

马树芳 徐国华 彭少华编著

分析仪器原理与应用



华东化工学院出版社

责任编辑 朱祖莹

责任校对 黄黎峥

分析仪器原理与应用

Fenxi Yiqi Yuanli yu Yingyong

马树芳 徐国华 彭少华 编著

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

上海市竟成印刷厂排版

上海市群众印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 21 字数 524 千字

1990 年 5 月第 1 版 1990 年 5 月第 1 次印刷

印数 1—3,000 册

ISBN 7-5628-0027-8/TH·2 定价: 4.20 元

内 容 提 要

分析仪器为科学技术的发展提供了重要的实验手段,使实验水平大大提高。

本书就电化学分析仪器、发射光谱仪、原子吸收光谱仪、紫外与可见分光光度计、红外分光光度计、热分析仪器、色谱仪及质谱仪的测试原理、仪器结构、电路及常见故障的排除作了深入浅出的阐述。本书内容广泛,并密切结合实际,可供广大工程技术人员、分析仪器的操作和维修人员学习参考,也可供大专院校的有关专业师生学习参考。

江苏出版集团江苏人民出版社

前 言

随着科学技术的飞速发展,对分析仪器和分析方法提出了越来越高的要求。由于数学、物理学、电子学及计算机技术向分析仪器领域的全面渗透,使仪器分析的面貌大为改观,各种分析仪器已经在各类实验室中得到了广泛的应用。分析仪器的使用为科学技术的发展提供了重要的实验手段,使实验水平提高到一个新的高度。为了提高分析仪器的使用和维护水平,充分发挥仪器的各种应用和使用效率,深入掌握常用分析仪器的原理、实验技术和维护技术,已成为各类实验室中操作和维修人员必不可少的基本知识和技能。

本书就各类常用分析仪器的测试原理、仪器结构、电路及故障排除等内容作了深入浅出的阐述。旨在为化工、冶金、石油、地质、采矿、环境检测等部门的广大工程技术人员,仪器操作维修人员提供一本内容广泛、深度适中的学习参考资料。我们相信,本书的出版,对提高分析仪器的使用和维护水平,对分析仪器的教学,将作出有益的贡献。

在本书的编写过程中,得到了许多工厂和实验室的支持和帮助,尤其是上海分析仪器厂、上海天平仪器厂、上海第三分析仪器厂、上海雷磁仪器厂、江苏电分析仪器厂及华东化工学院分析中心为本书的编写提供了大量的技术资料。上海市药品检验所张叔良在百忙之中审阅了本书的全部书稿,并提出了宝贵意见。对此,我们表示衷心感谢。

本书由马树芳、徐国华、彭少华编写,参加编写工作的还有梁天白、张南、骆洪钺、周又玲等。由于时间匆促和水平限制,书中不妥和错误之处在所难免,请读者批评指正。

编者

目 录

1 电化学分析仪器	1
1.1 电化学分析基础	1
1.1.1 电化学电池、原电池和电解池	1
1.1.2 电池的写法	2
1.1.3 电池的电动势	2
1.1.4 标准氢电极与电极电势	4
1.1.5 电极电势与活度关系	5
1.1.6 标准电极电势和式量电极电势	6
1.1.7 参比电极、对电极、指示电极和工作电极	6
1.2 离子活度计	8
1.2.1 离子选择性电极的种类和结构	8
1.2.2 离子选择性电极性能特性	12
1.2.3 测量仪器性能要求	15
1.2.4 PHS-25C 型酸度计	21
1.2.5 PHS-2 型酸度计	23
1.2.6 PHS-3C 型酸度计	29
1.2.7 PXD-2 型通用离子计	33
1.3 库仑计	36
1.3.1 电解与法拉第电解定律	37
1.3.2 库仑分析法	38
1.3.3 YS-3A 微库仑仪	40
1.4 极谱仪	45
1.4.1 极谱分析法	45
1.4.2 883 型笔录式极谱仪	47
1.4.3 F-78 型脉冲极谱仪	50
1.5 微机化的电化学分析仪器	58
1.5.1 仪器工作原理	58
1.5.2 MEC-12A 多功能微机电化学分析仪简介	59
2 原子发射光谱仪器	60
2.1 原子发射光谱的产生	60
2.1.1 光的波粒二象性	60
2.1.2 光的表示方法	61
2.1.3 原子发射光谱的产生	62
2.2 原子发射光谱分析法	63

