

I. 緒言

工業分析及其作用

工業分析是分析化學的一部分，它研究各種生產的原料、輔助材料和最終產品的組成的測定方法。在各種化學工業製造過程中所得中間產品和副產品的測定方法，在工業分析中佔有很重要的地位。固態、液態和氣態燃料，潤滑劑，水，合金——這些材料的組成的測定，也是工業分析的任務，這使得工業分析不僅在化工生產過程的檢驗中而且也在國民經濟的各種部門的其他很多生產過程的檢驗中成了必不可少的部分。

工業分析給評定原料的質量，檢查工藝的過程的進行，最經濟地使用原料、燃料和電能，減少生產廢料，及時地消除缺點，並保證很高的產品質量等等方面提供了可能性。因此，對於生產過程的正確組織和檢驗，工業分析是必需的。

工業分析方法的精確度決定於生產的要求，它應該足以獲得正確的結果。所以在工業分析中，並不要求達到現在分析化學已達到的最高的測定精確度，因為在很多情形裏不需要這樣高的精確度，而且對生產檢驗具有更大作用的是：分析的迅速，測定的實行簡便和易於重複進行。

工業分析方法是隨着工業的發展而發展和完善起來的。新生產的出現產生了新化學分析法的需要，並且常常決定了很多極著名化學家的科學工作的方向。

俄羅斯同胞的工作在分析化學的發展上有過傑出的作用。偉大的俄國學者 M. B. 羅蒙諾索夫，在他 1748 年建立的俄國的第一所化學實驗室中，對各種物質曾做過了大量的分析。B. M. 謝維爾庚在俄國於 1801 年初次編寫了一本“試金術”（當時這樣稱呼工業分析）手冊。A. A. 沃斯克烈忒斯基做過頓巴斯煤的全分析。第一本化學分析教本是在 1871 年由建立分析學派的 H. A. 梅舒特庚寫成的。它的著作“分析化學”在研究物質的化學方法的發展上有過巨大的作用。第一本工業分析的專門著作，是 E. II. 奧爾洛夫在 1898 至 1902 年間寫成的。M. A. 伊林斯基和 Л. A. 楚加耶夫在化學分析中首先使用了有機試劑。

Л. II. 門德列耶夫之發現週期律（1869 年），為總結化學家們已積累起來的全部經驗創立了基礎，並為化學（包括分析化學）的進一步發展給了一個巨大的推動力。物理化學的發展，電離理論以及其他許多發現和研究，引導出了許多建立在鞏固的科學基礎上的新化學分析法。

蘇聯化學家在化學分析方面獲得了卓越的成就。物理化學分析的奠基人是 H. C. 庫爾納科夫。他研究出了熱分析方法，使得能夠按組成和性質的關係圖來確定很多物質的組成。H. A. 塔納納耶夫創立了點滴分析法和分部分析法[⊖]，這些方法在很多生產部門中得到了廣泛的應用。礦物原料的分析法是由 B. Г. 卡爾波夫研究出來的。分析金屬礦和金屬具有成效的有 И. II. 阿利馬凌、A. M. 狄莫夫、Ю. A. 切爾尼霍夫及其他研究者在金屬礦和金屬的分析上獲得了成功。

蘇聯分析化學的發展是與增長着的工業需要緊密地相聯繫

⊖ 分部分析法（метод дробного анализа）是一種定性分析法，用這種方法來發現溶液內要測定的離子時，不必除去其他離子，而只要加入某種特殊試劑，經過一次或數次分離與要測定的離子產生沉澱或顏色——譯者。

的。除了科學機構以外，我們還有很多裝備很好的巨大的工廠實驗室，其中有很多化學分析家在工作着。這保證了科學與實踐的緊密聯繫，促使生產的分析和檢驗方法更為完善，是分析化學繼續進步的保證。

工業分析的特點和方法

工業產品的分析與為被研究物質的性質所決定的許多特點有關。這些特點歸結如下。

做工業分析的產品永遠不會是化學純的。甚至像試劑這樣純粹的物質還是含有少量雜質。例如工業用食鹽含有的主要物質(NaCl)不少於 93%，其餘都是雜質。作試劑用的氯化鈉含有不少於 99.8% 的 NaCl 等等。所以在工業分析中一定要考慮到雜質的影響。

