

## 物理化学实验操作规范建议——电学性质测量

李运超<sup>1</sup>, 原弘<sup>2</sup>, 淳远<sup>3,\*</sup>, 王晓葵<sup>4</sup>, 田福平<sup>5</sup>, 白云山<sup>6</sup>, 刘永梅<sup>7</sup>, 朱万春<sup>8</sup>,  
宋淑娥<sup>9</sup>, 吴忠云<sup>10</sup>, 王立<sup>11</sup>, 李玉峰<sup>1</sup>, 张剑荣<sup>3</sup>, 张树永<sup>9,\*</sup>

<sup>1</sup>北京师范大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(北京师范大学), 北京 100875

<sup>2</sup>华中师范大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(华中师范大学), 武汉 430079

<sup>3</sup>南京大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(南京大学), 南京 210023

<sup>4</sup>中国科学技术大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230000

<sup>5</sup>大连理工大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(大连理工大学), 辽宁 大连 116024

<sup>6</sup>陕西师范大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(陕西师范大学), 西安 710119

<sup>7</sup>复旦大学化学系, 化学国家级实验教学示范中心(复旦大学), 上海 200433

<sup>8</sup>吉林大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(吉林大学), 长春 130012

<sup>9</sup>山东大学化学与化工学院, 济南 250100

<sup>10</sup>北京大学化学与分子工程学院, 化学国家级实验教学示范中心(北京大学), 北京 100871

<sup>11</sup>中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430074

**摘要:** 规范的实验操作是化学实验的基本要求, 也是培养规范严谨科学态度的重要途径。本文针对物理化学实验中电学性质类测量过程提供了系统的操作规范建议, 可作为从事化学实验学习、教学和研究的学生、教师及其他相关人员的指导和参考。

**关键词:** 物理化学实验; 电学性质; 操作规范; 建议

**中图分类号:** G64; O6

## Suggestions on Operating Specifications of Physical Chemistry Experiment: Measurement of Electrical Properties

Yunchao Li<sup>1</sup>, Hong Yuan<sup>2</sup>, Yuan Chun<sup>3,\*</sup>, Xiaokui Wang<sup>4</sup>, Fuping Tian<sup>5</sup>, Yunshan Bai<sup>6</sup>,  
Yongmei Liu<sup>7</sup>, Wanchun Zhu<sup>8</sup>, Shu'e Song<sup>9</sup>, Zhongyun Wu<sup>10</sup>, Li Wang<sup>11</sup>, Yufeng Li<sup>1</sup>,  
Jianrong Zhang<sup>3</sup>, Shuyong Zhang<sup>9,\*</sup>

<sup>1</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Beijing Normal University), College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China.

<sup>2</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Central China Normal University), College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China.

<sup>3</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nanjing University), School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

<sup>4</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China),

收稿: 2025-03-11; 录用: 2025-03-18; 网络发表: 2025-04-08

\*通讯作者, Emails: ychun@nju.edu.cn (淳远); syzhang@sdu.edu.cn (张树永)

基金资助: 教育部高校教师教学组织和教学发展体系建设研究项目“利用虚拟教研室优势, 推进化学实验系列标准研制”; 教育部虚拟教研室建设试点项目“化学实验教学改革研究虚拟教研室”和“‘101计划’基础化学实验课程虚拟教研室”; 湖北名师工作室“原弘化学名师工作室”

School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China.

<sup>5</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Dalian University of Technology), School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.

<sup>6</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Shaanxi Normal University), School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

<sup>7</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Fudan University), Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China.

<sup>8</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Jilin University), College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

<sup>9</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

<sup>10</sup> National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Peking University), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

<sup>11</sup> School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China.

**Abstract:** Standardized experimental procedure is a fundamental requirement for chemical experiments, and it is also an important way to cultivate a rigorous and scientific attitude. This article provides systematic suggestions on operating specifications for measuring electrical properties in physical chemistry experiment, which can serve as guidance and reference for students, teachers, and other relevant personnel engaged in chemical experiment learning, teaching, and research.

**Key Words:** Physical chemistry experiment; Electrical property; Operating specification; Suggestion

实验教学在化学类专业人才培养中占据不可或缺的地位。相对于其他实验,物理化学实验原理复杂综合、使用仪器设备多种多样、测量次数多周期长、数据处理和分析要求高,在培养学生实验思维和科学素养方面发挥着重要作用<sup>[1]</sup>。2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会针对实验教学知识点列出了化学类专业化学实验教学建议内容<sup>[2]</sup>,2021年在“高等学校化学类专业物理化学实验教学内容与教学要求建议”一文中进一步明确了物理化学实验的实验能力和素质培养目标要求<sup>[1]</sup>,不过上述建议中并未涉及具体的实验操作过程。规范的实验操作是化学实验的基本要求,是保障实验安全、获得准确的实验数据、延长仪器使用寿命的前提,也是培养规范严谨科学态度的重要途径。不同高校的物理化学实验教材对实验内容的描述有所不同<sup>[3-12]</sup>,具体实验操作过程并没有一个明确的统一标准,不少学生对如何规范地进行实验操作缺乏清晰的认识,导致实验过程中出现一系列问题。针对以上情况,教育部化学实验教学改革发展研究虚拟教研室物理化学实验操作规范建设小组、“101计划”基础化学实验课程教材编写组经过充分调研、广泛征求意见,研制了“物理化学实验操作规范建议”,希望对同行有参考价值。本建议针对物理化学实验涉及到具体每一参数共性的测量过程来编写,以“化学类专业化学实验教学建议内容”为基础,兼顾大多数高校目前开设的物理化学实验内容,涵盖了温度测量与控制、压力测量与控制、黏度测量、密度测量、光学性质测量、电学性质测量、热学性质测量、胶体和表面化学性质测量、分子结构与性质测量等九大模块。本文为“物理化学实验操作规范建议”中电学性质测量模块部分,包括离子活度测量、pH测量、电导率测量、电势测量、电极制备和处理、离子迁移数测量、电量测量和电源等八类电学性质测量相关的操作规范。

