨永红编写，第四章由王丽编写，第六章、第七章由高盐生编写；全书由杨永红统稿。参加本教材审稿及帮助指导工作的有胡仲胜、李文原、王新庄、张荣、盛晓东、侯波、宁芬英、杨延军、贺红举、陈建军、吴卫东、赵华、朱宝光、韩利义、杨桂玲、姜淑敏、董吉川、付云红、冯素琴、章厚林、马颜峰、王波、陈艾霞、杨兵、巫显会、黄凌凌、戴捷、邱国声、焦明哲等。

本教材在编写过程中得到中国化工教育协会、全国化工高级技工教育教学指导委员会、全国化工中等专业教育教学指导委员会、化学工业出版社及相关学校领导和同行们的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限、不完善之处在所难免，敬请读者和同行们批评指正。

编 者

2008 年 2 月

目 录

第一章 绪论	1
习题	3
第二章 电化学分析	4
第一节 基本概念	4
第二节 电化学分析方法	9
第三节 实训	21
实训一 水的电导率的测定	21
实训二 电位法测水溶液 pH	23
实训三 氟离子选择电极测水中氟	28
实训四 电位滴定法测定工业醋酸含量及电离常数的测定	29
实训五 电位滴定法测定硫酸亚铁	31
实训六 铜离子选择性电极法测定还原糖的含量	32
实训七 AgNO_3 电位滴定法测定溶液中 Cl^- 的含量	34
实训八 自动电位滴定法测定水中 Cl^- 与 I^- 的含量	35
第四节 仪器的使用及维护	37
第五节 电解称量分析法	43
阅读材料 酸度计的级别和仪器的准确度	46
习题	47
第三章 紫外及可见光谱分析	50
第一节 基本概念	50
第二节 目视比色法测定液体化学品色度	58
实训一 工业盐酸中铁的测定(硫氰酸铵目视比色法)	58
实训二 锅炉给水中磷酸盐的测定(磷钼蓝目视比色法)	59
第三节 紫外-可见分光定量分析	60
实训一 紫外-可见分光光度计的调校	61
实训二 邻菲罗啉分光光度法测定水中微量铁	64
实训三 水样中氨氮含量的测定	65
实训四 水中六价铬含量的测定	66
实训五 工业废水中挥发酚含量的测定(4-氨基安替比林法)	68
实训六 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定废水中总氮含量	70
第四节 紫外吸收光谱的应用	72
阅读材料 如何挑选和评价紫外-可见分光光度计	74
习题	75
第四章 气相色谱分析	77
第一节 气相色谱仪的结构和使用	77
第二节 实训	87

实训一 气相色谱仪气路的连接与检查	87
实训二 载气流速对分离度的影响	89
实训三 归一化法测定丁醇异构体混合物中各组分的含量	91
实训四 内标法测甲苯的含量	92
实训五 外标法测定酒中甲醇的含量	94
实训六 标准加入法测定丙酮中微量水分	96
实训七 程序升温毛细管柱色谱法分析白酒主要成分	98
第三节 气相色谱法的应用	99
阅读材料 色谱检测器的清洗	102
习题	103
第五章 原子吸收分光光度法	105
第一节 基本概念	105
第二节 实训	110
实训一 原子吸收分光光度计空心阴极灯的安装与调试	110
实训二 火焰原子吸收分光光度法测定条件的选择	111
实训三 工作曲线法测定水中镁含量	113
实训四 标准加入法测定水中的微量铜	114
实训五 火焰原子吸收分光光度法测定水中钙时的干扰与消除	116
* 实训六 原子吸收分光光度法测定头发中的微量锌	117
实训七 石墨炉原子吸收光谱法测定血清中的铬	118
第三节 原子吸收分光光度计简单故障的分析和排除方法	120
阅读材料 在线光谱仪系统的应用	121
习题	123
第六章 高效液相色谱法	125
第一节 高效液相色谱的分类	125
第二节 输液系统和梯度淋洗装置	126
第三节 进样和分离系统	127
第四节 检测系统	129
第五节 分离类型的选择	131
第六节 高效液相色谱仪的使用	132
第七节 实训	134
实训一 咖啡因含量测定	134
实训二 维生素预混料中维生素 B ₁ 的测定	136
实训三 饲料中液态蛋氨酸羟基类似物的测定	138
实训四 果汁(苹果汁)中有机酸的分析	140
阅读材料 如何选择液相色谱仪	142
习题	143
第七章 其他仪器分析方法简介	145
第一节 质谱分析法	145
第二节 核磁共振波谱法	149
第三节 伏安和极谱法	152
第四节 原子发射光谱法	156

