

科學圖書大庫

電化學分析儀器

著者 張富昌

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

電化學分析儀器

著者 張富昌

江苏工业学院图书馆
藏书章

徐氏基金會出版

目 錄

序.....	I
第一章 緒 論	1
1-1 名詞簡介	1
1-2 電化學分析方法之分類	3
第二章 離子選擇性電極.....	6
2-1 概 述	6
2-1-1 發展史	6
2-1-2 優 點	8
2-1-3 缺 點	9
2-1-4 離子選擇性電極的基本特性	10
2-1-5 基本原理	11
2-1-6 選擇性	13
2-1-7 偵測下限	18
2-1-8 實用性之評估	18
2-2 玻璃膜電極	19
2-2-1 原 理	19
2-2-2 應 用	21
2-3 液態膜電極	23
2-3-1 簡 介	23
2-3-2 原 理	26

2-3-3 種類	28
2-4 固態膜電極	33
2-4-1 簡介	33
2-4-2 原理	33
2-4-3 氟電極	36
2-4-4 氯，溴，碘電極	37
2-4-5 銀電極	38
2-4-6 氰電極	38
2-4-7 銅電極	38
2-4-8 鉛電極	39
2-5 其他類型電極	41
2-5-1 氣態電極	41
2-5-2 酵素電極	45
2-5-3 化學免疫電極	49
2-5-4 微生物電極	50
2-5-5 細胞組織電極	51
2-6 測定方法	53
2-6-1 設備	53
2-6-2 標準曲線法	53
2-6-3 標準添加法	54
2-6-4 滴定法	55
2-6-5 格蘭氏圖法	55
2-7 電極之製造	59
2-7-1 固態膜銅電極之製法	60
2-7-2 塑膠膜電極	60
2-8 離子選擇性電極之應用	61
2-8-1 各種離子之測定	61
2-8-2 測定階梯穩定性常數	62
2-8-3 測溶解度積	68
2-8-4 測反應速率	68

2-8-5	催化劑法測定離子·····	71
2-8-6	測定有機物·····	72
2-8-7	生物化學上之應用·····	76
2-8-8	臨床應用·····	77
2-8-9	連續式測定法·····	79
第三章 質傳經對流—擴散作用之儀器 ·····		83
3-1	伏安儀·····	83
3-2	電位滴定儀·····	85
3-3	安培滴定儀·····	87
3-3-1	一支極化電極·····	88
3-3-2	二支極化電極·····	90
3-4	電解法·····	92
3-4-1	電 鍍·····	92
3-4-2	庫倫計·····	95
3-4-3	剝離分析·····	99
第四章 控壓庫倫計 ·····		101
4-1	原 理·····	101
4-2	儀 器·····	103
4-2-1	恒壓器·····	103
4-2-2	積分器·····	103
4-2-3	電解槽·····	103
4-2-4	操作步驟·····	107
4-2-5	應 用·····	107
第五章 質傳經擴散作用之儀器 ·····		111
5-1	電壓控制於定值·····	111
5-1-1	恒電壓安培儀·····	111

5-1-2	極譜儀	112
5-2	電壓隨時間作線性改變	113
5-2-1	線性掃描安培儀	113
5-2-2	環式伏安儀	114
5-2-3	示波極譜儀	118
5-3	電壓隨時間改變	119
5-3-1	交流極譜儀	119
5-4	恒電流電位儀	120
第六章 極譜儀		123
6-1	簡介	123
6-2	直流極譜儀	125
6-2-1	原理	125
6-2-2	儀器	137
6-2-3	傳統直流極譜儀之缺點	140
6-3	脈波極譜儀	142
6-3-1	正規脈波極譜儀	142
6-3-2	微分脈波極譜儀	144
6-4	應用	147
6-4-1	定量分析	147
6-4-2	有機物分析	151
6-4-3	生物上應用	154
6-4-4	平衡常數之測定	156
6-4-5	動力學上之應用	159
第七章 陽極剝離伏安儀		160
7-1	概述	160
7-2	原理	162
7-2-1	電鍍微量物於電極表面	162
7-2-2	剝離步驟	164