## 1 离子活度测量

### 1.1 仪器:离子活度计

### 1.2 简单原理

离子计是用于测量溶液中离子浓度的电化学分析仪器,通常用于测量除H<sup>+</sup>以外其他离子,需与相应的离子选择性电极配合使用。离子选择性电极也称膜电极,其电极膜对特定的离子具有选择性

响应, 测定离子选择性电极与参比电极所构成原电池的电动势, 根据能斯特方程换算得到溶液中的离子活度。

常用离子选择性电极类型包括: 1) 晶体膜电极。优点是晶体膜坚固且使用寿命长, 例如氟离子选择性电极; 2) 玻璃膜电极。优点是具有耐化学性, 例如钠离子、钾离子选择性电极; 3) 聚合物膜电极。膜易受损, 对有机溶剂敏感。

### 1.3 主要操作步骤

(1) 电极选择。根据待测离子选择相应的离子电极, 并在仪器上选择相应的离子测量模式。

(2) 预热。打开仪器电源, 预热5 min。

(3) 温度设置。根据需要设置温度为25.0 °C或溶液实际温度。部分仪器带有温度传感器和温度自动补偿功能。

(4) 电极标定。恒温待测离子的标准缓冲溶液, 进入仪器的电极标定界面, 洗净擦干离子选择性电极、参比电极和温度传感器, 放入该溶液中, 输入相应的浓度值。更换其他浓度的标准溶液(1-5份), 重复上述步骤, 以标定电极斜率。

(5) 测试。仪器通常有四种浓度测量模式, 包括直读活度、已知添加(在待测系统中加入已知浓度的标准溶液)、试样添加(将试样添加到标准溶液中)、GRAN法(向待测试样中连续多次添加一定体积标准溶液, 用于测量含量较低的试样)等。

直读活度测量。在仪器测量模式中选择“直读浓度”, 将清洗后的电极插入待测溶液中, 搅拌后静置, 待数据稳定后直接读出离子活度。

其他模式测量。在仪器测量模式中选择对应模式, 输入相关参数, 将清洗后的电极插入第一种溶液中, 稳定后点击确认; 按设定的体积值添加第二种液体, 等再次稳定后确认(GRAN法需要重复多次), 仪器即显示待测液目标离子活度。

### 1.4 仪器维护

(1) 电极使用前, 需要浸泡在指定溶液中活化一段时间, 如氟离子选择性电极需要浸泡在 $10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> NaF溶液中浸泡2 h以上。

(2) 避免硬物划伤电极的敏感膜, 如果长时间不使用, 须彻底清洗电极并置于洁净、阴凉且通风良好的地方存放。

(3) 应定期校准电极斜率, 保证标准曲线准确。

### 1.5 注意事项

(1) 检查电极的引线、接口等处是否干燥、清洁、接触良好, 以免因接触不良影响测定。

(2) 正确选择离子选择性电极和仪器中对应的离子种类, 以免因电极离子响应不同使测试结果出现较大偏差。

(3) 根据待测试样的离子活度以及测量的精度要求, 正确选择活度测量方式。

(4) 盛放待测溶液的容器须清洗干净, 以免因杂质离子的干扰影响测量结果。

(5) 取用和擦拭电极时要十分小心, 以免损伤电极膜。

(7) 注意是否正确设置了样品温度或仪器温度自动补偿功能, 避免因温度设置错误导致的测量误差。

(8) 待测液的浓度应处于标准溶液浓度范围内, 以免因超出标准曲线适用范围导致所测活度值出现误差。

## 2 pH测量

### 2.1 仪器: pH计

### 2.2 简单原理

pH计是一种用于测量溶液酸碱度的仪器, 和pH复合电极配套使用。复合电极由指示电极(通常

为玻璃电极)以及参比电极(通常为甘汞电极)构成,其构造如图1所示,由于玻璃电极的膜电势与膜内外 $H^+$ 离子浓度有关,固定膜内溶液的 $H^+$ 离子浓度,通过测量膜电势与参比电极的电势差,即可换算得到外部溶液的pH。

