

仪器分析

方禹之 主编 金利通 严凤霞 等编

华东师范大学出版社

仪 器 分 析

方 禹 之 主 编

金 利 通 严 凤 霞 等 编

华东师范大学出版社

仪 器 分 析

方禹之 主编

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行

华东师大印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 26.75 字数: 665 千字

1990 年 4 月第一版

1990 年 4 月第一次印刷

印数: 001—3000 本

ISBN7—5617—0441—0/N·017

定价: 5.40 元

前 言

仪器分析是化学学科的一个重要分支，和化学分析一样是分析化学的主要组成部分，是测定物质组成、结构和进行化学研究的重要手段。近20多年来，仪器分析发展极为迅速，无论在理论研究还是实际应用方面都取得了十分可喜的成绩。仪器分析课程在高等学校有关专业中的地位也日益突出。了解仪器分析方法的原理，掌握有关仪器分析的方法，已成为一切化学工作者必须具备的条件。为了适应当前高等师范院校教学与广大分析工作者的需要，我们在原有教学讲义的基础上，参照综合性大学仪器分析教学大纲，并结合高等师范院校的特点，对原讲义进行了修改和补充，写成了这本《仪器分析》，希望能在教学、科研和生产上起一点作用。

全书共分十五章，除对电位分析法、电解与库仑分析法、极谱和伏安法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法、可见-紫外分光光度法、红外吸收光谱法、核磁共振波谱法、色谱分析法和质谱分析法等的基本原理和应用进行了较为深入地阐述与讨论外，并对其他一些仪器分析法如分子发光分析法、x-射线荧光分析法、电子能谱法、拉曼光谱法以及常用分析仪器线路分析和电子计算机在仪器分析中的应用也作了一般介绍与讨论，比较完整地反映了各类仪器分析方法的现状，以适应培养化学各专业人才的要求。通过学习，使学生能基本掌握常用仪器分析方法的基本原理与应用范围，并初步具备应用此类分析方法解决相应问题的能力。

本书在编写过程中，尽量结合高等师范院校的特点，反映我国科学技术的新成就，力求理论联系实际，讲清基本原理，并注意做到深入浅出，便于自学。在取舍内容时，我们着重考虑了国内应用的普遍性，并适当考虑到某些正在发展中的新技术和新方法，所讨论的各类仪器都以国产的典型仪器为主。

参加本书编写与修改的同志有：第一、十四章方禹之教授；第二、三、四章金利通教授；第五、八、十三章严凤霞副教授；第六、十二章徐通敏副研究员；第七、十一章徐伯兴副教授；第九、十章王筱敏副教授；第十五章何品刚讲师。最后由方禹之教授对全书进行修改和定稿。在编写过程中得到上海雷磁仪器厂徐立言、余瑞宝，本教研组孙星炎、陈传华、柏竹平、史占玲等同志的帮助和华东师大出版社彭仕齐副编审编辑加工，在此一并致谢。

由于编者水平与经验有限，错误与不足之处在所难免，恳切希望广大读者在使用中提出宝贵意见和建议，以便在再版时修改，使教材质量逐步提高。

编 者

124677 6/1

目 录

第一章 绪论	(1)
§1.1 仪器分析方法的内容和分类	(1)
§1.2 仪器分析与化学分析	(4)
§1.3 仪器分析与电子学	(5)
§1.4 仪器分析的发展趋势	(5)
第二章 电位分析法	(7)
§2.1 基本原理	(7)
§2.2 pH值的电位测定	(12)
§2.3 离子选择性电极	(17)
§2.4 电位滴定法	(27)
习题	(31)
第三章 电解与库仑分析法	(33)
§3.1 电解分析基本原理	(33)
§3.2 电解分析方法	(37)
§3.3 法拉第电解定律及库仑分析法概述	(39)
§3.4 控制电位库仑分析法	(40)
§3.5 恒电流库仑滴定法	(42)
习题	(47)
第四章 极谱分析法	(49)
§4.1 经典极谱法概述	(49)
§4.2 扩散电流和尤考维奇方程	(52)
§4.3 干扰电流及其消除方法	(57)
§4.4 极谱波方程式和半波电位	(62)
§4.5 极谱定量分析方法	(68)
§4.6 催化极谱	(69)
§4.7 单扫描示波极谱	(72)
§4.8 方波极谱与脉冲极谱	(75)
§4.9 溶出伏安法	(81)
习题	(89)
第五章 原子发射光谱法	(91)
§5.1 原子发射光谱法基本原理	(91)
§5.2 原子发射光谱仪	(98)
§5.3 分析方法	(114)
§5.4 试样的蒸发激发过程	(125)