2.2.1	方法原理	63
2.2.2	原子发射光谱仪	65
2.2.3	光谱仪器的光学性能指标	65
2.3	激发光源	66
2.3.1	电弧和火花	66
2.3.2	WPF-2 型交流电弧发生器	69
2.3.3	新型激发光源	71
2.4	摄谱仪	73
2.4.1	棱镜摄谱仪	74
2.4.2	光栅的分光	77
2.4.3	平面光栅摄谱仪	79
2.5	光电直读光谱仪简介	82
2.5.1	光电直读光谱仪的结构特点	82
2.5.2	采用凹面光栅的光电直读光谱仪	83
2.6	观测设备	84
2.6.1	光谱投影仪	84
2.6.2	测微光度计	85
3	原子吸收分光光度计	87
3.1	原子吸收光谱分析法原理	87
3.1.1	吸收现象及其测量	87
3.1.2	原子吸收光谱仪	88
3.2	光源系统	89
3.2.1	空心阴极灯	89
3.2.2	空心阴极灯供电电源	90
3.2.3	无极放电灯	92
3.3	原子化系统	93
3.3.1	火焰原子化器	93
3.3.2	无火焰原子化器	95
3.3.3	背景及其扣除	96
3.3.4	石墨炉程序升温	99
3.4	光路系统	101
3.4.1	单光束型	101
3.4.2	双光束型	102
3.4.3	双道双光束型	103
3.4.4	吸收光路	103
3.4.5	3200 型原子吸收光谱仪光路系统	104
3.5	信号检测系统	105
3.5.1	光电效应与光电器件	105
3.5.2	光电倍增管用负高压稳压电源	110

3.5.3	3200 型原子吸收光谱仪信号检测系统	111
3.6	微机在原子吸收光谱仪中应用	120
3.6.1	国内外概况	120
3.6.2	GFU-202 型原子吸收光谱仪微机系统简介	121
4	紫外与可见分光光度计	123
4.1	基本原理	123
4.1.1	分子的能级	123
4.1.2	分子吸收光谱	124
4.1.3	分析测定原理	125
4.2	常用的分光装置	126
4.2.1	狭缝	126
4.2.2	准直镜	127
4.2.3	波长扫描装置	127
4.2.4	常用分光装置	128
4.3	可见光区分光光度计	130
4.3.1	72 型分光光度计	130
4.3.2	721 型分光光度计	133
4.3.3	722 型分光光度计	137
4.4	单光束紫外与可见分光光度计	140
4.4.1	751G 型分光光度计	140
4.4.2	752 型分光光度计	150
4.5	双光束自动记录紫外与可见分光光度计	150
4.5.1	730 型分光光度计主要技术指标	151
4.5.2	730 型分光光度计工作原理	151
4.5.3	光路系统	152
4.5.4	测量系统	153
4.5.5	控制系统	160
4.6	微机在紫外-可见分光光度计中应用	161
4.6.1	UV-240 紫外可见分光光度计的功能	161
4.6.2	UV-260 紫外可见分光光度计简介	162
5	红外分光光度计	163
5.1	基本原理	163
5.1.1	红外吸收光谱的产生	163
5.1.2	红外光谱和分子结构	164
5.1.3	红外分光光度计的应用	164
5.2	红外分光光度计	165
5.2.1	红外分光光度计的构成	165
5.2.2	红外分光光度计的组件	165
5.3	7650 型红外分光光度计	169

