

## 界面移动法测定离子迁移数实验的改进

唐嘉屿, 庞继川, 肖少华, 许新华\*, 吴梅芬\*

同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092

**摘要:** 对界面移动法实验装置进行了数字化改造, 采用电导率-时间曲线测量方法, 准确、客观地确定溶液界面在两对导电电极间的移动速率。该方法消除了人工观测的主观偏差, 且无需使用指示剂标示界面, 解决了低浓度条件下界面无法观察的问题, 并将实验测定对象由传统的酸性电解质溶液(如HCl水溶液)扩展到中性电解质溶液(如NaCl、KCl等)。该方法在实验浓度范围内(约0.01–0.1 mol·L<sup>-1</sup>)测定的氢离子迁移数值在合理偏差的区间内(0.8230–0.8350), 可用于测定电解质的离子迁移数和电迁移率等性质, 为物理化学实验教学提供一种新方法。

**关键词:** 实验技术与仪器改进; 界面移动法; 电导率; 离子迁移数; 离子电迁移率

**中图分类号:** G64; O6

## Improvement for Measuring Transference Numbers of Ions by Moving-Boundary Method

Jiayu Tang, Jichuan Pang, Shaohua Xiao, Xinhua Xu\*, Meifen Wu\*

School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China.

**Abstract:** The apparatus for moving-boundary method is upgraded by digital technique. The conductivity-time curve is measured, and the moving velocity of the boundary through two pairs of conductive electrodes can be determined precisely and objectively. This method eliminates the subjective deviation from manual observation. No indicator is needed to mark the boundary, and the problem of unobservable boundary at low concentration is therefore solved. The experimental object is also extended from traditional acidic electrolyte solution (e.g., aqueous HCl) to neutral electrolyte solution (e.g., aqueous NaCl, KCl, etc.). In the range of experimental concentrations (approx. 0.01 mol·L<sup>-1</sup> to 0.1 mol·L<sup>-1</sup>), the transference number of H<sup>+</sup> can be obtained with a reasonable deviation (0.8230–0.8350) by this method. The improved apparatus can be used to determine the transference numbers and mobilities of electrolytes, which provides a new way for physical chemistry experiment teaching.

**Key Words:** Improvement for experimental technique and apparatus; Moving-boundary method; Conductivity; Transference number; Mobility

### 1 引言

界面移动法测量离子迁移数是物理化学实验中经典电化学实验项目之一, 国内外各种实验教材中均有编入<sup>[1–4]</sup>。界面移动法是测量离子迁移数最简单、最准确的方法, 迁移数的文献数据均来自于该方法的实验测定。大多数情况下, 界面移动法使用一种指示离子或指示剂溶液, 通过观察一个界面的移动来测量离子迁移数, 以HCl水溶液为例, 如图1所示, 在一截面均匀、垂直放置的电迁移管

收稿: 2023-11-03; 录用: 2024-01-05; 网络发表: 2024-03-19

\*通讯作者, Emails: xxh01@tongji.edu.cn (许新华); wumf@tongji.edu.cn (吴梅芬)

基金资助: 同济大学第18期实验教学改革专项基金项目(1380104132)

中充满HCl溶液，假定在管的下部某处存在一个界面 $aa$ ，在该界面以下没有 $H^+$ ，而被其他的正离子(例如 $Cd^{2+}$ )取代，由于界面上、下溶液的颜色不同，两者之间存在界面；也可以通过添加指示剂，根据pH的差异使界面上、下两种溶液呈现不同颜色，形成界面。当电流 $I$ 通过电迁移管时，界面 $aa$ 将随着 $H^+$ 往上迁移而移动，在没有外界扰动时界面将保持清晰， $H^+$ 往上迁移的平均速率等于界面向上移动的速度。