7-3 裝置	166
7-4 應用	169
第八章 腐蝕	174
8-1 原理	174
8-1-1 定電位極化曲線	177
8-1-2 塔弗圖	180
8-1-3 極化電阻	182
8-2 儀器	185
參考文獻	186
附錄 一些標準及形式電極電位	198
索引	202

第一章 緒 論

1.1 名詞簡介

離子 (Ion) : 帶電荷之粒子, 帶陽電荷者稱陽離子, 帶陰電荷者稱陰離子。

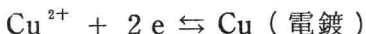
同電性離子 (Co-ion) : 與固定位置離子之電性相同的離子。

異電性離子 (Counter ion) : 與固定位置離子之電性相反的離子, 例如電極膜上固定之離子為陰離子, 則所有陽離子皆為異電性離子, 其他陰離子則為同電性離子。

加凡尼電池 (Galvanic cell) : 由自然的電化學反應而產生電能的裝置, 如汽車用的鉛 - 酸電池。

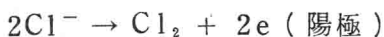
電解電池 (Electrolytic cell) : 由消耗電能所產生的化學反應, 即自然電化學反應之逆反應。

陰極 (Cathode) : 接受電子, 生還原反應之電極, 例如:

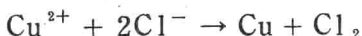


反之, 失去電子, 生氧化反應之電極為陽極 (Anode)。

電解 (Electrolysis) : 含電解質之溶液中通入電流, 則陽離子向陰極移動, 陰離子向陽極移動, 同時生反學反應, 例如:



全反應為



法拉第電流 (Faraday current) : 電荷 (電子) 跨越電極與溶液界面所生之電流, 其大小可依法拉第定律計算, 法拉第為產生一克當

量化學變化所須之電量，即 96485 庫倫。亦有測出為 96491 庫倫者或寫成 96500 庫倫。

非法拉第 (Non-faraday) 電流：無電荷跨越電極與熔液界面之電流，不遵循法拉第律，是由於形成電雙界面所引起。

電雙界面 (Electrical double layer)：電極上之電壓為 E_A 時，電極上有一定量之電荷，此時，溶液中有等量而電荷相反之離子排列於電極對應之位置，形成電雙界面，如電壓增至 E_B 時，因電極單位面積之電荷增加，液中離子必須迅速重新排列，將更多之電荷帶至界面，因而產生瞬間電流，俟達電荷平衡後，電流即消失，為非法拉第電流之一種。

極化電極 (Polarized electrode)：外加一電壓於電極時，電極與溶液界面並無電荷轉移，電極上之電流無變化，此電極稱為極化電極。界面間有如電容器。

去極化 (Depolarized)：外加之電壓超過溶液中離子之標準還原電位時，即有電流產生，此現象稱極化電極之去極化。例如白金電極置於 Cu^{2+} 溶液中，逐漸增加電壓，達到 Cu^{2+} 還原電壓時， Cu^{2+} 即鍍於白金電極上生成 Cu^0 ，同時生法拉第電流。

過電位 (Overpotential)：電極上之電化學反應因電子轉移速率或溶液中離子之擴散速率緩慢，使得電流通過電極上之電位 (E) 與平衡時之電位 (E_q) 不同，其差 ($E - E_q$) 稱活化過電位 (Activation overpotential)，如果因電流經過電極表面造成離子減少或增加，則電極表面與溶液中離子濃度不同，因此改變了電極之電位，稱濃度過電位 (Concentration overpotential)，電流增大時，過電壓加大，攪拌速率大則減少。過電位亦可稱為過電壓 (Overvoltage)。