习题	(130)
第六章 原子吸收光谱法	(132)
§6.1 基本原理	(132)
§6.2 原子吸收分光光度计	(139)
§6.3 干扰及其消除	(148)
§6.4 灵敏度、特征浓度和检出限	(152)
§6.5 原子吸收分光光度分析的特点和应用	(154)
§6.6 原子吸收分光光度法中几种常用的定量方法	(156)
§6.7 测定条件的选择	(157)
§6.8 原子荧光分光光度法简介	(158)
习题	(160)
第七章 可见—紫外分光光度法	(162)
§7.1 分子吸收光谱的概述	(162)
§7.2 可见紫外分光光度计	(166)
§7.3 辐射的吸收	(169)
§7.4 可见紫外分光光度法的应用	(171)
习题	(181)
第八章 红外吸收光谱法	(183)
§8.1 红外吸收光谱法原理	(183)
§8.2 红外分光光度计	(192)
§8.3 红外光谱的特征吸收频率及其与分子结构的关系	(197)
§8.4 试样处理	(202)
§8.5 红外定性定量分析	(204)
习题	(206)
第九章 核磁共振波谱法	(208)
§9.1 概述	(208)
§9.2 核磁共振的基本原理	(208)
§9.3 核磁共振波谱法的实验方法	(212)
§9.4 核磁共振波谱与有机化合物结构间的关系	(215)
§9.5 核磁共振波谱的应用	(223)
习题	(226)
第十章 分子发光分析法	(230)
§10.1 概述	(230)
§10.2 分子荧光分析法	(230)
§10.3 磷光分析法	(240)
§10.4 化学发光分析法	(241)
习题	(245)
第十一章 色谱分析法	(247)
§11.1 概述	(247)

§11.2	气相色谱法	(247)
§11.3	气相色谱过程和常用色谱术语	(248)
§11.4	气相色谱仪器	(252)
§11.5	柱填充物	(255)
§11.6	检测器	(261)
§11.7	色谱条件选择	(267)
§11.8	气相色谱的定性和定量方法	(269)
§11.9	气相色谱的应用	(273)
§11.10	高压液相色谱	(276)
习题		(302)
第十二章	质谱分析法	(304)
§12.1	概述	(304)
§12.2	质谱仪	(305)
§12.3	质谱图	(312)
§12.4	有机质谱分析	(315)
§12.5	质谱分析在其他领域中的应用	(320)
§12.6	气相色谱—质谱联用仪	(322)
习题		(323)
第十三章	其他仪器分析方法简介	(324)
§13.1	X射线荧光分析	(324)
§13.2	电子能谱法	(334)
§13.3	拉曼光谱	(348)
第十四章	电子仪器线路分析	(362)
§14.1	酸度计	(362)
§14.2	自动电位滴定计	(368)
§14.3	自动控制电位电解仪	(375)
§14.4	单扫描示波极谱仪	(379)
§14.5	原子吸收分光光度计	(387)
§14.6	气相色谱仪	(398)
第十五章	计算机在仪器分析中的应用	(403)
§15.1	基本原理	(403)
§15.2	计算机与分析仪器的接口	(407)
§15.3	数据采集和数据处理	(411)
§15.4	计算机在仪器分析中的应用	(415)

第一章 绪 论

分析化学是化学学科的一个重要分支。它是研究物质的组成和结构以及有关理论的一门学科。17世纪,分析化学开始成为科学上的一门独立科目,波义耳曾作过不少的贡献。他首先运用“化学分析”的术语,并将当时已知的定性反应加以系统的整理。到19世纪,随着化学和物理学的发展,出现了仪器分析的萌芽。近20年来,由于激光、等离子体、微波、半导体、计算机等新技术的发展,推动了仪器分析的深刻变化,不但许多老的仪器分析方法出现了新的面貌,而且又有一些新的仪器分析方法登上了科学的舞台,进而又促进了其他学科的重要发展。

仪器分析是分析化学的一个重要组成部分,它是利用被测物质的物理或物理化学性质作为分析依据的,所以又有人称为“物理化学分析法”。

仪器分析是生产斗争和科学实验的一种重要手段。在农业生产和农业科学研究工作中,土壤肥力的测定,肥料、农药的测定以及家畜、作物的生理生化等研究,都需借助于仪器分析。在工业生产方面,地质勘探和采矿,工业原料的选择,生产过程的控制,成品的检验,以及三废处理和利用,环境保护等也离不开仪器分析,它起着“眼睛”的作用。在国防建设和科学研究中,如原子能利用,导弹制造,人造卫星发射等等,凡涉及到化学现象,都要以分析的结果为依据,亦需仪器分析发挥其作用。