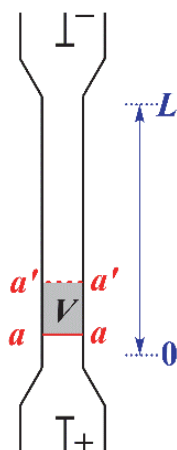


图1 界面移动法实验原理示意图

当采用恒电流条件时，若摩尔浓度为 $c$ 的 $H^+$ 溶液界面由位置 $aa$ 移动到 $a'a'$ 需要的时间为 $\Delta t$ ，该时间段内界面在管内扫过的体积为 $V$ ，则 $H^+$ 的迁移数 $t_+$ 可以计算为：

$$t_+ = (cVF)/(I\Delta t) \quad (1)$$

式中 $c$ 的单位： $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $V$ 的单位： $\text{mL}$ ， $\Delta t$ 的单位： $\text{s}$ ， $I$ 的单位： $\text{mA}$ ， $F = 96485.33 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为法拉第常数。

在这些物理量中，浓度 $c$ 和电流 $I$ 可以比较准确可靠地测出或控制，但是与体积 $V$ 相关联的时间 $t$ 的测量重现性比较差，这是由测量方法本身造成的。电迁移管一般为带体积刻度的细玻璃管(甚至是刻度移液管)，虽然体积刻度可以标定得非常精准，但是在实验者进行目视观察判断并计时过程中，溶液界面是移动的，不是静止的，而且界面是一个平面，而不是弯月面。由于刻度线本身有一定宽度，且恰好能够完全遮挡溶液界面，初次实验者往往难以判断在某个时刻溶液界面是处于刻线的下缘、上缘或两者之间的任意位置，导致计时标准的前后不一致，如图2所示。根据测量，当界面扫过 $0.1 \text{ mL}$ 体积时，对界面通过刻线时刻的判断有一定差异，该差异导致计时读数误差大约为 $\pm 5\%$ ，无论是对于特定的实验者，还是对于一个实验班规模的实验群体，这个误差都无法避免<sup>[5]</sup>。此外，当传统实验使用的镉阳极被铜阳极取代后<sup>[4,5]</sup>，常使用各种指示剂以形成清晰的界面，而处于高电势的阳极会导致指示剂发生脱色反应<sup>[6,7]</sup>，进一步影响迁移数测定的准确性。

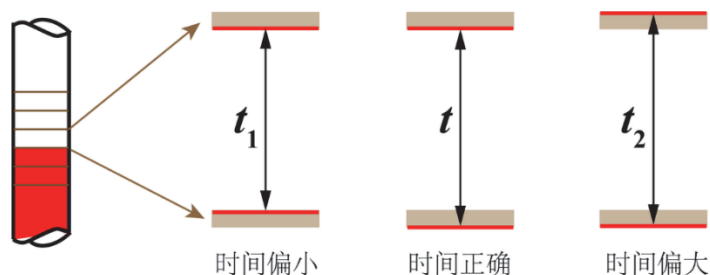


图2 界面通过刻线时的几种计时状态

在 $0.01\text{--}1.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的界面移动法实验可测量范围内, HCl水溶液中 $\text{H}^+$ 的迁移数文献值为 $0.8251\text{--}0.8407$  [8], 迁移数随浓度的变化幅度不超过2%, 远低于实验者的主观判断偏差, 这说明现行的实验方法所得结果随机波动过大, 不具有与文献数据进行比较的价值, 实验教学技术和方法有进一步改进的必要。

因此, 我们拟对界面移动法测定离子迁移数的实验装置进行改进, 用客观测量手段代替主观性较强的目视观察法, 并且在实验系统中不使用指示剂, 以彻底消除上述实验误差, 同时在实验过程中能够测定电导率数值, 可以实现无需单独测量迁移数和电导率直接测得离子淌度的数值。实验装置应具备制作方便、使用成本低、且稳定可靠等特点, 以适用于大规模本科实验教学。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

#### 2.1.1 实验技术和方法的改进原理: 电导率界面标示法

电迁移管中界面上、下溶液的电导率是不一样的, 如果在电迁移管的适当位置添加两对铂丝电极 $aa$ 和 $bb$ , 如图3所示, 当界面越过 $aa$ 或 $bb$ 时, 会测得溶液的电导率发生突跃性的下降, 自动标示出界面通过这两对电极所在平面的时刻。界面通过两对电极的准确时刻可以由每对电极的电导率 $\kappa$ -时间 $t$ 曲线的一次微分极值点确定, 若已知 $aa$ 、 $bb$ 间电迁移管的体积 $V$ , 即可计算出离子迁移数。

