



现代仪器分析方法 及应用研究

吕玉光 郝凤岭 张同艳 著

“国家一级出版社”

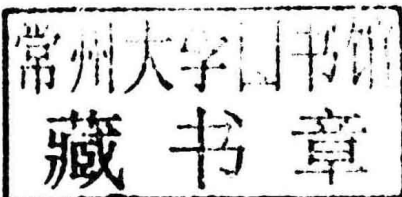


中国纺织出版社

“全国百佳图书出版单位”

现代仪器分析方法 及应用研究

吕玉光 郝凤岭 张同艳 著



图书在版编目(CIP)数据

现代仪器分析方法及应用研究 / 吕玉光, 郝凤岭, 张同艳著. — 北京: 中国纺织出版社, 2018.1

ISBN 978-7-5180-3955-5

I. ①现… II. ①吕… ②郝… ③张… III. ①仪器分析—分析方法—研究 IV. ①0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 206273 号

责任编辑:姚 君

责任印制:储志伟

中国纺织出版社出版发行

地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124

销售电话:010-67004422 传真:010-87155801

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing@e-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://www.weibo.com/2119887771>

虎彩印艺股份有限公司印制 各地新华书店经销

2018 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:16.25

字数:395 千字 定价:79.50 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前 言

分析化学是化学的一个重要分支,是建立在化学、物理和生物等科学技术之上的一门边缘性和交叉性学科,成为一门关于物质的信息科学。随着科学技术的发展,分析化学由过去的以经典方法为主转向以仪器分析方法为主,而且仪器分析对科学技术的发展和国民经济的繁荣越来越重要。

仪器分析是基于待测物质的物化性质对物质进行定性和定量分析的方法,是对复杂物质进行分离的技术。近年来,仪器分析飞速发展,新方法、新技术、新仪器层出不穷,并不断完善,其应用也日益普遍。随着科学技术的日新月异,现代仪器分析技术逐渐面临巨大的挑战和机遇。基于此,作者在多年教学实践与科学研究的基础上,参阅近年来国内外有关文献和技术资料,编撰了《现代仪器分析方法及应用研究》一书。

本书从系统性、新颖性、实用性和可操作性原则出发,按由浅入深、循序渐进的原则编撰,力求做到理论严谨、内容丰富、重点突出、层次清晰。全书共 11 章:第 1 章为引言,对仪器分析方法做了简要的介绍;第 2 章对几种电化学分析方法(电位分析法、极谱分析法、伏安分析法、库仑分析法和新型电化学分析法)进行了研究;第 3、4 章对色谱分析方法进行了研究,分别为气相色谱法和高效液相色谱法;第 5、6 章对原子光谱分析法进行了研究,分别为原子发射光谱法和原子吸收光谱法;第 7~9 章对分子光谱分析法进行了研究,分别为紫外-可见吸收光谱法、分子发光光谱法和红外吸收光谱法;第 10、11 章分别对核磁共振波谱法与质谱分析法进行了研究。

本书在编撰过程中,参考了大量有价值的文献与资料,吸取了许多人的宝贵经验,在此向这些文献的作者表示敬意。此外,本书的编撰还得到了学校领导的支持和鼓励,在此一并表示感谢。由于仪器分析方法发展日新月异,加之作者自身水平及时间有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

编 者

2017 年 7 月

目 录

第 1 章 引 言	1
1.1 仪器分析方法的分类	1
1.2 仪器分析方法的特点	2
1.3 仪器分析方法的校正	2
1.4 仪器分析方法的发展趋势	5
第 2 章 电化学分析法	7
2.1 电化学分析法概述	7
2.2 电位分析法	7
2.3 极谱分析法	21
2.4 伏安分析法	30
2.5 库仑分析法	33
2.6 新型电化学分析法	39
第 3 章 气相色谱法	43
3.1 气相色谱法概述	43
3.2 气相色谱法的分离原理	44
3.3 气相色谱法的理论基础	44
3.4 气相色谱固定相	47
3.5 气相色谱仪	51
3.6 气相色谱实验技术	59
3.7 气相色谱法的应用	62
第 4 章 高效液相色谱法	66
4.1 高效液相色谱法概述	66
4.2 高效液相色谱法的分离原理与类型	67
4.3 高效液相色谱固定相和流动相	74
4.4 高效液相色谱仪	76
4.5 高效液相色谱实验技术	82

