

仪器分析

刘文钦 主编



石油大学出版社

仪 器 分 析

刘文钦 主 编
袁存光 副主编

石油大学出版社

内容简介

本书是石油院校应用化学、环境监测、有机化工、化学工程等专业必修基础课教材。全书分为电化学分析法(内容有电导分析法、电位分析法、电解分析和库仑分析法、极谱分析法、)光学分析法(内容有原子发射光谱法、原子吸收分光光度法、紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振波谱法和分子荧光光谱法)、质谱分析法和色谱分析法四大部分,共十五章。各章均附有思考题和习题。

本书可作为高等院校有关专业开设仪器分析课的教材,与刘文钦、袁存光主编的《仪器分析实验》一书配合使用。本书还可供从事仪器分析工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/刘文钦主编. —东营:石油大学出版社,
1994.11(2004.4重印)

高校教材

ISBN 7-5636-0580-0

I. 仪... II. 刘... III. 仪器分析-高等学校-
教材 IV. 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 026407 号

书 名: 仪器分析

作 者: 刘文钦

出版者: 石油大学出版社(山东 东营, 邮编 257061)

网 址: <http://sunctr.hdpu.edu.cn>

电子信箱: upcpres@mail.hdpu.edu.cn

印刷者: 泰安开发区成大印刷厂

发 行 者: 石油大学出版社(电话 0546—8391797)

开 本: 185 × 260 印张: 26.625 字数: 676 千字

版 次: 1994 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 2004 年 4 月第 1 版第 2 次印刷

印 数: 3001 ~ 4500 册

定 价: 32.00 元

重 印 说 明

由于教育部高等学校工科化学课程教学基地建设的教学改革课题组要求,原分析化学内容合并至《无机及分析化学》课程讲授,其中的“吸光光度法”一章并入本课程。本书编者暂将华东理工大学化学系、四川大学化工学院合编的《分析化学》(高教出版社)之第9章吸光光度法的部分内容编录入本教材,作为本教材第十章的补充内容附于书后,特此声明。

编 者

2004.3.18

前 言

随着科学技术的发展,仪器分析法的应用日益广泛,它已成为现代实验化学的重要支柱,是分析测定的主要手段。掌握必要的仪器分析原理和实验技术已成为化学与有机化工科技工作者必不可少的基础知识和基本技能。仪器分析课是应用化学、环境监测、有机化工、化学工程等专业必修的基础课之一。

本书是作者根据多年讲授《仪器分析》课的校内教材,经反复修订,并参考国内外有关教材编写而成。本书作为应用化学、石油有机化工等专业的基础课教材,力求做到常用仪器分析法(电化学分析法、光学分析法中原子发射、原子吸收、可见分光光度法和气相色谱法)与有机物结构分析(四谱)并重,适当加强四谱的有机结构分析和气相色谱分析,以适应石油化学科技工作者的需要。各章力求深入浅出地阐明方法的基本原理、特点、定性定量方法和适用范围,并注重与其它基础课程的联系,使学生加深理解。

本书第一、二、四、五、六章和附录由刘文钦编写,第七~十章由袁存光编写,第十一、十二、十四章由万蕴英编写初稿后分别经李先安、刘文钦、袁存光改写,第十三章由李先安编写,第三、十五章分别由刘广东、王宗庭编写,全书最后由刘文钦修改定稿。

本书电化学分析法(一~六章)和色谱分析法由张秀义副教授审阅,光学分析法(七~十四章)和质谱分析法由郑明祥高级工程师审阅,都提出了许多宝贵意见,对此表示衷心感谢。

限于编者的学识水平与经验,谬误、不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1994·5 于石油大学(华东)