5.3.1	仪器的性能	169
5.3.2	测量原理	169
5.3.3	光路系统	170
5.3.4	测量电路	171
5.3.5	控制电路	174
5.4	双光束自动记录电比例红外分光光度计	176
5.4.1	设计原理	177
5.4.2	电比例测量法的特点	177
5.5	微机在红外光谱仪中应用	178
5.5.1	概况	178
5.5.2	7410 型红外光谱仪简介	178
5.6	傅里叶变换红外分光光度计简介	180
5.6.1	傅里叶变换红外分光光度计的测量原理	180
5.6.2	傅里叶变换红外分光光度计的特点	181
6	热分析仪器	183
6.1	差热分析	184
6.1.1	概述	184
6.1.2	差热分析的理论基础	184
6.1.3	CRY-1 型中温差热分析仪	188
6.1.4	试样转变温度的决定	201
6.1.5	复校温度的标准试样和仪器常数	201
6.2	差示扫描量热仪	202
6.2.1	热流式差示扫描量热仪	202
6.2.2	热通量式差示扫描量热仪	203
6.2.3	功率补偿式差示扫描量热仪	203
6.2.4	差示扫描量热法的理论基础	205
6.2.5	热阻对 DTA 和 DSC 曲线的影响	206
6.2.6	CDR-1 型功率补偿式差示扫描量热仪	207
6.2.7	复校温度和热量的标准试样	211
6.3	热天平	212
6.3.1	WRT-2 型热天平	212
6.3.2	热天平的温度复校	222
6.4	热机械分析仪	224
6.4.1	热机械分析仪的种类	224
6.4.2	差动变压器	226
6.4.3	RJY-1 型热机械分析仪	229
7	气相色谱仪与液相色谱仪	252
7.1	色谱分析法基础	252
7.1.1	色谱图及有关术语	252

7.1.2	色谱柱及其分离作用	253
7.1.3	气相色谱仪结构	255
7.2	气相色谱仪检测器及其电路	255
7.2.1	热导池检测器 (TCD)	256
7.2.2	氢火焰离子化检测器 (FID)	259
7.2.3	电子捕获检测器 (ECD)	263
7.3	液相色谱检测器及其电路	266
7.3.1	紫外吸收检测器	266
7.3.2	差示折光检测器	269
7.4	气路与液路系统	270
7.4.1	气相色谱仪气路系统及其部件	270
7.4.2	液相色谱仪流路系统及其部件	273
7.5	温度控制系统	275
7.5.1	温度测量与温度控制原理	275
7.5.2	恒温控制电路	276
7.5.3	程序升温控制电路	280
7.6	1002 型气相色谱仪简介	285
7.6.1	概述	285
7.6.2	温度控制器	286
7.6.3	微电流放大器	287
7.7	微机在色谱仪中应用	288
7.7.1	SIGMA 2000 色谱仪微机控制功能	288
7.7.2	色谱数据处理机	290
8	质谱仪	291
8.1	质谱分析法原理	291
8.1.1	质谱分析简况	291
8.1.2	质谱仪器原理	292
8.2	质谱仪的进样及离子源	293
8.2.1	进样装置	293
8.2.2	离子源	294
8.3	质量分析器	298
8.3.1	单聚焦型质量分析器	298
8.3.2	双聚焦型质量分析器	300
8.3.3	飞行时间质谱计	300
8.3.4	四极滤质器	301
8.4	离子检测器	302
8.4.1	单接收器与多接受器	303
8.4.2	电子倍增器	303
8.4.3	闪烁探测器	304

8.4.4 干板照相法	305
8.5 质谱仪的真空系统	305
8.5.1 旋转机械真空泵	306
8.5.2 蒸汽流扩散泵	306
8.5.3 真空测量	307
8.6 色谱-质谱-计算机联用	308
8.6.1 分子分离器	309
8.6.2 色谱-质谱联用中的色谱仪操作	310
8.6.3 计算机应用	310
附录图	313
图 1 PHS-2 型酸度计线路图	313
图 2 PXD-2 型通用离子计电路原理图	314
图 3 883 笔录式极谱仪	315
图 4 脉冲极谱仪电路原理图	316
图 5 WPF-2 型交流电弧发生器电路图	317
图 6 721 型分光光度计电子系统原理图	318
图 7 722 型分光光度计电子系统原理图	319
图 8 7650 型红外光谱仪前置放大与选频放大	320
图 9 7650 型红外光谱仪 50Hz 调制、电压放大、功率放大电路	321
图 10 103 型色谱仪程序升温控制器电路	322
参考文献	323