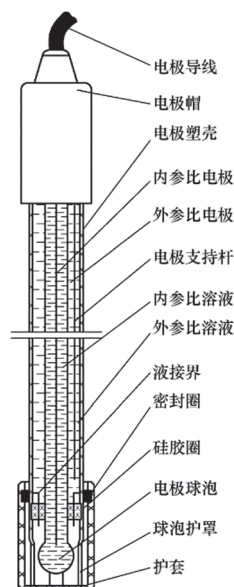


图1 pH复合电极结构<sup>[3]</sup>

### 2.3 主要操作步骤

(1) 预热。打开仪器电源, 预热5 min。

(2) pH计校准。准备校准缓冲溶液组(25 °C), 根据测定需求选择酸性或者碱性的校准缓冲液。按设置键, 选择拟使用的缓冲溶液组。洗净擦干pH电极, 浸入一校准缓冲溶液中, 按“校准”键开始校准。用去离子水清洗擦干电极, 浸入另一校准缓冲溶液中, 按“校准”键开始下一点校准。根据需要可以进行1点校准、2点校准或者3点校准。按“读数”键退出校准状态。

(3) pH测定。将洗净擦干的pH电极浸入待测溶液中, 确保温度合适, 按“读数”键开始测量, 待数值稳定后读数。

### 2.4 仪器维护

(1) 定期校准pH, 确保pH计的准确性。

(2) 电极应避免长期浸在蒸馏水中, 并防止和有机硅油接触。若电极球泡被污染或老化, 可将电极用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸浸泡清洗, 或将电极下端浸泡在4% HF溶液中3–4 s, 用蒸馏水洗净, 然后在KCl溶液中浸泡, 使之复新。

(3) 玻璃电极的玻璃球和液交界被污染后, 视被污染情况选用不同的清洗剂。如被无机金属氧化物污染, 用低于 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀酸清洗; 被有机油类污染, 选用弱碱性的稀洗涤剂清洗; 被树脂高分子物质污染, 选用稀酒精或丙酮清洗; 被颜料类物质污染, 选用稀漂白液清洗; 被蛋白质血球沉淀物污染, 选用酸性酶溶液(如食母生片)清洗。

(4) 长期不使用时, 应将pH计存放于干燥阴凉的地方, 避免阳光直射和高温环境。

### 2.5 注意事项

(1) 使用pH计时应戴上合适的手套和防护眼镜, 以免溶液溅入眼睛内或者给皮肤带来安全隐患。

(2) 在操作过程中不能将pH电极碰撞到硬物上, 以免损坏或者擦毛玻璃球。

(3) 每次使用后须用去离子水清洗pH电极, 以免电极被污染带来测量误差。

(4) 新的或长期未使用的pH电极，使用前应在 $3.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl溶液中浸泡约8 h，以免电极外参比溶液浓度变化带来误差。

(5) 脱水性强的溶液如无水乙醇、浓硫酸会引起电极球泡玻璃膜表面失水、破坏电极的功能，强碱性溶液也会腐蚀玻璃膜而使电极失效，测定这类溶液应快速操作，测定后立即用蒸馏水洗涤干净，以免损坏电极。

(6) pH计校准配备了不同的缓冲溶液组，pH分别为：组1 (1.68, 4.01, 7.00, 10.01)，组2 (2.00, 4.01, 7.00, 9.21, 11.00)，组3 (1.68, 4.00, 6.86, 9.18, 12.46)，组4 (1.68, 4.00, 6.86, 9.18)。通常选用组3或者组4缓冲溶液。

### 3 电导率测量

#### 3.1 仪器：电导率仪

#### 3.2 简单原理

电解质溶液电导率的测量通常采用交流电桥法，以交流信号作用于连接电导池和可变电容的电桥，通过调节可变电容和可变电阻使电桥平衡，从而转换获得电导率 $\kappa$ 数值，其结构示意图如图2所示。

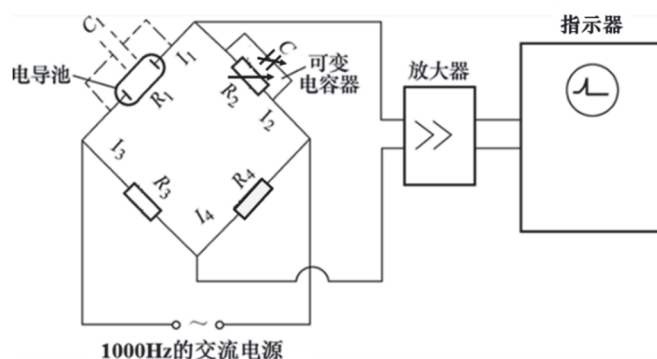


图2 交流电桥装置示意图<sup>[3]</sup>

常用电导电极有铂黑电极、光亮铂电极、石墨四环电导电极，其测量范围见表1。

表1 不同类型电导电极测量范围

电导电极类型	电极常数/ $\text{cm}^{-1}$	电导率测量范围/ $(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
钛合金电极	0.01	0-2
光亮铂电极	0.1	0-2
光亮铂电极	1.0	2-20
铂黑电极	1.0	$20-2 \times 10^4$
铂黑电极	10	$2 \times 10^4-2 \times 10^6$
石墨四环电导电极	-	$1-2 \times 10^5$