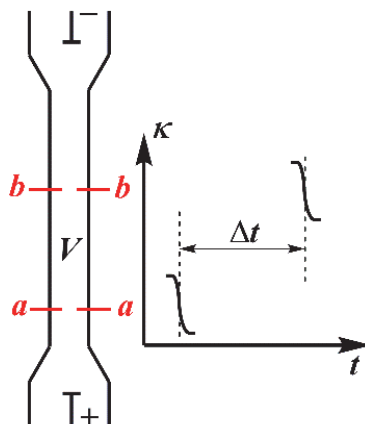


图3 电导率界面标示法原理图

由于铂丝电极的嵌入, 不可避免地影响电极附近电迁移管管径的均匀性, 导致无法通过几何参数测量确定体积 $V$ 。为此, 可以采用已知离子迁移数溶液标定的方法, 预先测定两对电极间电迁移管的体积 $V$ 。根据文献数据 [9],  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 $0.01\text{--}0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的KCl溶液中 $\text{K}^+$ 的迁移数实测值为 $t_+ = 0.4893$ , 几乎是不变的, 只要准确配制 $0.01\text{--}0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间的任意浓度KCl溶液, 通过测定在电解电流 $I$ 条件下界面通过 $aa$ 、 $bb$ 电极对的时间 $t$ , 以上述 $\text{K}^+$ 的迁移数实测值为标定值, 根据方程(1)可以非常方便地标定出体积 $V$ 的数值。

#### 2.1.2 电迁移管的制作

电迁移管为一根内径 $3\text{--}5\text{ mm}$ 的直型玻璃管, 总长度约 $35\text{ cm}$ , 外包恒温水循环夹套, 图4为其结构示意图。电迁移管下端口为阳极接入口, 其上约 $5\text{ cm}$ 处安装第一对铂丝电极 $aa$ , 在 $aa$ 之上约 $5\text{ cm}$ 处安装第二对铂丝电极 $bb$ , 铂丝电极的安装管道为圆柱形玻璃管, 两端分别与电迁移管和恒温水夹套烧熔连接, 以隔离循环水。电迁移管上端口用硅橡胶管与阴极储液瓶连接, 阴极储液瓶盛放溶液的体积不小于 $200\text{ mL}$ , 阴极直接放入溶液中。电迁移管的上下端口 $1\text{ cm}$ 长度范围内的管道及侧面的铂丝电极安装管道的内径均为 $5\text{ mm}$ 左右。

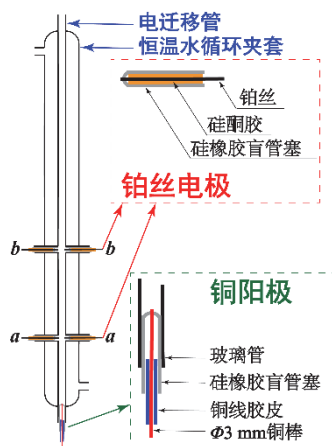


图4 电迁移管结构示意图

用于电导率测量的电极为直径0.7 mm的金属铂丝，长度不超过5 cm，电极安装方法如下：在铂丝电极安装管道内孔壁上涂抹一薄层中性硅酮胶，将硅橡胶封套(也称为盲管塞，规格M3×25)封闭端向里推入管道中并稍加旋转，直至封套封闭端距电迁移管内壁约5 mm，静置48 h，待硅酮胶完全凝结，使封套与玻璃管道壁粘结牢固，并封闭两者间的缝隙；将裁剪好的铂丝从硅橡胶封套的孔道中推入，直至顶穿封套密封端，调节铂丝位置，使每根铂丝的前端基本位于电迁移管内壁处，且每对铂丝穿出封套的部分基本处于同一水平面上；用合适工具将硅酮胶填入铂丝与硅橡胶封套间隙中，直至完全填充饱满(尤其是密封端内侧)，再次静置48 h，待硅酮胶完全凝结，使铂丝电极与封套固定连接，并完全封闭铂丝穿出封套密封端的开孔。将制作好的电迁移管用纯水清洗后，竖直夹持在铁架台上，下端口用盲管塞封住，在管中注满纯水，放置过夜，以检查电极安装后电迁移管的水密性。