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1-1 仪器分析内容简介	1
§ 1-2 仪器分析法的特点	2
§ 1-3 仪器分析的发展趋势	3
第二章 电化学分析法导论	5
§ 2-1 电化学分析法概述	5
§ 2-2 电化学分析中的一些基本概念	6
习题	9
第三章 电导分析法	10
§ 3-1 基本原理	10
§ 3-2 溶液电导的测量	16
§ 3-3 电导分析法的应用	20
思考题	25
习 题	26
第四章 电位分析法	27
§ 4-1 基本原理	27
§ 4-2 参比电极和指示电极	27
§ 4-3 离子选择电极与膜电位	31
§ 4-4 离子选择电极的基本性能	38
§ 4-5 离子选择电极定量测定的条件	40
§ 4-6 电位法测定溶液的 pH 值	41
§ 4-7 电位分析的定量分析方法	43
思考题	50
习 题	51
第五章 电解分析和库仑分析	52
§ 5-1 电解分析的基本原理	52
§ 5-2 电解分析法	57
§ 5-3 库仑分析法基本原理	58
§ 5-4 控制电位库仑分析法	61
§ 5-5 恒电流库仑分析法	64
思考题	69
习 题	70
第六章 极谱分析法和伏安法	72
§ 6-1 极谱分析法概述	72

§ 6-2 扩散电流方程式——极谱定量分析基础	75
§ 6-3 干扰电流及其消除方法	80
§ 6-4 极谱定量分析方法	85
§ 6-5 极谱波方程式和半波电位	86
§ 6-6 极谱分析的新技术	92
思考题	105
习 题	106
第七章 光学分析法导论	108
§ 7-1 电磁辐射和电磁波谱	108
§ 7-2 光谱的分类	109
§ 7-3 光学分析的方法	112
思考题	113
习 题	113
第八章 原子发射光谱法	114
§ 8-1 概 述	114
§ 8-2 发射光谱分析的基本原理	115
§ 8-3 元素的光谱性质	117
§ 8-4 发射光谱分析的仪器	120
§ 8-5 发射光谱分析方法	126
思考题	134
习 题	134
第九章 原子吸收分光光度法	135
§ 9-1 概 述	135
§ 9-2 原子吸收法的基本原理	136
§ 9-3 原子吸收法的定量分析方法	141
§ 9-4 原子吸收法的仪器	143
§ 9-5 干扰及抑制	149
§ 9-6 测量条件的选择	153
§ 9-7 灵敏度和检测极限	154
思考题	155
习 题	156
第十章 紫外光谱法	158
§ 10-1 紫外吸收光谱的产生	158
§ 10-2 各类有机化合物的电子光谱	164
§ 10-3 影响紫外光谱的因素	171
§ 10-4 共轭烯烃的 $\lambda_{\max}$ 计算规则	175
§ 10-5 紫外光谱法在定性分析上的应用	178
§ 10-6 紫外光谱定量分析简介	183
§ 10-7 紫外光谱法的仪器	188
思考题	190

习 题	191
第十一章 红外光谱法	193
§ 11-1 概 述	193
§ 11-2 红外光谱图的基本知识	194
§ 11-3 红外光谱法的基本原理	195
§ 11-4 红外光谱与分子结构的关系	203
§ 11-5 各类有机物的红外光谱	211
§ 11-6 红外光谱图解析	220
§ 11-7 红外分光光度计与实验方法	227
§ 11-8 红外光谱法的应用	233
思考题	236
习 题	236
第十二章 质谱分析法	240
§ 12-1 概 述	240
§ 12-2 基本原理	241
§ 12-3 质谱仪器	243
§ 12-4 质谱中离子的主要类型	249
§ 12-5 有机分子化学键断裂的方式和部位	254
§ 12-6 常见有机化合物的断裂规律及其质谱特征	257
§ 12-7 质谱解析与应用	268
思考题	275
习 题	276
第十三章 核磁共振光谱法	279
§ 13-1 概 述	279
§ 13-2 核磁共振基本原理	280
§ 13-3 核磁共振波谱与分子结构	284
§ 13-4 谱图解析	298
§ 13-5 核磁共振谱仪与核磁共振实验	306
§ 13-6 碳-13NMR	309
§ 13-7 核磁共振法在石油化工中的应用	310
思考题	315
习 题	315
第十四章 分子荧光光谱法	317
§ 14-1 概 述	317
§ 14-2 荧光光谱法的基本原理	317
§ 14-3 影响荧光强度的因素	322
§ 14-4 荧光光谱法分析方法	326
§ 14-5 荧光光谱仪器	327
§ 14-6 荧光光谱法的应用	330
思考题	331

