



现代仪器分析复习提纲

Review Outline on Modern Instrumental Analysis

作者：化生 81 期末资料编写组

组织：化生试验班 81

时间：2020 年 5 月 1 日

版本：v1.0



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

目录

1	电化学分析	2
1.1	电化学的基本概念	2
1.2	电位分析法	2
1.3	电解和库仑分析法	5
1.4	伏安分析法	7

排版格式介绍

内容提要

- 概念及定义

□ 公式
- 笔记

□ 例子

以上是内容提要，大致概括本章的考点。

几种环境

我们将把每一个大问题作为一个 section。
排版过程中的定义我们使用如下格式：

概念及定义

definition



一些比较重要的公式我们使用如下格式

公式/定理

theo



或者直接使用没有定理环境的

荧光的原理

受光激发的分子从第一激发单重态的最低振动能级回到基态所发出的辐射。



因为我们保留了老师提供的提纲的顺序，我们并没有编号，否则会有点乱。



笔记 需要补充、解释的我们加在这里

例 举例我们放在这里

第一章 电化学分析

内容提要

- | | |
|---|---------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> 电化学的基本概念（掌握） | <input type="checkbox"/> 电解和库仑分析法（理解） |
| <input type="checkbox"/> 电位分析法测定 pH 值（掌握） | <input type="checkbox"/> 极谱分析法（了解） |
| <input type="checkbox"/> 电位分析法的电极（了解） | <input type="checkbox"/> 循环伏安法（了解） |

1.1 电化学的基本概念

1.1.1 基本概念

电池

是指两个电极被至少一个电解质相所隔开的体系。它是电化学分析法中必不可少的装置。

三要素：电极、电解质、外电路

分类：原电池和电解池

原电池

化学能转化成电能的装置。

电解池

将电能转化为化学能的装置。

不管是原电池还是电解池，发生氧化反应的电极称为阳极，发生还原反应的电极称为阴极。

1.1.2 电池的书写

- 将阳极写在左边，阴极写在右边。
- 单竖线表示电极、溶液、气体的相界面。电极与溶液界面上存在的电位差，称为电极电位。
- 双竖线表示不同电解质溶液的界面（盐桥）。该界面上的电位差，称为液体接界电位。

例 Daniel 电池（铜锌原电池）： $(-)\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (x \text{ mol/L}) \parallel \text{CuSO}_4 (y \text{ mol/L}) \mid \text{Cu}(+)$

1.2 电位分析法

这一部分所用的化学电池是原电池。

1.2.1 理论基础

能斯特方程

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox}}{\prod a_{red}} = \varphi^{\ominus} + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{\prod a_{ox}}{\prod a_{red}}$$

n 为电极反应电子数, $F = 96485 \text{ C/mol}$ 为法拉第常数, 对数的真数为氧化态、还原态活度幂之比, 一般可用浓度代替。



在一个测量电池中, 需要使用两支或三支电极, 电解质溶液由被测试样和其他一些物质组成。

1.2.2 指示电极

指示电极

指示电极 (indicator electrode) 是指示与被测物质的浓度相关的电极电位的电极。



一种指示电极往往只能指示一种物质, 且工作时本体浓度不发生变化。

1.2.2.1 玻璃电极 (pH 电极)

- 内参比溶液: 0.1 mol/L 的 HCl 溶液
- 内参比电极: 涂有 AgCl 的银丝
- 电势

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{参比}} + E_{\text{膜}} = E_{\text{参比}} + V_{\text{外}} - V_{\text{内}} = E_{\text{参比}} + 0.0592 \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+, \text{out}}}{\alpha_{\text{H}^+, \text{in}}} \\ &= K + 0.0592 \lg \alpha_{\text{H}^+, \text{out}} \end{aligned}$$

K 为常数。 $\alpha_{\text{H}^+, \text{out}}$ 是玻璃膜外待测液的 H^+ 浓度。

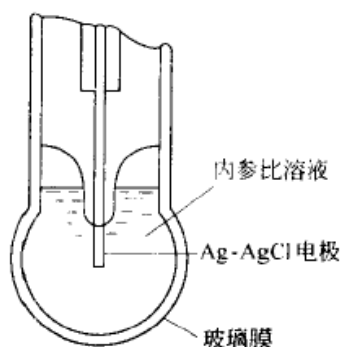


图 1.1: pH 玻璃膜电极

产生电势的关键在玻璃膜。若改变其成分, 则可以响应不同离子的浓度差。

当 $[\text{Na}^+]$ 浓度很大时, 出现误差, 称为钠差。修正电势大小为 $E = K + 0.0592 \lg(\alpha_{\text{H}^+, \text{out}} + c\alpha^{1/n_j})$, k_j 称为选择性系数, 值越小, 选择性越好。