水密性完好的电迁移管可用于实验测量工作，在此之前需标定铂丝电极 $aa$ 、 $bb$ 间电迁移管的体积。

## 2.2 试剂和材料

KCl (AR)，浓盐酸(AR)，NaOH (AR)，基准物质：邻苯二甲酸氢钾(或二水合草酸)，酚酞指示剂，稀硝酸，镀铜液(每升含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  150 g，硫酸50 mL，乙醇50 mL)；铂丝(99.99%，直径0.7 mm)，银棒(99.99%，直径3 mm)，铜棒(T2型，直径3 mm)，硅橡胶盲管塞(M3×25)，硅橡胶管。

Ag-AgCl电极：银棒在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中阳极电解2 h，电解电流6 mA。铜电极：将直径3 mm铜棒经砂纸打磨、酸洗后用纯水洗净，在镀铜液中阴极电镀1 h以上，电流密度 $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，以另外一根直径6 mm T2铜棒为阳极。HCl母液(约 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，NaOH溶液(新鲜配制，约 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )，KCl溶液( $0.01$ – $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，精确配制)。

50 mL滴定管2支，25 mL移液管1支，250 mL锥形瓶3只，250 mL容量瓶1只，500 mL容量瓶1只。

## 2.3 仪器和实验方法

电迁移管，储液瓶，数字式电导率仪2套(南京桑力电子设备厂，配USB数据接口，配电脑)，超级恒温槽(含制冷功能)，直流稳流电源，毫安表，微安表，高阻抗直流电压表。按图5所示连接线路，装配仪器。

## 2.4 实验步骤

- 1) 测定盐酸溶液浓度：按标准酸碱滴定方法标定HCl母液浓度。
- 2) 制作铜阳极：将镀铜后的铜棒顶穿盲管塞密封端硅橡胶，使铜棒露出3 mm左右。
- 3) 标定电迁移管体积：将电迁移管用少量KCl溶液润洗三次，然后用洗耳球从电迁移管下端口吸入溶液直至液面接近上端口(操作手法与移液管使用相类似)，微微调整手指压力，使电迁移管下端口有少量溶液悬出，立即将铜阳极盲管塞密封端插入下端口并推紧。将电迁移管垂直安装在铁架

台上, 上端口用硅橡胶管与储液瓶连接, 在储液瓶中装入不少于200 mL KCl溶液, 检查并排除管道溶液中的气泡。将Ag-AgCl电极插入储液瓶溶液中, 按图5所示连接实验装置, 打开超级恒温槽, 调节温度为25 °C (或其他适宜的温度)。打开直流稳流电源, 调节电流为0.5–1.0 mA, 记录直流毫安表上的电流读数。电解一段时间后, 打开电导率仪电源, 在电脑上打开电导率测试界面, 记录电导率-时间曲线, 直至两对铂丝电极的电导率突跃下降后基线走平。保存电导率测试数据, 利用Origin软件进行数据处理, 确定两个突跃点间隔的时间, 即为界面扫过体积*V*所需时间*t*。

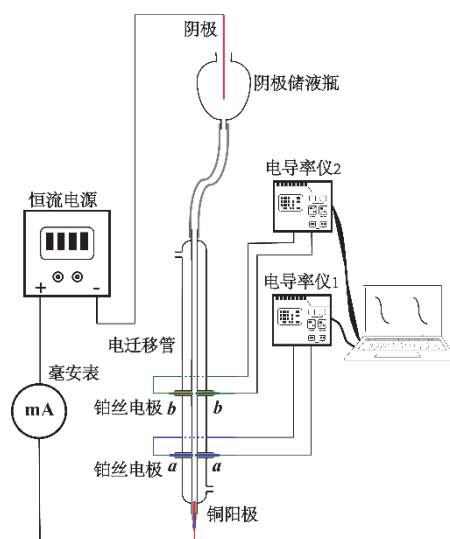


图5 界面移动法实验装置示意图

4) 测定 $H^+$ 迁移数: 用HCl母液配制0.01–0.15 mol·L<sup>-1</sup>的待测HCl溶液。测定方法与上述步骤2)、3)类似, 将铂丝插入储液瓶HCl溶液中作为阴极。电流大小应随溶液浓度而改变, 一般采用0.01 mol·L<sup>-1</sup>浓度对应0.25 mA的比例。