#### 3.3 主要操作步骤

- (1) 电极选择。根据测量系统的性质，选择适宜的电导电极。
- (2) 预热。打开仪器电源，预热30 min。
- (3) 电极常数设置。进入电极常数设置，选择合适的电极常数档，将常数数值设置为所使用电极

的电极常数。(注:部分仪器带自动校正功能,不需设置电极常数,而是将电导池电极插入 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl标准溶液中,按“校准”按钮进行校正。)

(4) 温度设置。根据需要设置温度为 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或溶液实际温度。

(5) 电极清洗。用去离子水(或电导水)清洗电极,擦干外壁,再用待测溶液润洗(部分动力学实验中不方便用待测溶液润洗,擦干外壁后,再用吸水纸轻轻吸掉内壁上的水,注意不能触及铂黑区域)。

(6) 测试。在测量状态下,将清洗后的电极插入待测溶液中,搅拌后静置,待数据稳定后读数。

### 3.4 仪器维护

(1) 污染电极处理。用砂纸打磨电线接头除锈;用含有洗涤剂的温水或酒精清洁电极上的有机沾污;用10%柠檬酸冲洗去除钙、镁等无机污染物;用软毛刷轻轻刷洗光亮铂电极,但不可以在光亮电极表面产生刮痕;不可用此法清洁铂黑电极;铂黑电极清洁后,需对电极常数进行重新标定。

(2) 电极常数标定(校正)。配制 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl标准溶液并恒温 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,插入清洗干净并用标准溶液润洗过的电极,轻轻搅拌后静置;选择合适的电极常数档,并将常数数值设置为“1.000”;测量标准溶液的电导率数值,该值与查表得到的标准溶液基准值的比值即为该电极的电极常数。

(3) 存放。光亮铂电极、石墨四环电导电极和长期不用的铂黑电极,清洗干燥后储存于干燥环境;铂黑电极平时可存放于蒸馏水中;仪器长期不用,断开电源后储存于干燥环境。

### 3.5 注意事项

(1) 检查电极的引线、连接杆是否受潮、沾污或生锈,以免因接触不良影响测定。

(2) 测量高纯水时速度要快,以免因空气中 $\text{CO}_2$ 的溶入而导致测量出现偏差。

(3) 盛放待测溶液的容器须清洗干净,以免因离子的溶出而改变电导率。

(4) 取用和擦拭电极时切忌触及铂黑,以免铂黑脱落引起电极常数的改变。

(5) 应根据待测溶液电导率的大小选择合适的电导电极进行测定,以免影响测量的精度。

(6) 待测溶液应淹没电极测量端,以免电导电极常数发生变化而影响电导率测量。

(7) 测量前应注意仪器是否设置了温度转换,以免温度变化影响电导率测量。(仪器温度设置在默认 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,显示的是实际温度下的电导率;若输入实际温度,则显示的是换算到了 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的电导率。)

## 4 电势测量

### 4.1 仪器: 电位差计

#### 4.1.1 简单原理

电位差计是基于对消法(或称补偿法)原理设计的一种平衡式电势测量仪器(图3),常与检流计、标准电池、稳定的工作电源等相配合,在电流无限小的条件下测量原电池的电动势。

常用的电位差计包括传统组合式和数字式两类。

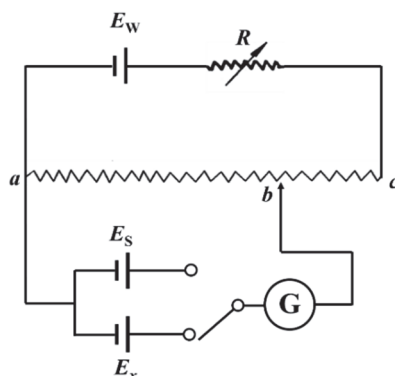


图3 对消法测量原理示意图

## 4.1.2 主要操作步骤

### 4.1.2.1 数字式电位差计

- (1) 仪器预热。开启电源，预热15 min。
- (2) 工作电流校准。可以采用内标法或者外标法进行校准。
  - (a) 内标法。首先调节面板上的电势旋钮使得电势为1.00000 V，将电位差计面板上的模式拨至“内标”档，置零，即完成工作电流校准(部分仪器内标法是用于零点校正)。
  - (b) 外标法。将电位差计“外标”正负极分别与标准电池的正负极相接，调节面板上电势旋钮使得电动势值与室温下标准电池的电动势值相同，将模式拨至“外标”档，置零，即完成工作电流校准。
- (3) 测量。将电位差计“测量”正负极分别与待测电池正负极相接，模式拨至“测量”档，在待测电池电动势估算值的基础上调节面板上电势旋钮，使检流计指示为0，此时的读数即为所测电池的电动势。

