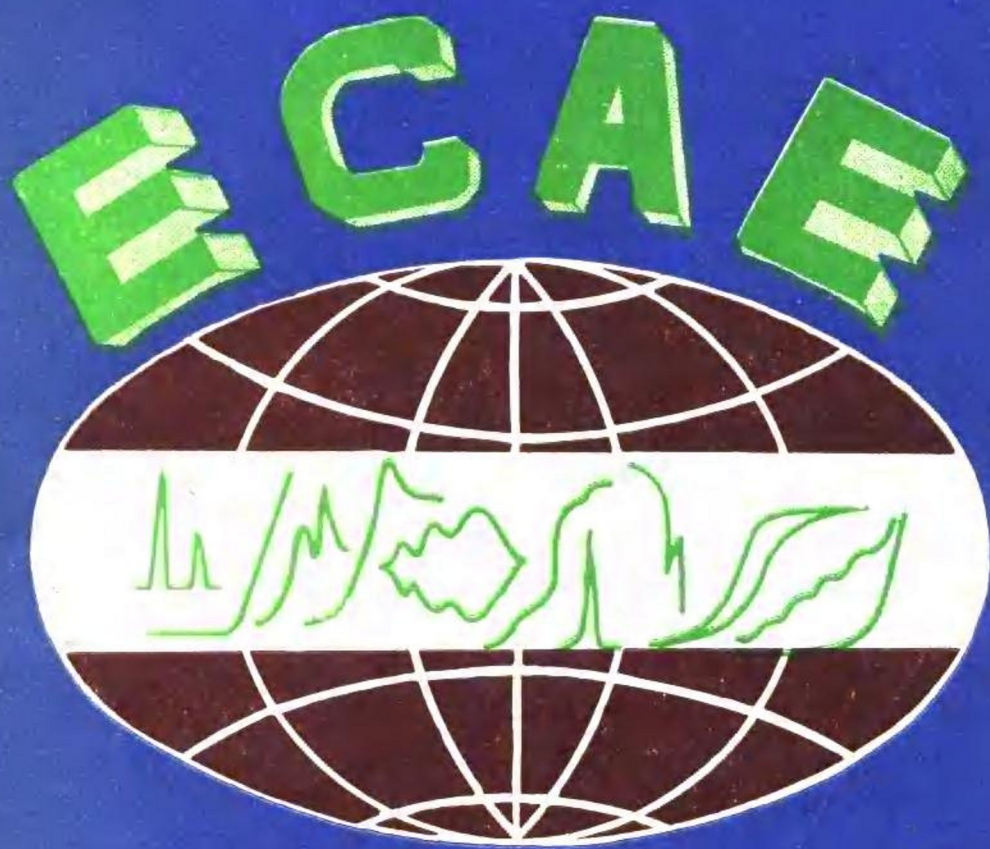


高等学校教材

# 电化学分析实验

许国镇 编



地质出版社

高等学校教材

# 电化学分析实验

中国地质大学(北京)

许国镇 编

地质出版社

## 内 容 简 介

本书的电化学分析实验包括电位分析法、离子选择性电极的应用、极谱分析法、固体电极伏安法、库仑分析法、电导分析法和电流分析法等。在实验选择上既有电分析基础实验，又有结合地质专业的实验。根据现有教学条件介绍了十种国产电分析仪器。尽可能反映当前电化学分析学科发展的新技术、新方法以及近年来我们科研中的新成果。

本书实验内容齐全，新颖并具有地质特色，由浅入深，适用性较广。本书主要供地质院校工业分析专业大学生、研究生用作教材，也可作为理工科，师范院校仪器分析实验教材或参考书，此外还可供科研及生产部门有关分析化学专业的科技人员参考。

\* \* \*

本书由徐培方、张惟宽主审，经地质矿产部高等学校工业分析专业课程教学指导委员会推荐，作为高等学校教材出版。

\* \* \*

### 高等学校教材 电化学分析实验

中国地质大学（北京）

许国镇 编

\*  
责任编辑：周继荣

地 质 学 社 出 版

（北京和平里）

地 质 学 社 印 刷 厂 印 刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店总店科技发行所发行

\*  
开本：787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张：7.875 字数：182000  
1991年4月北京第一版·1991年4月北京第一次印刷  
印数：1—2305册 定价：2.10元  
ISBN 7-116-00779-2/P·663

# 前 言

电化学分析是现代仪器分析的重要组成部分，其测定方法具有准确、灵敏、快速、简便和自动化等特点，在国民经济各部门和现代科学技术领域中获得广泛应用。

本书系我校对地质、岩矿、地化、矿床、物探、探工、水文、煤田和岩矿分析等专业研究生和化学师资班、高年级大学生开设的电分析化学课程的实验教材。是参照综合性大学化学专业《仪器分析教学大纲》，并结合我校七年来教学实践编写而成的。

电化学分析实验包括电位分析法、离子选择性电极应用、极谱分析法、固体电极伏安法、库仑分析法、电导分析法和电流分析法等，在实验内容选择上，既有基础部分即化学专业必修的电分析基础实验，又有结合地质专业的实验，以适应地质研究工作的需要。本书取材尽可能反映当前电化学分析学科发展的新技术、新方法以及近年来我们科研中的新成果，并根据现有教学条件，主要介绍了十种国产电分析仪器。同时我们也注意吸收兄弟院校的教学经验充实本教材，因此本书实验内容齐全，取材由浅入深，以适应不同地质类专业，不同层次的研究生选修之需要。

电化学分析是一门实践性很强的课程，学生通过电分析实验的严格训练，使他们对电分析化学的基本理论有较深的理解，熟悉各类电分析仪器的基本结构、性能和应用范围，正确掌握各类电分析实验技能和测试方法，通过严格的定量要求，增强独立科学研究的能力。