目前,我国一些大型钢厂已采用光电直读光谱仪与电子计算机联用,提高了分析的速度,并根据分析结果通过计算机来调整和控制钢水成分,使炼钢过程自动化。为及时提供城市和地区大气污染情况,我国已生产了各种自动监测仪器和大气污染监测车,可连续自动地监测 SO_2 , NO_x , CO 和 O_3 等约10个大气质量指标。具体例子举不胜举,凡此种种,都要用到仪器分析。因此了解仪器分析方法的原理,掌握有关仪器分析的方法,已成为一切化学工作者做好工作所必须具备的重要条件。

§ 1.1 仪器分析方法的内容和分类

仪器分析的方法很多,各种方法又以其各自比较独立的方法原理而自成体系。所以要想确切地将它们分类是很困难的。习惯上,将仪器分析归纳为三大类:即电化学分析法、光学分析法和其他方法。电化学分析法的内容有电导分析法、电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱分析法(伏安法)等。光学分析法则包括发射光谱分析法,火焰光度分析法,荧光分析法,化学发光法,X-射线荧光光谱分析法,可见紫外分光光度法,红外分光光度法,原子吸收分光光度法等。另外,将气相色谱法、高压液相色谱法、电子探针法、放射化分析法、质谱分析法、核磁共振波谱法、离子探针法等作为其他方法一类。

§1.1.1 电化学分析法

电化学分析法是根据物质的电学和电学性质作为分析的依据来测定某些物质含量的一类分析方法。这类方法,通常在被测溶液中放置两个电极,在两个电极间与一定的外接电源

相联,或不接外接电源,然后测定通过电解池的电阻(电导),电流,两极间的电位差或电极增加的重量,从而计算出被测物质的含量。

1. 电导分析法,是通过测量溶液电导率的大小或变化,求得被测组分浓度或含量的分析方法;可分为两种,即电导法和电导滴定法。

(1) 电导法,又称“直接电导法”,是将被测溶液放在由固定面积,固定距离的两个电极所构成的电导池中,通过测量溶液的电导(或电导率)来确定被测物质含量的一种方法。

(2) 电导滴定法,是一种电容量分析方法。在以滴定剂滴定被测物质时,根据滴定过程中溶液电导(或电导率)的变化,来确定滴定终点,从而求得被测物质含量的一种分析方法。

2. 电位分析法,是利用插在溶液中的指示电极,其电极电位随着溶液中被测离子浓度不同而不同,然后测定其电极电位大小或变化情况来确定溶液中被测物质的浓度或含量的分析方法。此法可分为两种,即电位法和电位滴定法。

(1) 电位法,又称“直接电位法”,直接根据指示电极的电极电位的大小与被测物质浓度的关系进行分析的方法。

(2) 电位滴定法,是一种电容量分析法。在以滴定剂滴定被测物质时,根据滴定过程中指示电极电位的变化,来确定滴定终点,从而求得被测物质含量的一种分析方法。

3. 电解分析法,一种电重量分析法。它是以电子为“沉淀剂”,使金属离子还原为金属或形成其他形式沉积于已知重量的电极上,然后根据电极上所增加的重量,来计算出被测物质含量的一种分析方法。此法可分为恒电流电解分析法和恒电位电解分析法两种,前者在电解过程中,始终保持流过电解池的电流恒定;后者,则始终保持工作电极电位恒定。

4. 库仑分析法,也称“电量分析法”,是通过测定被分析物质定量地进行某一电极反应,或者它与某一电极反应的产物定量地进行化学反应所消耗的电量(库仑量)来进行定量分析的一种分析方法。此法又可分为控制电位库仑分析法和控制电流库仑分析法(或库仑滴定法)两种。

(1) 控制电位库仑分析法,是控制工作电极的电位为恒定值,以100%的电流效率使被测物质直接参与电极反应,根据电解过程中所消耗的电量来求得其含量的一种分析方法。

(2) 库仑滴定法,又称“控制电流库仑分析法”。它是控制电解电流为恒定值,以100%的电流效率电解溶液,使产生某一定剂与被测物质进行定量的化学反应,其等当点可借助于指示剂或其他电化学方法来确定。根据电解过程中所消耗的电量可求得被测物质的含量。

5. 极谱法和伏安法,是根据在电解过程中通过电解池的电流和加在两个电极上的电压或指示(工作)电极的电位,即所谓电流—电压(或电极电位)曲线来同时进行定性分析和定量分析的一种微量分析方法。如用滴汞电极作为指示电极,称为“极谱分析法”。如用固定或固态电极作为指示电极,如悬汞电极,铂微电极,石墨电极或玻碳电极等,统称为“伏安法”。