第 5 章 原子发射光谱法	89
5.1 原子发射光谱法概述	89
5.2 原子发射光谱法的原理	90
5.3 原子发射光谱仪	93
5.4 原子发射光谱法的应用	105
第 6 章 原子吸收光谱法	110
6.1 原子吸收光谱法概述	110
6.2 原子吸收光谱法的原理	111
6.3 原子吸收分光光度计	118
6.4 原子吸收光谱法的应用	127
第 7 章 紫外-可见吸收光谱法	129
7.1 紫外-可见吸收光谱法概述	129
7.2 紫外-可见吸收光谱法的原理	130
7.3 紫外-可见分光光度计	142
7.4 紫外-可见吸收光谱法的应用	150
第 8 章 分子发光光谱法	156
8.1 分子发光分析法概述	156
8.2 分子荧光分析法	157
8.3 分子磷光分析法	169
8.4 化学发光分析法	173
第 9 章 红外吸收光谱法	180
9.1 红外吸收光谱法概述	180
9.2 红外吸收光谱法的原理	181
9.3 红外吸收光谱仪	189
9.4 红外吸收光谱实验技术	191
9.5 几种有机化合物的红外光谱	193
9.6 红外吸收光谱法的应用	198
第 10 章 核磁共振波谱法	202
10.1 核磁共振波谱法的原理	202
10.2 核磁共振波谱仪	208
10.3 氢核的化学位移及其影响因素	210
10.4 核磁共振碳谱解析	217

第 11 章 质谱分析法 222

11.1 质谱分析法的产生机理..... 222

11.2 质谱仪..... 223

11.3 质谱中离子的类型..... 235

11.4 离子的裂解方式..... 238

11.5 几种有机化合物的质谱..... 240

11.6 质谱分析法的应用..... 248

参考文献..... 251

第1章 引言

1.1 仪器分析方法的分类

仪器分析是分析化学的一部分,同样面临着“门类繁多,方法千差万别,对象五花八门”的问题,但它总是朝着方法更灵敏、更有选择性和专一性,获取的数据更准确、更快速,涉及的时空尺度更广阔,得到的信息更多维,测定的系统、环境更微小,所用的样品更微量等方向发展。依据分析方法的特征,可将仪器分析分为电化学分析法、色谱分析法、光学分析法和其他分析技术。

(1) 电化学分析法

电化学分析法是根据物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行分析的方法。依据测量的参数,电化学分析法可分为电位分析、伏安分析、极谱分析、库仑分析、电导分析等。电化学生物传感器、化学修饰电极、超微电极等是电分析化学十分活跃的研究领域。

(2) 色谱分析法

色谱分析法是根据物质在两相间的分配差异进行混合物分离的分析方法,特别适合于结构和性质十分相似的化合物的快速高效分离分析。根据流动相和固定相的使用可分为气相色谱、液相色谱、离子色谱等。复杂样品组成—结构—功能的多模式多柱色谱以及联用技术的多维分析是色谱分析法研究的焦点。

(3) 光学分析法

光学分析法是根据物质与光波相互作用产生的辐射信号的变化来进行分析的一类仪器分析法。一般根据辐射信号变化是否与能级跃迁有关将光学分析法分为光谱法和非光谱法两类。

光谱法依据物质与光波相互作用后,引起能级跃迁产生辐射信号变化进行分析。测量辐射波长可以进行物质的定性分析,测量辐射强度可以进行物质的定量分析。从辐射作用的本质上将光谱法分为原子光谱和分子光谱两类。从辐射能量传递的方式上又将光谱法分为发射光谱、吸收光谱、荧光光谱等。非光谱法依据物质与光波相互作用后,不涉及能级跃迁的辐射信号变化进行分析,如折射、反射、衍射、色散、散射、干涉及偏振等。