本书由许国镇编写。在校内试用过程中曾得到82—87届研究生导师的关心、支持并提出了许多建设性意见。戈迺锷、肖永寿、刘秀明、许伯济、李京、阎欣和卢军等同志对实验工作给予大力支持，书稿承成都地质学院徐培方教授和中国地质大学张惟宽教授仔细审阅修改，另外化学教研室陈波珍和方意愉等同志清抄了部分书稿，在此一并表示衷心感谢。

由于编者学识有限，书中定会存有缺点和错误，诚恳希望读者批评指正。

编者

1990年9月

# 目 录

<b>第一章 电位分析法</b> .....	1
实验一 粘土及水样中pH值和Eh值测量.....	1
附录一 pH值测量和pH <sub>s</sub> -2型酸度计的使用说明 .....	5
附录二 甘汞电极、铂黑电极和Ag-AgCl电极的性质和制备 .....	7
实验二 $\Delta E_h$ 的测定	
——研究地质体氧化还原性 .....	11
实验三 电位滴定法测定钒的价态 .....	13
实验四 自动电位滴定法测定卤水中硼 .....	18
附录 ZD-2型自动电位滴定计使用说明 .....	19
实验五 自动电位滴定法测定高炉渣中铝 .....	22
实验六 氟离子选择性电极测定地下水中氟 .....	25
实验七 氟离子选择性电极测定氢氟酸的离解常数 .....	28
实验八 离子选择性电极法测定土壤中的硝酸盐	
——格氏(Gran)作图法的应用 .....	31
实验九 电位滴定法测定Cu <sup>2+</sup> -磺基水杨酸络合物的稳定常数 .....	34
实验十 极弱酸的电位滴定	
——程序计算法测定滴定终点和极弱酸的生成常数 .....	37
附录一 Ingman公式推导和举例 .....	40
附录二 计算程序方案参考 .....	41
实验十一 电位法研究气固反应动力学	
——新类型钒矿中V(IV)的氧化反应动力学 .....	43
<b>第二章 极谱分析法</b> .....	49
实验十二 极谱定性分析和铜的定量测定 .....	52
附录一 883型笔录式极谱仪使用说明 .....	55
附录二 极谱半波电位 .....	56
实验十三 极谱半波电位和电极反应电子数的测定 .....	60
实验十四 极谱法测定Cd <sup>2+</sup> 和乙二胺的络合物形成常数和配位数 .....	62
实验十五 单扫描示波极谱法测定蚀变白云岩中微量铅 .....	64
附录 JP-1A型示波极谱仪使用说明 .....	66
实验十六 铈的极谱催化波法测定	
——包头铁矿炉渣中铈的测定 .....	69
实验十七 矿石中微量钨钼的连续催化波极谱测定 .....	71
实验十八 交流示波极谱滴定法测定铅锌矿中锌 .....	72
附录 LS-1A型交流示波极谱滴定仪使用说明 .....	76
<b>第三章 固体电极伏安法</b> .....	78

实验十九 汞膜电极阳极溶出法测水中镉 .....	79
附录 AD-1型极谱仪使用说明 .....	81
实验廿 微分电位溶出法在地质找矿中的应用	
——地电化学提取液中痕量铜的测定 .....	83
实验廿一 碳糊电极伏安法测定元素价态 .....	86
附录 79-1型伏安分析仪使用说明 .....	89
实验廿二 丁二酮肟化学修饰电极阴极溶出伏安法测定痕量镍 .....	90
<b>第四章 库仑分析法</b> .....	<b>93</b>
实验廿三 库仑碘量法测定砷 .....	93
实验廿四 微库仑测定石油产品的溴价或溴指数 .....	95
附录 YS-2A型微库仑仪使用说明 .....	97
<b>第五章 电导分析法</b> .....	<b>101</b>
实验廿五 电导法测定水的纯度和盐酸浓度 .....	101
附录 DDS-11A型电导率仪的使用说明 .....	106
实验廿六 电导法测定弱电解质的离解常数 .....	108
实验廿七 电导法测定皂化反应的级数、速度常数和活化能 .....	110
<b>第六章 电流分析法</b> .....	<b>114</b>
实验廿八 双铂极电流滴定法	
——锌镉共存时的定量测定 .....	114
<b>参考文献</b> .....	<b>117</b>

# 第一章 电位分析法

电位分析法是利用电极电位和溶液中被测物质的活度（或浓度）的关系，通过电极电位的测量进行定量分析的方法。

电位分析法包括两大类：直接电位法和电位滴定法。直接电位法，或称离子选择性电极法，它利用具有选择性的敏感膜电极将被测离子的活度（或浓度）转化为电极电位加以测定。从能斯特公式（Nernst）可知被测物质的活度（浓度）和电极电位关系为：

$$E = c + \frac{0.059}{n} \lg a_A$$

式中： $c$ 为常数， $a_A$ 为物质的活度。这是直接电位法的基本公式。

电位滴定法是利用加入滴定剂，以电极电位的变化指示滴定终点的容量分析方法。

我们知道单个电极的电位是无法测量的，需要组成一个电化学电池，即有两支电极。用来指示被测溶液中某一离子活度（浓度）的一支电极称为指示电极；在测量电极电位时提供电位标准的电极，称为参比电极。两支电极同时插入试液组成原电池，通过高输入阻抗的毫伏计（或pH计）测量电池电动势。电位滴定多数在零电流下进行，但也有在加极化电流下测电动势的（恒电流电位滴定）。

应该指出，直接电位法是在被测物质的平衡体系不发生变化的条件下进行测量的，所测得的是物质游离粒子的量，而电位滴定法测定的是物质的总量。例如电位法测定醋酸溶液中 $H^+$ 浓度时，电位滴定法测出的是溶液中 $H^+$ 的总量，包括已离解的和未离解的 $H^+$ ；直接电位法只测定溶液中已经存在的自由 $H^+$ ，不影响离解平衡。