5) 实验结束, 整理实验台。用过的试剂倒入废液桶中, 电迁移管用水清洗干净。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验结果

将溶液电导率在两对电极处发生突跃的电导率-时间测量数据导入Origin软件中, 用Logistic或Logistic5函数对所得的S型曲线进行非线性拟合, 将所得的拟合数据做一次微分处理, 以一次微分-时间作图, 读取两次突跃极值点对应的的时间 $t_1$ 和 $t_2$ 。

图6为用KCl溶液标定电迁移管体积时的电导率-时间( $\kappa-t$ )曲线, 溶液浓度 $c = 0.01498 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 电解电流 $I = 1.00 \text{ mA}$ , 两条曲线一次微分极值点分别是 $t_1 = 1390.10 \text{ s}$ ,  $t_2 = 3142.02 \text{ s}$ , 则界面通过 $aa$ 、 $bb$ 电极对的时间 $\Delta t = 1751.92 \text{ s}$ , 以 $K^+$ 的迁移数实测值均值 $t_+ = 0.4893$ 为标定值, 根据方程(1)可以计算出体积 $V = 0.5929 \text{ mL}$ 。

图7为在同一根迁移管中使用HCl溶液测定 $H^+$ 迁移数时的电导率-时间曲线, HCl溶液浓度 $c = 0.01900 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 电解电流 $I = 0.50 \text{ mA}$ 。图8为对应一次微分曲线, 能够很容易地在该曲线上取到极值点 $t_3 = 2275.02 \text{ s}$ ,  $t_4 = 4879.02 \text{ s}$ , 即为界面通过 $aa$ 、 $bb$ 电极对的时间 $t = 2604.00 \text{ s}$ , 又由KCl所标定的电迁移管体积 $V = 0.5929 \text{ mL}$ , 根据方程(1)可以计算出氢离子的迁移数 $t_+ = 0.8347$ 。

表1中列出了采用不同电迁移管测量不同浓度盐酸溶液离子迁移数实验数据, 大部分 $t_+$ 数据大小均落在0.8230–0.8350范围内, 如图9所示, 验证了实验原理的可行性。