第五节 化学发光分析法	160
第六节 红外光谱法	162
阅读材料 如何选择近红外光谱仪	167
习题	168
附录	170
附录一 原子吸收光谱法定量分析原始记录	170
附录二 标准电极电位表	171
附录三 一些重要的物理常数	172
参考文献	173

第一章 绪 论

学习目标:

1. 掌握仪器分析操作技术的分类。
2. 了解学习本课程的要求及方法。
3. 了解仪器分析应用范围及其发展简史。

一、仪器分析操作技术分类

仪器分析操作技术所包括的方法很多,目前有数十种。通常根据测定的方法原理,可分为光化学分析法操作技术、电化学分析法操作技术、色谱分析法操作技术、其他分析法操作技术四类。

1. 光化学分析法操作技术

光化学分析法操作技术是基于物对光的选择性吸收或被测物质能激发产生一定波长的光谱来进行定性定量分析。包括下列方法:

- ① 比色法(目视比色法、光电比色法)。
- ② 分光光度法(可见、紫外分光光度法,红外光谱法、原子吸收法)。
- ③ 原子发射光谱法。

2. 电化学分析法操作技术

电化学分析法操作技术是基于物质的电化学性质,产生的物理量与浓度的关系来测定被测物质的含量。它包括下列方法:

- ① 电位分析法(直接电位法、电位滴定法)。
- ② 电导分析法(直接电导法、电导滴定法)。
- ③ 库仑分析法(库仑滴定法、控制电位库仑法)。
- ④ 极谱分析法(经典极谱法、示波极谱法、溶出伏安法)。

3. 色谱分析法操作技术

色谱分析法操作技术是基于物质在两相中分配系数不同而将混合物分离,然后用各种检测器测定各组分含量分析方法。目前应用最广的有如下四种方法。

- ① 气相色谱分析:流动相为气体,固定相为固体或液体。
- ② 高效液相色谱分析:流动相为液体,固定相为固体或液体。
- ③ 薄层色谱法:将载体均匀铺在一块玻璃板上形成薄层,被测组分在此板上进行色谱分离,用双波长薄层扫描仪测定其水含量。
- ④ 纸色谱法:以层析纸作载体,以水或有机溶剂浸析点在纸上的被测样品,达到被测组分与其他组分彼此分离。

4. 其他分析法操作技术

其他分析法操作技术包括差热分析法、质谱分析法、放射分析法、核磁共振波谱法、X射线荧光分析法等。

二、学习本课程的要求

仪器分析是培养化工检验专业人才的必备课程之一,是测定物质的化学组成、含量、状

态、结构和进行化学研究的重要手段。

1. 学习本课程要求

- ① 清楚地理解并准确地掌握基本概念、基本理论和基本计算。
- ② 掌握常用仪器的基本方法，操作技能。
- ③ 通过实训理解、巩固所学知识，培养学生对仪器具有一定的维护和保养的知识和技能。
- ④ 养成实事求是、严肃认真的科学态度，并掌握一定的安全、环保知识。

2. 学习本课程的方法

仪器分析操作技术是一门以实验为主的学科，要学好这门课程必须掌握一定的学习方法。

- ① 认真按操作规程熟练掌握使用和维护仪器，为用仪器进行物质的分析做准备。在使用和维护仪器时一定要胆大心细，用巧力。
- ② 通过理论学习指导实验，又通过实验巩固理论知识。把化学分析理论、技能和仪器分析理论、技能相互结合，从而不断提高自己的综合技能和理论水平。
- ③ 培养认真负责、一丝不苟、勤学好问的学习态度。
- ④ 认真做好课前预习，课后复习，并把相关的理论知识和技能知识相互联系起来。

