

中等专业学校教材試用本

仪器分析

(二)

电化分析及比色分析部分

武汉地质专科学校編

只限学校内部使用



中国工业出版社

中華人民共和國教育部審定

儀器分析

(二)

物理學系及化學系用

沈鴻烈等編

中國科學院出版社

中國工業出版社



中等专业学校教材试用本



仪 器 分 析

(二)

电化分析及比色分析部分

武汉地质专科学校编

中国工业出版社

仪器分析一书共分电化分析与比色分析、极谱分析和光谱分析三部分。对各部分的基础理论知识及实验技术、仪器构造等均有较详尽的叙述，并附有实验课题、复习题与习题。本书适用于中等专业学校化学分析专业作为教本，其他专业采用本书时可在内容上适当选择与精简。本书亦可供刚从事分析工作者作为自学参考书。

本书电化分析及极谱分析部分由林守麟编写，比色分析及发射光谱分析部分由陈大波编写。

仪 器 分 析

(二)

电化分析及比色分析部分

武汉地质专科学校编

地质部地质书刊编辑部编辑 (北京西四羊市大街地质部院内)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

(北京市书刊出版事业许可出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $3^{1/4}$ ·字数82,000

1961年10月北京第一版·1963年7月北京第三次印刷

印数 3,754—4,406·定价 (9-4) 0.40 元

统一书号: K15165·984(地质-45)

目 录

电 化 分 析

第一章 电导分析法	5
第一节 电导分析的原理	5
第二节 电导分析的仪器与操作	9
第三节 电导分析的应用	11
第二章 电位分析法	14
电位分析法的基础知識	
第一节 电极电位	14
第二节 电池电动势	16
第三节 电池电动势的测量	18
第四节 参考电极	21
溶液 pH 的电位法测定	
第五节 用醌氢醌电极测定溶液的 pH	23
第六节 用玻璃电极测定溶液的 pH	25
电位滴定	
第七节 电位滴定的原理	29
第八节 电位滴定的方法	35
第九节 电位滴定的应用	37
第三章 电解分析法	39
第一节 有关电解分析的几个概念和术语	39
第二节 分解电压与析出电位	41
第三节 极化与超电压	44
第四节 极化现象的消除	47
第五节 金属在阴极上析出的次序与分离	47
第六节 电解分析概要	50

4

第七节	电解分析的仪器	51
第八节	恒电流电解	53
第九节	控制阴极电位电解	55
第十节	汞阴极电解	57
复习题, 习题		57

实验课题

实验一	强酸强碱的电导滴定	59
实验二	溶液pH的测定	61
实验三	用电位滴定法确定 KMnO_4 对 Fe^{++} 的当量点	64
实验四	漂白粉中有效氯的测定	65
实验五	电解法测定青铜中的铜和铅	66
实验六	铬铁矿中铬和钒的测定	68
附录一	电极电位的温度修正数	72
附录二	标准电池电动势的温度校正表	73
附录三	$\frac{2.303 \cdot R \cdot T}{F}$ 的温度校正表	74

比 色 分 析

第一章	基本原理	75
第一节	比色分析的特点	75
第二节	朗伯-比尔定律	76
第二章	分析方法的种类	82
第三章	提高分析的准确度、灵敏度和速度的方法	94

比色分析实验

实验一	用比色法测定全铁	98
实验二	滤光片的选择	99
实验三	矿石中铜的比色测定	99
实验四	矿石中锰的比色测定	101
比色分析问题	和习题	102

电 化 分 析

概 述

电化学分析是物理化学分析法中的一种方法。用电化学的研究成果来解决分析化学中的问题是电化学分析的主要内容。现在，电化学分析已发展为多样的方法，这些方法计有：

1. 电解分析法（电重量分析法）——以研究在电流的作用下，物质在电极上的析出为基础。

2. 电导分析法——以研究电解质溶液的电导为基础。

3. 电位分析法——以研究溶液和浸在其中的电极的界面间产生的电位差为基础。

4. 库仑分析法——以研究电解时通过的电量为基础。

5. 极谱分析法——以研究电解时电极上的浓差极化为基础。

6. 电流滴定法——以研究在滴定过程中被滴定物质或滴定剂所产生的扩散电流的变化为基础。

从以上的各种方法看来，电化学分析法有极其丰富的内容。除了前四种方法外，极谱分析和电流滴定法已另分成一支，它们已是广泛应用于分析实际中的快速方法之一。这两种方法在极谱分析法一部分中详加叙述，不列入电化学分析法内容中。