1 电化学分析仪器

电化学分析法,是仪器分析中使用很普遍的一类方法。这类方法具有快速、灵敏、准确的特点。所用仪器结构简单、造价低廉、使用方便。

电化学分析仪器,是利用溶液中的带电离子在外电场的作用下,取得待测离子浓度或数量的信息。或者利用其能量形式的转换来获得信息的。电化学仪器可分为:电导式分析仪器、电量式分析仪器、电位式分析仪器及极谱仪等。

1.1 电化学分析基础

1.1.1 电化学电池、原电池和电解池

在电化学分析仪器中,不论是哪一类分析仪器,都要用到电化学电池。因为它是电化学分析仪器的信号源,又称为化学传感器。只有对电化学电池的信号来源、信号大小与测量对象量的关系,以及影响信号的因素等有较为深入的了解,才能比较深入地理解仪器结构、仪器的原理和功能。

电化学电池一般由两支电极与一种或多种溶液构成,可以分为原电池和电解池两种。原电池可以自发地将化学能转换为电能。如图 1-1-1a 所示,就是一个自发电池,称为铜锌电池或丹尼尔电池。若用导线将两个电极接通,在两电极上将分别进行如下反应:

锌极(氧化作用): $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

铜极(还原作用): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

在锌极上锌原子放出电子而变成 Zn^{2+} 的水合离子进入溶液。锌电极上积累的电子通过导线而流到铜电极上,使 Cu^{2+} 在铜电极上接受电子而析出金属铜。电子在导线的方向上是从锌极流向铜极,所以电流在导线上是铜电极流向锌电极。铜电极的电位高,是正极。锌电极的电位低,是负极。若使用一个适当的测量仪器,就能测出铜锌电池的电动势 E 值。

若将铜锌电池接成如图 1-1-1b 所示,与一外加电动势 E_{ext} 并联,当电池的电动势 E 稍大于外加电动势 E_{ext} 时,此时的电化学电池仍然是原电池。即锌极上发生氧化反应,铜极上发生还原反应。当外加电动势 E_{ext} 稍大于电池的

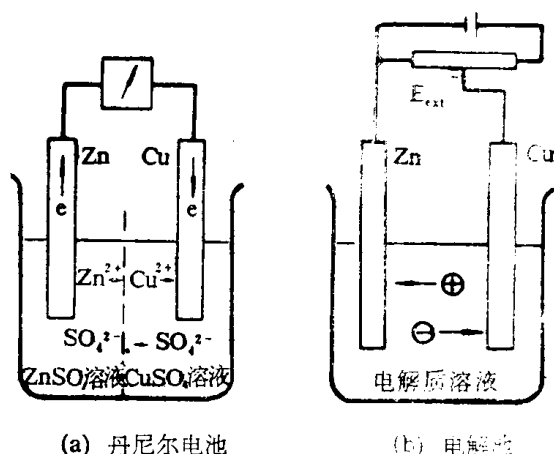


图 1-1-1 原电池与电解池

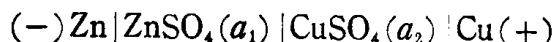
电动势 E 时,两电极上反应与上述反应相反。这反应是非自发的,此时的电化学电池变为电解池。

关于电极的命名,目前极不统一,而且容易引起混淆。在本书中,对于电池的电极,以正、负极来命名。电流方向在导线上是由正极流向负极,负极起氧化作用,正极起还原作用。对电解池的电极,以阴极和阳极来命名,溶液中正离子趋向阴极,在阴极上发生还原作用;负离子趋向阳极,在阳极上发生氧化作用。