光学分析法是常用的一类仪器分析方法,它正向着联用、原位、在体、实时、在线的多元多参数的检测方向迈进。

(4) 其他分析方法

质谱分析法是根据离子或分子离子的质量与电荷的比值来进行分析的,质谱与色谱技术、

光谱技术、生物技术的联用成为分析仪器自动化、微型化、特征化、传感化和仿生化趋势。

热分析法是通过测定物质的质量、体积、热导或反应热与温度之间的变化关系来进行分析的方法。热分析法可用于成分分析、热力学分析和化学反应机理研究。

此外,还有折光分析法、旋光分析法和极谱分析法等特殊分析方法。

1.2 仪器分析方法的特点

仪器分析之所以近年来能获得迅速发展,得到广泛应用,是因为它具有以下特点。

(1)分析速度快

分析速度非常快,通常适用于批量试样的分析。许多仪器配有连续自动进样装置,采用数字显示和电子计算机技术,可在短时间内分析几十个样品,适于批量分析。有的仪器可同时测定多种组分,如 Leeman Labs 公司的 PS 3000 扫描/直读联合 ICP 发射光谱仪,直读部分采用阵列式光电倍增管设计,扫描分析和直读分析共享同一光学系统,可同时测定 45 个元素。

(2)灵敏度高,适于微量成分的测定

相对灵敏度由 10^{-6} 发展到 10^{-9} ,甚至到 10^{-12} ,绝对灵敏度由 1×10^{-4} g 发展到 1×10^{-10} g,甚至到 1×10^{-14} g,可进行微量分析和痕量分析。

(3)容易实现在线分析和遥控监测

在线分析以其独特的技术和显著的经济效果引起人们的关注与重视,现已研制出适用于不同生产过程的各种不同类型的在线分析仪器。例如,中子水分计就是一种较先进的在线测水仪器,可在不破坏物料结构和不影响物料正常运行状态的基础上准确测量,并用于钢铁、水泥和造纸等工业流程的在线分析。

(4)用途广泛,能适应各种分析要求

除能进行定性分析及定量分析外,还能进行结构分析、物相分析、微区分析、价态分析和剥层分析等。

(5)其他特点

样品用量少且常可进行不破坏样品的分析,并适用于复杂组成样品的分析。

各类仪器分析方法都有其优点和使用范围,但也存在不足之处,仪器分析的局限性在于:

①仪器设备复杂,价格昂贵,对维护及环境要求高。

②仪器分析是一种相对分析方法,需要用已知组成的标准物质来做对照,而标准物质的获得常常是限制仪器分析广泛应用的问题之一。

③相对误差较大,一般不适于常量和高含量分析。

1.3 仪器分析方法的校正

在定量分析中,除重量分析法和库仑分析法外,所有的分析方法都需要与被分析物质相同

的标准试样进行校正,即建立测定的响应信号与被分析物浓度之间的线性关系,即

$$S = Kc \quad (1-1)$$

式中, S 为测得的响应信号; c 为被测物质的浓度(或含量); K 为条件常数。

仪器分析中最常用的校正方法有三种,即标准曲线法、标准加入法和内标法。根据仪器和分析对象的条件选择适当的校正方法,以保证分析结果的准确度。

(1) 标准曲线法

标准曲线法又称为工作曲线法。首先绘制相应的 S - c 标准曲线,然后在相同条件下测定试样的响应信号值。有线性响应关系时,可从标准曲线(图 1-1)上找到待测组分对应的含量,该曲线的曲线方程为 $S = K_1 c$ 。对于非线性响应关系,可从标准曲线(图 1-2)上找到待测组分的含量与分析信号间的函数关系,再通过计算求出待测组分的含量,该曲线的曲线方程为