三、仪器分析应用范围

仪器分析在各个领域中的应用日趋广泛，进展迅速，随着科学技术的发展，仪器分析与化学分析取长补短，在各个战线上发挥重要作用。

1. 石油工业和化学工业

- ① 原油中气体分析，成品汽油、柴油、润滑油的组成系统分析。
- ② 有机化工厂的控制分析，大型氮肥厂的气体分析。

2. 环境保护

- ① 空气有害气体、灰尘的分析，噪声分析。
- ② 水中有毒物质、农作物的农药残毒的分析。

3. 冶金分析

金属中各种元素分析。

4. 药物分析

药物的结构、成分分析，中草药的分析。

5. 食品工业

食品中微量元素、农药残毒及其他有机物（氨基酸）分析。

6. 科学研究

各个科学领域，其研究工作必须有现代分析手段相配合，它是科学实验的眼睛，而现代分析方法的不断改进又促进科学技术的发展。例如在分子生物学发现了遗传密码——核糖核酸，主要引入了大量的高精密实验观测手段和检测手段，如核磁共振波谱法、激光发射光谱法、色谱分析法，而高效液相色谱法可以分析和制备核糖核酸，从而揭示了遗传之谜。

四、仪器分析的发展简史

1. 分析化学的发展

分析化学是研究物质组成的学科。它是以化学基本理论和实验技术为基础，并吸收物

理、生物、统计、电子计算机、自动化等方面的知识以充实本身的内容,从而解决科学、技术所提出的各种分析问题。分析化学有极高的实用价值,对人类的物质文明做出了重要贡献,广泛地应用于地质普查、矿产勘探、冶金、化学工业、能源、农业、医药、临床化验、环境保护、商品检验等领域。分析化学的核心是“量”。

2. 化学分析与仪器分析的关系

分析化学包括化学分析、仪器分析两部分。化学分析包括滴定分析和称量分析,是根据物质的化学性质来测定物质的组成及相对含量,常用来测定相对含量高于1%的高含量组分,是目前分析化学的基础。仪器分析的方法很多,它是根据物质的物理性质或化学性质来测定物质的组成及相对含量。仪器分析需要精密仪器来完成最后的测定,具有快速、灵敏、准确的特点,常用来测定相对含量低于1%的微量甚至痕量组分,是目前分析化学的主要发展方向。

3. 发展中的仪器分析

化学分析是基础,仪器分析是目前的发展方向。自20世纪60年代至今,随着科学技术、微电子技术等的迅猛发展,仪器分析正在进行着前所未有的深刻变革。在分析理论上与其他学科相互渗透、相互交叉、有机融合;在分析检测技术上实现了从常量到痕量分析、从总体到微区分析、从整体到表面分析、从定性定量到微观结构分析、从静态到跟踪分析,并与各种技术扬长避短、相互联用、优化组合。旧有的仪器分析方法不断更新、强化和改善,灵敏准确、微机化和微型化、自动化和智能化、功能齐全的新型分析仪器不断涌现并日趋完善,从而使仪器分析应用日趋广泛,前途宽广。

习 题

一、选择题 (将正确答案的序号填入括号内)

- 属于光化学分析技术的是 ()。
A. 分光光度法 B. 电位分析法 C. 气相色谱法 D. 质谱分析法
- 属于分光光度法的是 ()。
A. 可见分光光度法 B. 紫外分光光度法 C. 红外光谱法 D. 原子吸收法
- 属于电位分析法的是 ()。
A. 直接电位法 B. 直接电导法 C. 电位滴定法 D. 电导滴定法
- 气相色谱分析中,流动相为 ()。
A. 固体 B. 液体 C. 气体 D. 混合物

二、判断题 (正确的在括号内划“√”,错误的划“×”)

- 分析化学是研究物质性质的学科,它包括化学分析、仪器分析两部分。 ()
- 仪器分析是根据物质的化学性质来测定物质的组成及相对含量。 ()
- 仪器分析常用来测定含量大于1%的高含量物质。 ()
- 在紫外光区的范围内的物质含量可用可见分光光度法进行测定。 ()

三、简答题

- 简述仪器分析与化学分析的异同。
- 仪器分析应用在哪些方面?
- 仪器分析操作技术分为哪几类?
- 如何学好仪器分析操作技术?