然而必须指出:对于原电池,无论是否将两电极接通,总是可以根据两极电位的高低来确定正、负极;而对于电解池,只有当接上电源之后,才能确定哪个是阴极,哪个是阳极。

1.1.2 电池的写法

图 1-1-1a 所示的铜锌电池,可以写成



上式中+、-分别代表电池正极和负极, a_1 、 a_2 分别为 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的活度。写法的问题在实验中是不存在的,只有在书写时才发生如何写的问题。书写的惯例是:规定写在左边的电极进行氧化作用,为负极;写在右边的电极起还原作用,是正极。在书写电池时还必须注意下列几点:

(1) 参与反应的组分为气态时,要注明温度和压力大小,如不写明,一般就认为温度为298K,压力为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$;电极要写物态;电极间溶液须注明浓度的大小。

(2) 用单线“|”表示有接界电势存在。如用 Zn (固)及 Hg_2Cl_2 (固)+ Hg (液)作为两个电极,插入 $\text{ZnCl}_2(a)$ 溶液中,则可写为:



(3) 气体不能直接作为电极,必须吸附在不活泼的金属(如Pt)上;电极旁的溶液均假定已为极上气体所饱和。

(4) 若两极间溶液不止一种,或虽系同种溶液但浓度不同,则存在的液体接界电势也应以单线“|”表示。实验中常设法插入盐桥,以减小或消除液体接界电势。盐桥用符号“||”表示。

1.1.3 电池的电动势

关于“电位”和“电势”的译名,在我国一般科技图书中是不加区分的,因此,电极电位和电极电势,“电位分析”和“电势分析”是同一术语。但在物理学上,“位”和“势”的概念是不同的,空间某一点的电位,是指将单位正电荷从无穷远外移到该点所做的功,它具有绝对意义。“势”则是空间两点电位的差。

原电池的电动势等于组成电池的各相间各界面电势的代数和。下面介绍原电池的电动势中所包括的相间界面电势以及相间界面间电势的产生。

1.1.3.1 电极与电解质溶液界面间电势的形成

把任何一种金属片插入水中,由于极性很大的水分子与金属表面上构成金属晶格的金属离子发生水合作用,使一部分金属离子与其他离子之间的键力减弱,甚至可以使金属离子离开

表面而进入附近的水层中。这时,金属因失去离子而带负电荷,附近水层因离子进入而带正电荷,这个作用称为“溶解”。与此同时,水中的金属离子仍然可以返回到金属表面取得电子形成金属,这个作用称为“沉积”。

开始时,溶解的速度超过沉积的速度,使金属本身带负电荷,附近溶液带正电荷。由于两种异号电荷彼此互相吸引,形成所谓双电层。随着双电层的电场强度逐步增大,使溶解速度逐步减小,而沉积速度逐步增大,最后两者相等。这样,金属与溶液界面之间形成稳定的双电层,从而产生了电势。

金属浸入含有该金属离子的水溶液中也同样发生“溶解”和“沉积”作用,最后形成稳定的电势。但与金属浸入纯水中产生的电势不同:如果金属的离子很容易进入溶液,则金属仍然带负电荷,只是比它浸在纯水中所带的负电荷要少一些;如果一开始溶液中金属离子的沉积速度超过了金属的溶解速度,因而可以使金属带正电荷,表面溶液则带负电荷。

由此可见,金属与溶液之间电势的大小与符号,将取决于金属的种类和原来存在于溶液中的金属离子的浓度。

1.1.3.2 液体接界电势与盐桥

在两种含有不同溶质的溶液界面上,或者两种溶质相同而浓度不同的溶液界面上,存在着微小的电势,称为液体接界电势。它的大小

一般不超过 0.03V 。如图 1-1-2 所示。液体接界电势产生的原因,是由于离子迁移速率的不同而引起的。图 1-1-2a 中,在界面上 H^+ 和 Cl^- 存在着高的浓度梯度,两种离子都从右边向左边扩散通过界面。由于 H^+ 的迁移速率远大于 Cl^- 的迁移速率,起始时 H^+ 扩散通过界面的速度大于 Cl^- 扩散通过界面的速度,在界面的左边产生过剩的正电荷,在界面的右边则有过剩的负电荷,形成了界面电势。这个电势的建立,将减慢 H^+ 的运动