### 4.1.2.2 传统组合式电位差计

- (1) 线路连接。将转换开关置于“断”的位置，松开电极按钮，将工作电源、待测电池和标准电池按正负极接在相应的端钮上，接上检流计。
- (2) 工作电流校准。计算实际温度下标准电池的准确电动势，调节标准电动势温度补偿旋钮，使读数与之一致。将“标准/未知”转换开关置于“标准”的位置，先按“粗”按钮，通过调节“工作电流”旋钮，使检流计示数为零；再按“细”按钮，调节“工作电流”旋钮使检流计示数为零。
- (3) 电池电动势测量。松开按钮，将转换开关置于“未知”位置，先按“粗”按钮，调节各电势测量旋钮，使检流计示数为零；再按“细”按钮，调节至检流计示数为零。各测量旋钮示数之和即为被测电池电动势。

### 4.1.3 仪器维护

- (1) 标准电池需要定期计量校正。
- (2) 电位差计需要保持清洁，定期检查和处理接线柱。

### 4.1.4 注意事项

- (1) 测量过程中，应经常校核工作电流，以免工作电流波动加大测量误差。
- (2) 连接线路时，切勿将标准电池、工作电源、待测电池的正负极接错，以免因电流过大损坏电池，同时检流计单向偏转也无法测出电势数值。
- (3) 调节对消时间要短，在非测量状态下要断开电路，以防止过多的电量通过标准电池或被测电池造成严重的极化现象，破坏标准电池和被测电池的可逆状态。
- (4) 测量过程中，发现检流计受到冲击，应迅速按下“短路”按钮，以免检流计损坏。
- (5) 标准电池使用温度必须在4至40 °C之间，温度波动要尽可能小，以免温度骤变使电动势长时间才能达到平衡。
- (6) 标准电池不能机械振动，不能倒置，拿取要平稳，以免受到损坏。
- (7) 标准电池不能作为电源使用，不能用万用表、伏特表直接测量标准电池电动势，以免损坏标准电池。
- (8) 在测量前可粗略估计一下所测电池的电动势数值，将电势旋钮的读数置于粗估的数字上，然后再仔细调节旋钮。

## 4.2 仪器：电化学工作站

### 4.2.1 简单原理

电化学工作站是电化学测量系统的简称，是一种既能控制工作电极(WE)和参比电极(RE)之间电势差又能控制流向工作电极电流大小，并能同时记录工作电极电流和电压的测试设备。其测试原理可用示意图4表示。

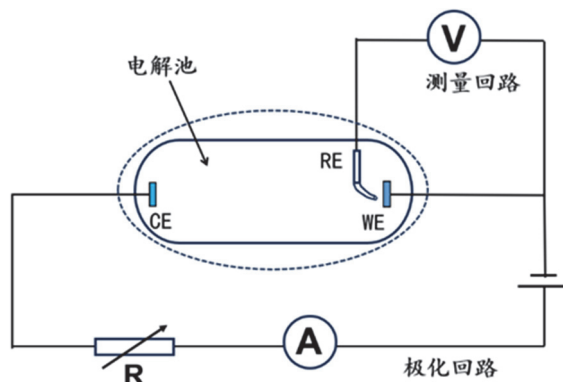


图4 电化学工作站工作原理图

WE, RE和CE分别为工作电极、参比电极和对电极

电化学工作站常用工作模式包括：

(1) 恒电位工作模式。调控并恒定工作电极和参比电极之间电势差，同时测量流过工作电极电流大小。

(2) 恒电流工作模式。调控并恒定流向工作电极的电流，同时监测工作电极和参比电极之间电势差变化。

(3) 动电位扫描工作模式。设定电势扫描区间，按固定步长调控工作电极电势从一个数值线性变化到另一个数值，同时记录电流变化。根据扫描终止电势和起始电势的差异，可细分为线性扫描和循环伏安扫描。

(4) 电位/电流阶跃工作模式。先固定工作电极的电势/电流为某一数值，然后瞬时将其阶跃到另一数值，同时记录电流/电势随时间的变化。

#### 4.2.2 主要操作步骤

(1) 电极选择。根据待测样品和电解液种类，选择合适的电极。

(2) 电极与电化学工作站连接。根据测试需求，将电化学工作站三条测试导线与电解装置中对应电极按照三电极或两电极模式连接。

(3) 开机。启动电脑，开启电化学工作站电源预热，打开测试软件。

(4) 测试方法选择和测试参数设置。选择合适的测试方法，设置起始电势、电流等参数。若选择循环伏安测试，则点击测试方法中的“循环伏安法/CV”，弹出循环伏安法参数设定界面，设置初始电势、最高电势、最低电势、终止电势、扫描速度、扫描圈数、采样点数等相关参数。若进行恒电流测试，则点击测试方法中“计时电位分析法/CP”，进入参数设置界面，设置电流、测试时间以及采样点数等相关参数。

(5) 测试。确认电极连接和参数设置无误后，点击运行“Run”按钮开始测试，注意观察测试界面实时显示的曲线，待测试结束，及时保存测试数据。

(6) 关机。测试完毕，关闭操作软件、电化学工作站和电脑。断开电极连接，清洗电极和电解池。

#### 4.2.3 仪器维护

(1) 电化学工作站的连接。在三电极工作模式下，电化学工作站WE、RE、CE端口通过三条测试导线分别与固定在电解池中的工作电极、参比电极(如银-氯化银、甘汞、银-银离子等电极)和对电极(如铂片/丝、碳棒等惰性电极)相连；在两电极工作模式下，电化学工作站RE和CE端口两条测试导线则需同时与对电极相连。