第一章 电导分析法

第一节 电导分析的原理

电导分析是电容量分析中的一种方法，它是最老的物理化学分析

法中的一种。目前，在分析化学中，这种方法并没有得到广泛的应用。在研究这种分析方法之前，让我们回忆一下关于溶液的电导的物理化学基本概念是必要的。

溶液的电阻的倒数称为溶液的电导，

$$L = \frac{1}{R} \quad (1-1)$$

式中 R 为电阻， L 为电导，显然，电导的测量单位为电阻的测量单位的倒数，这个单位称为欧姆，或写成欧姆⁻¹。

溶液的电阻是按下式来计算的：

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1-2)$$

式中 ρ 为电阻率， l 为两极板间的距离， S 为两极板的面积，将式 (1-2) 取倒数：

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = K \frac{S}{l} \quad (1-3)$$

式中 K 称为电导率，它是电阻率的倒数，单位是欧姆⁻¹·厘米⁻¹，其物理意义是：两极板的距离为 1 厘米，两极板的相对有效面积为 1 平方厘米时两极板间所包含的溶液的电导。* 因为电导率既然是单位体积溶液的电导，因而溶液越浓，电导率就越大，但当浓度很大时，离子间的电引力就增大，因而电导率反而稍有减小。

在某些情况下，常常用当量电导来代替电导率，当量电导是当两极板的距离为 1 厘米，两极板间包含有 1 克当量电解质时的溶液的电导。当量电导与电导率存在以下关系：

$$\lambda = K \cdot V = \frac{K}{C} \times 1000 \quad (1-4)$$

式中 λ 称为当量电导， V 为溶液的体积， C 为溶液的当量浓度。当量电导的单位为欧姆⁻¹·厘米²。当量电导与电导率的意义很不相同；因为当量电导是对一定量的电解质而言，所以当溶液浓度减小时，当量

电导则增大，这是因为两极板間电解质的量既为一定，当溶液稀释时，电离度增大，因而参与导电的离子个数就增多的緣故。但对强电解质来說則不完全是这样，强电解质在很浓的溶液中也是全部电离的，不过，当溶液稀释时，离子間的电引力就削弱，因而好象参与导电的离子个数增多一样。当溶液无限稀释时，当量电导就增大至一极限值，称为极限电导，以 λ_{∞} 表示。在这种情况下，可不考虑正負离子的互吸問題，所以极限电导就等于电解质正負离子极限电导的总和。

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-} \quad (1-5)$$

某些离子极限电导的数据如表1—1所示，

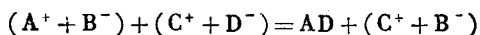
表 1—1 某些离子在 25°C 时极限电导

阳 离 子	λ_{∞}^{+} 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ²	阴 离 子	λ_{∞}^{-} 欧姆 ⁻¹ ·厘米 ²
H ⁺	349.82	OH ⁻	198.5
Li ⁺	38.69	Br ⁻	78.4
K ⁺	73.52	I ⁻	76.8
NH ₄ ⁺	73.4	Cl ⁻	76.34
Ag ⁺	61.92	NO ₃ ⁻	71.44
Na ⁺	50.11	ClO ₄ ⁻	68.0
$\frac{1}{2}$ Ba ⁺⁺	63.64	HCO ₃ ⁻	44.5
$\frac{1}{2}$ Ca ⁺⁺	51.0	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ⁻⁻	79.8
$\frac{1}{2}$ Mg ⁺⁺	53.06		