速度,加快 Cl^- 的运动速度,直到两者通过界面的速度相等,最后达到平衡,形成如图所示的接界电势。图 1-1-2b 中, H^+ 由界面左边向右边扩散, K^+ 则向相反方向扩散。由于 H^+ 的迁移速率大于 K^+ 的迁移速率,开始时 H^+ 扩散通过界面的速度大于 K^+ 扩散通过界面的速度,在界面的右边形成过剩的正电荷,左边则有过剩的负电荷,最后也能达到动态平衡,产生如图所示的接界电势。该接界电势是离子扩散产生的,又称扩散电势。

对于大多数的电化学实验,特别是电势分析法中,液体接界电势的影响十分有害。因此要尽可能减小接界电势。一般常常在两个溶液之间,加一浓溶液的盐桥来减小液体接界电势。盐桥溶液的离子,具有相近的迁移速度。

例如有一液-液界面



为了减小液体接界电势,可在其间加入一浓 KCl 溶液的盐桥,这时体系为

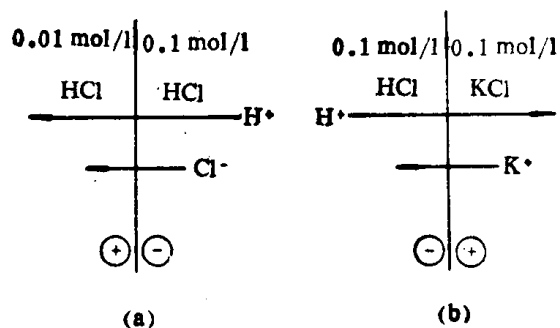
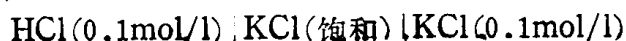


图 1-1-2 液体接界电势

在与盐桥相连的两个界面上,占优势的离子迁移来自盐桥溶液。而盐桥中正、负离子迁移数近似相等,且两个界面的接界电势符号相反,因而大大地减小了液体接界电势。常常用作盐桥的电解质有 KCl 、 KNO_3 、 NH_4NO_3 。用作盐桥的电解质不应与所接触的溶液发生化学反应。按照电池写法惯例,盐桥可用符号“||”表示。

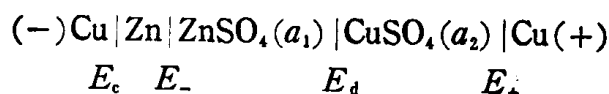
1.1.3.3 接触电势

接触电势通常是指两种金属相接触时,在界面上产生的电势。因为不同金属的电子逸出功不同,当相互接触时,由于相互逸出的电子数目不相等,在接触面上就形成了双电层,由此而产生的电势称为接触电势。

在测定电池电动势时,要用导线与两电极连接,因而必然出现不同金属间的接触电势,它是构成整个电池电动势的一部分。

1.1.3.4 电池电动势

正因为原电池各界面之间存在相间电势,正负极之间就存在电动势,其值的大小等于组成电池各界面上电势的代数和。图 1-1-1a 所示的铜锌原电池,若将各界面电势表示出来,可写成



为了表示有接触电势存在,可以将两边写成相同的金属。 E_c 表示铜与锌的接触电势, E_d 表示溶液之间的液接触电势, E_+ 和 E_- 分别表示正极、负极与溶液间的电势。

上述铜锌电池的电动势 E 为:

$$E = E_+ + E_- + E_c + E_d$$

任何原电池还可视为以盐桥或隔膜为界的两个半电池构成。每个半电池由一个电极与和它接触的溶液构成电极体系。由不同的半电池可以组成各式各样的原电池。

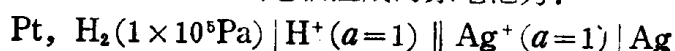
1.1.4 标准氢电极与电极电势

若电池的各界面电势绝对值可以直接测量,则电池的电动势应按上式计算求得。实际上恰恰相反,电池的电动势可以由实验测定,而界面电势的绝对值则无法测定。因为构成界面的电势至少两个以上,只能由比较的方法求其相对值。