此外，工業產品通常並不是均勻的，所以分析用物質的取樣地點和取樣方法是很重要的。試樣經常須由極大量（達千噸）的產品中取得。

很多工業產品難以變成便於分析的狀態（主要是難於把它溶解）。

在生產條件下，完成分析的速度極為重要。根據及時地得到的分析結果，技師就可以改變過程的進行，而避免產生廢品和浪費原料等等。在很多情況下，完成分析的速度還決定這一方法能否用於生產。

最後一點，在工廠中同一實驗者常常同時進行若干種分析（可多達 20 種）；很多分析在工作日內是連續不斷地進行的，一個實驗者的分析次數能達每班 80 次。

由於工業分析的上列特點，必須把定量分析的基本方法作某些改變：

(1) 爲了使所得數據能代表全部被分析物質的組成，必須正確地採取分析用試樣(即取樣)；

(2) 對所取試樣應作處理以備分析(磨碎，使之變成溶液等等)；

(3) 必須正確地選用該物質的測定法，考慮雜質對分析過程的影響，安排工作以使精確的分析結果能在最短時間內獲得。

各種適用的工業分析方法是根據科學數據和實踐擬定的。

進行工業分析時使用化學方法、物理-化學方法和物理方法。

工業分析的化學方法的基礎，是在分析化學課程中已學過的各種定量分析方法(中和法，沉澱法，氧化還原反應法等等)。化學方法是已經很好研究過的而且最通用的方法。

在工業分析中還廣泛地應用物理-化學方法，它的根據是以利用被分析物質的物理-化學性質爲基礎的。最常用的物理-化學方法是以下幾種。

電解分析法：它測定因電流作用而在電極上析出的物質。

極譜測定法：它利用在陰極上發生的極化過程。

電導測定法：它基於測量試液的電導率。

電位測定法：它基於測量試液在滴定時所生的電位。

比色測定法：它基於比較濃度不同的溶液的顏色深度。

濁度測定法：它基於測量懸浮粒子漫射的光量。

在這許多物理-化學分析法中，以後將討論到比色測定法和電解法。

最後，還使用許多利用物質各種性質的物理分析法。其中包括：

折射測定法：它測量物質對光的折射係數。

偏光測定法：它基於試料溶液能夠改變偏振光的偏振面的能力。

光譜分析：它基於對試料光譜的研究。

另外還測量密度、黏度、表面張力、導熱率，測定顏色、透明度及其他。

近來化學分析法常為物理方法所代替。考其原因是後者靈敏度高，而且採用物理方法的分析過程迅速。此外，物理方法還能實現生產的連續而自動的控制。可是這並不減小化學分析法的作用，因為新的物理方法和物理-化學方法只能補充而不能完全代替化學分析。為要得到物質的全面的特徵，必須把化學的、物理-化學的和物理的分析方法結合起來。

工業分析或者用來測定生產用的和生產出來的物質的組成（品號分析），或者用來隨時檢驗生產過程（快速分析）。

品號分析用來測定原料、成品和半成品的化學組成。這種分析應該具有很高的精確度，因為由此所得結果就是工藝計算的根據，也是原料和成品的供求者的價格計算的根據。

屬於這類分析的有校核分析和仲裁分析。

校核分析在有必要校核或確定品號分析所得結果的情況下採用，或者在有必要精密確定試料中某一組分含量的情況下採用。用作校核分析的通常是相同的品號分析，但在這時採用某些補充操作而使其精確度提高。在必須檢查分析實驗室的工作時，也使用校核分析。