随着这类分析方法的发展,又出现了催化极谱法,交流极谱法,单扫描示波极谱法,方波极谱法,脉冲极谱法,微分脉冲极谱法,半积分、半微分极谱法,溶出伏安法和现代方波极谱法等一些新的方法。

§1.1.2 光学分析法

光学分析法是根据物质发射的辐射能,或物质对辐射能的吸收或辐射能与物质的相互作用而建立起来的一类分析方法。可分为:

1. 发射光谱分析法,是根据气态离子或原子受热能或电能激发后所产生的特征谱线及其

强度来进行定性分析和定量分析的一种分析方法。

2. 火焰光度分析法, 是一种以火焰作为激发光源的发射光谱分析法。

3. 原子荧光光谱法, 是基于测量待测元素的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光反射强度来求得待测元素含量的一种分析方法。

4. 原子吸收分光光度法, 是基于从光源辐射出待测元素的特征谱线, 通过样品蒸气时, 被蒸气中待测元素的基态原子所吸收, 从而由谱线强度减弱的程度求出待测元素含量的一种分析方法。

5. 可见和紫外分光光度法, 是基于物质对可见和紫外区域辐射线的吸收, 多原子分子的价电子发生跃迁而产生可见和紫外吸收光谱, 该吸收光谱决定于物质分子中价电子的分布和结合情况, 其吸收程度决定于物质的含量, 从而进行无机和有机物的定性分析和定量分析的一种分析方法。

6. 红外吸收光谱法, 是基于物质在红外光照射下, 引起分子振动能级和转动能级的跃迁, 而产生的振动——转动光谱或红外吸收光谱, 从而进行有机化合物的成分分析和结构分析的一种分析方法。

7. X-射线荧光光谱分析法, 也是一种荧光分析法。即基于试样在X射线(原级X射线)激发下, 产生组成元素的特征X射线(次级X射线即荧光), 根据特征X射线的波长和强度同时进行定性分析和定量分析的一种分析方法。

8. 化学发光分析法, 是基于待测物质的某些化学反应所产生的激发态化学物质跃迁至较低能态时的发光现象来进行定量测定的一种分析方法。

§1.1.3 其他方法

1. 气相色谱分析法, 是将高效能的分离方法和灵敏的检测技术相结合的一种分析方法。即利用分离柱中的吸附剂或固定相对各种气态物质在流动气体(流动相)推动下反复地进行吸附或分配而使之分离, 再经检测、记录系统而达到分析的目的。此法可用于测定气体或能转化为气体的物质或化合物。

2. 高压液相色谱分析法, 是一种在高压下用液体作为流动相的色谱分析法。利用试样中各组分与固定相及流动相分子间相互作用力大小的差异, 使之分离, 经检测、记录而达到分析的目的。此法可用于无机物和有机物的分离分析。

3. 放射化分析法, 亦称“活化分析法”。它是利用中子、光子或其他荷电粒子(如质子等)照射试样, 使被测元素转变为放射性同位素, 根据这种同位素的半衰期以及所发射线的性质、能量等进行定性分析和定量分析的一种分析方法。

4. 质谱分析法, 是利用试样在离子源中电离后, 产生各种带正电荷的离子, 在加速电场作用下, 形成离子束, 经质量分析器磁场的作用, 各种离子按其质荷比的大小而分开, 然后记录质谱图, 根据谱线的位置及其强度进行定性分析和定量分析的一种分析方法。

5. 核磁共振波谱法, 是以兆周数量级的电磁波作用到原子核后, 原子核产生自旋跃迁得到吸收谱, 由于各原子核所处的化学环境不同, 因而不同的有机化合物出现不同的核磁共振谱, 然后根据该吸收谱可确证和测定有机化合物的结构和纯度的一种分析方法。

6. 电子探针法, 是利用聚焦的高能电子束轰击固体试样表面, 使被轰击区的元素激发出特征X射线然后按其波长及其强度进行定性分析和定量分析的一种分析方法。此法可分析原子序数3到92号之间的元素。

7. 离子探针法, 是将质谱测定技术和离子发射显微镜技术相结合的一种分析方法。其原理是用聚焦的高能一次离子束轰击试样表面, 溅射出表征试样成分的二次离子, 通过磁场, 完成质荷分离, 根据二次离子的质荷比和强度来进行定性分析和定量分析。