图 1-1-1 丹聂尔电池 (Daniell Cell) 示意图

好，学将出颖而见，容内的良本实家以时低的面式着出保自，时莫廿下中，有能，而去，要
黄要重下出是即文便的而笑人技，直份用更的高对育学出得也。题问消代将若所出到通朱
，叠升末部，然到，此，

第二章 电化学分析

学习目标：

1. 掌握电化学分析的基本概念，电化学分析方法的分类，电极的分类以及各电极的结构。
2. 掌握电导分析法、电位分析法、库仑分析法、极谱分析法等几个重要分析方法的原理和测定方法。
3. 掌握电导率仪、pH 计、离子活度计、自动电位滴定仪等仪器的基本操作使用方法以及维护保养技术。

第一节 基本概念

一、电化学分析法

电化学分析法是利用物质的电学及电化学性质进行分析的一类分析方法，是仪器分析的一个重要分支。电化学分析法是建立在溶液的电化学性质上的一类仪器分析法。它利用溶液的化学性质与电池的电学性质之间的关系测定物质的含量。

根据测量的参数不同，常用的电化学分析法有电位分析法、电导分析法、库仑分析法、极谱分析法及电解分析法等。

电化学分析法的特点是灵敏度、选择性和准确度都很高，适用面广。由于测定过程中得到的是电信号，因而易于实现自动化、连续化和遥感测定，尤其适用于生产过程的在线分析。随着科学技术的飞速发展，近年来电化学分析在方法、技术和应用上也得到了长足进展，并呈蓬勃发展的趋势。

二、电化学电池

电化学电池是化学能和电能进行相互转换的电化学反应器，它分为原电池和电解池两类。图 2-1 为 Cu-Zn 原电池示意图。

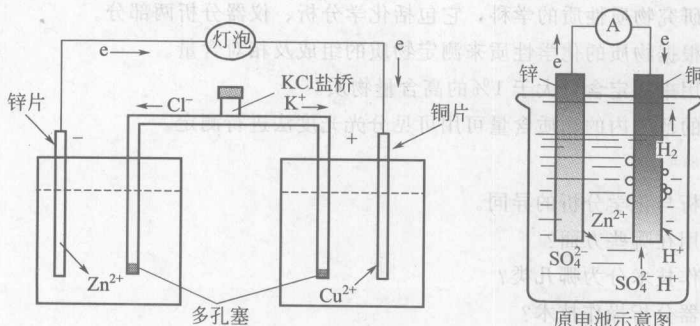


图 2-1 Cu-Zn 原电池示意图

原电池能自发地将本身的化学能转变成电能，而电解池则需要外部电源供给电能，然后将电能转变为化学能。

电位分析法是在原电池内进行的，而库仑分析法、极谱分析法和电解分析法是在电解池内进行的。电化学电池均由两支电极、容器和适当的电解质溶液组成。

为了简化对原电池的描述，通常可以用电池表达式表示。如上述原电池可以表示为：



三、电极

在电位分析中，用两个电极组成测量电池。一个电极称为指示电极，另一个电极称为参比电极。

1. 指示电极

指示电极是指电极的电位随待测离子活度（或浓度）而变化，能指示待测离子活度（或浓度）的电极。电位分析所用的玻璃电极和各种离子选择电极都是指示电极。

常用的指示电极有金属基电极和离子选择性电极两大类。

(1) 金属基电极

金属基电极是以金属为基体的电极，其特点是：它们的电极电位主要来源于电极表面的氧化还原反应，所以在电极反应过程中都发生电子交换。常用的金属电极有以下几种。

① 金属-金属离子电极。它是由能发生可逆氧化还原反应的金属浸在同种金属离子的溶液中构成。可用通式 $\text{M}|\text{M}^{m+}$ 表示，因只有一个界面，故又称第一类电极或称活性金属电极。这类电极能反映阳离子活度（或浓度）的变化。组成这类电极的金属有银、铜、镉、锌、汞等，铁、钴、镍等金属不能构成这类电极。