习 题	331
第十五章 色谱分析法	333
§ 15—1 概 述	333
§ 15—2 固定相及其选择	337
§ 15—3 气相色谱分析理论基础	342
§ 15—4 气相色谱分离操作条件的选择	349
§ 15—5 毛细管色谱简介	351
§ 15—6 气相色谱检测器	352
§ 15—7 气相色谱定性分析	359
§ 15—8 气相色谱定量分析	361
§ 15—9 高效液相色谱法简介	365
§ 15—10 色谱法的应用	368
思考题	372
习 题	372
附 录	
附录一 常用物理常数	377
附录二 物理常数换算表	377
附录三 标准缓冲溶液的 pH_s 值 ($0 \sim 50^\circ\text{C}$)	377
附录四 一些核的常数	378
附录五 光学材料的透光特性	378
附录六 发射光谱灵敏线	379
附录七 用于原子吸收分光光度分析的元素主要吸收线	381
附录八 化学位移表	382
附录九 偶合常数表	385
附录十 溶剂的化学位移	386
附录十一 从分子离子脱去的常见碎片	387
附录十二 常见的碎片离子与质量	388
附录十三 普通碎片离子系列	390
附录十四 分子离子峰的相对丰度与化合物类别及摩尔质量的关系	391
附录十五 贝农(Beynon)表(节录)	392
主要参考资料	394
第十章的补充内容	
§ 10—8 吸光光度法基本原理	395
§ 10—9 光度计及其基本部件	399
§ 10—10 显色反应及显色条件的选择	402
§ 10—11 吸光度测量条件的选择	407
§ 10—12 吸光光度的应用	408
思考题	412
习 题	412

第一章 绪 论

§ 1-1 仪器分析内容简介

仪器分析法(Instrumental analysis)是通过测量物质的光、电、热、磁等物理性质或物理化学性质来确定它的化学组成、含量及其化学结构的分析方法。由于这类分析方法在测定中都需要使用各种特殊仪器,故得名“仪器分析”。仪器分析法是本世纪初发展起来的一类灵敏、简便、快速分析方法,所以又称“现代分析法”。

仪器分析法的种类十分繁多,但根据它们的测量原理之不同,可把仪器分析法分为如下几类:

一、电化学分析法

通过测量试样溶液所构成化学电池(电解池或原电池)的电化学性质(电导、电位、电量、电流等)而求得物质组成、含量的分析方法,总称作电化学分析法。电化学分析法习惯上又分为:电导分析法、电位分析法、电解分析法、库仑分析法和伏安分析法(极谱分析)等。

这类方法的共同特点是在测定时需将相应的电极浸入到试样溶液中组成测量电池。

二、光学分析法

通过测量物质发射、吸收或散射电磁辐射的波长和强度来确定物质性质、含量和结构的分析方法,总称为光学分析法。它又可分为原子光谱法(包括原子发射、原子吸收和原子荧光光谱法)、分子光谱法(包括可见-紫外吸收、红外吸收、分子荧光和拉曼散射光谱法等)、X射线光谱法(包括X射线发射、吸收、衍射和荧光法及电子探针等)和核磁共振、顺磁共振波谱法。

三、色谱法

借助物质在两相间的分配之不同,使混合物中各组分达到分离,随后再进行定性、定量测定的分离分析方法,总称为色谱法,也叫层析法。色谱法有许多种类,从不同角度出发可有不同的分类方法。

1. 按两相状态不同来分:用液体作为流动相的色谱法称液相色谱法。用气体作为流动相的色谱法称气相色谱法。在液相色谱法中,由于固定相不同又可分为液-液色谱法和液-固色谱法。同理,气相色谱法也可分为气-液色谱法和气-固色谱法。