电位分析法可以测定用其它方法难以测定的许多离子，如碱金属和碱土金属离子、阴离子和有机离子等，而且仪器使用简单，操作方便，易于实现自动化。例如国产ZD-2型自动电位滴定计在电位滴定曲线终点时 $\left(\frac{d^2E}{dV^2} = 0\right)$ ，自动关闭滴定装置。此外电位分析法在研究溶液平衡方面亦是十分有效的手段，如直接电位法可测定弱碱的质子化常数 $K^H$ 、络合物稳定常数、活度系数和溶度积等，pH滴定法测定络合物稳定常数等等。

电位分析法内容十分丰富，除了用于实际的分析测定外，有关理论和应用都在发展中。

## 实验一 粘土及水样中pH值和Eh值测量

### 一、实验目的

1. 通过测定粘土及水样中pH和Eh值了解测定原理。
2. 掌握pH<sub>s</sub>-2型酸度计使用方法。

### 二、基本原理

pH值和Eh值是地球化学环境的重要标志，应用广泛。pH值的测定采用直接电位法，

即由待测体系组成工作电池，以饱和甘汞电极为参比电极（正极）、玻璃膜电极作为指示电极（负极），测量该电池的电动势：

$$E_{\text{emf}} = E_{\text{SCE}} - E_{\text{膜}}$$

式中： $E_{\text{SCE}}$ 为饱和甘汞电极电势； $E_{\text{膜}}$ 为玻璃电极膜电势（ $=\varphi_0 - 0.059\text{pH}$ ）。所以

$$E_{\text{emf}} = E_{\text{SCE}} - \varphi_0 + 0.059\text{pH} = \varphi'_0 + 0.059\text{pH}$$

电池电动势包括甘汞电极电位，玻璃电极内参比电极电位和液接电位，可视作常数 $\varphi'_0$ 。在25℃时，每相差1个pH单位时产生59mV电位差。通常我们不采用测量绝对值的办法，而用比较法。即首先用一已知标准溶液pH值在仪器上定位，相当于一个不对称电位抵消器（即把常数项消去）。温度差异通过仪器补偿。然后再测出未知液pH值。

氧化还原过程在自然环境中普遍存在，在天然水、土壤中氧化还原反应占着极其重要的地位。为判明水、土的氧化还原状况，可用电位法直接测定Eh值。

电极电位与元素的氧化态和还原态的比例有关，由Nernst公式表示：

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (25^\circ\text{C})$$

这种关系系指单一电对而言。而天然水和土壤由天然的复杂物质所组成，测得的Eh值只能表示它们之中各种氧化态或还原态离子借助惰性金属传递电子的总效应。或者说水和土壤的氧化-还原体系是由无机物和有机物单一氧化还原体系组成的混合体系。天然水的Eh值除取决于所含物质及其相应的氧化态、还原态相对含量外，还受水的pH值影响。由Nernst方程式得知，pH值每改变1个单位，其Eh值相应增减 $\frac{59}{n}\text{mV}$ （ $n$ 为整数）。

Eh值作为环境的氧化还原状态的标志，测定方法是由自然的混合体系组成一电池，铂电极为指示电极（正极），饱和甘汞电极为参比电极（负极），测量该电池电动势

$$E_{\text{emf}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{SCE}}$$

定义： $Eh = E_{\text{Pt}} = E_{\text{emf}} + E_{\text{SCE}}$

Eh值是以惰性电极上产生电位表示自然的混合体系的氧化物还原电位值。若以SCE为单位，则Eh电位即为自然的混合体系组成电池的电动势值。

在实际测量之前，需通过标准氧化还原缓冲液Zo Bell溶液的Eh进行校正（相当于定位）。25℃时，该溶液克式量电势 $Eh = 430\text{mV}$ 。所以

$$E_{\text{emf}} = 430 - E_{\text{SCE}}$$

经校正后可直接测量自然的混合体系组成电池电动势，即测得Eh值（相对于SCE）。甘汞电极电势与KCl溶液的浓度有关，饱和甘汞电极电位与测定时的温度有关，并可根据附录二算出不同温度下的 $E_{\text{SCE}}$ 值。

### 三、仪器和试剂

1. pH<sub>s</sub>-2型酸度计。

2. pH玻璃电极、铂电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极。

3. 标准缓冲溶液

(1) pH=4的溶液：称取在110℃烘干后的分析纯苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）10.21g，溶于重蒸馏水中，并稀释至1000ml，此溶液pH值为4左右。

(2) pH=7的溶液：称取在110℃烘干2小时的分析纯磷酸二氢钾（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）3.40g



和分析纯磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 3.55g溶于除去 $\text{CO}_2$ 的重蒸馏水中, 并稀释至1000ml, 此溶液pH值为7左右。

(3) pH=9的溶液: 称取3.81g分析纯硼酸钠( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )溶于1000ml除 $\text{CO}_2$ 的重蒸馏水中。此溶液pH值为9左右。并装在聚乙烯塑料瓶中密封保存。

标准缓冲溶液的pH值随温度不同而稍有差异, 其数值变化如表(1-1)。

表 1-1 0—40℃下标准缓冲溶液pH值

温 度 ℃	0.05M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0.025M $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -0.025M $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0.01M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
0	4.01	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.39
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.00	6.86	9.18
30	4.01	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.03	6.84	9.07

#### 4. 标准氧化还原缓冲液——ZoBell溶液

0.1M KCl溶液中含有1/300M亚铁氰化钾和1/300M铁氰化钾溶液(即将两种各含2/300M的铁盐分别配制于0.1M KCl中贮于棕色瓶中, 使用时等体积混合)。

5. 2M KCl溶液; 0.2M HCl—0.1M NaCl溶液。

6.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 靛氢醌(分析纯)