§ 1.2 仪器分析与化学分析

化学分析是以化学反应为基础的分析方法, 其中, 重量分析虽然操作繁琐, 但准确度很高; 容量分析操作简便、仪器设备简单, 又有较高的准确度。然而, 一般来说化学分析法的分析速度不够快, 灵敏度不够高, 要对生产过程进行监测和自动控制就不能满足要求, 于是在化学分析的基础上发展了仪器分析。

仪器分析的特点: 第一, 灵敏度高, 相对灵敏度由 ppm 级发展到 ppb 级和 ppt 级, 其绝对灵敏度发展到 1×10^{-9} 和 1×10^{-12} 克。第二, 快速, 如利用直读光谱仪在 1 ~ 2 分钟内可同时测出钢中 20 多个元素。如某工厂每天要分析 1 万多个元素, 只用四台直读光谱仪和两台 X-荧光光谱仪即可完成, 其速度之快是化学分析法难以比拟的。第三, 客观, 在化学分析中, 是依靠指示剂的变色来确定等当点的, 由于人们视觉的差异, 或无适当指示剂可供选择或被测液本身颜色或混浊的影响, 不免带有主观误差或难以确定。但仪器分析是通过电表、数字表、记录仪或微机直接显示和处理, 因而测定结果比较客观, 减少了主观误差。第四, 有一定的准确度, 虽有些方法其误差可达 2% ~ 10%, 但因其含量极低, 还是相当理想的, 而一般化学分析法则难以测定。另外, 仪器分析中的某些方法还可进行微区薄层分析, 遥测遥控分析及瞬时变化过程中的某些物质的暂态分析和结构分析等等。但其最大不足之处是仪器比较昂贵, 有些目前一时难以普遍推广。

仪器分析和化学分析的区别也不是绝对的。仪器分析虽然应用比较复杂和比较精密的仪器, 但在化学分析中也常需要使用各种精密的仪器, 几乎所有的分析都离不开精密天平, 微量和超微量分析则更需要一些特殊的仪器。另外, 仪器分析是根据物质的物理和物理化学性质来进行分析的。但从广义上说, 重量分析是测定物质的重量, 容量分析则是测定标准溶液的体积, 它们与库仑分析中测定电解过程中的电量, 具有相同的含义。再如, 比色分析方法由于涉及到有机试剂和络合物化学有关理论等原因, 所以把它列入化学分析行列。但在比色分析基础上发展起来的分光光度分析, 就很难一定说是化学分析或是仪器分析了, 因为它们的原理和方法十分相似。

无标样的仪器分析方法是很少的, 绝大部分的仪器分析方法都必须把未知物的分析结果与已知的标准物作比较, 而所用的标准物则常用化学分析方法进行标定。在仪器分析测定时, 通常必须与试样处理、分离、掩蔽和化学富集等化学分析的手段相结合。因此, 它们之间是密切相关的。

近年来, 由于仪器分析的新方法不断出现, 在实际应用中日益增长, 所以不少人认为仪器分析必将替代化学分析。其实, 化学分析方法也在不断改进和发展中, 特别是随着新的显色剂、掩蔽剂、溶剂萃取、三元络合物和催化分析等方面研究工作的进展, 化学分析还会出现一个“返老还童”的时期。

在种类繁多的分析方法中, 每种方法均具有它的优点和缺点, 没有一种分析方法能完全超越其他各种方法之上。因此, 对于分析工作人员来说, 最好是对各种分析法的基本原理、

应用范围、长处和短处有较全面的了解，以便能对具体的分析对象进行具体的方法选择。

一种元素一般均可用几种方法进行测定。究竟应选用哪些方法，一般要根据试样的组成、被测组分的性质和含量、测定的要求、存在的干扰元素情况、分析工作人员对各种方法掌握的程度和本单位的实际情况，选用合适的方法。

综上所述，目前和将来的一段时期里，化学分析与仪器分析仍然是相辅相成的两个方面，而化学分析法是基础的分析方法。

§ 1.3 仪器分析与电子学

仪器分析中所使用的分析仪器，往往是将试样中的一些信息，转变成电参数的变化，然后经过放大，在电表、记录仪或数字显示器上显示出来。以分光光度计为例，试样浓度大，对单色光的吸收能力大，透射的光就小。将透射光的大小，通过光电管或光电倍增管转变成电流的大小，该电流经放大后在电表或记录仪上显示，由显示值的大小，即可知道或计算出试样浓度的多少。分析仪器为提高测定的灵敏度，均要用到放大器，为供放大器的电源又需要稳压电源，若要进行数字显示则就要用到脉冲与数字电路等电子学知识。

特别是将电子计算机（或微处理机）和分析仪器的联机使用，使分析的面貌为之一新。通过程序即可控制分析仪器的操作，也可进行波形分解、基线校准、背景扣除、信噪比提高以及实时的数据处理和分析结果的显示等，从而提高了分析的灵敏度和准确度，加快了分析速度。与计算机的联用，还可使分析仪器自动化、样品连续测定以及实现遥控遥测。