2. 按固定相使用的形式不同,可分为柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法等。

3. 按分离过程的机理不同,色谱法可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱和排阻色谱法等。

四、其它仪器分析法

除上述三大类广泛应用的仪器分析法外,还有热分析法、质谱分析法、中子活化分析法等。特别是近30年来随着科学技术的发展以及科研、生产的需要,大量新的、具有特殊用途的仪器分析法不断出现,各种分类方法难以包括一切,这里也不再一一叙述。详见表1-1。

表 1-1 仪器分析方法分类

类 别	被测物理性质	相应的分析方法
电化学分析法	电池电动势	电位分析法。
	电 导	电导分析法。
	电流-电压特性	极谱分析法, 伏安滴定, 溶出伏安法。
	电 量	库仑分析法。
光学分析法	辐射的发射	发射光谱法(X-射线, 紫外、可见光区等), 火焰光度法, 放射化学法。
	辐射的吸收	分光光度法(X-射线, 紫外、可见光, 红外), 原子吸收光谱法, 核磁共振波谱法, 电子自旋共振波谱法。
	辐射的散射	浊度法, 拉曼光谱法。
	辐射的折射	折射法, 干涉法。
	辐射的衍射	X-射线衍射法, 电子衍射法。
	辐射的旋转	偏振法, 旋光色射, 圆两向色性。
色谱分析法	两相间的分配	气相色谱法, 液相色谱法。
热分析法	热 性 质	热重分析法, 差热分析法, 差示扫描量热法。
	质 荷 比	质谱法。
	核 性 质	中子截面, 同位素质量。

§ 1-2 仪器分析法的特点

仪器分析法之所以能成为现代实验化学的重要支柱, 这与它的特点是分不开的。仪器分析的特点可概括如下:

一、灵敏度高

仪器分析的灵敏度比化学分析的高得多。仪器分析法的检出限量一般都在 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (ppm) 级, 有的可达 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (ppb) 级, 如表 1-2。因此, 仪器分析特别适用于微量成分和超微量成分的测定。这对于超纯物质分析和环境监测工作具有独特意义。

表 1-2 各类仪器分析法的检出限量

方 法	检 出 限 量
原子发射光谱分析法	$10^{-6} \sim 10^{-12} \text{g}$
原子吸收光谱法	$10^{-4} \sim 10^{-15} \text{g}$
分子吸收光谱法	$10^{-5} \sim 10^{-8} \text{g}$
红外光谱法	10^{-6}g
X-射线荧光法	10^{-7}g
离子选择电极分析法	$10^{-7} \sim 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
极谱分析法	$10^{-8} \sim 10^{-12} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
库仑分析法	10^{-9}g
气相色谱法	$10^{-8} \sim 10^{-14} \text{g}$
质 谱 法	10^{-12}g

二、操作简单,分析速度快,适于批量样品的分析

仪器分析的测量速度快,多是自动记录、数字显示、计算机控制,可自动进样、测量、计算。试样经预处理后,分析结果仅需数十至数分钟即可打印出来。而且,有些仪器分析法一次可测定多种成分(如发射光谱、极谱分析、色谱分析等),甚至可以2~3分钟内同时测定20~30种元素(如等离子体光电直读发射光谱),可见速度之快。

三、选择性好,适用于复杂组分试样的分析

一般说来,仪器分析法的选择性较化学分析好得多,不需使用分离、掩蔽等很多防干扰措施,即可进行复杂组分试样的分析,有时还可同时测定多种组分。

四、用途广,能适应各种分析的要求

化学分析一般只能进行物质组成的整体定性、定量分析,不涉及被测组分在试样中的状态和分布情况。仪器分析除能进行整体成分的定性分析、定量分析外,还可进行结构分析、价态分析、状态分析、微区分析、无损分析以及酸碱的解离常数、络合物的络合比和稳定常数、反应速度常数、键常数等许多物理化学数据的测定。但这不是说任何一种仪器分析方法都能完成上述各种测定,一种仪器分析方法常常只能完成其中一种或数种测定,所以对某一种仪器分析方法来说,其用途也是有其局限性的。