$$S = b + K_2 a$$

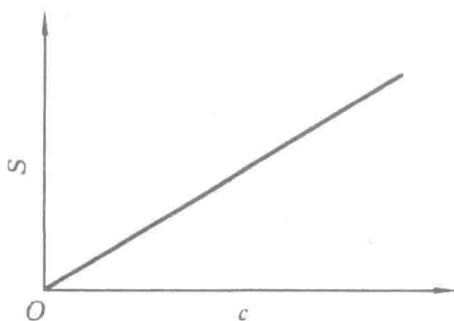


图 1-1 S - c 标准曲线

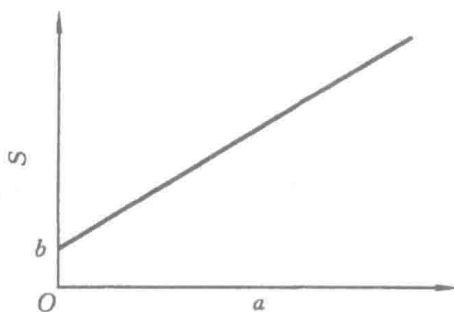


图 1-2 S - a 标准曲线

标准曲线法适用范围较广,是常用的仪器分析校正方法,也是常用的仪器分析定量方法。使用标准曲线法时,待测组分的含量应在标准曲线线性范围之内。

(2) 标准加入法

标准加入法又称为添加法、增量法。为了减小待测试样中基体效应带来的影响,不仅标准试样的浓度应与待测试样浓度相近,而且在基体组成上应尽量与待测试样相似。但是当测定矿物、土壤等试样时,配制与待测试样相似的基体物是极其困难,甚至是不可能的。因此,常采用标准加入法来减小或消除基体效应的影响。

总的来说,标准加入法是将已知量的标准试样加入一定量的待测试样中后,测得待测试样量和标准试样量的总响应值,进行定量分析。标准试样加入待测试样中的方法有多种方式。最常用的一种是在数个等分的试样中分别加入成比例的标准试样,然后稀释到一定体积,根据测得的净响应值 S ,绘制 S - c 曲线,用外推法即可求出稀释后待测试样中待测物的浓度,如图 1-3 所示。

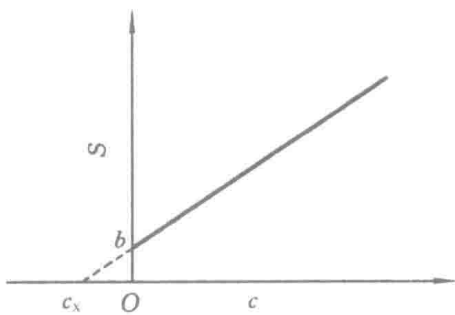


图 1-3 标准加入法校正曲线

显然,根据式(1-1)有

$$\begin{aligned} S_x &= Kc_x \\ S_s &= K(c_x + c_s) \end{aligned}$$

式中, c_x 为稀释后试样中待测物的浓度; c_s 为所加标准试样的浓度; S_x 和 S_s 分别为所测得的待测物和标准试样的响应。将两式合并得

$$c_x = \frac{c_s S_x}{S_s - S_x} \tag{1-2}$$

当 $S_s=0$ 时,有 $c_x=-c_s$ 。即浓度的外延线与横坐标相交的一点是稀释后试样的浓度(或含量)。若已证实上述方法得到的校正曲线是一直线,则在分析其他试样时,只需测定一份加入了标准试样的试液和未加入标准试样的试液,在测得其对应的响应值 S_s 和 S_x 后,代入式(1-2),可求得 c_x 。

常用的另一种加入法是在把大浓度、小体积的标准试样逐次加入同一份待测试液中,分别测定其对应的净响应值。与上述相同,可以逐次加入标准试样以绘制工作曲线,也可只加入一次,然后仿照式(1-2)的推导过程,得到相应的关系式,进而通过计算得到所需结果。显然,多次加入的方法可以提高精度,但当试样量受到限制时,用一次加入的方法较为合适。