实际应用中,也只要知道以任一选定的电极体系作为标准的电极与其相比较的电势就够了。现在国际上采用的标准电极是标准氢电极,它是指压力为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的氢与 H^+ 活度为 1 ($a_{\text{H}^+} = 1$) 的酸溶液所构成的电极体系。因为氢是气体,不能直接作为电极,需要有一个镀有铂黑的铂电极吸收氢气。这里金属铂只起导体作用,不参与电极反应。在电化学中,将标准氢电极的电势规定为零。

对于任意给定的电极,使其与标准电极组合为原电池。若已经设法取消液体接触电势,则此原电池的电动势就作为该给定电极的电动势。

例如 $\text{Ag} | \text{Ag}^+(a=1)$ 电极与标准氢电极组成的原电池为:



其电动势就是 $\text{Ag}|\text{Ag}^+(a=1)$ 电极在测定温度下的电极电势。可见电极电势和电极与溶液之间的相间电势是两个概念,不能混同起来。

给定电极与标准氢电极组成的原电池,给定电极可能是正极,也可能是负极,因此,电极电势也存在符号问题。国际纯粹化学和应用化学协会的建议规定,电子从外电路由标准氢电极流向给定电极,则给定电极的电极电势为正。若电子的流向相反,电极电势为负。例如铜电极 $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(a=1)$ 的电极电势为 $+0.340\text{V}$,其含义是该电极与标准氢电极构成的原电池,消除了液接电势之后,其电动势为 0.340V 。电子从外电路由标准氢电极流向铜电极。

1.1.5 电极电势与活度关系

既然任一电极的电极电势,都是以标准氢电极为另一个半电池的原电池的电动势,那么任意两个电极体系组成的电池其电动势必然为这两个电极的电极电势之差。现仍以铜锌电池为例加以说明。

铜锌电池的电动势 E 可以表示为

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$$

其中: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ 表示铜电极的电极电势;

$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 表示锌电极的电极电势。

这个电池中进行的化学反应是



根据热力学推导,这个电池的电动势 E 应为

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Zn}}}$$

式中: R 为气体常数, $(8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$;

T 为绝对温度, $(273.15 + t^\circ\text{C})$;

n 为电极反应中参与反应的电子数目;

F 为法拉第常数, $(9.649 \times 10^4 \text{C}/\text{mol})$;

E^0 为电极产生物和反应物活度为 1 时电动势,应为

$$E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$$

所以铜锌电池的电动势,可以写为

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} + \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) \\ &= \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) \end{aligned}$$

再将上式写成两个独立的等式:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}}$$

电极电势的通式可以写为

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}}$$

这就是表示电极电势与活度之间关系的能斯特公式。

若电极体系为 25℃ 时,且溶液很稀,可表示为

$$E = E^{\circ} + \frac{0.05915}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

1.1.6 标准电极电势和式量电极电势

定温下,当参与电极反应物质的氧化态活度和还原态活度均为 1 摩尔时的电极电势 E° ,称为标准电极电势。标准电极电势是氧化还原反应的基本物理常数,可以从有关手册或书籍中查到。标准电极电势随温度而改变,查到的往往为 25℃ 时的标准电极电势。这也是离子计中要进行温度校正的原因。

由标准电极电势及电极体系氧化态和还原态活度,根据能斯特公式,即可计算出电极电势。再根据构成电池两个半电池的电极电势,就可算出电池的电动势。

在实际应用中,常常知道的是电极体系氧化态和还原态的浓度。只有在很稀的情况下活度才近似等于浓度,所以标准电极电势实际应用受到限制。为此引入了式量电极电势。

当电极体系氧化态和还原态的浓度均为 1 式量浓度时电极电势为该状态下式量电势。式量电势还与介质的种类和浓度有关,式量电势表中往往都注明所用的介质及其浓度。

1.1.7 参比电极、对电极、指示电极和工作电极

在电化学分析仪器中,都要使用两支或三支电极组成测量电池。分析方法不同,电池极性也不同,因而各电极的名称也不一样。为便于下面各节学习,先介绍各种电极名称的含义。

电化学电池中,有一支电极是主要的,与它接触的溶液浓度正是要直接或间接测定的,工作电极或指示电极是组成测量电池的主要电极。电化学电池还有一支或两支电极是辅助性质的,参比电极和对电极均为辅助电极。