仲裁分析是由於供求兩方面所做分析的結果有分歧而須進行的校核分析。它的目的是要仲裁機關再做一次補充的、客觀的分析。做分析的應是無關的第三者。

仲裁分析的操作方法通常與品號分析相同，但是由技術更高的分析家來進行測定，並使用特別校驗過的試劑和儀器等。

很多精密而又經濟的分析方法已載入國定全蘇標準（ГОСТ）內，成為所有工廠實驗室必須執行的了。

爲了做廠內檢驗，爲了監督工藝過程的進行，在過程的最重要階段裏，多半使用快速分析。快速分析的基本條件是做得迅速。如果說對於品號分析，最重要的條件是精確度，而時間沒有特殊意義的話，那末對於快速分析，佔首位的是做分析的高的速度。達到這一點的方法是：使分析本身簡化，取消或縮減某些操作，以另一些操作代替某些操作，在工作地點採用適當的裝備。

工藝過程進行得愈快，用來檢驗這一過程的分析就應進行得愈快。工藝過程的速度還決定用來檢驗該過程的分析方法的選擇：過程進行得慢時，分析時間能以數十分鐘甚至以小時計；過程進行得快時，它的檢驗也應進行得快，快到 1—5 分鐘。

工業分析中溶液濃度的表述法

爲要進行分析，除了主要設備和特殊設備以外，還需用試劑，主要是溶液。在工業分析中也與定量分析相同，使用的溶液或者是濃度已精密確定的滴定溶液，或者是濃度只約略知道的輔助溶液。輔助溶液的濃度通常以百分數表示，而以每升中的克數或克當量數表示的情形較少。滴定用的溶液的濃度，用當量單位（1 升中的克當量數）或滴定度（1 毫升溶液中物質克數）來表示。

工作溶液的濃度通常與簡數當量濃度（十分之一當量，百分之一當量）稍有不同。爲了把溶液的實際濃度換算成簡數當量濃度，須用校正係數。校正係數表示溶液的實際濃度是簡數濃度的多少倍。

例如溶液濃度爲 0.1025 *N*，則換算成簡數的十分之一當量濃度的校正係數爲

$$K = \frac{0.1025}{0.1} = 1.025$$

或如溶液濃度爲 0.0929 *N*，則校正係數等於

$$K = \frac{0.0929}{0.1} = 0.929。$$

爲了求得溶液的實際濃度，應把它的簡數濃度乘以校正因數。

對於第一例

$$0.1025 = 0.1 \times 1.025$$

或①

$$N = 0.1K。$$

對於第二例

$$0.0929 = 0.1 \times 0.929$$

或

$$N = 0.1K。$$

計算實例 滴定苛性鈉溶液用去 22.5 毫升校正係數爲 1.012 的 0.1N 鹽酸溶液。試求在被滴定溶液中的苛性鈉的克數。應用量分析中的一般算式，得：

$$\text{NaOH} = \frac{g}{1000} \cdot nKV = \frac{40}{1000} \times 0.1 \times 1.012 \times 22.5 = 0.091 \text{ 克，}$$

式中 g —NaOH 的克當量；

n —HCl 溶液的簡數濃度；

K —HCl 溶液濃度的校正係數；

V —滴定用去的 HCl 溶液的體積，毫升。

在工業分析中使用兩種滴定溶液時，也用校正係數。這時校正係數表示某一溶液濃度是另一溶液濃度的多少倍。這一係數可由以下這個熟知的原則求得：各種物質以相同的當量數參加反應；即由下式求得：