仪器分析用途广,还体现在测定时所需试样的量很少,往往只需几微克或几微升的试样。某些仪器分析法还可准确测定试样中的常量和高含量成分。

五、不足之处

1. 多数仪器分析方法的准确度较差(常在百分之几左右),仅能满足低含量组分测定的要求,但不适于常量的高含量成分的测定。电位滴定法的相对误差可小于0.2%,电解分析、库仑分析的相对误差可达0.02%,这些仪器分析法既可用于微量成分的测定,也可用于常量、高含量成分的测定。

2. 仪器设备复杂,价格较高、对环境条件要求较高,有些仪器甚至需要恒温、恒湿环境才能正常工作。因此,使某些仪器分析方法的广泛使用受到一定限制。

最后要指出的是:仪器分析不能完全取代化学分析,仪器分析的发展并不排斥化学分析的发展,二者往往是相互渗透和相互促进的。如:对常量组分的分析,多数仪器分析的准确度达不到化学分析那样高。仪器分析还需用化学方法对试样进行预处理,也需要用标准物进行校准,而标准物有时又需要用化学方法来标定。而且,在进行复杂物质分析时,往往要综合应用几种方法。因此,化学法和仪器分析法是相辅相成的。

§ 1-3 仪器分析的发展趋势

随着现代科学技术的进步和生产的发展,不仅对分析测定的准确度、灵敏度、分析速度和操作的简便性等各个方面都不断提出更高的要求,而且还要求分析化学能提供更多、更复杂的信息:从常量分析到微量、超微量分析;从整体成分分析到微区分析、表面分析和区域分析;从成分分析到结构分析、状态分析;从静态分析到快速化学反应的跟踪分析等。对于这些近代分析化学的新任务和新要求,仪器分析有其独到之处和有着很大的适应性。仪器分析已成为近代分析化学的发展方向。目前来看,仪器分析的发展趋势主要表现在以下几个方面:

一、计算机化。将分析仪器与计算机联用,实现计算机控制是仪器分析的一个重要发展趋势。计算机不仅能贮存标准数据、采集实验数据和运算、显示分析结果,还能进行背景扣除、仪

器校准、最佳分析条件的控制和分析程序的控制,从而实现分析工作全部自动化。这样可大大提高分析速度和分析结果的准确度与精密度。

二、多机联用。如前所述,分析化学面临着艰巨而复杂的任务,要完成这些任务靠一种仪器是难以实现的。为此,可将不同特长的两种或两种以上分析仪器联接起来使用,这样可“扬长避短”,充分发挥各种仪器的优点,完成复杂试样的分析任务。例如,气相色谱法的分离效率高,质谱分析法的鉴定能力强,两者联接组合成色谱-质谱联用仪,可大大提高分析效能,成为分析复杂试样的有力工具。因此,许多类型的多机联用仪正在不断研制出来。

三、一机多用。随着科学技术发展,分析仪器的测量功能逐渐向多功能方向发展,一种仪器既可同时进行定性、定量分析,也可经一次实验同时测出多种元素的含量。例如,等离子体光电直读光谱仪一次测定可同时确定 20~30 种金属元素的含量。又如,电化学分析仪既可做经典极谱实验,又可做现代极谱(溶出伏安法、微分极谱、差示极谱等)分析实验,在一定条件下能同时对几种离子进行定性、定量测定。

四、样品量和成分含量的微量化。现代科学研究和生产要求能进行微量、超微量甚至微粒的分析(微升、微克级)。要求检出量不是百分之几、万分之几而是十亿分之几(ppb)级、万亿分之几(ppt 级)。