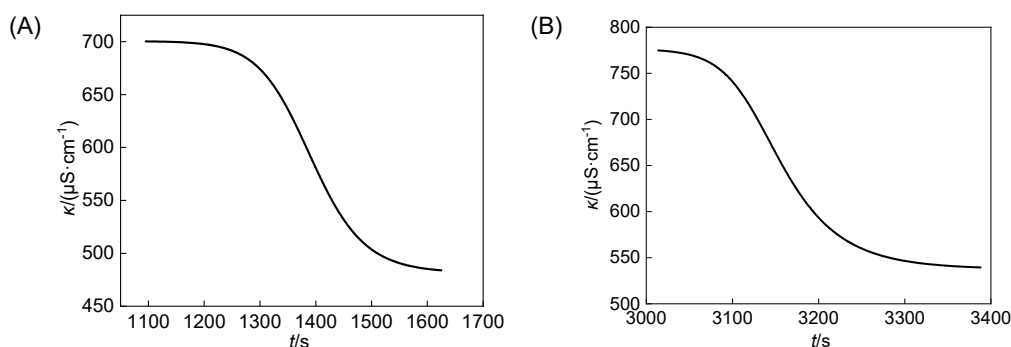


图6 KCl溶液中界面通过两对电极时的 $\kappa$ - $t$ 曲线

(A) 电极aa; (B) 电极bb

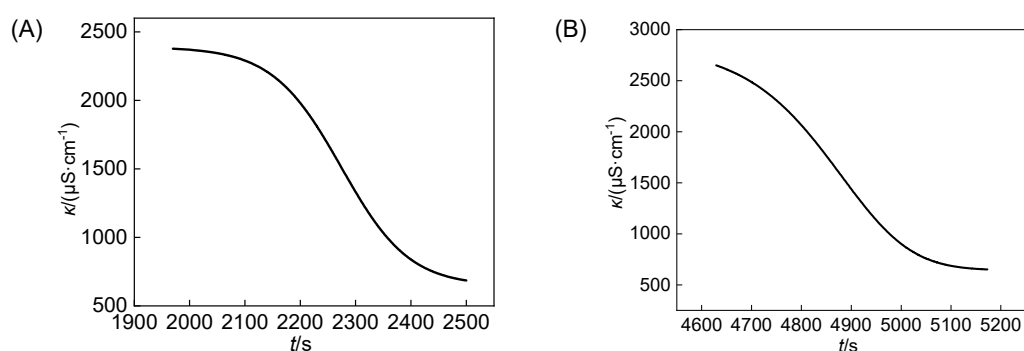


图7 测定 $H^+$ 迁移数时界面通过两对电极的 $\kappa$ - $t$ 曲线

(A) 电极aa; (B) 电极bb

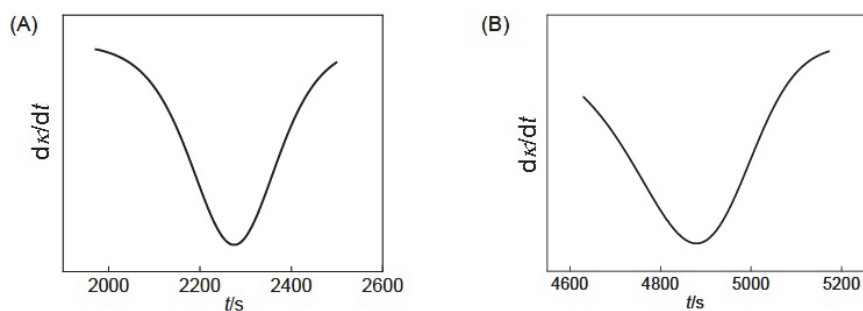


图8  $\kappa$ - $t$ 图像的一次微分曲线图像

(A) 电极aa; (B) 电极bb

表1 迁移数测定计算表格

参数	1	2	3	4	5
盐酸浓度 $c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.03638	0.02728	0.01893	0.11361	0.05714
界面扫过体积 $V/\text{mL}$	0.6901	0.5914	0.5949	0.5949	0.7148
电流 $I/\text{mA}$	1.00	0.75	0.50	3.00	1.50
第一对电极计时 $t_1/\text{s}$	2718.04	2335.02	2275.02	2430.00	2640.00
第二对电极计时 $t_2/\text{s}$	5627.04	4827.50	4879.02	5038.02	5779.58
耗时 $t/\text{s}$	2909.00	2492.48	2604.00	2608.02	3139.58
$H^+$ 迁移数 $t_+$	0.8327	0.8339	0.8347	0.8335	0.8368

(待续)

(续表1)

参数	6	7	8	9	10
盐酸浓度 $c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.12320	0.05072	0.05601	0.08961	0.02113
界面扫过体积 $V/\text{mL}$	0.7269	0.7140	0.7269	0.7269	0.7127
电流 $I/\text{mA}$	2.75	1.25	1.25	2.00	0.50
第一对电极计时 $t_1/\text{s}$	3530.04	2835.00	3184.98	3514.98	2460.42
第二对电极计时 $t_2/\text{s}$	7321.85	6205.52	6977.28	7336.58	5979.59
耗时 $t/\text{s}$	3791.81	3370.52	3792.30	3821.60	3519.17
$\text{H}^+$ 迁移数 $t_+$	0.8288	0.8293	0.8287	0.8223	0.8259

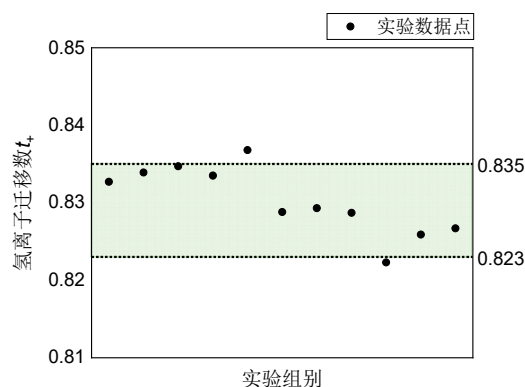


图9 实验测定数据分布散点图

### 3.2 讨论与分析

#### 1) 电迁移管制作和仪器改进。

铂丝价格较高，为降低实验教学成本，所用铂丝直径应尽量小，但是过细的铂丝安装不便且易折断，因此选择直径0.7 mm的铂丝较为适宜。目前的安装方法，保证电极安装口不会漏液，且密封材料在电解过程中基本稳定，铂丝拆装方便，容易回收。