(2) 电极处理和存放。测试结束后，应用去离子水、乙醇等溶剂及时清洗电极，如清洗效果不佳，则需根据要求选择其他溶液处理电极，或超声清洗。一般情况下，工作电极和对电极应储存于

干燥环境中, 参比电极应保存在相应的电解液中。

(3) 校正。应定期对仪器进行自检校正。

#### 4.2.4 注意事项

(1) 应经常检查测试导线和电极的引线、连接杆是否受潮、沾污或生锈, 以免因接触不良影响测定。

(2) 需根据电解质溶液类型, 选择最适合的参比电极。

(3) 测试时, 应注意电极的种类、位置、电解液中是否存在气泡, 以免因短路或者接触不良带来影响。

(4) 使用工作电极前需要进行适当的预处理(如研磨、抛光、电化学活化等)方可使用, 以免因电极表面污染、氧化等因素带来测量误差。

(5) 电化学工作站运行期间严禁空载, 以免损坏仪器。

## 5 电极制备和处理

### 5.1 仪器(部件): 银|氯化银电极

#### 5.1.1 简单原理

银|氯化银电极是一种在电化学/电势测量中常用的参比电极, 是由表面覆盖有氯化银的银丝浸入含有氯离子溶液所构成(如图5a所示), 其电极电势与氯离子活度间关系为:

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$
。通常采用电解沉积法(图5b)先制备银|氯化银电极丝, 而后插入盛有氯离子水溶液的细管中, 按照图5a所示组装而成。

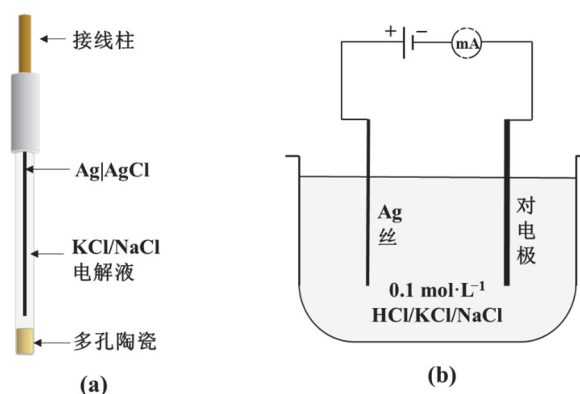


图5 Ag|AgCl电极的构造(a)与制备装置(b)示意图

#### 5.1.2 主要操作步骤

(1) 银丝处理。用砂纸将银丝表面打磨光亮, 在稀硝酸中泡洗后用去离子水清洗干净。

(2) 氯化银沉积。将清洗干净的银丝插入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl/NaCl/KCl中, 以银丝作为阳极(工作电极), 铂丝作为阴极(对电极), 电流密度恒定为 $3\text{--}10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 运行时间 $1\text{--}5 \text{ min}$ , 在其表面沉积一层致密暗灰色氯化银膜。

(3) 银|氯化银电机组装。用去离子水清洗电极丝, 将其插入下端镶嵌多孔陶瓷的聚四氟乙烯/玻璃细管中, 加入特定浓度( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、饱和)的KCl/NaCl溶液。

(4) 封口。将银丝上端与接线柱连接, 封口细管上端。

#### 5.1.3 注意事项

(1) 自制Ag|AgCl电极在使用前应用标准电极校正其电极电势。

(2) Ag|AgCl电极适用于含氯离子的水溶液系统,若系统中含有可与氯离子反应的物质或所含氯离子浓度过高应使用盐桥,以免改变溶液中相关离子浓度或参比电极内氯离子浓度。

(3) Ag|AgCl电极应避免光并浸泡在匹配的NaCl/KCl溶液中存储,以免AgCl见光分解。

(4) 在氯化银沉积前,可以先在银丝上镀一层银。

## 5.2 仪器(部件): 盐桥

### 5.2.1 简单原理

盐桥内琼脂封装饱和电解质溶液,其阴、阳离子迁移数都接近于0.5,当盐桥插入电解质溶液中形成交界时,离子由盐桥向稀溶液扩散,显著减小了液体交界电势。

常用盐桥有饱和KCl盐桥、饱和NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>盐桥、饱和KNO<sub>3</sub>盐桥。

### 5.2.2 盐桥制备步骤(以3%琼脂-饱和KCl盐桥为例)

(1) 琼脂溶解。将3 g琼脂和97 mL蒸馏水在烧瓶中水浴加热,至完全溶解。

(2) 盐桥制备。加30 g KCl至琼脂溶液,搅拌至完全溶解,立即用滴管或虹吸管装入洁净的U形玻璃管中,静置,待琼脂凝固后备用。

### 5.2.3 注意事项

(1) 在水溶液系统中,常采用饱和KCl或NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>作盐桥溶液。在有机电解质溶液中的盐桥可采用苦味酸四乙基胺或高氯酸季铵盐溶液。如果KCl、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>在该有机溶剂中能溶解,也可采用KCl、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>溶液。