7. 粘土(北京市南郊), 地质湖水。

### 四、实验步骤

#### 1. 湖水pH值测定

(1) 按附录一操作测pH值。调好pH计(放pH档), 以饱和甘汞电极为参比电极(正极), 玻璃电极为指示电极(负极)。

(2) 用广泛pH试纸测湖水pH值, 选用与此值相近的pH标准缓冲溶液进行定位及温度补偿。然后准确测定水样中pH值, 重复测定数次, 记录结果。

(3) 玻璃电极必须预先浸泡在蒸馏水中24小时才可使用。

(4) 每测一种溶液前, 电极都要用蒸馏水冲洗, 并小心用滤纸吸干水后进行测量, 用后将玻璃电极浸入蒸馏水中。

#### 2. 铂电极表面处理和校正

氧化还原电位(Eh)是指惰性电极所反映的测定体系中放出或获得电子的能力。当氧化还原反应处于热力学平衡时, Eh值可用铂等惰性电极来测定。为了使铂电极获得较好的重现性和接近平衡的Eh值, 必须将电极表面作适当处理, 然后用标准氧化还原缓冲液校正。

(1) 铂电极放入铬酸洗液内浸泡10分钟左右, 用水冲洗干净后, 即可进行如下脱膜处理。

(2) 取0.2M HCl—0.1M NaCl溶液100ml, 加热至微沸, 然后加入约0.2g固体

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>，稍加搅动后浸入电极，继续煮沸30分钟。在加热过程中使溶液体积尽可能保持一定，处理的时间和次数视铂电极的新旧和沾污程度而定。电极处理后用蒸馏水洗净。

(3) 取50ml缓冲液(1)于烧杯中，加入少量靛氢醌，搅拌至饱和为止，然后插入饱和甘汞电极(负极)和待检查的铂电极(正极)，测量其电池的电动势( $E$ )，根据溶液温度( $t$ )，由下式算出pH值：

$$\text{pH} = \frac{455 - 0.09(t - 25) - E}{59.1 + 0.2(t - 25)}$$

比较算出pH值与该温度时缓冲液的pH值是否相符，两者差值不应超过0.04 pH单位。如果相差较大，则重复(2)项操作，直到合格，然后将洗净的电极保存在蒸馏水中。

### 3. 粘土的pH值、Eh值测量

(1) 在扭力天平上称取粘土样3g置于50ml高壁烧杯中，加2M HCl溶液25ml，搅拌15分钟，静置3分钟，待上层液清晰后，按实验步骤1测pH值，1分钟以内稳定即可测量。

(2) 将pH<sub>s</sub>-2酸度计调试好，放mV档，以饱和甘汞电极为负极，经表面处理和校正后的铂电极为正极。在ZoBell溶液中校正Eh电位值为430mV(25℃时  $E_{SCE}$  为244mV)，即电池电动势  $E_{cmf}$  为186mV。

(3) 将洗净的电极插入粘土的上清液中，每隔数分钟后读数，测量  $E_{cmf}$ ，直至达到平衡， $E_{cmf}$  读数稳定为止，记录结果。

用表格形式列出原始数据并计算结果。

### 五、注意事项

1. 要在电表指针稳定后才能读数。
2. 玻璃电极敏感膜极薄，容易破损，使用时务必小心操作，注意保护。
3. 测Eh值时，应对试样组成有所了解，如试样中有高浓度硫离子时，除注意铂电极“中毒”问题外，须使用双盐桥参比电极，以免产生硫化汞或硫化银沉淀。
4. 铂电极与粘土浸出液接触，需要一定时间才能达到稳定的Eh值，约30分钟左右达到平衡的Eh值才是准确的。

记录格式：

#### 1. 湖水pH测定

测定次数	1	2	3	4	5	平均值
pH 值						

#### 2. 粘土pH及Eh测定

$$E_{cmf} = Eh - E_{SCE} \quad \text{室温} \quad \text{,} \quad E_{SCE}:$$

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
pH 值											
$E_{cmf}$ (mV)											
Eh粘土 (mV)											

## 六、思考题

1. pH玻璃电极的电位与pH值的关系是什么? 为何要用pH标准溶液定位? 为什么电极使用前要用水浸泡若干小时?

2. pH-Eh在地质上有何应用, 试举例说明。

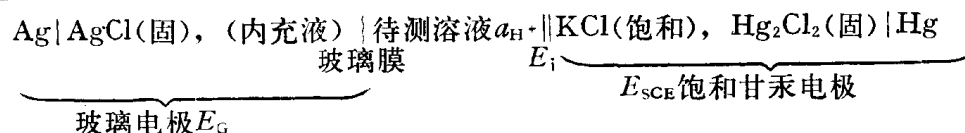
### 附录一 pH值测量和pH<sub>s</sub>-2型酸度计的使用说明

水溶液中pH值测量是遍及整个化学领域的重要问题, pH玻璃电极法(电势法测pH值的一种)测量水溶液中的pH值, 是目前使用最广的较简便、准确的方法。本附录将扼要介绍这种方法测量pH值的原理和pH<sub>s</sub>-2型酸度计的使用方法, 为电位滴定和离子选择电极法测定作准备。

#### 一、水溶液中pH值测量原理

pH值定义为,  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$  (即 $a_{\text{H}^+}$ 即是 $\text{H}^+$ 的活度)。电位法测定水溶液中的pH值, 指的是氢离子的活度 $a_{\text{H}^+}$ 。

pH计主要包括pH玻璃电极、饱和甘汞电极(作为参比电极)和测量部分。测量pH值的电池是:



以上电池的电动势由以下几个部分组成:

(1) pH玻璃电极对 $a_{\text{H}^+}$ 的Nernst电位响应, 即

$$E_G = E_G^\circ + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}$$

(2) 盐桥与待测溶液之间的液体接界电势 $E_i$ 。

(3) 饱和甘汞电极电势 $E_{\text{SCE}}$ 。

则电池的电动势为:

$$\begin{aligned} E_{\text{池}} &= E_{\text{SCE}} + E_i - E_G \\ &= E_{\text{SCE}} + E_i - E_G^\circ - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} \end{aligned} \quad (1)$$

在给定条件下, (1)式中的 $E_{\text{SCE}}$ 、 $E_G^\circ$ 和 $E_i$ 可以作为常数处理, 并设 $E^* = E_{\text{SCE}} + E_i - E_G^\circ$ , 则

$$\begin{aligned} E_{\text{池}} &= E^* - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} = E^* + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \\ \text{pH} &= \frac{E_{\text{池}} - E^*}{2.303RT/F} \end{aligned} \quad (2)$$

(2)式即pH值的操作定义, 它是电池测量部分的设计依据。式中 $E^*$ , 对于每一个测量电池有不同的常数值, 它包括 $E_{\text{SCE}}$ 、 $E_i$ 和 $E_G^\circ$ 等复杂因素。在测量未知pH值溶液之前, 要用标准缓冲溶液来标定。因此实际测量时, 未知pH值溶液的 $\text{pH}_x$ 公式是:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{(E_x - E_s)F}{RT} \quad (3)$$

由于pH玻璃电极的阻抗较高，要求测量仪器的输入阻抗至少要比它高100—1000倍。pH<sub>s</sub>-2型酸度计采用参量振荡放大器电路。是一种利用高阻抗变容二极管的直流放大器，而且用深度、负反馈提高仪器的稳定性和线性度。pH计的电测量部分的“定位”补偿就是解决(2)式中的 $E^*$ 问题；“温度”补偿则是解决(2)式中的“ $T$ ”问题；仪器的电位零点是指出在pH=7的位置上，即pH=7.00时， $E_{\text{测}}=0$ ，这就要求pH玻璃电极测量电池的 $E^*=-420.05\text{mV}$ （在30℃）。以上问题仪器都已解决了。

当未知pH值溶液的组分与标准pH缓冲溶液的组分差别较大时， $E_i$ 在这两种溶液中是不相同的。因此引起pH测量的误差。但在实际应用上，对pH值的测量或控制，往往只要知道未知溶液的pH值相对于一个标准pH缓冲溶液有一定的精度、可重复的数值就行，不在乎测出pH值的真实含义。但对于那些要求pH值的真实含义的测量，未知溶液的组分应尽量接近标准溶液的组分，或者采用无液体接界电势的电池测量。

## 二、pH<sub>s</sub>-2型酸度计的使用说明

I 本仪器的主要性能附在仪器外壳的前侧面上。在使用之前，应了解仪器的主要性能指标，特别是量程范围，最小分度、精度和重现性等指标，才能正确记录测量数据并估计其测量偏差范围。

### II 使用说明

1. pH<sub>s</sub>-2型酸度计的示意图如下：

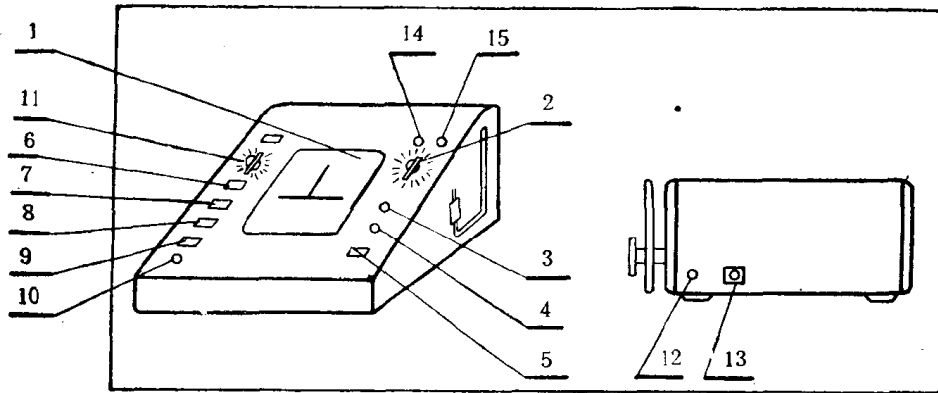


图 1—1 pH<sub>s</sub>-2型酸度计面板图

1. 指示表；2. pH-mV分档旋钮；3. 校正调节器；4. 定位调节器；5. 读数键；6. 电源开关；7. pH按键；8. +mV按键；9. -mV按键；10. 零点调节器；11. 温度补偿器；12. 保险丝；13. 电源插座；14. 甘汞电极接线柱；15. 玻璃电极插口

### 2. 安装

仪器配用231型玻璃电极和232型甘汞电极。使用前先将电极夹子夹在电极杆上，再把玻璃电极（或其他测量用的指示电极夹在夹子里，电极的引线分别插入孔“15”和连接到接线柱“14”，并将电源插座“13”接通电源。

### 3. pH值测量操作

- (1) 按下pH键“7”，左上角指示灯亮，预热数分钟。
- (2) 将温度补偿器“11”调至测量溶液的温度。
- (3) 将pH-mV档旋钮“2”放在刻度6处。用零位调节器“10”调节至指示表刻度

为pH=1, 即相当于pH=7。

(4) 将pH-mV分档旋钮“2”放在“校正”位置, 用校正调节器“3”调节指针到满刻度。

(5) 重复操作(3)、(4)至稳定。

(6) 在烧杯内放入标准pH缓冲溶液, 按下读数键“5”, 用定位调节器“4”调节指针到标准pH缓冲溶液的pH值(注意: 缓冲溶液pH值与温度有关, 所用来校正的标准pH缓冲溶液的pH值应与待测溶液的pH值相近)。pH值的读数值是分档旋钮“2”上的数加上指示表上的指示数值。