由于分析仪器中涌现了大量的电子线路，这就给从事分析工作的专业人员，高校化学专业高年级学生以及其他有关的科技人员提出了一个新的问题，即在充分掌握仪器分析基本原理的基础上，还需具有一定的电子学知识和电子计算机基础知识，只有这样，才能更好地运用它，发展它。

§ 1.4 仪器分析的发展趋势

生产技术的蓬勃发展对仪器分析不断提出了更高要求，近代科学技术的发展也推动了仪器分析的进一步发展。近20年来，特别是近代物理学、数学、电子学以及激光、等离子体、微波技术和电子计算机等的急剧发展与应用，从而使分析化学进入了一个新的革命时期。当前分析化学的特点是：它不仅解决静态的物质的成分问题，而且要解决瞬时变化的暂态的物质的成分问题；不仅要解决总体的总量分析，而且要解决微区、薄层以及元素所存在的状态与价态分析，这就将分析化学推向一个从宏观到微观，从总体到微区，从常量、微量到超微量、痕迹量的崭新阶段，分析的灵敏度、准确度、精密度、速度和选择性等方面也达到了一个新的水平。其发展趋势是：

第一，各学科的相互渗透，出现了一些新的分析方法，如电感耦合等离子体光谱(ICP)，激光拉曼光谱，激光光声光谱，电子能谱，激光探针质量分析法以及化学修饰电极和半积分半微分极谱等。

第二，分析方法的相互渗透，不同分析方法的联用，又出现了一批新的分析方法与仪

器。如色谱—质谱联用仪，色谱—核磁共振联用仪，色谱—红外光谱联用仪，以及高压液相色谱与库仑、荧光、等离子体等联用仪等。

第三，电子计算机在仪器分析中的广泛应用，既可以进行程序控制，使分析自动化、连续化和数字化，也可以进行基线校准，曲线校直，背景扣除，数据光滑与数据处理，自动显示分析结果或打印记录与绘图，而且能人机对话，实现智能化。因此，仪器分析已进入一个新的革命时期。

第四，分析方法的理论和技术基础的深入研究，推动了一些分析方法的发展，如在极谱分析法中又发展了新型脉冲伏安法，现代方波伏安法，间断扫描伏安法，多次溶出伏安法和间断多次扫描电位溶出分析法等。

总之，就分析化学本身来讲，寻求高灵敏度、高选择性、自动快速、简便易行的分析方法，始终是分析化学中的一个重要研究课题。展望现代分析化学，必将适应工农业和科学技术现代化的发展需要，真正起到科学技术现代化先行军的作用。

第二章 电位分析法

电位分析法是利用插在被测溶液中的指示电极来进行测定的一种电分析化学方法。由于其电极电位随着溶液中被测离子浓度不同而不同,因此根据其电极电位的大小或变化情况可确定溶液中被测物质的浓度或含量。它包括 pH 电位测定法、离子选择性电极电位测定法和电位滴定法三部分。本章中除讨论电位分析方法外,还介绍一些电化学的基本知识。

§ 2.1 基本原理

§ 2.1.1 电极电位

在电化学中常研究金属—溶液界面所发生的现象。假定将一金属锌棒浸入到硫酸锌的水溶液中,则金属中含有电子和锌离子,溶液中含有锌离子、硫酸根离子以及氢离子和氢氧离子(由于水的离解)。先考察锌离子在界面间迁移的情况,在单位时间内,有一定数量的锌离子由金属迁向溶液,也有一定数量的锌离子由溶液迁向金属。单位时间内由溶液迁向金属的锌离子数目与溶液中该种离子的数量成正比。由于迁向金属的数目相对比较少,所以两种作用的结果使电极界面溶液中含有过剩的锌离子而带正电,锌棒含有过剩的电子而带负电。在两相之间产生一个电位差,即可阻止锌离子的进一步迁移,所以到达平衡后,除了界面上一个极窄的区域以外,两相的组成都没有显著的变化。这种由于带电质点的迁移,使两相的界面两边产生的电位差,常称电极电位。