$$N_1V_1 = N_2V_2。$$

如取某一溶液的濃度例如 N_2 爲準，而把另一溶液的濃度與它相比，則所比較的濃度 N_1 等於：

$$N_1 = \frac{V_2}{V_1} N_2，$$

① 算式中的字母 N 表示溶液的實際當量濃度。

比值 $\frac{V_2}{V_1}$ 就是校正係數。

例：20 毫升 0.2 N 苛性鈉溶液與 25 毫升酸溶液中和。則後者濃度等於：

$$N_1 = \frac{20}{25} \times 0.2 = 0.16 N。$$

這裏比值 $\frac{20}{25}$ 就是校正係數，表示鹽酸溶液濃度為苛性鈉溶液濃度的 $\frac{20}{25}$ 即 0.8 倍。

與定量分析相同，滴定溶液的濃度也用滴定度 (T) 來表示，即用 1 毫升溶液所含物質的克數來表示。這樣所得數值叫做按工作物質 (即所溶物質) 表示的滴定度。

在工業分析中還應用按所分析物質表示的滴定度。

例如現有 0.1 N 硫酸溶液，它的滴定度 (按工作物質) 等於：

$$T_{H_2SO_4} = 0.004904 \text{ 克/毫升}。$$

今設該溶液用於苛性鈉的多次測定。這時把硫酸溶液的滴定度表示為苛性鈉溶液的滴定度，即表示為 1 毫升該硫酸溶液能中和的苛性鈉數量，比較方便。

例如現有 1 N H_2SO_4 溶液，它的滴定度為 0.04904 克/毫升。1 克當量 H_2SO_4 與 1 克當量 NaOH 中和。因之 1 毫升這種濃度的 H_2SO_4 與 0.04001 克 NaOH 中和。這就是該溶液的按所測物質表示的滴定度，即

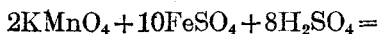
$$T_{H_2SO_4/NaOH} = 0.04001 \text{ 克/毫升}。$$

以後我們常用這種方法來表示以工作物質為準的滴定度。

下面討論另一個例子。設有一高錳酸鉀溶液，其滴定度為

$$T_{KMnO_4} = 0.00367 \text{ 克/毫升}。$$

此溶液用來測定亞鐵鹽中的鐵含量。試求高錳酸鹽溶液的按鐵表示的滴定度。由下式



可見，2克分子高錳酸鉀（即 $158.03 \times 2 = 316.06$ 克）與 $55.85 \times 10 = 558.5$ 克鐵反應，所以含 0.00367 克高錳酸鉀的 1 毫升溶液與

$$\frac{0.00367 \times 558.5}{316.06} = 0.00649 \text{ 克鐵}$$

反應，即高錳酸鉀溶液對鐵的滴定度為

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0.00649 \text{ 克/毫升。}$$

這樣表示滴定度，在對鐵鹽作多次測定時是很方便的，因為要測定被滴定體積中的鐵量，只須把滴定度乘以在滴定鐵鹽溶液時所用去的高錳酸鉀溶液的體積即可得出。

滴定溶液的濃度可按照兩種溶液來確定，一種是採用定量分析中所用的那些原料配製成的“標準”溶液，一種是“固定量試劑”溶液。後一名稱是指實驗室或工廠配製成的純試劑溶液。固定量試劑是盛在焊封的安瓿[⊖]中的精確秤過的試劑。對試劑量應加以適當選擇，使它在完全溶解並精確地稀釋至規定體積（通常為 1 升）之後所得溶液正好具有所示的濃度。

在工業分析中，主要是在黑色金屬的分析中，使用標準試樣來確定溶液的濃度。標準試樣是化學成分已精密確定的某種試樣。在確定滴定溶液的濃度時，把標準試樣溶解成液體，用該滴定溶液精確地測定它，所用的方法與將來使用該滴定溶液時相同。滴定溶液的濃度，按試料中所測物質百分含量的一般算式計算。這時未知數是滴定溶液的濃度，而標準試樣溶液中所測物質的百分含量是已知的。為了確定溶液的濃度並檢驗分析方法，所取標準試樣的組成應大約與試料相同（使用標準試樣來分析的例子見下冊“生鐵和碳素鋼的分析”中“燃燒法測定硫”一節內碘溶液滴定度的

⊖ 安瓿——裝試劑的小玻璃瓶。

確定)。

比色分析法

此法實質 很多物質的溶液是有顏色的。它的原因是：溶液內存在的某些離子或分子對光的吸收是有選擇的。例如離子 Cu^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} , CrO_4^{--} , MnO_4^- , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 或分子 $\text{Fe}(\text{ONS})_3$ 就帶有顏色。顏色的出現或者是帶色物質溶解的結果,或者是兩種物質相互作用的結果。例如,在三價鐵鹽與硫氰酸鉀溶液相互作用時呈紅色;在二價銅鹽與氨相互作用時呈藍色。