在大多数方式的标准加入法中,每次添加标准试液后,试样的基体几乎都是相同的,只是分析物的浓度不同,或者因添加过量的分析试剂,使试剂的浓度不同。本法特别适用于原子吸收和火焰发射光谱法以及伏安分析法等方法的定量分析。

(3)内标法

内标法是在一系列已知量的待测试样中加入固定量的纯物质作为内标物,根据待测试样和内标物响应信号的比值 S_i/S_s 与待测试样含量 c 的关系作图,得到 S_i/S_s - c 校正曲线,如图 1-4 所示。实际分析时,通过待测组分与内标物的响应信号比值在 S_i/S_s - c 标准曲线上得到相应的待测组分含量。

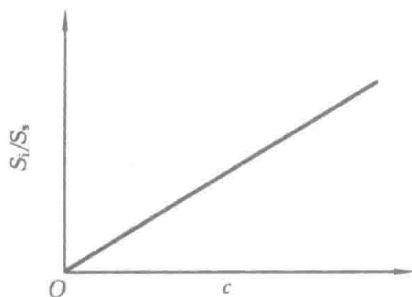


图 1-4 内标法校正曲线

内标法是通过测量待测组分与内标物响应信号的相对值来进行定量的,当操作条件变化引起误差时,会同时反映在待测组分和内标物上,使误差得以抵消,得到比较准确的结果。在仪器操作参数较多的分析方法中,为了获得准确的数据,经常采用内标法。

1.4 仪器分析方法的发展趋势

仪器分析已成为现代分析化学的主要组成部分,其发展趋势可归纳为以下几个方面。

(1) 提高仪器的灵敏度

提高仪器的灵敏度是各种仪器分析方法长期以来所追求的目标之一。例如,激光技术的引入,促进了诸如激光拉曼光谱、激光诱导荧光光谱、激光质谱等的开展,使得检测单个原子或单个分子成为可能;多元配合物、有机显色剂和各种增效试剂的研究与应用,使吸收光谱、荧光光谱、发光光谱、电化学及色谱等分析方法的灵敏度得到大幅度提高。

(2) 解决复杂体系的分离问题并提高分析方法的选择性

复杂体系的分离和测定已成为分析化学家所面临的艰巨任务。由液相色谱、气相色谱、超临界流体色谱和毛细管电泳等组成的色谱学是现代分离方法的主要组成部分并获得了迅速发展。应用色谱、光谱和质谱技术发展的各种联用、接口及样品引入技术已成为当今研究的热点之一。关于提高方法选择性方面,各种选择性试剂、选择性检测技术以及化学计量学方法是当前研究工作的重要课题。

(3) 非破坏性检测及遥测

现今的许多物理和物理化学分析方法都已发展为非破坏性检测,这对于生产流程控制、自动分析及难于取样的分析都是极其重要的。遥测技术应用较多的是激光雷达、激光散射、共振荧光以及傅里叶变换红外光谱等。

(4) 自动化及智能化

微电子工业、大规模集成电路、微处理器和微型计算机的发展,使得仪器分析进入了自动化和智能化阶段。机器人是实现基本化学操作自动化的重要工具,专家系统是人工智能的最前沿。在仪器分析中,专家系统主要用作设计实验、进行谱图说明和结构解释等。现代分析仪器和机器人作为“硬件”,化学计量学和各种计算机程序作为“软件”,它们对仪器分析所带来的影响将是十分深远的。

(5) 扩展时空多维信息

现代仪器分析的发展已不只局限于将待测组分分离出来进行表征和测量,而是成为一门为物质提供尽可能多的化学信息的科学。随着人们对客观物质认识的深入,某些过去所不甚熟悉的领域,如多维、不稳态和边界条件等也被逐渐提到分析化学家的日程上来。例如,现代核磁共振光谱、红外光谱、质谱等的发展,可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态变化等信息,为人们对化学反应历程及生命过程的认识提供了重要基础。