仪器分析的发展既是现代科学技术和生产发展的需要,又是它们的产物。因此,不断吸取各学科的理论、技术上的新成就,创造新的分析方法,促进仪器分析的新发展,是必然的。

第二章 电化学分析法导论

§ 2-1 电化学分析法概述

电化学分析法(Electrochemical analysis)是仪器分析的一个重要组成部分。它是通过测量试样溶液所构成的化学电池的电化学参数(电导、电位、电流及电量等)及其变化来测定组分含量的分析方法。即,通过电极这个转换器,把被测物质的浓度转变成电学参数而加以测量的方法。

电化学分析法可概括地分成三种类型:

第一类是利用试液的浓度在某一特定实验条件下与化学电池中某个电物理量(电学参数)之间的直接定量关系,通过测量该电学参数而求得分析结果的,故又称直接法。随所测电学参数的种类不同,该类分析法可分为直接电位分析法、直接电导分析法、直接库仑分析法及伏安分析法。

第二类是通过测定化学电池中某一电学参数的突变来指示滴定分析的滴定终点,所以称电容量分析法,也叫间接法。根据所测量的电学参数之不同,电容量分析法可分为电位滴定、电导滴定和电流滴定等。

第三类是通过电极反应将试液中的待测组分转变为固相而析出,然后再用重量法或容量法对析出物加以测定。若对析出物质称量,按重量分析法计算结果时,其实质仍是重量分析法,不过它是用“电”作沉淀剂而已,故又称电重量分析法,即电解分析法。

综上所述,将一些重要的电化学分析法及其特点列于表 2-1。

1976 年国际纯化学与应用化学协会(IUPAC)推荐,电化学分析法应分为三大类:

一、不涉及双电层和电极反应。如电导分析和高频电导滴定。

二、涉及双电层现象但不涉及电极反应。如通过测量表面张力、非法拉第阻抗而测量浓度的方法。

三、涉及电极反应。属于此类方法的有电流 $i=0$ 的电位分析法和电流 $i \neq 0$ 的库仑分析、电流滴定、计时电位、恒电位电解分析和伏安法(极谱法)。

本书仅讨论表 2-1 中各电化学分析法,它属于 IUPAC 分类中的一、三类方法。

电化学分析法的灵敏度和准确度都很高,且操作简便快速,易实现自动化。它广泛应用于电化学基础理论、环境监测、生物化学、临床化学、有机化学和热力学常数测定等各领域的研究中,它对成分分析、科学研究和生产控制等都有很重要的意义。

电化学分析法的共同特点是:都要将电极插入试液中组成测量电池。因此要熟练地应用电化学分析法,必须首先掌握化学电池的工作原理和电化学的某些概念。下面从电化学分析法的角度对电池、电极和有关概念作简要阐述。

表 2-1 重要的电化学分析法及其特点和用途

类 别	方 法 名 称	测定的电参量	主 要 特 点 和 用 途
测 定 某 一 电 参 量	电位分析法及离子选择性电极法	电 极 电 位	①可对 H^+ 离子及数十种金属和非金属离子进行定量测定;②选择性很好,可用于微量成分的测定
	电导分析法	电阻或电导	选择性很差,但对水质监测有特殊意义
	库仑分析法	控制电位库仑分析法	①不需要标样,准确度高;②适用于具有一种以上的稳定的氧化态物质,可测定许多金属、非金属及一些有机物
		恒电流库仑滴定法	①不需要标样,准确度高;②容量分析中各种滴定均可用于此法;③特别适合于微量组分的测定
	极谱分析法	滴汞电极的电流-电压曲线	①可作定性、定量;②用于微量及超微量分析;③用于多种金属及有机化合物的分析;④选择性较好
测 定 某 电 参 量 的 变 化	电导滴定	电导的变化	①可用于容量分析的终点指示;
	电位滴定	电极电位变化	②可减少主观误差,提高准确度;
	电流滴定	电流的变化	③易于实现自动化; ④电导滴定可用于稀的弱酸弱碱滴定
电 重 量 分 析	恒电流电解分析法	以恒电流电解至完全	①不需要标样,准确度高,适合于高含量成分的测定;②选择性很差;③常用于 Cu, Pb, Ag, Sn 等测定
	控制电位电解法	控制阴极电位条件下电解至完全	选择性比恒定电流电解法好,除用作定量分析外,也是重要的分离手段