把濃度已知的溶液的顏色與試液的顏色相比,可測定試液的濃度。

比較濃度不同的溶液的顏色深度,是測定物質含量的一種方法,討論這種方法的分析化學叫做比色測定。

用比色法測定濃度是基於顏色深度與溶液濃度有關。溶液濃度愈大,它的顏色就愈深,即顏色深度與溶液濃度成正比。

另外,顏色深度還與觀察層的厚度有關。在同一濃度下,液層愈厚,顏色就愈深,即顏色深度與液層厚度成正比。

同一物質的兩份溶液,濃度不同,觀察層的厚度也不同;可能有相同的顏色深度。這種可能發生在下一情況中,即某一溶液的濃度比另一溶液大多少倍,而前一溶液的液層厚度又恰好比後一溶液小多少倍。例如,某一溶液具有濃度 C_1 和液層厚度 l_1 。由於液層顏色深度與溶液濃度和液層厚度成正比,液層顏色深度 (I_1) 等於:

$$I_1 = C_1 l_1.$$

與這份溶液比較的另一份同一物質的溶液,在濃度為 C_2 、液層厚度為 l_2 時,具有的液層顏色深度

$$I_2 = C_2 l_2。$$

如在這時發現 $I_2 = I_1$ ，則

$$C_1 l_1 = C_2 l_2，$$

即溶液濃度與其液層厚度的乘積爲一常數。

由上式可得
$$C_1 = \frac{C_2 l_2}{l_1}。$$

如在此式中有三量已知，則不難求得第四量。通常這一未知數是溶液的濃度。爲了測定濃度，須備有一份濃度已知的溶液（比色標準溶液）。在實驗中，當試液和標準溶液的顏色深度相同時，比較它們的液層厚度。

做比色測定時，應遵守下列條件：

1. 觀察的溶液顏色不應太深，也不應太淺。
2. 所比較的兩份溶液的濃度，不應相差很多，而且都不應該很大（不大於 1—2%）。
3. 所比較的兩份溶液，含有的雜質數量應約略相等。
4. 所比較的兩份溶液，應以同一方法配製，且具有相同的溫度。
5. 在加入產生顏色的試劑前，溶液均應無色；如果不是無色的，則應把顏色除去。
6. 兩份溶液的顏色，在作比較（比色測定）所需的時間內都應該十分穩定。比色測定必須在配製溶液後立即進行，並且要儘量做得快。
7. 比較深度時觀察溶液應該迅速。在長期觀察時眼睛會疲倦，因之減小觀察精度，在觀察 10—15 秒後眼睛就應該休息一下。

光電比色分析法

用直接比較試液和標準溶液的顏色深度的方法，來測定試液

的濃度，叫做目測比色測定。這種方法並不完全可靠，因為觀察結果與觀察者主觀的（各人的）特點有關。

顏色深度的這種判斷可以代之以客觀的判斷，方法是用光電池來代替觀察者的眼睛。如有光線落到光電池上，則在光電池內產生電動勢，它的數值與落在其上的光線強度成正比。如在光源和光電池之間插入置於平行平板間的液層，則部分光線自液層表面反射回去，部分被吸收，而部分通過溶液到達光電池。

通過的光線強度 I_a 與通來的光線強度 I_b 之比，即 $\frac{I_a}{I_b} = a$ ，為一常數。它對液層單位厚度 1 厘米而言的數值叫做透明係數。這一係數表示通來的光線有多少能通過所述的那層物質。反比 $\frac{I_b}{I_a}$ 表示物質吸收光線的性質。它的對數，即 $\lg \frac{I_b}{I_a} = \alpha$ ，叫做吸收係數或消光係數。