现在采用两台独立的电导率仪同步分别测量上、下两个界面的电导率，可进一步整合为一台双通道的电导率测量仪。

若电迁移管的体积和管径较大(4–5 mm)，会导致通过两个界面之间需要的时间较长，在考虑实验教学时间因素后，更换管径为3–3.5 mm的电迁移管，将时间间隔缩短为40 min左右。装满溶液的电迁移管在电导率测量电极附近会存留少量气泡，每次测定之前都需要检查是否存在气泡，并将其排尽。

#### 2) 实验内容的拓展。

在两对铂丝电极间搭接高阻抗直流电压表，可以获得电解过程中该段溶液承载的电压降 $\phi$ ，再用游标卡尺测定两对铂丝电极的距离 $L$ ，则可获得待测溶液中的电场强度 $d\phi/dL$ 。由离子迁移数的测量数据可以非常方便地获得离子电迁移的线速度 $v_+$ ，根据离子电迁移率(也称为离子淌度) $U_+$ 的定义： $v_+ = U_+(d\phi/dL)$ ，可以直接测得不同浓度溶液中正离子的离子淌度。初步实验测得25 °C时 $\text{H}^+$ 的离子淌度为： $31.03 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $0.0088 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )， $\text{K}^+$ 的离子淌度为： $5.34 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $0.0156 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，数据测定的趋势性较好，这是改进的实验仪器的一个潜在新功能。

电导率界面标示法不需要指示剂，因此可以将实验体系扩展到其他电解质溶液迁移数的测量之中。比如传统实验对象主要是盐酸溶液，利用的就是盐酸溶液与指示电解质溶液间pH的巨大差异，采用酸碱指示剂标示界面；现在，即使是中性的电解质溶液，如NaCl等，也可以进行迁移数的直接测量，无需设计复杂的显色体系。同时，指示剂的显色能力是受溶液浓度限制的，比如盐酸溶液的

测量浓度低限为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，低于该浓度后界面将无法观察，而电导率界面标示法没有这个问题，可以将电解质溶液的测量浓度降到更低的范围，接近甚至达到德拜-休克尔-昂萨格电解质溶液理论模型适用的近似无限稀释溶液的条件，这可能会产生出对电解质溶液导电性质的新的认识。

#### 4 结语

本实验改进结果验证了通过电导率法测定不同离子的电迁移数大小的可行性问题，解决了界面移动法中通过人工观测出现的主观偏差问题，也解决了其需要使用指示剂标示界面，在低浓度待测溶液的条件下界面无法观察的问题，可将待测溶液由酸性溶液推广到中性溶液中去，并可以直接测量离子淌度。

#### 参 考 文 献

- [1] Daniels F.; Williams J. W.; Bender P.; Alberty R. A.; Cornwell C. D. *Experimental Physical Chemistry*, 6th Ed.; McGraw-Hill Book Co., Inc.: New York, USA, 1956; pp. 165–169.
- [2] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2010: 102–104.
- [3] 韩国彬, 陈良坦, 李海燕, 袁汝明. 物理化学实验. 厦门: 厦门大学出版社, 2010: 122–127.
- [4] 金丽萍, 邬时清. 物理化学实验. 上海: 华东理工大学出版社, 2016: 89–91.
- [5] 吴舒婷, 张惠芳, 谭翊鑫, 郑欧, 高绍康, 李奕, 陈建中. 大学化学, **2016**, *31* (2), 24.
- [6] Tobey, S. W. *J. Chem. Educ.* **1961**, *38* (10), 516.
- [7] 许新华, 吴梅芬, 王晓岗. 大学化学, **2022**, *37* (6), 142.
- [8] 傅献彩, 侯文华. 物理化学. 下册. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2022: 15.
- [9] Longworth, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54* (7), 2741.