从微观的角度来看,当一个电极与溶液间处于动态平衡后,由于静电力和热运动等共同作用的结果,电极附近的电荷分布却是不均匀的,如图 2.1 所示。

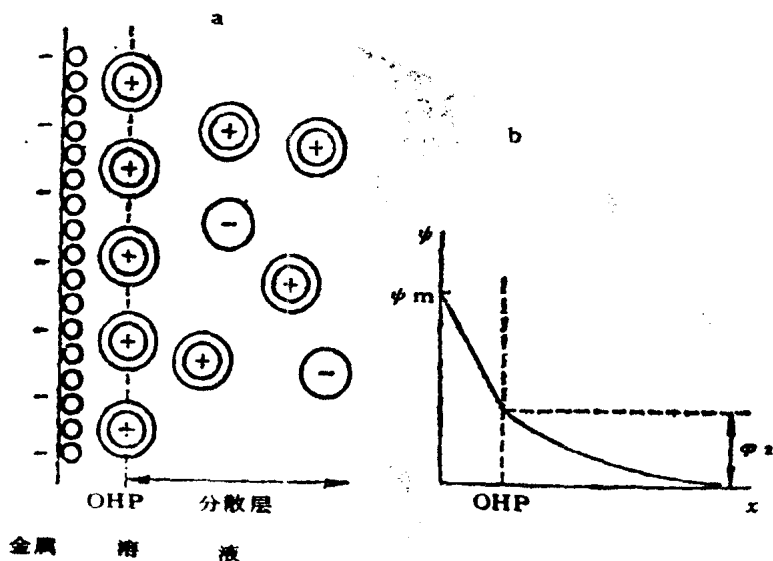
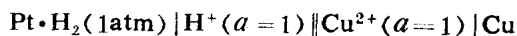


图 2.1 双电层结构示意图 a. 模型; b. 电位分布

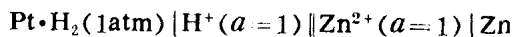
在电位分析中,重要的是能利用实验的方法直接测量出电极与溶液之间的电位差。但单个电极电位的绝对值是无法直接测量的。通常是将待测电极与标准氢电极组成原电池,测定这个原电池的电动势。因为标准氢电极的电极电位已规定为零,因此,该原电池的电动势就是待测电极的电极电位,常用 E 或 ψ 表示。

若以标准氢电极作参比电极,待测电极中电解液离子活度为1,所测得的电动势称为该待测电极的标准电极电位。

例如:



$$E_{\text{电池}} = +0.337\text{V}$$



$$E_{\text{电池}} = -0.763\text{V}$$

则待测电极的标准电极电位分别为:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.337\text{V} \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763\text{V}$$

§ 2.1.2 能斯特(Nernst)方程式

能斯特方程式是表示原电池的电动势与反应物质的活(浓)度之间的定量关系的公式,也是表示电极电位与反应物质的活(浓)度之间的定量关系式。它是电位分析法中最基本的公式。

对原电池来说,它是一种将化学能转变成电能的装置。因此,如果参加化学反应的物质(包括反应物和生成物)的活(浓)度不同,那么所产生的能量也就不同,所以原电池的电动势与反应物的活(浓)度有关。若电池反应的通式为:



则根据热力学原理可推导得:

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{电池}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}{(a_C)^c \cdot (a_D)^d} \quad (2.2)$$

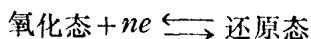
或

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{电池}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}{(a_C)^c \cdot (a_D)^d} \quad (2.3)$$

式中 $E_{\text{电池}}^0$ 为电池的标准电动势,即当 $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$ 时的电池电动势; n 为反应中的电子转移数; F 为法拉第常数 96487 库仑; R 为气体常数 8.314 伏·库仑·升⁻¹·摩尔⁻¹; T 为绝对温度,等于 $(273 + t^\circ\text{C})\text{K}$ 。在 25℃ 时则(2.3)式可写为:

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{电池}}^0 + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}{(a_C)^c \cdot (a_D)^d} \quad (2.4)$$

对半电池来说,其电极反应的通式可表示为:



同样,电极电位与反应物质的活度有如下关系:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (2.5)$$

在 25℃ 时,关系式为:

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (2.6)$$

溶液浓度很稀时，其活度，其关系式为：

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (2.7)$$

例：以 Ag 电极插入 AgNO₃ 溶液中作为电池的一极，另一极为饱和甘汞电极，其间用 NH₄NO₃ 盐桥连结，测得银电极为正极，甘汞电极为负极，其电动势为 0.400V(25℃)，求该溶液中银离子的浓度。

解：根据能斯特方程，银电极电位应为：

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+]$$

已知 $E_{\text{甘汞}} = +0.241\text{V}$

故电池电动势：

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{甘汞}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+] - E_{\text{甘汞}}$$

$$\therefore \lg [\text{Ag}^+] = \frac{E_{\text{电池}} - E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + E_{\text{甘汞}}}{2.303 \left(\frac{RT}{nF} \right)}$$