(7) 还原读数键“5”, 取走标准pH缓冲溶液, 至此仪器已校正完毕, 可用其测量待测溶液的pH值。

(8) 用水洗净电极, 换上待测溶液, 按下读数键“5”, 读出待测溶液的pH值。

(9) 还原读数键“5”, 取走待测溶液, 洗净电极。

#### 4. +mV测量

(1) 将玻璃电极孔“15”接待测电池的负极, 甘汞电极接线柱“14”接正极。

(2) 按下+mV键“8”。

(3) 检查指针是否在刻度盘1的位置, 偏移时可用零位调节器“10”调节。

(4) 将分档旋钮“2”放在“校正”位置, 用校正调节器“3”调至指针指满刻度。

(5) 将分档旋钮“2”放在零位, 拔出玻璃电极孔“15”的电极插头, 使两电极短路, 按下读数键“5”, 用定位调节器“4”调节指针指到零。还原读数键“5”, 此仪器已校正好, 可以用其测量+mV值。

(6) 将电极插入玻璃电极孔“15”, 将电极放入测量溶液, 按下读数键“5”, 调节分档旋钮“2”, 读出指针指示的+mV值, 所测的mV数值应是分档旋钮“2”上的数值加上指针所指示的数值。

(7) 还原读数键“5”, 取出测定溶液。

#### 5. -mV测量

-mV的测量同+mV的测量, 只要换按-mV键“9”, 经校正后, 读表上的负值。

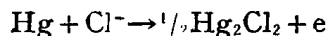
### 附录二 甘汞电极、铂黑电极和Ag-AgCl电极的性质和制备

#### 一、甘汞电极

甘汞电极是最常用的参比电极之一, 其结构如下:

Hg|Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(固体)|KCl溶液(被Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>所饱和)

KCl溶液的浓度通常为0.1M, 1M和饱和溶液(4.1M)三种。它的电极反应:



这种电极具有稳定的电势, 随温度的变化率小。甘汞是难溶的化合物, 在溶液内汞离子浓度的变化和氯离子浓度的变化有关, 所以甘汞电极的电势随氯离子浓度不同而改变。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

式中:  $E^\circ$ 为甘汞电极的标准电极势, 25℃时  $E^\circ = 0.2680\text{V}$ 。  $a_{\text{Cl}^-}$ 为溶液中  $\text{Cl}^-$ 的活度。

虽然饱和甘汞电极有着较大的温度系数, 但KCl的浓度在温度固定时是一常数, 而且浓KCl溶液是很好的盐桥溶液, 能较好地减少液接电势, 故我们常用饱和甘汞电极。三种

电极在25℃时的电极势和温度的关系如下：

(1) 0.1M甘汞电极势为：

$$0.3337 - 8.75 \times 10^{-5}(t-25) - 3 \times 10^{-6}(t-25)^2$$

(2) 1.0M甘汞电极势为：

$$0.2801 - 2.75 \times 10^{-4}(t-25) - 2.50 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 4 \times 10^{-3}(t-25)^3$$

(3) 饱和甘汞电极势为：

$$0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t-25) - 1.75 \times 10^{-6}(t-25)^2 - 9.0 \times 10^{-10}(t-25)^3$$

或  $0.2444 - 6.6 \times 10^{-4}(t-25)$  (包括液接电势)

各文献上列出的甘汞电极的电极势数据常不一致。这是因为接界电势的变化影响了甘汞电极的电势。由于所用盐桥内的介质不同，从而影响甘汞电极势的数据。

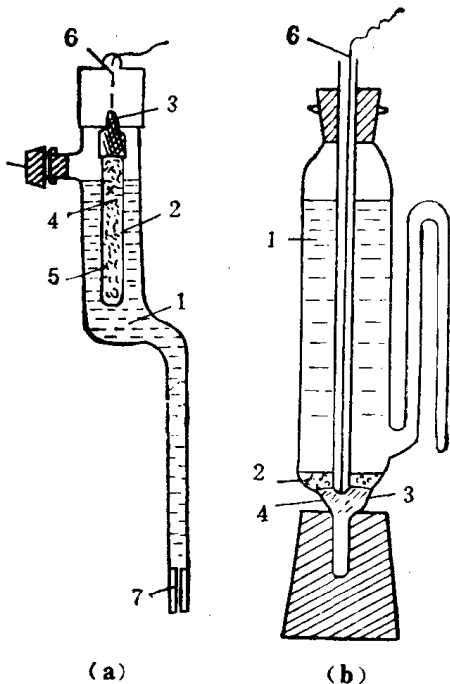


图 1—2 甘汞电极构造示意图

1. 饱和KCl溶液；2. 甘汞；3. 铂丝；  
4. 汞；5. 石棉；6. 电极引出线；7. 毛细管；8. 小橡皮塞，打开可加KCl或其他溶液

饱和甘汞电极制法是：先取玻璃电极管，底部焊接一铂丝。取化学纯汞约1ml加入洗净并烘干的电极管中，铂丝应全部浸没。另在小研钵中加入少许甘汞和纯净的汞，又加入少量的KCl溶液，研磨此混合物使其变成均匀的灰色糊状物。用小玻璃匙在汞面上平铺一层此糊状物，然后注入饱和KCl溶液静置一昼夜以上即可使用。在制备时要特别注意勿使甘汞的糊状物与汞相混，以免甘汞沾污铂丝；否则电极势就不稳定。图1—2为甘汞电极构造示意图。