在最簡單的情况下，測定溶液的电导，就能够指出溶液的大概組成，例如，作出溶液浓度对其电导的关系曲綫以后，測定未知溶液的电导，就可以在关系曲綫上找出相应的浓度。但是，應該注意到，所測得的电导是溶液中所有电解质电导之和，除非在溶液中只有一种电解质的情况下，測得的电导才能代表所指定电解质的浓度。这种直接的电导分析法的应用是有局限性的，但它可应用于水和其他物质中总盐量的測定。

电导分析法中的电导滴定法则应用范围较广，而且具有较大的意义，电导滴定法是用绘图法来推算滴定反应的终点的，它并不需要作出终点的实际测定，因此当指示剂滴定法不适用时，电导滴定法也许能求得相当准确的结果，这是电导滴定法的优点。

现在，让我们来研究一下这样的反应：在这反应中形成微电离的或微溶的化合物，滴定是以CD滴定AB进行的。



被测定的 试剂 微电离的
 物质 或微溶的

由于反应的结果，发生了 C^+ 取代 A^+ 的过程，依照A和 C^+ 电导的相互关系可有下列三种情况：

1. $\lambda^{A^+} > \lambda^{C^+}$ 这种情况可以用NaOH滴定HCl溶液为例，在滴定过程中， H^+ 与 OH^- 结合为难离解的水，其结果为 H^+ 被 Na^+ 所取代，但因 $\lambda^{H^+} > \lambda^{Na^+}$ ，所以在滴定终点前，溶液的电导就不断降低，但过终点后，则由于过量的Na和 OH^- 的加入，溶液的电导就会显著增加，这种滴定的滴定曲线如图1—1。滴定的终点由终点前后两直线的交点确定。

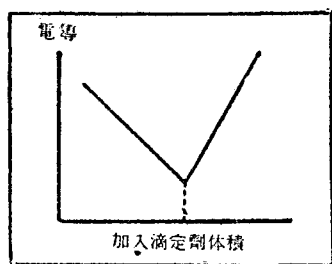


图 1—1

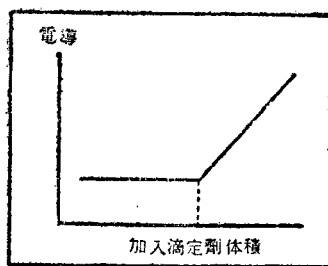


图 1—2

2. $\lambda^{A^+} = \lambda^{C^+}$ 用 $BaCl_2$ 滴定 $AgNO_3$ 溶液属于此种情况，在滴定过程中产生了 Ba^{++} 取代Ag的过程，因为 $\lambda^{Ba^{++}}$ 与 λ^{Ag^+} 很接近，故一直至终

点前，溶液的电导无变化，但过終点后，由于过量Ba 和Cl 的加入，溶液的电导即行增大，滴定曲綫如图1—2所示，終点的位置在两条直綫的交点上。

3. $\lambda^{A^+} < \lambda^{C^+}$ 用KCl滴定AgNO₃溶液可作为这种情况的典型例子。在滴定过程中由于电导較大的 K⁺ 取代了电导較小的Ag⁺ 所以一直到終点前，溶液的电导是增大的，但过終点后，过量的 K⁺和Cl⁻ 离子的加入使得溶液的电导有較显著的增加，滴定曲綫如图 1—3 所示，显然，滴定的終点也是位于两直綫的交点上。