測量光線強度使用光電池。

光電池內產生的電動勢用電流計來測量。因為電流計讀數與落在光電池上的光線強度成正比，光線強度數值就可由電流計讀數值來代替。用 $I_{\text{BH}_2\text{O}}$ 代表光線通過水層時的電流計讀數，用 I_x 代表光線通過同一厚度的試液層時的電流計讀數。此時吸收係數為：

$$\alpha = \lg \frac{I_{\text{BH}_2\text{O}}}{I_a}$$

或

$$\alpha = \lg I_{\text{BH}_2\text{O}} - \lg I_a$$

根據吸收係數 α 的數值，利用校準曲線（見第 21 頁圖 7），可算出溶液內物質的濃度。

比色測定法，儀器

用比色法測定溶液濃度，可以用目測法或光電比色法來做。在每一方法中，又可用各種方法來進行測定。

目測法

標準組法 用這種方法時要製備一組比色標準溶液，它們各有一定的濃度，因之具有不同的顏色深度。

通常，比色標準溶液是把較濃的基準（標準）溶液稀釋而製成的。

把試液顏色與比色標準溶液顏色相比較。這兩種溶液是用同一方法配製的，並且盛在相同的器皿內。當試液和比色標準溶液的顏色深度相同時，它們的濃度相等。如試液顏色比組內某一份比色標準溶液深，但比下一份淺，則配製另一中間組比色標準溶液。這一中間組比色標準溶液的濃度應該都處在基本組中最接近於該試液顏色的兩份溶液的濃度之間。

例 需求物質中的含鐵量。為此把試量 2.000 克溶解以備分析。加入硫氰酸鉀後溶液帶有紅色。然後把溶液稀釋至 200 毫升。同樣製備 10 份比色標準溶液，它們含有的 Fe^{+++} 為每 1 毫升 0.01—0.1 毫克。在比較試液和各份比色標準溶液的顏色深度時，發現試液顏色與濃度為 1 毫升 0.04 毫克的比色標準溶液相合。

可見，這也就是試液的濃度，即 1 毫升含有 0.04 毫克 Fe^{+++} ；在 200 毫升中含有 $0.04 \times 200 = 8$ 毫克 = 0.008 克，它對試量的比例（百分數）為：

$$\% \text{Fe} = \frac{0.008 \times 100}{2.000} = 0.4。$$

假如試液顏色不與比色標準溶液相合，而在濃度為 1 毫升 0.04 和 0.05 毫克的比色標準溶液的顏色之間，則可取試液濃度為 0.045 毫克/毫升。如要精密地加以測量，則應配製中間組溶液，例如濃度為 0.042, 0.044, 0.046, 0.048 毫克/毫升，然後把試液顏色與這組溶液的顏色相比較。

用標準組法比較時，使用同種無色玻璃做的尺寸相同的試管。一管內注入比色標準溶液，另一管內注入試液（各為 10—15 毫升）。顏色是在白色背景上從側旁（橫着）觀察試管來加以比較的。

為了安放試管，比色箱（圖 1）這種儀器是很方便的。孔 2 內放入試液管 4，而側孔 1 和 3 內放入盛比色標準溶液的試管。比色箱的使用方法在第 84 頁敘述。

爲要比較溶液，還使用平底試管，沿試管軸線從上面來觀察其中溶液。這種觀察使用特備的試管架(圖 2)。試管 1 是從下面用斜放的白屏板 2 來照亮的。在這種情形裏，試管內液面應該等高。