② 金属-金属难溶盐电极。它是由金属与其难溶盐和难溶盐相应的阴离子溶液所组成的电极。可用通式 $\text{M}|\text{M}_m\text{X}_n, \text{X}^{m-}$ 表示，因有两个界面，故又称第二类电极。其电极电位决定于溶液中阴离子的活度。这类电极对于构成难溶盐的阴离子具有响应。如 $\text{Ag-Ag}_2\text{S}$ 电极、 Ag-AgCl 电极、 Ag-AgI 电极等。

③ 惰性金属电极。它是由惰性金属插入含有氧化态和还原态电对的溶液中组成的电极体系。它可用通式 $\text{Pt}|\text{M}^{m+}, \text{N}^{n+}$ 表示。因无界面，故又称零类电极，也称氧化还原电极。在溶液中，电极本身并不参加反应，仅作为导体，是物质的氧化态和还原态交换电子的场所。通过它可以显示出溶液中氧化还原体系的平衡电位。

(2) 离子选择性电极（膜电极）

膜电极是一种以固体膜或液体膜为传感器，用以指示溶液中某种离子浓度的电极。这类电极的共同特点是电极电位的建立是基于离子的扩散和交换反应。

理想的指示电极应具备以下特点：①电极电位与被测离子活度符合能斯特（Nernst）方程式，电极电位稳定；②响应速度快，重现性好；③结构简单，使用方便。

2. 参比电极

参比电极是指电极的电位不受待测离子的活度（或浓度）变化的影响，其电位值具有恒定的数值。要求参比电极可逆性好，电位稳定。通常把标准氢电极（NHE）定为参比电极的一级标准，但因制作和使用不方便，在实际工作中很少应用。常用的参比电极是饱和甘汞电极和银-氯化银电极。

(1) 甘汞电极

甘汞电极是由纯汞、甘汞（ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$ ）和氯化钾溶液组成。其结构如图 2-2 所示。甘

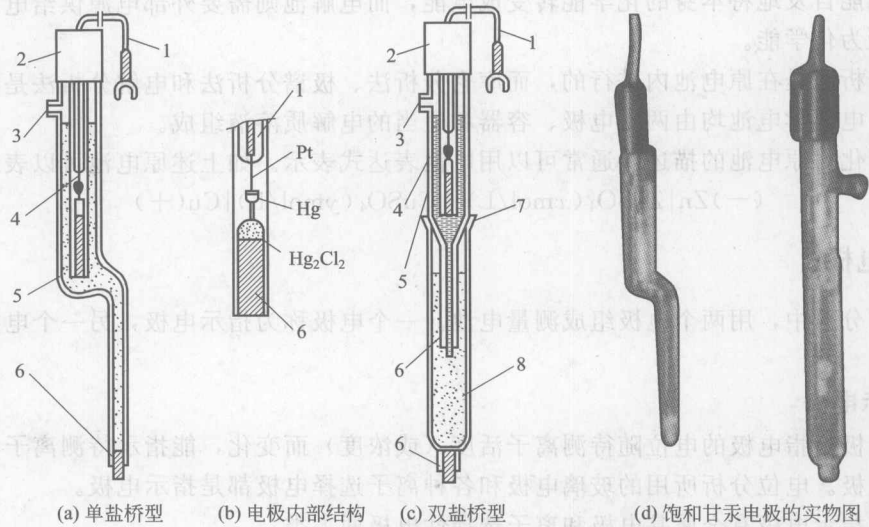
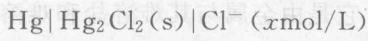