(2) 盐桥溶液不能与两端电解质溶液发生反应,以免改变电解质溶液的性质。

(3) 盐桥所用的凝胶物质有琼脂、硅胶等,一般常用琼脂。但高浓度的酸、氨存在时不能使用琼脂盐桥,以免琼脂与其反应破坏盐桥,污染溶液。

(4) 琼脂盐桥微溶于水,不能用于吸附研究实验中。

(5) 采用磨口玻璃或烧结玻璃封口的盐桥其内阻一般较大,在实际测量,尤其是快速测量中,必须注意选择内阻较小的盐桥,以免引起电势振荡,增大响应时间。

(6) 盐桥制备时应选择凝固时呈洁白色的琼脂,以免杂质的存在影响盐桥性能。

(7) 琼脂溶解过程中不能直接加热,以免因局部温度过高导致琼脂变质。

(8) 制备盐桥时,U形管中不可夹有气泡,以免因断路影响盐桥的使用。

(9) 若盐桥长时间不用,应浸于相应的饱和电解质溶液中保存。

## 6 离子迁移数测量

### 6.1 仪器(希托夫法): 迁移数管、库仑计、直流电源

#### 6.1.1 简单原理

当电流通过电解质溶液时,在两电极上发生氧化和还原反应,同时在溶液中发生离子电迁移现象,从而导致阳极区和阴极区离子数目发生变化。通过测量浓度的变化,根据法拉第定律即可求得离子迁移数。

#### 6.1.2 主要操作步骤

(1) 迁移管准备。清洗迁移管,注意检查活塞是否漏水。用少量待测电解质溶液润洗迁移管两次,再注入该溶液使迁移管充满。(注意管中不能残留有气泡!)

(2) 铜库仑计准备。阴极和阳极皆为铜片,实验开始前用砂纸将阴极铜片磨光,再用硝酸浸洗,然后用蒸馏水洗净,吹干。称其质量。

(3) 电解。将铜库仑计、迁移管串联并与直流电源正、负极连接。接通电源,调节电流处于10–18 mA之间的一固定值,通电60–90 min后切断电源。分别将阴极区、阳极区和中间区溶液放入已称重的干净锥形瓶中,再称量各自质量。

(4) 阴极铜片称重。取出铜库仑计的阴极铜片,用蒸馏水洗净、晾干,称其质量。

(5) 溶液浓度测定。通过滴定分析或者分光光度法分别测量阴极区、阳极区和中间区溶液的离子浓度。

### 6.1.3 注意事项

- (1) 实验中的铜电极必须是纯度为99.999%的电解铜。
- (2) 实验过程中应尽量避免溶液扩散、搅动，迁移管中及电极上不能有气泡，流经电路的电流不能太大。
- (3) 直形迁移管阴、阳极的位置不能对调，以免因重力作用导致溶液混合无法测量。
- (4) 应正确进行分区，以免因阴极区或阳极区的溶液误入中间区引起实验误差。
- (5) 本实验由铜库仑计的(阴极铜片)质量增加计算电量，因此称量及前处理都须仔细进行。
- (6) 如使用精密稳流电源，也可从电流与通电时间乘积计算电量。

## 6.2 仪器(界面移动法): 迁移管、精密稳流电源

### 6.2.1 简单原理

由于离子带电，在电场中会发生定向运动，其迁移的电量与运动速率相关。通过选择合适的跟随离子，测量通电一段时间后待测离子和跟随离子溶液界面移动的距离，即可求出待测离子的迁移数。

### 6.2.2 主要操作步骤

(1) 实验准备。打磨并清洗电极，清洗迁移管，用含少量指示剂(如甲基红、甲基紫)待测HCl溶液润洗迁移管和电极三次，然后用该溶液充满迁移管。

(2) 线路连接。将迁移管垂直固定，下端电极(通常为Cd电极)接入精密稳流电源正极，上端电极(通常为Cu电极)接入电源负极，检查无误后接通电源，调节电流至某一稳定数值(通常处于3–5 mA)，通电一段时间。

(3) 界面移动测量。当出现清晰的界面后，记下界面每移动一段刻度(如0.020 mL)所用时间。记录6–8组数据。

### 6.2.3 注意事项

- (1) 测量时迁移管壁和下端电极上不能有气泡，也不能漏液，以免体积变化带来误差。
- (2) 连接或断开精密稳流电源时，仪器开关应处在关的位置上；在接通电源前，应将仪器面板上的输出调节旋至最小，以免产生用电安全隐患。
- (3) 迁移管应垂直固定于支架上，测量时避免振动，以免影响离子迁移带来实验误差。
- (4) 迁移管正负极的位置不能对调，以免因重力作用导致溶液混合不能形成界面。
- (5) 流经迁移管的电流不能太大，通常不要超过8 mA，以免界面出现倾斜甚至因产生湍流被破坏。