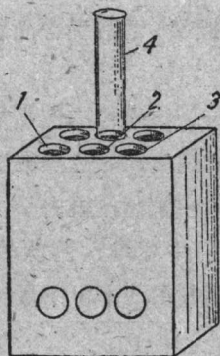


圖 1. 比色箱：

1, 2, 3—試管孔； 4—試管。

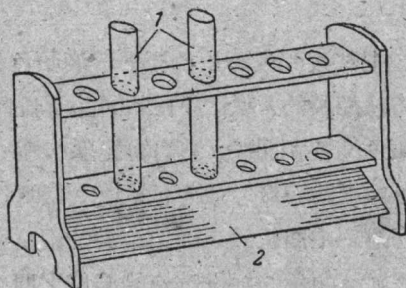


圖 2. 比色用試管架：

1—試管； 2—屏板。

爲了用這種方法更精密地來進行測定，使用比色器。圖 3 所

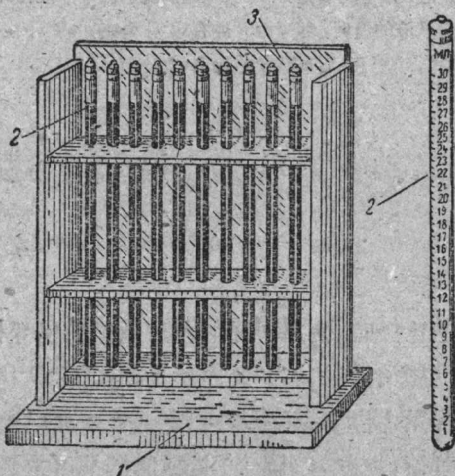


圖 3. 比色器：

1—試管架； 2—試管； 3—屏板。

示為其中之一。它有數支用塞子蓋住的帶刻度的細長試管 2。這組試管放在帶白玻璃板 3 的架 1 上，溶液就在該板的背景上來觀察。

稀釋法 製備試液，加入產生顏色的試劑，把溶液稀釋至一定體積。在另一相同容器內注入試液內所加的那種試劑，而且數量也相等；然後加入標準溶液，使所得顏色比試液稍深。用水稀釋標準溶液至其顏色與試液顏色相同，然後測出所得溶液的體積。

稀釋法分析在比色器內（見圖 3）很便於進行。

例 把 0.5 克含錳試料溶解以備測定；把溶液移入比色器的一試管中，稀釋至 100 毫升。標準溶液每 1 毫升含有 0.04 毫克 Mn。將 5 毫升標準溶液像對試液那樣來進行處理，然後用水稀釋至其顏色與試液顏色相同。這時標準溶液的體積等於 86 毫升。所以 86 毫升溶液含有 $0.04 \times 5 = 0.2$ 毫克 Mn，或 1 毫升溶液含有 $\frac{0.2}{86}$ 毫克 Mn。這一數值就是試液的濃度，所以 100 毫升試液內含有 $\frac{0.2}{86} \times 100$ 毫克 Mn，對試量的比例（百分數）為：

$$\% \text{Mn} = \frac{0.2 \times 100 \times 100}{86 \times 0.5 \times 1000} \approx 0.05.$$

複製法或比色滴定法 製備試液，加入產生顏色的試劑，稀釋至一定體積。在另一相同容器內加入相同的試劑，並稀釋至相等的體積。然後在第二容器內自滴定管注入標準溶液（滴定）至其顏色與試液相同。因為在盛標準溶液的容器內的溶液體積將會增加，所以在滴定的同時，在第一容器內要添加若干水，使滴定終了時兩份溶液的體積相等。這時兩份溶液內的物質含量也相等了。

如滴定時體積的增加量不超過所取體積的 2%，則這一增量可以不計。

以這一方法做比色測定所用的圓筒是平底的。裝置的總貌示於圖 4。玻璃圓筒套在黑紙筒內以避免側旁的照射，它們放在木架 2 上的無色玻璃板 1 上。玻璃板下有白屏板 3。屏板可以轉動，以使落至其上的光線垂直上射至容器的底部。

在滴定時溶液應不斷加以攪拌。

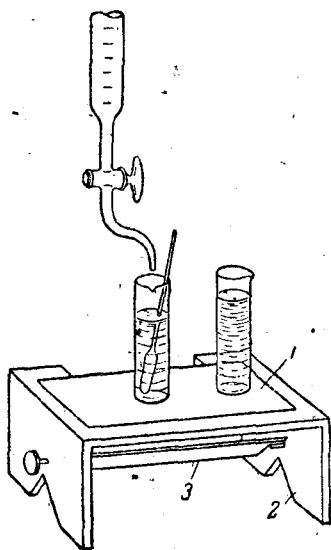


圖 4. 比色滴定裝置：

- 1—無色玻璃板； 2—台架；
3—屏板。

因為試液是由 25 毫升稀釋至 50 毫升的，故得試液內 Fe_2O_3 百分含量：

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0.01 \times 2.2 \times 50 \times 250 \times 100}{(50 + 2.2) \times 25 \times 0.15 \times 1000} = 0.15。$$