图 2-2 甘汞电极

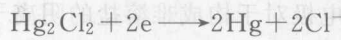
1—导线；2—绝缘帽；3—加液口；4—内电极；5—饱和 KCl 溶液；6—多孔性物质；
7—可卸盐桥磨口套管；8—盐桥内充液

汞电极有两个玻璃套管，内套管封接一根铂丝，铂丝插入纯汞中，汞下装有甘汞和汞 ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{-Hg}$) 的糊状物；外套管装入氯化钾溶液，电极下端与待测溶液接触处是熔接陶瓷芯或玻璃砂芯等多孔物质。

其电极表示式为：



电极反应和方程为：



$\varphi = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - 0.059\lg[\text{Cl}^-]$

由此可见，在一定温度下，甘汞电极的电极电位取决于 KCl 溶液的浓度，常用甘汞电极的电位如表 2-1 所示。

表 2-1 常用甘汞电极的电位 (25℃)

名 称	KCl 溶液的浓度/(mol/L)	电极电位 φ/V
饱和甘汞电极	饱和	+0.2438
标准甘汞电极	1.0	+0.2828
0.1mol/L 甘汞电极	0.10	+0.3365

由于 KCl 的溶解度随温度而变化，电极电位与温度有关。因此，只要内充 KCl 溶液的温度一定，其电极电位就保持恒定。其中饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE) 是实验室中最常用的一种参比电极，其特点是结构简单，使用方便，电极电位稳定。

使用甘汞电极时，需要注意下面几个问题。

- ① 使用前应先取下电极下端口和上侧加液口的小胶帽，不用时戴上。
- ② 电极内饱和 KCl 溶液的液位应保持有足够的高度 (以浸没内电极为度)，不足时要补加。为了保证内参比溶液是饱和溶液，电极下端要保持有少量 KCl 晶体存在，否则必须由上加液口补加少量 KCl 晶体。

③ 使用前应检查玻璃弯管处是否有气泡,若有气泡应及时排除掉,否则将引起电路断路或仪器读数不稳定。

④ 使用前要检查电极下端陶瓷芯毛细管是否畅通。检查方法是:先将电极外部擦干,然后用滤纸紧贴陶瓷芯下端片刻,若滤纸上出现湿印,则证明毛细管未堵塞。

⑤ 安装电极时,电极应垂直置于溶液中,内参比溶液的液面应较待测溶液的液面高,以防止待测溶液向电极内渗透。

⑥ 饱和甘汞电极在温度改变时常显示出滞后效应,因此不宜在温度变化太大的环境中使用。

⑦ 当待测溶液中含有 Ag^+ 、 S^{2-} 、 Cl^- 及高氯酸等物质时,应加置 KNO_3 盐桥。

(2) 银-氯化银电极

银丝镀上一层 AgCl , 浸在不同浓度的 KCl 溶液中,即构成银-氯化银电极 (silver-silver chloride electrode)。电极内充溶液用素烧瓷或其他适用的微孔材料隔层与待测溶液隔开,以阻止电极内外溶液互相混合。银-氯化银电极的电极表示式、电极反应和电极电位分别为:

电极表示式 $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{Cl}^- (x\text{mol/L})$

电极反应 $\text{AgCl} + \text{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

电极电位 $\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^\ominus - 0.0591\lg[\text{Cl}^-]$

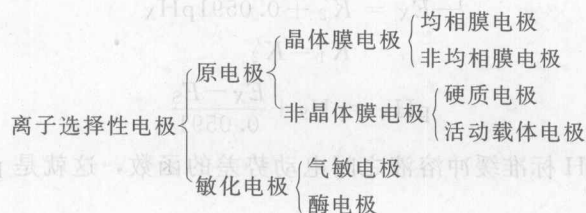
25℃时,电极溶液分别为 0.1mol/L KCl 、1.0mol/L KCl 和饱和 KCl 的银-氯化银电极的电极电位分别为 0.288V、0.222V 和 0.200V。