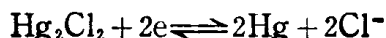
1.1.7.1 甘汞电极(参比电极之一)

测定电极电势时,理论上以标准氢电极作为另一半电池组成原电池的,因为它具有重复、稳定的电极电势。但它对使用时的条件要求十分严格,而且它的制备和纯化也比较复杂,在实际测定中,往往采用第二级的标准电极。甘汞电极是最常用一种二级标准电极。诸如像甘汞电极那样,能提供标准电势的辅助电极,称为参比电极。除甘汞电极外,常用的参比电极还有银-氯化银电极,汞-硫酸亚汞电极等。

甘汞电极是应用最广泛的参比电极。在一层汞上覆盖一层汞和甘汞的糊浆,浸在氯化钾溶液中,便得到甘汞电极。其电极表示式为



电极反应为



电极电势的能斯特公式

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-}$$

按照所用的氯化钾溶液的浓度不同,可以制得各种甘汞电极。一般使用饱和甘汞电极。

甘汞电极的电极电势具有负温度系数,而且有温度滞后效应。据报导,当温度改变 8°C , 3 小时后电极电势仍偏离其平衡电势 $0.2\sim 0.3\text{mV}$ 。甘汞电极一般应在 70°C 以下的电解质溶液中使用,且温度不应波动太大。

当有很小的电流流过甘汞电极时,一般认为其电极电势不会偏离平衡电位。但对于使用面积很小的普通商品甘汞电极,可能带来不容忽视的影响。为避免这种影响,测量仪器的输入阻抗应尽可能提高。

当甘汞电极与待测溶液接触时,为防止对甘汞电极的沾污,可使用第二盐桥,或使甘汞电极内参液的液面高出待测液的液面 2cm 以上。

甘汞电极内气泡,常常造成测量电路断路或读数不稳,使用前应仔细检查并及时排除。其液接部分应形成良好的液接状态。氯化钾溶液应以一定的速度通过液接部渗漏,过快或过慢会造成不稳或断路。

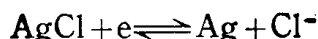
1.1.7.2 银-氯化银电极(参比电极之二)

除了氢电极之外,银-氯化银电极是重现性和稳定性最好的参比电极,而且使用方便,制备方法简易。离子选择性电极大都应用银-氯化银电极作为内参比电极。

制备银-氯化银电极,首先在银丝或铂丝上镀一层纯银,再用电解法在银层上覆盖一层淡紫色的氯化银层,置于被氯化银饱和的氯离子溶液中,即制得银-氯化银电极。其电极表示式为:



电极反应为



电极电势的能斯特公式为:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-}$$

氯化银电极所用的氯离子溶液,可以是盐酸或氯化物溶液,一般应预先用氯化银饱和。否则,由于在浓氯化物中,附着于银丝上的氯化物溶解,暴露出银丝表面,使电极电势不稳定。

银-氯化银电极在常温下使用,有良好的重现性。使用中要根据具体情况选择自身盐桥溶液浓度,浓度高时选用氯化钠溶液,因为氯化银在氯化钾溶液中溶解度比在氯化钠中溶解度大,但液接电势较大且不易稳定;自身盐桥溶液浓度低时选用氯化钾溶液为好。配制自身盐桥溶液所用的盐都应在分析纯以上,并经多次重结晶以除去杂质。所需的水应使用高纯水。

银-氯化银电极使用前应除去电极表面气泡。一般商品,其电极电势稳定在 0.1 毫伏内可达数周,工作寿命可达一年左右。使用时间长了,电极性能会明显下降,当在电极表面上出现白色斑点时就不能再使用。需要重新镀上氯化银,然后可再使用。

1.1.7.3 指示电极和工作电极

根据国际纯粹化学和应用化学协会建议,指示电极是指在测定过程中溶液主体浓度不发