总之,仪器分析正在向快速、准确、自动、灵敏及适应特殊分析的方向迅速发展。仪器分析还将不断地汲取数学、物理、计算机科学以及生物学中的新思想、新概念、新方法和新技术,改进和完善现有的仪器分析方法,并建立起一批新的仪器分析方法,这就是当今仪器分析发展的总趋势。

第2章 电化学分析法

2.1 电化学分析法概述

研究化学变化与电现象之间联系的学科称为电化学。应用电化学原理分析确定物质组成及含量的方法称为电化学分析法。电化学分析法是仪器分析的一个重要组成部分,具有仪器装置简单、选择性好、灵敏度高及电信号便于传送等特点,已成为分析化学中应用最广泛的技术之一,特别适合工业生产在线检测和实时控制,在原位、活体分析方面更是其他分析方法所无法替代的。

电化学分析法区别于其他分析方法的重要特征是将待测物制成溶液,根据其电化学特性构建一个适当的化学电池,通过测定电池的电流、电位、电导、电阻或电荷量等物理量,来完成对待测物的定量分析。

在电化学分析中,为达到分析目的,既可采用某单项电参数的测量,也可同时测定多项电参数,如通过测定电解质溶液的电位变化来确定物质的量的方法称为电位分析法;同时测定电解质溶液电流和电位变化以确定物质的组成及含量的方法是极谱和伏安分析法;如果以这些电参数作为时间和浓度的函数还可以衍生出其他的电化学分析法,如库仑分析法,等等。在各种电化学分析中,依据使用方式的不同,还可分为直接法和间接法。直接法是由测量的电参数值直接求得待测物的物理量,如溶液 pH 的测定;而间接法是将电化学仪器作为滴定终点指示装置的电化学滴定分析法,如电位滴定、电流滴定、电导滴定等。

电化学分析法具有设备简单、操作方便、应用广泛等特点,其中许多方法便于实现自动化,非常适合于化工生产中的自动控制和在线分析。此外,电化学分析法还具有灵敏度与准确度高、重现性好的优点,被测物的最低检测量可以达到 10^{-12} mol/L 数量级。传统的电化学分析法多用于无机离子的分析,现如今电化学分析在有机物的分析测定方面也得到了广泛的应用,生物电化学分析及活体电化学检测也得到较大的进展。

2.2 电位分析法

电位分析法是在通过电池的电流为零的条件下测定电池的电动势或电极电位,从而利用

电极电位与浓度的关系来测定物质浓度的一种电化学分析方法。

2.2.1 电位分析法的原理

2.2.1.1 化学电池

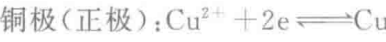
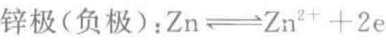
化学电池是实现化学反应能与电能相互转换的装置,它是由两个电极、电解质溶液和外电路组成。化学电池可分为无液接界电池和有液接界电池,液接界指的是两溶液间的界面,也称为液接界面。无液接界电池是将两个电极插入同一电解质溶液中组成的电池;有液接界电池是将两个电极分别插在两种组成不同或组成相同而浓度不同的分隔开的电解质溶液中组成的电池。两电解质溶液用离子可透过的隔膜分开,隔膜可以是多孔陶瓷或多孔玻璃、多孔纸等,也可是盐桥。通常采用较多的是有液接界电池。化学电池也可根据电极反应是否自发进行,分为原电池和电解池两类。

原电池是一种将化学能转变为电能的装置,其电极反应可自发进行。电解池是一种将电能转变为化学能的装置,只有在有外加电压的情况下其电极反应才能进行。同一结构的电池,在改变实验条件时,能相互转化。