银-氯化银电极结构简单,可制成很小体积,常用作玻璃电极和其他离子选择电极的内参比电极。

对参比电极的要求是:①装置简单,使用方便,寿命长;②电极电位稳定,可逆性好;③重现性好。

四、离子选择性电极

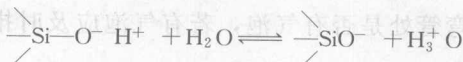
离子选择性电极也称膜电极,离子选择性电极是一种电化学传感器,它是由于对溶液中某种特定离子具有选择性响应的敏感膜及其他辅助部分组成。它能选择性反映溶液中的离子活度。根据 1975 年国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 推荐,离子选择性电极分类如下:



五、玻璃电极的工作原理

1. 玻璃电极的工作原理

当玻璃电极的玻璃薄膜的内外表面浸泡在水溶液中后,能吸收水分形成厚度为 $10^{-4} \sim 10^{-5}\text{mm}$ 的水合硅胶层,该层中的 Na^+ 可与溶液中的 H^+ 进行交换,使硅胶层内外表面上的 Na^+ 的点位几乎全部被 H^+ 所占据,越深入该层内部,交换的数量越少,达到干玻璃层处无交换。



(水化胶层) (溶液) (水化胶层) (溶液)

当浸泡好的玻璃电极浸入待测溶液后, 由于溶液中 H^+ 活度不同, H^+ 将由活度高的一方向低的一方扩散, 若 H^+ 由溶液向硅胶层方向扩散, 而阴离子却被硅胶层中带负电的硅胶骨架所排斥, 使溶液中余下过剩的阴离子, 改变了两相界面的电荷分布, 因而在两相界面上形成双电层, 产生电位差, 并抑制 H^+ 继续扩散, 当扩散作用达到动态平衡时, 电位差达到一个稳定值, 该电位差值即相界电位。由此可见, 相界电位的产生不是由于电子得失, 而是由于 H^+ 在溶液和硅胶层界面间进行迁移的结果。由于玻璃膜有两个界面, 设膜外侧凝胶层与外部溶液的相界电位为 $\varphi_{\text{外}}$, 膜内侧凝胶层与内部溶液的相界电位为 $\varphi_{\text{内}}$, 根据能斯特方程式, 玻璃电极内外膜电位可表示为:

$$\varphi_{\text{M}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = 0.0591 \lg \frac{a_{\text{H}^+ \text{外}}}{a_{\text{H}^+ \text{内}}} \quad (2-1)$$

式中 φ_{M} ——玻璃电极内外膜电位;

$a_{\text{H}^+ \text{外}}$ ——外部待测溶液 H^+ 的活度;

$a_{\text{H}^+ \text{内}}$ ——内参比溶液 H^+ 的活度。

由于内参比溶液 H^+ 的活度 $a_{\text{H}^+ \text{内}}$ 恒定, 因此上式可表示为:

$$\varphi_{\text{M}} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+ \text{外}} = K - 0.0591 \text{pH}_{\text{外}} \quad (2-2)$$

式中 K ——由玻璃外、内膜表面性质决定的常数。

则 pH 玻璃电极的电极电位为:

$$\varphi_{\text{G}} = \varphi_{\text{内参}} + \varphi_{\text{M}} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+ \text{外}} \xrightarrow{25^\circ\text{C}} K - 0.0591 \text{pH}_{\text{外}} \quad (2-3)$$

$$E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{G}} \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \varphi_{\text{SCE}} - K + 0.0591 \text{pH}_{\text{外}} = K' + 0.0591 \text{pH}_{\text{外}} \quad (2-4)$$

因此 K' 是一个不确定的常数, 所以不能通过测定 E 直接求算 pH, 而是通过与标准 pH 缓冲溶液进行比测, 分别测定标准缓冲溶液 (pH_{S}) 及试液 (pH_{X}) 的电动势 (E_{S} 及 E_{X}), 得到:

$$\begin{cases} E_{\text{S}} = K'_1 + 0.0591 \text{pH}_{\text{S}} \\ E_{\text{X}} = K'_2 + 0.0591 \text{pH}_{\text{X}} \\ K'_1 = K'_2 \end{cases}$$