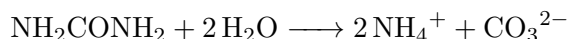
玻璃电极本质上是一种离子选择性电极, 现列举其他几种离子选择性电极:

- F^- 选择电极: $E = K - 0.0592 \lg \alpha_{F^-}$
- Na^+ 选择电极
- Ca^{2+} 选择电极

1.2.2.2 酶电极

酶电极 (enzyme electrode) 的分析原理是基于用电位法直接测量酶促反应中反应物的消耗或反应物的产生而实现对底物分析的一种分析方法。它将酶活性物质覆盖在电极表面, 这层酶活性物质与被测的有机物或无机物 (底物) 反应, 形成一种能被电极响应的物质。

例 尿素在尿素酶催化下发生下面的反应:



反应生成的 NH_4^+ 可用铵离子电极来测定。若将尿素酶涂在铵离子选择电极上, 则成为尿素电极, 可测出待测液中尿素含量。

葡萄糖氧化酶 (葡萄糖酸)、氨基酸氧化酶 (NH_4^+) 也能做成酶电极。

1.2.2.3 免疫电极

抗体与抗原结合后的电化学性质与单一抗体或抗原的电化学性质有较大的差别。将抗体 (或抗原) 固定在膜或电极的表面, 与抗原 (或抗体) 形成免疫复合物后, 膜中电极表面的物理性质, 如表面电荷密度、离子在膜中的扩散速度发生了改变, 从而引起了膜电位或电极电位的改变。

例 将人绒毛膜促性腺激素 (hCG) 的抗体通过共价交联的方法固定在二氧化钛电极上, 形成检测 hCG 的免疫电极。当该电极上 hCG 抗体与被测液中的 hCG 形成免疫复合物时, 电极表面的电荷分布发生变化。该变化通过电极电位的测量检测出来。

1.2.3 参比电极

参比电极

与被测物质无关的, 提供测量电位参考的电极称为参比电极。



条件:

- 能迅速建立热力学平衡电位, 这就要求电极反应是可逆的;
- 电极电位是稳定的, 能允许仪器进行测量。

常用的参比电极如表1.1所示。

1.2.4 电位分析法测定 pH 值

pH 玻璃电极是测量氢离子活度最重要的指示电极, 它和甘汞电极组成的体系是最常用的体系。溶液 pH 值的测量通常采用与已知 pH 值的标准缓冲溶液相比较的方法进行。

表 1.1: 常用的参比电极

参比电极	饱和甘汞电极	银/氯化银电极
电解液	KCl 溶液	KCl 溶液
电极反应	$2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Ag} + \text{Cl}^- - \text{e}^- \longrightarrow \text{AgCl}$
电极电势	$\varphi = \varphi^\ominus - 2 \cdot 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-}$	$\varphi = \varphi^\ominus - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-}$
优缺点	电势稳定、重现性好 温度滞后性大, 有毒性	电势稳定、重现性好 容易制备, 能在更高温度下使用 在外参比溶液中应先加入 AgCl 预先饱和, 否则易溶解

对于 pH 已知的标准缓冲溶液 (s) 和未知溶液 (x), 测得的电动势分别为

$$E_x = K + 0.0592 \lg \alpha_{\text{H}^+, x} - E_{SCE}$$

$$E_s = K + 0.0592 \lg \alpha_{\text{H}^+, s} - E_{SCE}$$

其中 E_{SCE} 是饱和甘汞电极的电势。可以求得:

$$\text{pH} = \text{pH}_s - \frac{E_x - E_s}{0.0592}$$

有多组缓冲液时, 还可以用标准曲线法。

该法适用于 $\text{pH} = 1 \sim 9$ 的情况。

1.3 电解和库仑分析法

这一部分所用的化学电池是电解池。

1.3.1 电解分析法

电解分析法

通过测量电解中沉积于电极表面的沉积物质量进行分析的一类方法。

例 现以电解 0.5mol/L H_2SO_4 和 CuSO_4 的混合溶液为例说明电解过程。

- 阴极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
- 阳极: $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

可以测量沉积于阴极表面的 Cu 的质量, 对溶液进行分析, 如测量 Cu^{2+} 浓度。

结合标准电极电势和能斯特方程可计算出阴阳极的实际电位 $E_{\text{阴}}, E_{\text{阳}}$ 。

理论分解电压

$$E_{\text{分, 理}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}}$$

但由于 iR 降 (克服电解质溶液的电阻)、过电位 (阴阳极的极化现象), 使电解发生所需的实际电压要高于 $E_{\text{分, 理}}$ 。

(实际) 分解电压

$$E_{\text{分}} = E_{\text{分, 理}} + iR + \eta_{\text{阳}} - \eta_{\text{阴}}$$

其中

- i 为电解电流, R 为电解回路总电阻;
- $\eta_{\text{阳}}, \eta_{\text{阴}}$ 分别是阳极、阴极的超电位, 即电极电位与可逆电极电位的差值。