液體界面電位 (Liquid junction potential)：二性質不完全相同溶液之界面處所生之電位，其大小與二相中溶劑種類、離子濃度與陰陽離子機動力不同有關。

鹽橋 (Salt bridge)：隔離陰極與陽極中的電解質之裝置，可減低界面電位，例如用飽和氯化鉀做鹽橋，因氯離子及鉀離子之機動力

幾乎相同，故其擴散過界面之量相等，故界面電位小。

質量傳遞 (Mass transport)：反應物由溶液移至電極表面之過程，有移動 (Migration)、對流 (Convection) 及擴散 (Diffusion) 三種，為電化學反應中重要的參數。

可逆反應 (Reversible reaction)：電極上之電化學反應於瞬間完成、氧化態與還原態離子成平衡態稱可逆反應，如質量傳遞或電荷轉移速度不夠快，則生過電位，為不可逆反應 (Irreversible reaction)。

工作電極 (Working electrode)：又稱指示電極 (Indicator electrode)，為發生電化學反應之電極，其電極之感應依分析物之濃度而定，電流大小受質傳影響。

參考電極 (Reference electrode)：與工作電極共用，雖然電流改變，仍能維持固定電位之電極，且不會與溶液中離子起反應。

輔助電極 (Counter electrode)：與工作電極及參考電極同時使用，使電流流經電解液，但並不影響工作電極之功能。

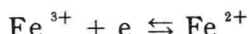
1.2 電化學分析方法之分類

由法拉第電流之大小及質量傳遞方式可大概分成三類。

(1) 法拉第電流近於零之電化學儀器

電位計 (Potentiometry)

將電極置於電化活性物溶液中，其電子可以互換，例如下列反應：



Fe^{3+} 可自電極上得一電子而成 Fe^{2+} ， Fe^{2+} 亦可供給一電子與電極而成 Fe^{3+} ，此種過程稱為電子轉移 (Electron transfer)，轉移量與電極及離子之電子自由能 (Electronic free energy) 有關，當正反應與逆反應達平衡時，電流的流量極小，可視為零，由電極之電位值即可求出離子活性或濃度，測 pH 值之酸度計即屬之，而以離子選擇性電極 (Ion selective electrode) 測定各離子含量之應用最廣。

- (2) 法拉第電流不為零，質傳經對流—擴散之儀器
 伏安儀 (Voltammetry)
 極化電極之電位滴定儀 (Potentiometric titration with polarized electrode)
 安培滴定儀 (Amperometric titration)
 電解法 (Electrolysis method)，又分為
 電沉積 (Electrodeposition) 或稱電鍍
 庫侖計 (Coulometry)
 剝離法 (Stripping method)
- (3) 法拉第電流不為零，質傳經擴散之儀器
 恒電壓安培儀 (Chronoamperometry)
 極譜儀 (Polarimeter)
 線性掃描安培儀 (Potential sweep chronoamperometer)
 環式伏安儀 (Cyclic voltammetry)
 示波極譜儀 (Oscilloscopic Polarimeter)
 交流極譜儀 (AC polarimeter)
 恒電流電位計 (Chronopotentiometer)

本書針對常用之離子選擇性電極，庫侖計極譜儀及陽極剝離法等各以一章之篇幅作較詳細之討論，其他儀器則作重點式敘述。表 1-1 為各種電化學分析儀器之控制參數，測定參數，計算依據及簡圖。