## 7 电量测量

### 7.1 仪器: 库仑计

### 7.2 简单原理

库仑计是根据法拉第(Faraday)定律来测定通过电解池的电量。

常用库仑计包括铜库仑计、银库仑计和气体库仑计。

### 7.3 主要操作步骤

(1) 实验准备。测量前将库仑计的阴极片用砂纸磨光，再用硝酸浸洗，然后用蒸馏水清洗干净，吹干，称量质量。

(2) 测量。组装仪器，连接电路。按照要求通电一定时间，关闭电源，取出库仑计中的阴极片，清洗干净，吹干，称量质量。

(3) 电量计算。根据法拉第定律和库仑计中阴极片的质量增加或者析出气体的体积计算总电量。

## 7.4 仪器维护

库仑计长时间不用，须将电解液倒出，电极清洗干净，放置于通风干燥之处存放。

## 7.5 注意事项

- (1) 库仑计的阴极片纯度不低于99.999%。
- (2) 本实验根据库仑计的质量增加计算电量，因此称重及前后处理须仔细进行。
- (3) 气体库仑计使用前必须先检查气密性，以免实验过程中漏气带来误差。
- (4) 库仑计正负极不能接错，电极金属片不能短路。
- (5) 库仑计中电解液须浸没金属片约2/3高位置。

## 8 电源

### 8.1 仪器：直流稳压/稳流电源

#### 8.2 简单原理

直流稳压/稳流电源依靠反馈电路将输出电压或电流与参考信号进行比较，从而保持恒定的电压或者电流输出，一般由变压器、整流电路、滤波电路、调整元件、控制与反馈电路、保护电路等几个主要部分组成。图6为串联型直流稳压电源原理框图。

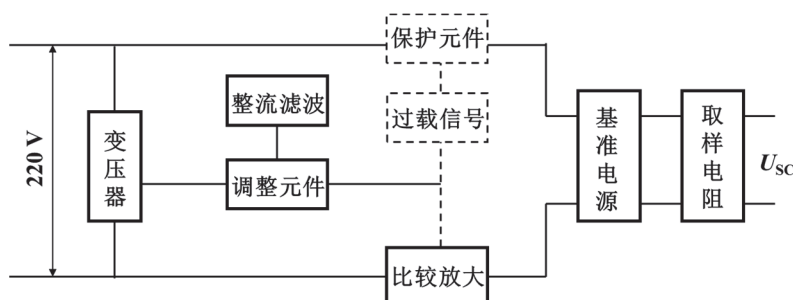


图6 串联型直流稳压电源原理框图<sup>[1]</sup>

### 8.3 主要操作步骤

#### 8.3.1 稳压电源

- (1) 准备。检查电源，在输出开关置于关闭状态下，连接用电器和插座，预热5–10 min。
- (2) 设置。根据所需设置电压(部分仪器还可以根据电路特性设置电流值)。
- (3) 启动。检查电路无误，打开输出开关，开始对外输出电压。
- (4) 关闭。实验结束，关闭输出开关，将电压调至最低，关闭总电源。

#### 8.3.2 稳流电源

- (1) 准备。检查电源，连接用电器和插座，检查线路无误，预热5–10 min。
- (2) 设置和启动。打开电源开关，调节电流到所需数值。
- (3) 关闭。实验结束，先将电流调至0，再关闭电源开关。

## 8.4 仪器维护

- (1) 定期对电源进行维护工作，清除电源内外的积尘，检查风扇运转情况、检测调节参数。
- (2) 摆放场所应避免阳光直射，并留有足够的通风空间，同时禁止在输出端口接带有感性的负载。
- (3) 定期校对。

## 8.5 注意事项

- (1) 电源线所接火线、零线和地线符合要求，不能随意更改，以免发生漏电或者引起火灾。

- (2) 关闭电源后, 需要至少等待6 s才能重新开启直流稳压稳流电源, 以免造成内部元件损坏。
- (3) 直流稳压稳流电源的最大启动负载不能超过最大负载80%, 以免影响电源寿命。
- (4) 电源输出端电线切勿直接接触或者碰到其他导体或带电物体, 以免短路造成事故。

#### 参 考 文 献

- [1] 张树永, 范楼珍, 淳远, 刘永梅, 田福平, 白云山, 宋淑娥. *大学化学*, **2022**, *37* (6), 2108061.
- [2] 2013–2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会. *大学化学*, **2017**, *32* (8), 1.
- [3] 淳远, 邱金恒, 王喜章. *物理化学实验*. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2023.
- [4] 沈伟, 刘永梅, 闫世润, 黄镇, 等. *物理化学实验*. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2024.
- [5] 朱万春, 张国艳, 李克昌, 徐家宁. *基础化学实验-物理化学实验分册*. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [6] 孟长功, 田福平, 宿艳, 徐铁齐, 王春燕, 姜文凤, 崔淼, 戴岳, 潘玉珍, 张永策, 等. *基础化学实验*. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [7] 宋淑娥. *基础化学实验(III)—物理化学实验*. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [8] 崔献英, 柯燕雄, 单绍纯. *物理化学实验*. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000.
- [9] 袁誉洪, 王立. *物理化学实验*. 第2版. 北京: 科学出版社, 2021.
- [10] 李武容, 宋丹丹. *基础化学实验教程*. 第2版. 武汉: 华中师范大学出版社, 2014.
- [11] 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, 2002.
- [12] 祖莉莉, 胡劲波. *化学测量实验*. 第2版. 北京: 北京师范大学出版社, 2017.