25℃ 时，

$$\lg [\text{Ag}^+] = \frac{0.400 - 0.799 + 0.241}{0.0592} = -2.67$$

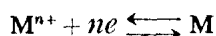
$$\therefore [\text{Ag}^+] = 2.14 \times 10^{-3} \text{mol/L}$$

§ 2.1.3 电极的种类

在电位分析中要用到各种电极。按电极的用途可分为指示电极和参比电极。按电极电位的形成机理，电极可分为第一类电极、第二类电极、第三类电极、零类电极、及膜电极等多种类型。

1. 第一类电极(活性金属电极)：

上面讲到的那种将一种金属浸入到该金属的盐的溶液中所构成的半电池，是属于这一类电极。这类电极的电极反应可表示如下：

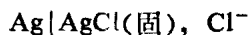
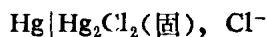


根据能斯特方程，电极电位为：

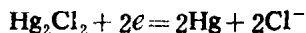
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{M}^{n+}}$$

2. 第二类电极(金属/难溶盐电极)：

这类电极是指由一种金属和一种该金属的难溶性盐及一种与此难溶盐具有相同阴离子的可溶性盐的溶液所组成的电极体系。例如，由 Hg 和 Hg₂Cl₂(固) 及 KCl 溶液组成的甘汞电极；由 Ag 和 AgCl(固) 及 KCl 组成的银-氯化银电极：



以甘汞电极为例，其电极反应如下：



电极电位决定于电极表面 Hg_2^{2+} 的活度，而 Hg_2^{2+} 的活度根据 Hg_2Cl_2 溶度积又决定于 Cl^- 的活度。所以这类电极响应溶液中阴离子的活度，又称阴离子电极。电极电位可由下式计算：

$$E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}}$$

$$\therefore a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 = K_{sp}$$

$$E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{sp}}{a_{\text{Cl}^-}^2} = E^0_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{RT}{2F} \ln K_{sp} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

由上式可知，甘汞电极的电极电位随着 Cl^- 活度改变而改变，只要 Cl^- 的活（浓）度一定，则其电极电位亦将恒定。表 2.1 中列出不同 KCl 浓度时，甘汞电极的电位和温度校正值。

表 2.1 各类甘汞电极的电位和温度校正值

甘汞电极类型	25℃ 时电极电位 (对 NHE)	温度校正项
0.1mol/L KCl	0.334	$-8.75 \times 10^{-6}(t-25)$
1mol/L KCl	0.280	$-2.75 \times 10^{-4}(t-25)$
饱和 KCl	0.241	$-6.61 \times 10^{-4}(t-25)$

甘汞电极的构造如图 2.2 所示。

银—氯化银电极、铊汞齐—氯化亚铊等电极与甘汞电极类似，都是常见的参比电极。

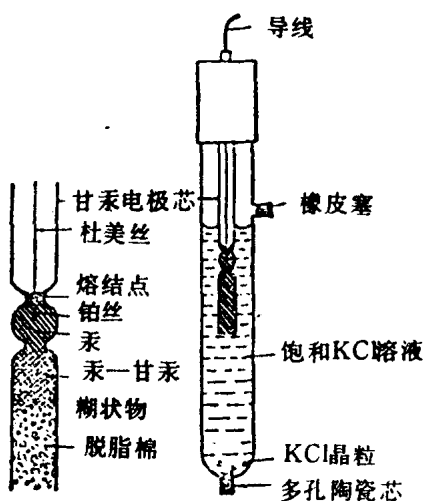
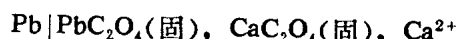


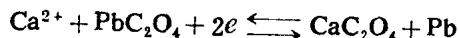
图 2.2 饱和 KCl 甘汞电极的构造

3. 第三类电极：

这类电极由两个含有同离子的难溶盐（或难电离化合物），以及相应的金属和待测离子构成。例如：由金属铅、 $\text{PbC}_2\text{O}_4(\text{固})$ ， $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{固})$ 及 CaCl_2 溶液组成的半电池：



电极反应为：



铅离子的活度受 PbC_2O_4 和 CaC_2O_4 两个难溶盐的溶解平衡所控制：

$$a_{\text{Pb}^{2+}} = K_{sp}(\text{PbC}_2\text{O}_4) / a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) / a_{\text{Ca}^{2+}}$$

电极电位为：

$$E = E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{K_{sp}(\text{PbC}_2\text{O}_4)}{K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$

又如： $\text{Hg} | \text{HgY}^{2-}, \text{CaY}^{2-}, \text{Ca}^{2+}$

电极反应为：