解得

$$\text{pH}_{\text{X}} = \text{pH}_{\text{S}} + \frac{E_{\text{X}} - E_{\text{S}}}{0.0591} \quad (2-5)$$

即 pH 是试液和 pH 标准缓冲溶液之间电动势差的函数, 这就是 pH 的实用 (操作性) 定义。

2. 使用玻璃电极时的注意事项

① 电极在使用前必须用水浸泡 24h 以上, 使玻璃电极外表面形成很薄的水合硅胶层。暂时不用时, 可将电极球泡浸泡在蒸馏水中。使用时球泡部分应全部浸入测量溶液中。测量另一溶液时, 应先用蒸馏水冲洗干净, 以免将杂质带进溶液。

② 电极球泡很薄, 极易因碰撞或受压而破裂, 使用时必须特别注意。同时电极球泡不得接触腐蚀玻璃的物质如 F^- 、浓 H_2SO_4 、洗液及浓乙醇等。

③ 电极应存放在干燥处, 保持电极插头绝缘部分清洁干燥。

第二节 电化学分析方法

一、电导分析法

1. 电导分析法的基本原理

溶液的电导率是物质重要的物理常数之一。测出溶液的电导率，可以求出弱电解质的电离度和电离常数、难溶盐的溶度积，以及作为化合物纯度的判定依据等。

在电解质溶液中，由于阴、阳离子的迁移，使得电解质具有导电能力，其导电能力的大小常以电阻（R）或电导（G）表示，电导是电阻的倒数：

$$G=\frac{1}{R}$$
 (2-6)

电阻、电导的单位分别是欧姆（Ω）、西门子（S），显然 1S=1Ω⁻¹。

温度一定时，一个均匀导体的电阻与其长度（l）成正比，而与其截面积（A）成反比，则

$$R=\rho \frac{l}{A}$$
 (2-7)

式中，ρ 称为电阻率，其值是长 1m、截面积为 1m² 的导体的电阻值。

根据电导与电阻的关系，可以求出：

$$G=\frac{1}{R}=\frac{A}{\rho l}=\kappa \frac{A}{l}$$
 (2-8)

式中， $\kappa=\frac{1}{\rho}$ ，称为电导率，其值是长 1m、截面积为 1m² 导体的电导。对于电解质溶液来说，是两极间距离为 1m、电极面积为 1m² 时溶液的电导，单位为 S/m。

测定电导率的方法是用两个电极插入溶液，测出两极间的电阻 R。电导池是用来测量溶液电导（电阻）的专用设备，是由两个电极组成的。对于一个电导池来说，电极面积 A 与间距 l 都是固定不变的，因此 $\frac{l}{A}$ 为常数，称为电导池常数，以 θ 表示。则

$$\kappa=\frac{\theta}{R}$$
 (2-9)

由于电极的截面积和距离不能精确测量，电导池常数的测量通常采用测定已知电导率溶液（常用 KCl 溶液）的电阻，再求得电导池常数。一些标准 KCl 溶液的电导率已有精确的测定文献数值，现列于表 2-2。

表 2-2 标准 KCl 溶液在不同温度下的电导率 单位：S/m

c/(mol/L)	0℃	5℃	10℃	18℃	20℃	22℃	25℃
1	6.543	7.414	8.319	9.822	10.20	10.59	11.18
0.1	0.7154	0.8220	0.9330	1.119	1.167	1.215	1.288
0.01	0.07751	0.0896	0.1020	0.1225	0.1278	0.1332	0.1413

电导电极一般由两片固定在玻璃上的铂片组成，可分为镀铂黑和光亮两种。若被测溶液的电导率很小，应选用光亮的铂电极；若被测溶液的电导率较大，应选用铂黑电极。市售的电导电极都标注着电导池常数。电导率只考虑了溶液体积对溶液电导能力的影响，而没有考