表 1-1 電化學儀器之分析法

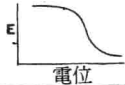
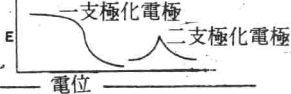
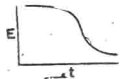
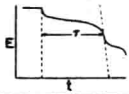
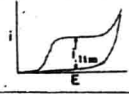
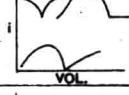
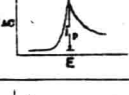
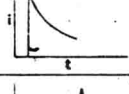
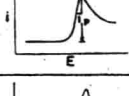
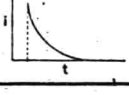
方 法	控制參數	測定參數	計算依據	圖 形
電 位 計	$i = 0$	E	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_o}{a_r}$	
電位滴定	$i = 0$	E_{va} Vol	$Vol \propto C$	
電位滴定 一或二支極化電極	i 固定	E_{va} Vol	$Vol \propto C$	
控電流庫侖計滴定。	i 固定	E_{va} t	$Q = i \tau \propto C$	

表 1-1 (續)

方 法	控制參數	測定參數	計算依據	圖 形
恒電流電位儀	i 固定	E_{vs}	$t \quad \tau^{-1/2} \alpha C$	
恒電流電鍍	i 固定	wt	$wt \alpha C$	None
極 譜 儀	E 固定	i_{vs}	$E \quad i_d \alpha C$	
伏 安 儀	E 固定	i_{vs}	$E \quad i_{lim} \alpha C$	
安培滴定儀	E 固定	i_{vs}	$Vol \quad Vol \alpha C$	
交流極譜儀	E 掃描	i_{vs}	$E \quad i_p \alpha C$	
恒電壓安培儀	E 固定	i_{vs}	$t \quad i_s \alpha C$	
線性掃描安培儀	E 掃描	i_{vs}	$E \quad i_p \alpha C$	
環式伏安儀	E 掃描	i_{vs}	E	
控壓電鍍	E 固定	wt	$wt \alpha C$	None
控壓庫倫計	E 固定	i_{vs}	$t \quad Q = \int_0^t i dt \alpha C$	

第二章 離子選擇性電極

2.1 概 述

2-1-1 發展史

1906年，Cremer¹發現玻璃電極與氫離子間的反應依循勒斯特公式 (Nernst equation)，因而製成 pH 電極，用來測定氫離子活性，具良好之選擇性。1934年，Lengyel²在玻璃中摻入一定量之 Al_2O_3 或 B_2O_3 ，即對鈉離子較有選擇性。60年代，Eisenman³⁻⁶發表一系列有關玻璃電極的理論，並改變玻璃的成分，研製出鈉、鉀、銀、銻等單價離子電極，且具有相當的選擇性。同時期，Ross⁷使用液體離子交換液 (Liquid ion exchanger) 製成雙價陽離子及一價陰離子電極如鈣、銀、硝酸根、過氯酸根等，其選擇性即由此錯合物對被測離子結合力之大小來決定，因可供選用的液體交換液很多，故擴大了測定的範圍，但選擇性並非很好。1967年Mueller⁸用冠狀醚類“18-Crown-6”製成了鈣的選擇性電極，因而開展了中性液體交換液的領域，1966年Frant與Ross⁹製成選擇性非常好的氟離子固態膜電極，解決了一向被視為難題的氟分析，因它具有很好的靈敏度，穩定性及較長的使用壽命，因而掀起了研究的高潮，各種固態膜電極紛紛被研製成功，如氯、溴、碘、銀、鉛、鎘、銅等離子，形成了今日離子選擇性電極的主流。在常溫時為氣體之分子如二氧化碳¹⁰、氨、硫化氫等，可應用氣體分壓與濃度的關係，以玻璃電極為本體，製成干擾較少的各種氣體電極。選擇性電極的特性之一就是對特定的離子有選擇性 (Selective)，如能達到專一性 (Specific) 就更理想了，酵素 (Enzyme

) 電極乃應運而生，因酵素僅針對特定的分子反應，如尿素 (Urea) 遇到尿素酶 (Urease)¹¹ 則分解成 CO_3^{2-} 及 NH_4^+ ，由測定 NH_4^+ 含量即知尿素之量。

依國際純化學及應用化學學會 (IUPAC) 之建議，離子選擇性電極以電極膜組成材料來分類。有直接 (primary) 電極與感應 (Sensitized) 電極二大類。