甘汞电极可用电解法制备：将纯汞放在洁净的电极管内，然后插入洁净的铂丝，使铂丝全部浸入汞内。吸入1M KCl溶液于电极管内。以汞极为阳极，以另一铂丝为阴极，进行电解，电解液也用1M KCl，调节可变电阻使阳极刚好有气泡析出。电解15min。电解后汞的表面产生一薄层 $Hg_2Cl_2$ ，为了避免可能产生 $Hg^{2+}$ ，所以电解后KCl溶液需要换三四次，最后一次不放走，即可使用。在使用时要注意虹吸管内不可有气泡存在，并尽量避免摇动或振荡。

## 二、铂黑电极

铂黑电极是在铂片上镀一层颗粒较小的黑色金属铂所组成的电极。由接在铂片上的一根铂丝作导线和外电路相连接。制备时可采用将光滑的铂片和铂丝烧成红热，用力捶打，也可利用点焊方法，使铂片与铂丝牢固地接上，然后将铂丝熔入玻璃管的一端。

电镀前一般需进行铂表面处理。对新封的铂电极，可放在热的NaOH醇溶液中浸洗15min左右，以除去表面油污；然后在浓 $HNO_3$ 中煮几分钟，取出用蒸馏水冲洗。长时间用过、老化的铂黑电极，则可把其侵入40—50℃王水中( $HNO_3:HCl:H_2O=1:3:4$ )。经常摇动电极，洗去铂黑(注意不能任其腐蚀)，然后经过浓 $HNO_3$ 煮3—5min以去氧，再用水冲洗。

电极处理后，在玻璃管中加入少许汞，插入铜丝将电极接出或将铂丝与电极引出线（点）焊接。

以处理过的铂电极为阴极，另一铂电极为阳极，在2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中电解10—20min以消除氧化膜；观察电极表面出氢是否均匀。若有大气泡产生，则说明表面有油污，应重新处理。

在处理过的铂片上镀铂黑，一般采用电解法，电解液可按下面成分配制：

铂氯酸	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	3g
醋酸铅	PbAc <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.08g
蒸馏水	H <sub>2</sub> O	100ml

电镀时，将处理过的铂电极作阴极，另一铂电极作阳极。阴极电流密度15mA左右，电镀20min左右，如所镀的铂黑一洗即落，则需重新处理。铂黑不宜镀得太厚，太厚对建立平衡没有好处，但铂黑太薄的电极易老化和中毒。

由于电导池中的二个铂电极通常是固定的。所以电度时则可采用如下方法：

将两片电极浸入镀铂溶液中，按图1—3连好线路，将和二片电极串联的滑线电阻放到最大，按下双刀开关，调节滑线电阻，直至电极上有小气泡连续逸出为止。每半分钟改变电流方向一次（将双刀开关反过来），直到电极表面上镀有一层均匀的绒状铂黑为止。

上述镀好铂黑的电极往往吸附镀液和电解时所放出的氯气。所以镀好之后应立即使用蒸馏水仔细冲洗，然后在稀硫酸（1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）中电解10—20min，电流密度20—50mA/cm<sup>2</sup>。电解的作用是把吸附在铂黑上的氯还原为HCl而溶去，电解后应再用水洗涤二次。

注意，不能让镀好的铂黑电极干燥，因此电极平时应浸在蒸馏水中。

### 三、Ag—AgCl电极

氯化银电极也是常用的参比电极（溴化银、碘化银电极也可做参比电极，但由于它们对光线比AgCl更敏感，故应用尚不普遍），其电极反应如下：

t(°C)	E <sup>0</sup> (V)	t(°C)	E <sup>0</sup> (V)	t(°C)	E <sup>0</sup> (V)
0	+0.23655	20	+0.22557	40	+0.21208
5	+0.23413	25	+0.2234	45	+0.20835
10	+0.23142	30	+0.21904	50	+0.20449
15	+0.22857	35	+0.21565		



其电势由下式表示：

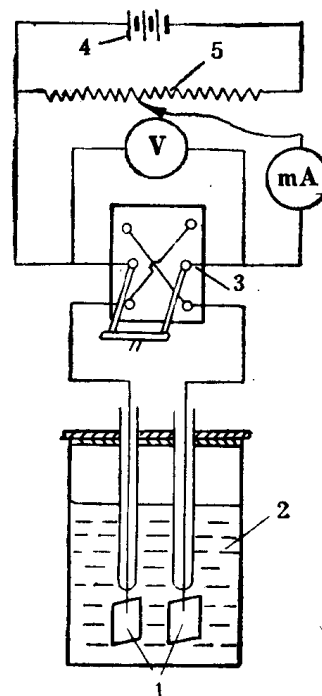


图 1—3 镀铂黑线路图

1. 铂电极；2. 氯化铂溶液；  
3. 换向开关；4. 直流电源（4—6V）；5. 滑线电阻

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

在不同温度下，AgCl电极的标准电极势如下：

AgCl电极可用下述两方法制得：

### 1. 热分解法

(1)  $\text{Ag}_2\text{O}$ 的制备：称31.55g氢氧化钡 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于50ml无 $\text{CO}_2$ 的蒸馏水中，澄清后装入滴定管。再称16.9g硝酸银溶于150ml蒸馏水中。在强烈搅拌下将 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 液滴加到 $\text{AgNO}_3$ 液中，滴加速度不宜太快，但应防止吸收 $\text{CO}_2$ 。当无 $\text{Ag}_2\text{O}$ 生成时，停止加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。用倾洗法洗涤 $\text{Ag}_2\text{O}$ （在250ml烧杯中，每次加水约150ml，搅拌半小时，澄清后倾去清液，如此洗30—40次，清液通过焰色检查至无黄绿色火焰为止）。

(2) 将直径为0.5mm，长2—3cm的铂丝绕成2—3圈（圈的直径约1mm左右），封入玻瓶管的一端。然后放在浓 $\text{HNO}_3$ 中煮几分钟，用水冲洗后，放在重蒸馏水中煮沸几分钟。