注: 极化、过电位这里没再深入。可讨论后补充。

电解分析的主要类别有:

控制电位电解分析

工作电极的电位控制在某一合适的电位值或某一个小范围内, 使被测离子在工作电极上析出, 其它离子则留在溶液中, 以达到分离和测定的目的。



例 电解 1mol/L Cu^{2+} 和 0.01mol/L Ag^{+} 的混合溶液。

- $E_{\text{Cu}^{2+}} = 0.337\text{V}$
- $E_{\text{Ag}^{+}} = 0.681\text{V}$, 故银先析出
- 当 $c_{\text{Ag}^{+}} = 10^{-6}\text{mol/L}$ 时, $E_{\text{Ag}^{+}} = 0.445\text{V}$, 铜仍不会析出, 故能分离两种离子。

可以测量沉积于阴极表面的 Cu 的质量, 对溶液进行分析, 如测量 Cu^{2+} 浓度。

恒电流电解分析、汞阴极电解分析的例子在课本上, 不确定是否考, 暂未列入。

1.3.2 库仑分析法

库仑分析法

通过测量电解中消耗的电量进行分析的一类方法。



$$m = \frac{MQ}{nF}$$

$$Q = \int i dt$$

其中 m 为析出的物质的量, M 为该物质的相对量, n 为电极反应电子数, Q 为通过的总电荷量。

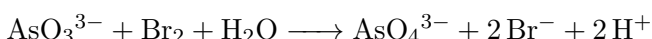
库仑分析法主要分为:

- 控制电位库仑分析: 通过库仑计求出电量 Q , 直接计算。
- 恒电流库仑分析: 控制电解电流一定, 又称库仑滴定法。

例 恒电流库仑分析: 测 AsO_3^{3-} 含量。在一定浓度的 H_2SO_4 介质、 KBr 辅助电解质中,

- 阴极: $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$
- 阳极: $2\text{Br}^{-} - 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Br}_2$

电解产生的 Br_2 立即氧化 AsO_3^{3-} :



恢复了电极反应的物质, 所以电动势不变, 电流也不变, 直到 AsO_3^{3-} 耗尽, 电流计指针偏转指示终点。此法叫死停终点法。

1.4 伏安分析法

伏安分析法 (voltammetry) 是指以被分析溶液中电极的电压-电流行为为基础的一类电化学分析方法。与电位分析法不同, 伏安分析法是在一定的电位下对体系电流的测量。

1.4.1 极谱分析法

- 阴极 (指示电极): 滴汞电极。表面产生浓差极化。
- 阳极 (参比电极): 甘汞电极。表面积大, 电流密度小, 电位稳定。
- 优势: 汞滴可不断更新; 氢的超电势很大, 金属离子与 Hg 生成汞齐, 便于析出。
- 局限: 汞对环境的污染、对人体的伤害; 存在充电电流, 现在有许多改进。

例 以测 Cd^{2+} 离子浓度为例说明其原理。

- 阴极: $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$
- 阳极: $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$

逐渐增大外加电压, 测量电流值。

- 电压很小, 未达到 $E_{\text{分}}$ 时, 只有残余 (背景) 电流 i_r 。
- 开始析出金属后, 电流随电压的增大而增大。
- 可以想象, 当电压增大到一定程度, 反应速率很快, 以致电极周围的 Cd^{2+} 被迅速消耗, 此时需要周围溶液补充 Cd^{2+} , 补充的快慢取决于离子的扩散速率。扩散速率决定了反应速率 (即电流) 的上限。

典型的极谱图如 1.2。

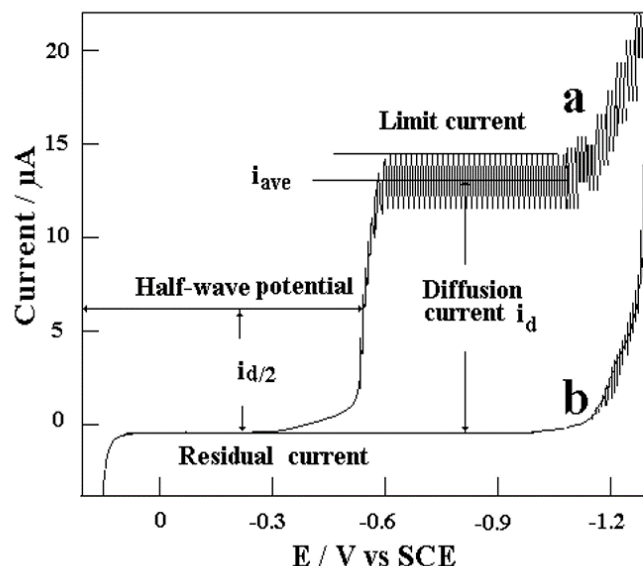


图 1.2: 极谱图

由此可以引出概念:

极限扩散电流

扩散电流是指在极谱分析中由溶液本体扩散到电极表面的金属离子所形成的电流。

当扩散速率达到最大时所形成的电流就称为极限扩散电流。即图中的 $i_d = i_{ave} - i_r$ ♣

不过一般 i_r 较小，若不是分析微量组分时影响不大。

尤可维奇方程

$$i_{d,ave} = 607nD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}c$$

D 为扩散系数， m 为汞滴的流速， t 为汞滴的寿命。

h 为汞柱的高度，毛细管常数 $m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}} \propto h^{\frac{1}{2}}$ 。

所以其他条件相同时， $i_{d,ave} \propto c$ ，可以用标准曲线法测样品浓度。

半波电位

在极谱曲线半峰高处的电位称为半波电位，即 $i = i_r + i_d/2$ 处的电位。

对于可逆波，物质的氧化半波电位与该物质的还原半波电位相同。 ♣

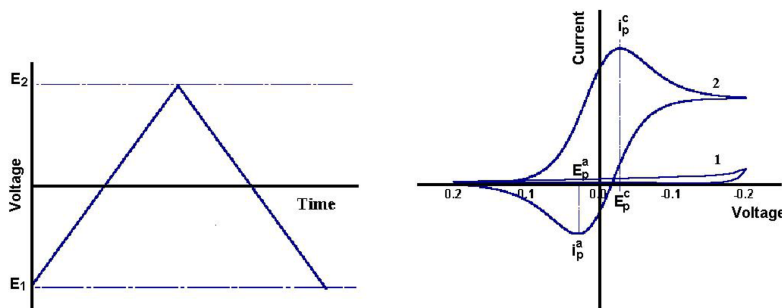
半波电位只与离子本性有关，与浓度无关，是离子的特性常数，可作为定性分析的基础。在实际工作中，半波电位主要应用于分析实验条件的选择，以防止共存离子的干扰。

注：消除误差的方法

- 消除迁移电流：加支持电解质，使池内阻变小，电压降低。
- 消除对流电流：不搅拌。
- 除氧和消除极谱极大：加入除氧剂和表面活性剂。

1.4.2 循环伏安法

如果以三角波电位进行扫描，所获得的电流响应与电位信号的关系称为循环伏安扫描曲线。



例 图1.3中的几个信号分别对应以下反应：

(这个对应关系我记不清了)

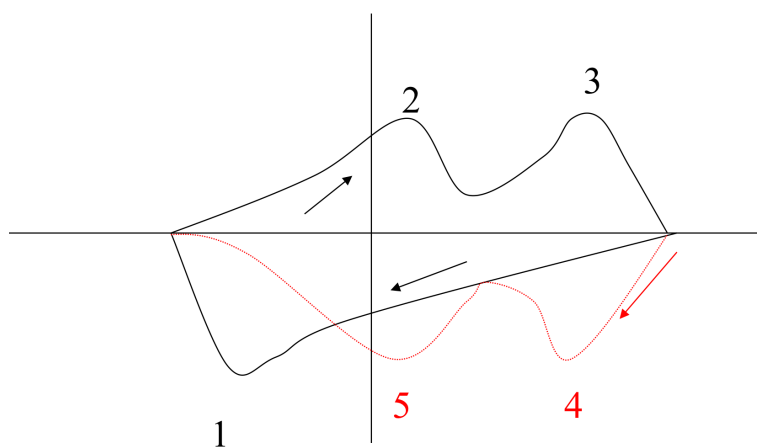
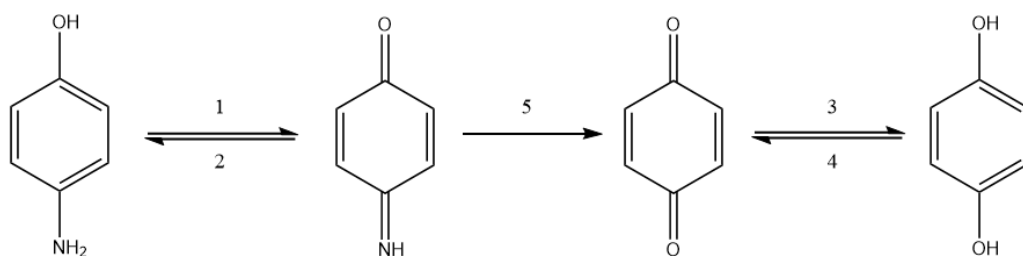


图 1.3



循环伏安分析方法可用于研究氧化还原体系的反应粒子浓度以及该体系的电化性质，如血红蛋白、细胞色素 C。