I. 直接電極

A. 固態膜電極 (Crystalline membrane electrode)

(1) 均質：電極膜為結晶形材料，可由單一成分 (Ag_2S) 或混合成分 ($\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$) 構成如氟、氯、溴、碘、銅、鉛、鎘等電極。

(2) 非均質：電極膜除具上述之成分外，尚混入惰性材料作為基底 (Matrix)，如加矽力康橡膠 (Silicon rubber)，疏水性石墨等。

B. 非固態膜電極

(1) 玻璃電極：如氫、鈉電極。

(2) 電極膜含流動擔體 (Carrier)：膜材料為疏水性聚合物或吸附於多孔基底之疏水性液體，膜中之擔體對特定離子有電化學反應，擔體可自由進入膜中，此種流動性擔體又可區分為下列三種：

(a) 疏水性陽離子：用於陰離子電極，如亞鐵靈 (O-phenanthroline) 之金屬鹽類，可作 ClO_4^- 、 NO_3^- 之電極。

(b) 疏水性陰離子：用於陽離子電極，可用陰離子對 (Anion pair) 如 Dinonyl naphthalene sulfonic acid 或陰離子錯合劑如 Didecyl phosphate。

(c) 疏水性中性分子 (Ionophore)：如各種抗生素及大環分子製成之流動擔體。

除玻璃電極外，非固態膜電極通稱為液態膜電極。

II. 感應電極

A. 氣態電極

樣品液中，被測定之氣體可透過電極膜，影響膜內電解液之酸度或某離子之活性，由電位變化即知被測氣體之含量，如 NH_3 、 CO_2 、 NO_x 等電極。

B. 生物選擇性電極 (Bio-selective electrode)

(1) 生物催化 (Biocatalytic) 電極：由酵素—基質 (Substrate) 之反應所製成選擇性很高之電極，由於用途廣，許多研究正進行中，惟尚無商業化電極問世，此類電極又稱酵素電極。

(2) 化學免疫 (Immunochemical-based) 電極：是測定生物體內抗體量之電極，選擇性非常高，是目前全力發展中的電極。

舉凡有關化學分析，大部分都可用到離子選擇性電極、公害污染，地質分析、自動控制及醫學上的生物體實驗都須借重它，目前許多研究室都自行研製合乎本身需求的各種電極，圖 2-1 為電極示意圖，圖 2-2 為測定裝置簡圖。

2-1-2 優點

(1) 非破壞性：由電位讀數即可判定溶液中某離子的含量，達到電位平衡時，電流幾乎為零，跨越電極膜所消耗的離子量非常少，不會改變原樣品的濃度及性質。如果裝樣品之容器適當或製成尖細的電極，則少於一毫升的樣品液皆能測定，這一點對生化上的應用極為重要。