(3) 将在上面制得的 $\text{Ag}_2\text{O}$ 吸至半干，用一清洁的细玻璃棒将 $\text{Ag}_2\text{O}$ 涂在铂丝上， $\text{Ag}_2\text{O}$ 涂层应紧密、光滑。然后放入高温炉中，逐渐升温。在 $100^\circ\text{C}$ 以下保持0.5—1小时，以匀速升温至 $450^\circ\text{C}$ ，并在此温度维持半小时，电极保存在炉中，逐渐冷却至室温。然后采用同样方法进行涂敷，直到还原的Ag表面没有龟裂为止。

(4) 将上面制得的半成品放入0.1M HCl中作阳极，以铂电极为阴极，电流强度为10mA进行电解，使有15—20%的Ag变成AgCl（假定电流效率是100%），HCl最好先经过电解提纯。

(5) 电解完毕后的AgCl电极浸在0.1M HCl中，放在暗处，经一天后，电极电势稳定，即可使用。

### 2. 电镀法

待镀电极可选用螺旋形的铂丝或银丝，如果用铂丝则用 $\text{HNO}_3$ 洗净后再用蒸馏水洗；若用Ag丝则用丙酮洗去表面上的油污；若Ag丝上已镀AgCl，则先用氨水洗净。以免影响镀层质量。

制备时先镀银。所用镀银溶液可按下法配制：

$$\left. \begin{array}{ll} \text{AgNO}_3 & 3\text{g} \\ \text{KI} & 60\text{g} \\ \text{氨水} & 7\text{ml} \end{array} \right\} \text{加水配成100ml溶液。}$$

以待镀电极为阴极，再用一铂丝为阳极，电压4V，串联一个约2000 $\Omega$ 的可变电阻，用10mA电流镀半小时即可。

镀好之银电极用蒸馏水仔细冲洗，然后将此银电极作为阳极，将铂丝作为阴极在1M盐酸溶液中电镀一层AgCl（电流密度为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，通电约30min。然后用蒸馏水清洗，最后制得的电极呈紫褐色。制好的电极需24小时或更长时间才能充分达到平衡。AgCl电极不用时需浸入与待测体系具有相同氯离子浓的KCl的溶液中，并保存在不露光处。



## 实验二 $\Delta E_h$ 的测定

### ——研究地质体氧化还原性

#### 一、实验目的

1. 掌握电位法测定 $\Delta E_h$ 。测定 $\Delta E_h$ 是研究地质体氧化还原性的一种实验方法。
2. 了解测定 $\Delta E_h$ 对研究矿床形成及找矿勘探的重要意义。

#### 二、基本原理

自然界中不少变价元素的矿床形成和分布与地质体的氧化还原性能关系极为密切。介质和环境的氧化还原性是控制变价元素（如U、V、Cu、Ni、Co、Mo、P、Zn等）迁移分散或集中成矿的重要因素，通常这些元素都是在氧化环境下迁移，还原环境下沉积，成矿环境相似。但由于这些元素电对的电极电位不同，它们在氧化还原过渡带沉淀富集部位也不同，形成了元素的空间分带。因此了解元素的成矿环境及周围地质体的氧化还原性质，即通过电位法测定 $\Delta E_h$ ——即测定其氧化还原差减电位 $\Delta E_h$ 与地球化学分带 $\Delta E_h$ 标准对比，查明岩矿的还原能力大小，对揭示矿床形成及找矿勘探具有重要意义。

本实验用不同矿床岩石的类型样品，测定岩矿的还原容量（ $\Delta E_h$ 值），再根据岩矿 $\Delta E_h$ 值特征，并对照岩矿的地球化学指标，进行岩矿氧化还原分带的划分。

岩矿 $\Delta E_h$ 值测定方法是根据苏联学者Л.С.Евсеева等提出的用强氧化剂 $KMnO_4$ 在碱性条件下（pH 11—13）氧化岩矿粉样测定其 $\Delta E_h$ 。因为氧化剂 $KMnO_4$ 与岩矿中各还原组分电极电位的差值甚大，所以可确保在不同环境下岩矿中的还原物质充分被氧化。在碱性介质中，一定浓度和体积的 $KMnO_4$ 溶液，自身的氧化还原电位与同条件下 $KMnO_4$ 溶液加岩矿样品粉末悬浊液的氧化还原电位之差

$$\Delta E_h = E_{h(KMnO_4)} - E_{h(KMnO_4 + \text{岩粉})}$$

称该岩矿氧化还原差减电位值，差值大小可以反映岩矿中还原组分之多少和岩矿的还原能力，因此又称为氧化还原容量。该法一般适用于沉积矿床。固体岩石或矿石的 $\Delta E_h$ 值愈大，表明岩矿的还原能力越强，如 $\Delta E_h$ 小，说明岩矿氧化程度高。

#### 三、仪器和试剂

1. pH<sub>s</sub>-2型酸度计，Pt电极为指示电极（正极），饱和甘汞电极为参比电极（负极）。
2. CJ-1型磁力搅拌器。
3. ZoBell标准溶液

将2/300M亚铁氰化钾和2/300M铁氰化钾分别配制于0.1M KCl中贮于棕色瓶中，使用时再等体积混合。

4. 10% KOH溶液——10g KOH溶于90ml水中。

5. 1/60M（即0.05N） $KMnO_4$ 溶液

$KMnO_4$ 在碱性介质中还原至 $MnO_2$ 。称取2.634g ( $KMnO_4/60 = 158.05/60 = 2.634$ )放在约1L蒸馏水中加热沸腾1小时，放置2—3天后，用细瓷孔漏斗过滤至1L棕色容量瓶中，用加 $KMnO_4$ 而蒸馏的二次蒸馏水稀释至刻度，摇匀备用。

#### 四、实验步骤

1. 用ZoBell标准溶液校正Eh电极，25℃时该标准溶液Eh值应为430mV ± 5mV，若