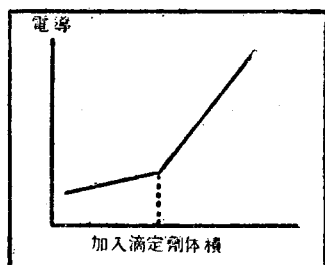


图 1—3

第二节 电导分析的仪器与操作

电导的测定采用惠斯登电桥法，惠斯登电桥的基本装置如图1—4所示。图中R_S为标准电阻箱，R_X为装有被测定溶液的电导小池，D

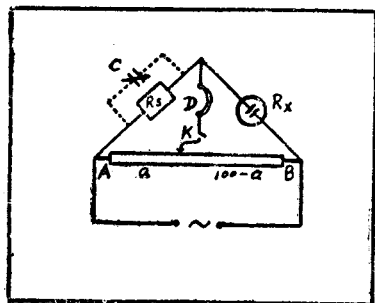


图 1—4

为听筒，K 为压触电鍵，AB 为均匀滑綫电阻絲。标准电阻箱 R_S 可采用9999欧姆的十进式电阻箱，均匀滑綫电阻絲可采用具有 100 欧姆与1000欧姆两种接头的学生型滑綫电桥，这种电桥的构造可用图 1—5 說明，AB 两接头間的滑綫阻值为 100 欧姆，其上共有 100 刻度，CA 和BD两接头間各串接一个 450欧姆的固定电阻，因此使用 AB

两接头时，电桥的总阻值为100欧姆，使用CD 两接头时，电桥的总阻值为 1000 欧姆。为了减小在电桥上的讀数誤差，通常是多采用 CD两

接头的。有时，为了平衡电导小池的电容起见，可在 R_s 两端跨接一可变电容器 C 。

电导小池与电极由于使用的目的不同，有如下各种形式(图1—6)。图1—6 a 的电极适用于电导率较小的溶液，而且它的两个极板间的距离是可以改变的。图1—6 b 的电极则适用于电导率较大的溶液，而且因为极板是垂直放置的，因而对生成沉淀的反应更适宜。图1—6 c 的电极在使用上最方便，两条铂丝的端点熔接在一小玻珠上，使用时将电极插入装有待测定溶液的容器中即可。要指出的是：在电导测定的操作中，电极均需镀上铂黑，这是因为在电导测定中要避免电极上所产生的极化现象的缘故。

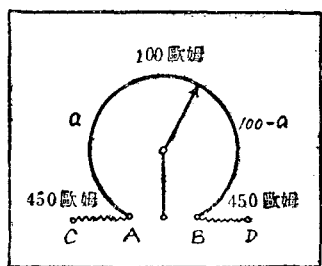


图 1—5

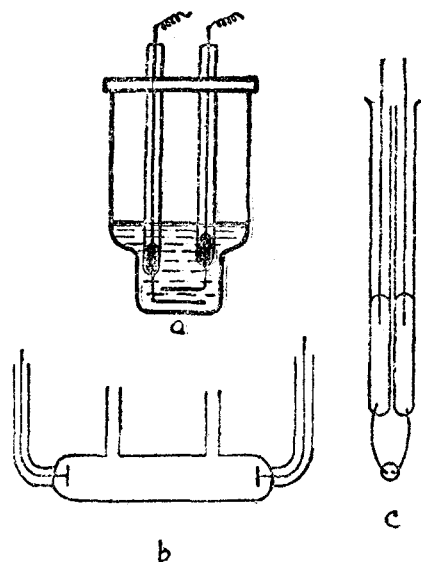


图 1—6

电导测定所用的电源是频率较高的交变电流，可直接用 220 伏 50 周的市电经音频振荡器供给，或用 6 伏蓄电池经蜂鸣器供给。蜂鸣器的作用在于使直流电变为频率较高的交流电，至于用电子管装置作为高频电流的来源的知识，则可参阅有关电子管的专门教材。

用作指示平衡到达的听筒的作用是：当电桥达到平衡时，听筒的

响声就消失或达到最小，这时电桥各臂电阻的关系（图1—4）为

$$R_x = R_s \cdot \frac{100 - a}{a} \quad (1-6)$$

或
$$L_x = \frac{a}{100 - a} \cdot \frac{1}{R_s} \quad (1-7)$$

从式（1—7）即可求得溶液的电导。

电导滴定的操作如下：

装置好仪器后，量出一定量被滴定溶液于电导小池中，用蒸馏水适当稀释使电极能完全浸没在溶液里，置滑接点于滑线电桥的中央（图1—4），按下电键K，调节 R_s 使听筒声音达到最小，然后移动滑接点使听筒声音重新达到最小，把这一点作为滴定开始的零点。然后滴加试剂于电导小池中，小心搅拌后，重新移动滑接点寻找相当于听筒响声最小的一点。再滴加第二次试剂，进行重新的测量，如此继续下去。把全部滴定过程中的读数记入下列形式的表中：