均等法 製備一定體積的試液，添加適當試劑以待測定。以同樣方法用標準溶液製備等體積的比色標準溶液。為此，在試劑內加入標準溶液，使試液和比色標準溶液的顏色儘可能相同。把等體積的兩份溶液放在比色測定用的同一容器內，調整它們的液層厚度以獲得深淺相同的顏色。

測出兩份溶液的液層厚度，知道標準溶液的濃度，可按前述公式 $C_1 l_1 = C_2 l_2$ （見第 11 頁）求得試液濃度。

以這一方法工作的最簡單的儀器，是洩出比色計（格涅爾比色計）。它有兩個帶旋塞的圓筒；圓筒上有標尺，用毫升來表示體積；

此法的應用受到如下的限制：

- (1) 只能在注入試劑時立即產生顏色的情況下進行測定；(2) 產生顏色的試劑的加入方式應該相同。

例 為要測定 Fe_2O_3 含量，把 0.15 克試量變成溶液以備試驗。加入硫氰酸鉀溶液後，把所得溶液稀釋至 250 毫升。在分析時用水把該溶液 25 毫升稀釋至 50 毫升。在另一相同容器內，取與試料所用的相同的試劑，用水稀釋至 50 毫升。然後在所得溶液內自微量滴定管注入鐵鹽標準溶液，至其顏色與試液相同。這時用去 2.2 毫升標準溶液，此溶液每一毫升含有 0.01 毫克 Fe_2O_3 ；所以在溶液內含有 0.01×2.2 毫克 Fe_2O_3 ，即其濃度等於 $\frac{0.01 \times 2.2}{50 + 2.2}$ 毫克/毫升。試液具有的濃度與此相同。如果忽略兩份溶液體積的不同，即得 50 毫升試液內 Fe_2O_3 含量為 $\frac{0.01 \times 2.2 \times 50}{50 + 2.2}$ 毫克。

校準過的那部分容積是 100 毫升。在一圓筒內注入試液，另一圓筒內注入比色標準溶液。把兩圓筒放在紙上，沿着圓筒軸線從上面來觀察溶液。因為顏色深度通常是不同的，所以從溶液色深的圓筒裏逐漸放出溶液，使兩圓筒內顏色相等。按圓筒上刻度記下兩觀察層的厚度，計算試液濃度。

爲了消除側旁照射的影響，圓筒都放在台架上的盒內。光線由光源射向白屏板或鏡子，在其上反射後，垂直向上通過圓筒的底。爲了便於比較，用稜鏡或用平面鏡使帶顏色的兩視場互相接近。第一種接近法示於圖 5, a (帶稜鏡的比色計)，第二法示於圖 5, b。

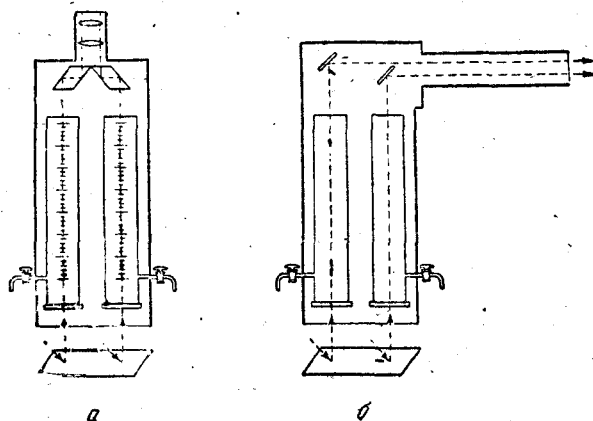


圖 5. 洩出比色計略圖：

a—帶稜鏡的比色計； b—帶平面鏡的比色計。

比較完善的比色計是浸入比色計(裘波斯克比色計)。儀器(圖 6)的主要部分是透明玻璃圓柱(或稜柱) 2，它與光學系統 3 和目鏡 4 相連。圓柱下固定着玻璃杯 1，用來盛放所比較的溶液。轉動螺旋 6 可使兩個圓柱 2 互相無關地升降。圓柱在下降時就浸入溶液。光線由光源射到白色毛玻璃板(屏) 5 上，自此反射後，向上