(2) 迅速：達到電位平衡所須之時間很短，往往在一秒內完成，即

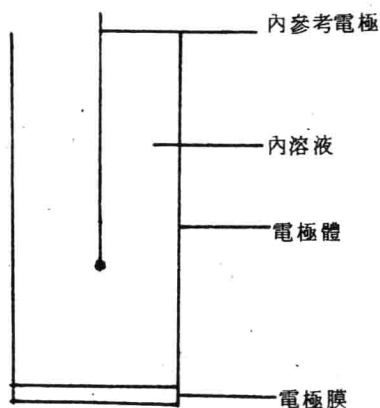


圖 2-1 離子選擇性電極簡圖

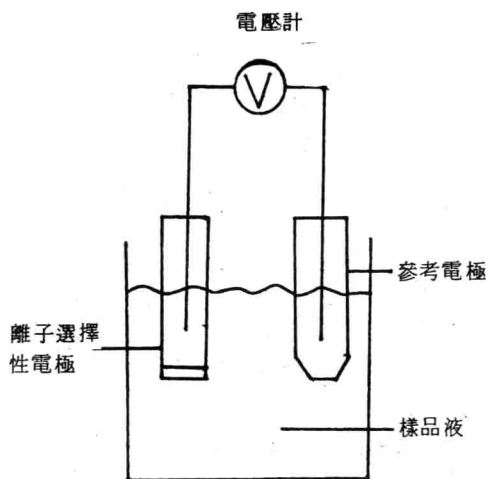


圖 2-2 電位測定裝置簡圖

使在濃度很稀的狀態下，二分鐘亦足夠了，例如用連續法 (Continuous-flow) 測氨，一小時可分析 60 ~ 120 個樣品¹²，其相對標準誤差為 0.5 %。因反應迅速，故可應用於動力學上研究其反應速率或生產線上之品質控制。

(3) 前處理步驟少：電極具有選擇性，除非有干擾離子存在，大部分樣品皆可免除前處理步驟，即使在混濁液或黏度大之溶液中亦可測定，故如沉澱，蒸餾及萃取等耗時的操作步驟皆可省略，因而誤差亦相對減少。

(4) 價廉：所須之設備僅為電位計，離子選擇性電極、參考電極及攪拌器即可，除離子選擇性電極外，皆為一般化學實驗室的制式裝備，價格均較便宜。

2-1-3 缺點

(1) 精準度不高：因溫度變化會影響電位，同時電位計本身有電位漂移 (Drift) 現象，皆難以使電位保持一定值，而電位讀數在標準曲線測定法中，直接影響到欲測定離子的含量，其誤差可由下式算出：

$$\text{誤差}(\%) \approx 4 |Z| \Delta E$$

Z 是欲測定離子的價數， ΔE 是電位讀數的誤差以毫米伏特 (mv) 表示，在溫度控制較嚴格狀況下，約可得 $\pm 0.5\%$ 之誤差，離子價數愈高，誤差愈大，如採用滴定法，可消除溫度，電位漂移及離子強度的影響，誤差可降至 0.1% ，商業化的電極都是單價及雙價的，至於三價及四價的電極會導致很大的誤差，至今尚無人嘗試，僅用滴定或取代等間接方法定量之。

(2) 測活性 (Activity) 而非濃度：活性即代表有效濃度，它受溶液中離子強度及錯離子的影響，離子強度越高則活性越低，錯離子會與欲測定之離子結合成錯合物，因而降低有效濃度，有時活性與濃度間差距甚大，如誤認活性即濃度，易造成誤差，但這種特性有時也成為其優點，例如在生物體內測定鈣含量時，我們所感興趣的是活性，因生理學上許多重要反應都是與活性有關而非濃度，以其他儀器測定則無法得到活性。

2-1-4 離子選擇性電極的基本特性

由純銀、純銅製成的金屬電極，在無干擾的溶液中，對銀或銅離子的活性反應，會遵循勒斯特公式，但是有其他惰性金屬存在時，電極表面會被這些惰性金屬遮蔽，其電位反應就完全不同了，這些金屬電極亦與氧化—還原反應有關，它能與氧生成氧化物的薄膜，或與氫產生反學反應，故其顯示的電位是一種混合電位，很難代表某一特定離子濃度的變化。

此處所討論的離子選擇性電極，則可克服上述諸缺點，當然選擇性並非專一性，某特定之電極，對其他種離子，或多或少皆有反應，因而造成干擾，例如測酸度的 pH 玻璃電極即為離子選擇性電極的一種，它對氫離子的選擇性非常好，但在高鹼性時氫氧根會造成干擾，故 pH 值在 12 以上時無法得到精確值，大量鋰存在下亦造成干擾。

固態電極有均質與非均質二種，均質的電極膜是用單晶體壓製而成，例如氟電極是由 LaF_3 的晶體製成，非均質膜由二種以上之成分混合壓製而成，如氯電極是由 Ag_2S 與 AgCl 壓製而成，也有用矽力康橡