现以 Daniell 电池(铜-锌原电池)为例,讨论原电池电位是如何产生的。Daniell 电池的结构如图 2-1 所示。

在 Zn 和 ZnSO₄ 与 Cu 和 CuSO₄ 两个半电池之间,以盐桥沟通两种溶液中的离子,以导线连接两极,就得到了 Daniell 电池。

锌电极是负极,发生氧化反应,它不断给出电子转变为 Zn²⁺ 而进入溶液;铜电极是正极,发生还原反应,溶液中的 Cu²⁺ 从 Cu 电极获得由 Zn 电极转移来的过剩的电子而变成 Cu 沉积在 Cu 电极上。即



在电池内部,两电解质溶液通过 KCl 盐桥相连。当电极发生氧化还原反应时,ZnSO₄ 烧杯中溶液正电荷过剩,CuSO₄ 烧杯中溶液负电荷过剩,这时盐桥中的 Cl⁻ 向 ZnSO₄ 溶液中迁移,K⁺ 向 CuSO₄ 溶液中迁移,由此构成电流回路。原电池的总反应为



按照习惯,把负极及与其相接触的溶液写在左边,把与正极相关的部分写在右边;半电池中的相界面以单竖线“|”表示;两个半电池通过盐桥连接时以双竖线“||”表示;溶液注明活(浓)度,气体注明压力,若不特别说明,温度系指 25℃。铜-锌原电池的符号可表示为:



如果外加电压大于原电池的电动势,则铜-锌原电池变成电解池:

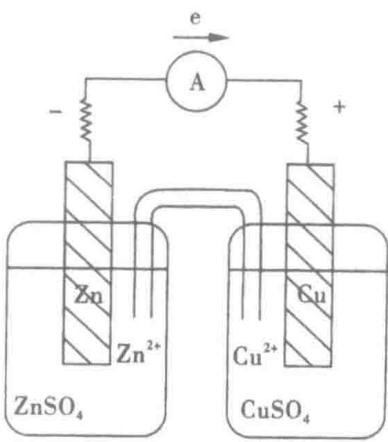
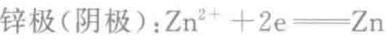


图 2-1 Daniell 电池的结构示意图

铜极(阳极): $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$

电解池的总反应为: $\text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Zn} + \text{Cu}^{2+}$

上述反应是铜-锌原电池反应的逆反应。显然,原电池的电池反应自发进行;电解池的电池反应不能自发进行。在电位法中使用的测量电池均为原电池;而在永停电流滴定法使用的测量电池均为电解池。

2.2.1.2 液接电位

液体接界电位简称液接电位,又称为扩散电位,是指两种组成不同或组成相同浓度不同的电解质溶液接触形成界面时,在界面两侧产生的电位差,记为 E_j 。液接电位由于离子在通过界面时扩散速率不同而形成。

例如,0.01 mol/L HCl(I)与0.1 mol/L HCl(II)相接触时,由于扩散作用,如图2-2(A)所示,产生的 E_j 大约为40 mV。 E_j 的大小与界面两侧溶液中离子的种类和浓度有关。在常见的电解质溶液中,凡是与KCl或KNO₃浓溶液接触的溶液界面,其 E_j 都较小。例如,将图2-2(A)中左边的溶液更换为3.5 mol/L KCl溶液时,平衡时的 E_j 仅有3 mV。

由于 E_j 很难准确测量,而进行电位法测量的电化学电池多为有液接的电池,因此在实验中应尽量减小液接电位,通常采用的方法是用盐桥将两溶液相连。盐桥内充高浓度KCl溶液或其他适宜电解质溶液。用盐桥连接两个浓度不同的溶液时扩散作用以高浓度的 K^+ 和 Cl^- 为主,由于 K^+ 和 Cl^- 的扩散速率几乎相等,如图2-2(B)所示,盐桥(III)中 K^+ 和 Cl^- 将以绝对优势扩散,几乎同时进入I相和II相,所以形成的液接电位极小(1~2 mV),一般可以忽略不计。