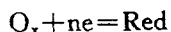
§ 2-2 电化学分析中的基本概念

一、电极电位

1. 电极电位符号的规定

IUPAC 于 1953 年统一规定电极电位符号如下:

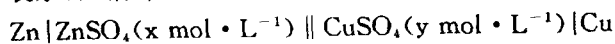
(1) 规定半反应,写成还原过程



(2) 规定电位符号为金属与标准氢电极(SHE)组成电池时,金属所带的静电荷的符号。如 Cu 与 Cu^{2+} 组成电极时,金属 Cu 带正电荷,则其电极电位为正值;Zn 与 Zn^{2+} 组成电极时,金属 Zn 带负电荷,则其电极电位为负值。

2. 化学电池及其图解表示式

化学能与电能互相转变的装置称为化学电池。它是任何一类电化学分析中必不可少的装置。它分为原电池和电解池。能自发地将本身的化学能变成电能的化学电池称原电池。如果实现电化学反应所需要的能量是由外部电源供给的,这种化学电池叫电解池。IUPAC 规定电池要用图解表示式来表示,如铜锌电池的图解表示式为:

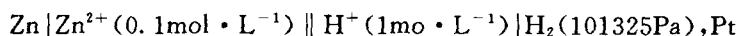


电池图解表示式的规定如下:

- (1) 规定进行氧化反应的电极写在左边,右边的电极上进行还原反应。
- (2) 相界面用单竖线“|”表示。盐桥用两条平行竖线“||”表示。
- (3) 气体或均相的电极反应,反应物本身不能直接作为电极,要用惰性材料(铂、金或碳)

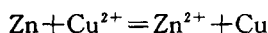
作电极,以传导电流。

(4) 电解质位于两电极之间,溶液的活(浓)度应写在电解质分子式后面的括号内。气体电极物质应在括号内注明压力、温度,若不标注,则表示压力为 101325Pa (1 标准大气压) 及温度为 25℃。例如:



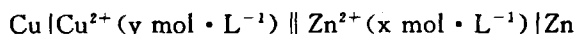
任何化学电池都是由两个电极同时插入电解质溶液中组成。根据电极反应的性质把电极分为阳极和阴极,凡是起氧化反应的电极为阳极,起还原反应的电极为阴极。另外,根据电极电位的正负程度区分为正极和负极,两个电极的实际电位中,凡是电位较正的电极(从外电路流入电子)为正极,电位较负的电极为负极(电子通过外电路由它流出)。

电池电动势的符号取决于电流的流向。在上述铜锌电池短路时,电流通过外电路从右边铜阴极流向左边锌阳极,电池反应为:

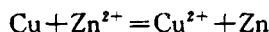


反应能自发进行,为原电池,电动势定为正值。

反之,如电池写为:



电池反应为:



它不能自发进行,必须外加电能,电池反应才能进行,即为电解池,电动势定为负值,即右边锌电极的电位比左边铜电极负。

因此,电池电动势 $E = \varphi_{\text{右}} - \varphi_{\text{左}}$ 。电动势的符号遵守如下规则:若右边的电极是电池的正极,则电动势为正值。

3. 电极电位的测定

单个电极的绝对电位值目前还无法测量,而只能测量电池的电动势。于是就统一以标准氢电极(SHE)作标准,人为地规定 SHE 的电极电位为零,然后把它与待测电极组成电池,测得电动势即为该电极的电极电位。因此,现用的标准电极电位都是相对值,是相对标准氢电极的电位而言的。

测量时规定将 SHE 作负极与待测电极组成电池:



测得该电池的电动势就是待测电极的电位。若待测电极上实际进行的反应是还原反应,待测电极作为正极, SHE 为负极,则电动势为正值,即待测电极的电位比 SHE 的电位为正,电极电位为正值。反之,若待测电极上实际进行的反应是氧化反应,它为负极, SHE 为正极,其电动势为负值,即待测电极的电位比 SHE 的电位为负,电极电位也为负值。

4. 标准电极电位与条件电位

能斯特方程表示电极电位与反应物活度之间的定量关系:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2-1)$$

式中 φ 为电极电位, φ° 为标准电极电位, R 为气体常数, T 为绝对温度, n 为电子转移数, F 为法拉第常数。若氧化态活度 a_O 与还原态活度 a_R 都等于 1, 此时的电极电位即为标准电极电位 φ° 。若将活度以活度系数与浓度的乘积代入上式, 则得:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_O C_O}{\gamma_R C_R}$$

$$= \varphi + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_o}{\gamma_r} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_r} \quad (2-2)$$

令

$$\varphi' = \varphi + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_o}{\gamma_r} \quad (2-3)$$

代入式 2-2 得:

$$\varphi = \varphi' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_r} \quad (2-4)$$

φ' 为氧化态与还原态的浓度均等于 1 时的电极电位,称为条件电极电位。

条件电极电位考虑了离子强度、络合效应、水解效应和 pH 等各因素的影响,它是与溶液中各电解质组分有关的、以浓度表示的实际电极电位。在分析化学中使用条件电极电位常比标准电极电位具有更大的实际价值。

二、电极的类型

1. 按电极的可逆性分为可逆电极和不可逆电极。

电极反应为可逆,且反应速度快,交换电流很大的电极体系称为可逆电极。Zn-Zn²⁺溶液电极、Cu-Cu²⁺溶液电极都是可逆电极。凡电极反应为不可逆,电极反应速度慢,交换电流小的电极体系都称为不可逆电极。不可逆电极的电极电位数值不稳定。电化学分析中常用的电极是可逆电极。

2. 按电极电位的形成机理不同可分为金属电极和膜电极。

由金属和它的离子溶液或和它的难溶盐组成的电极,及由惰性金属浸入含有不同价态的某元素的离子溶液中组成的电极都称为金属电极。金属电极电位是由于电子转移而产生,所以又叫氧化还原电极。

由于电极膜表面的离子交换而产生电极电位的电极统称为膜电极。它的电极电位产生仅有离子交换,而无电子转移(氧化还原)发生。

3. 按电极在电化学分析中的用途不同可将电极分为指示电极、工作电极、参比电极、辅助电极与对电极。

(1) 指示电极 凡在电池中其电极电位可指示待测离子活度并能随着待测离子的活度变化而变化的电极叫指示电极。指示电极在测定过程中主体浓度不发生任何可觉察的变化。电位分析中使用的金属电极、膜电极和极谱分析中滴汞电极都为指示电极。指示电极的电极电位与待测离子的活度应遵守能斯特方程,且要响应快,重现性好。

(2) 工作电极 在电池的测量过程中电极有较大电流通过,溶液主体浓度发生显著变化的体系所使用的电极称为工作电极。电解分析和库仑分析中使用的铂电极,离子在它上面发生电极反应,改变了溶液主体浓度,所以是工作电极。

(3) 参比电极 要测量过程中电极电位恒定的电极叫参比电极。电位分析、极谱分析中的饱和甘汞电极(SCE)都是作为参比电极使用的。

(4) 辅助电极或对电极 它们是起分流传导电子的作用,与工作电极组成电池,形成通路,但电极上进行的电化学反应并非实验中所需研究或测试的。当电路通过的电流很小时,一般仅用工作电极和参比电极组成电池。但当通过的电流较大时,参比电极过载,它的电位不再恒定,或体系的*iR*降太大,难以克服。此时需使用辅助电极构成三电极系统来测量或控制工作电极的电位。在不用参比电极的两电极系统中,与工作电极配对的电极则称对电极。但有时辅