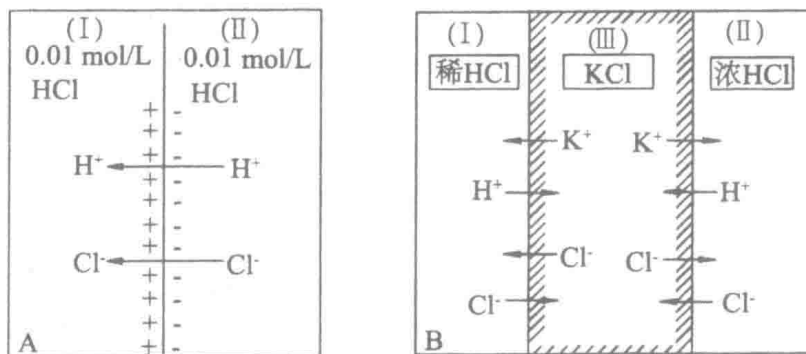


图2-2 液接电位的形成及消除的示意图

2.2.2 参比电极与指示电极

2.2.2.1 参比电极

参比电极是指在一定条件下,其电极电位基本恒定的电极。参比电极应满足可逆性好,且电极电位稳定,重现性好,简单耐用的要求。

(1) 饱和甘汞电极

饱和甘汞电极(SCE)的底部有少量纯汞,上面覆盖一层 $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 的糊状物,浸在KCl

溶液中,其构造如图 2-3 所示。

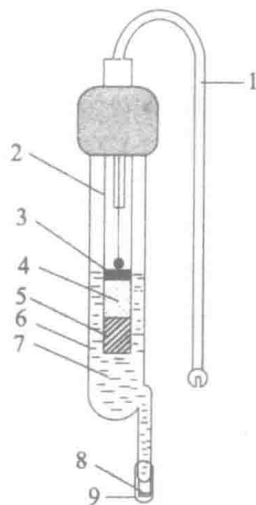


图 2-3 饱和甘汞电极的示意图

1—电极引线;2—玻璃管;3—汞;4—甘汞糊(Hg_2Cl_2 和 Hg 研成的糊);
5—石棉或纸浆;6—玻璃管外套;7—饱和 KCl ;8—素烧瓷片;9—小橡皮塞

电极组成: $\text{HgHg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(a_{\text{Cl}^-})$

电极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

电极电位: $\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{Cl}^-}$ (2-1)

由式(2-1)可知,甘汞电极的电极电位与溶液中 Cl^- 的活度和温度有关。甘汞电池构造简单,电位稳定,使用方便,是最常用的参比电极之一,常作为二级标准,代替氢电极来测定其他电极的电位。

(2)双盐桥饱和甘汞电极

双盐桥饱和甘汞电极又称为双液接 SCE,其结构如图 2-4 所示,是在 SCE 下端接一玻璃管,内充适当的电解质溶液(通常为 KNO_3)。

当使用 SCE 遇到下列情况时,应采用双盐桥饱和甘汞电极:

①SCE 中 Cl^- 与试液中的离子发生化学反应。如测 Ag^+ 时,SCE 中 Cl^- 与 Ag^+ 反应,生成 AgCl 沉淀。

②当被测离子为 Cl^- 或 K^+ 时,SCE 中 KCl 渗透到试液中将引起干扰。

③当测定试液中含有 I^- 、 CN^- 、 Hg^{2+} 和 S^{2-} 等离子时,使 SCE 的电位随时间而发生漂移,甚至破坏 SCE 电极功能。

④当 SCE 与试液间的残余液接电位大且不稳定时,如在非水滴定中使用较多。

⑤当试液温度较高或较低时,为了减少 SCE 的温度滞后效应,采用双盐桥饱和甘汞电极可保持一定的温度梯度,保证 SCE 在正常温度下工作。

(3)银-氯化银电极

银-氯化银电极(SSE)是由 AgCl 沉积在 Ag 电极上,并浸入含有 Cl^- 的溶液中构成的。构造如图 2-5 所示。