加入试剂的体积	
$\frac{a}{100 - a}$	

根据表中读数，以加入试剂体积为横坐标， $\frac{a}{100 - a}$ 为纵坐标作图，并由图线确定滴定的终点。

在直接的电导分析中，则只需将被研究溶液充满电导小池（电导池常数预先测定好），然后测定溶液的电导 L ，并计算出电导率 K 。利用预先制好的曲线，根据求得的 K 值确定被研究溶液的浓度。

第三节 电导分析的应用

电导分析的应用范围颇广，并且有其一定的特点。它可应用于一些化学分析法或其他电化学分析法不能得到满意结果的问题中。例

如，它可用于测定水中的含盐量，检定蒸馏水的纯度，测定微溶盐的溶解度，应用于极弱弱酸或弱硷的滴定，强酸弱酸混合物的滴定等。现举数例如下：

1. 强酸与弱酸混合物的滴定：用 NaOH 滴定盐酸和醋酸的混合物；滴定曲线有两个相当于两个终点的转折点。首先，较强的酸（盐酸）被中和，溶液的电导一直减小，然后是较弱的酸（醋酸）被中和，由于生成较强电离的醋酸钠，溶液的电导稍有增加，最后，由于过量的 NaOH 的加入，溶液的电导就显著增加。整个滴定曲线的第一转折点相当于滴定盐酸的终点，第二转折点则相当于滴定盐酸与醋酸混合物的终点，用于滴定醋酸的 NaOH 的体积则相当于第一终点与第二终点间横坐标所示的量（图 1—7）。这种滴定有一定的实际意

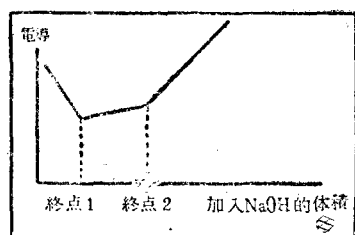


图 1—7

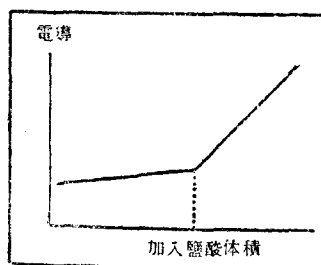


图 1—8

义，例如，可用这种方法测定弱酸中微量的无机酸等。

2. 置换滴定：当以强酸滴定弱酸的盐时，弱酸的阴离子被较强的酸的阴离子代替，而弱酸本身则呈未离解的形式被释出。同样，强硷的加入，从弱硷的盐中置换出弱硷。

例如，将盐酸加入醋酸钠的溶液中，醋酸根离子被氯离子代替。由于 λ^{Cl^-} 稍大于 λ^{Ac^-} ，电导稍有增加，而在所有的醋酸都被释出后，继续加入过量的盐酸就会使电导急剧的增加。图 1—8 表明用 $1N$ 盐酸滴定 $0.01N$ 醋酸钠的滴定曲线。

3. 弱酸或弱碱的滴定：如用强碱滴定弱酸发生困难时，电导滴定法可以适用。这可用强碱和弱碱双重滴定法，其法为量取一定量的弱酸，先用强碱（如KOH）滴定，得ab及bc线（图1—9），再取等量的弱酸，用与强碱浓度恰好相等的弱碱（如 NH_4OH ）滴定，得ab及bd线，把两次滴定的结果标绘于同一图上，因为 λ^{k^+} 与 λNH_4^+ 几乎是相等的，所以ab线是相重合的，但过终点后bc线与bd线的斜率不相同，这两线的交点，即为终点。

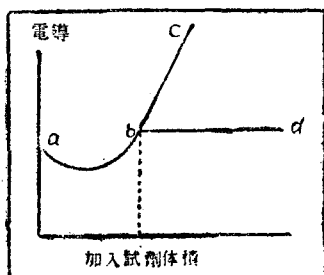


图 1—9

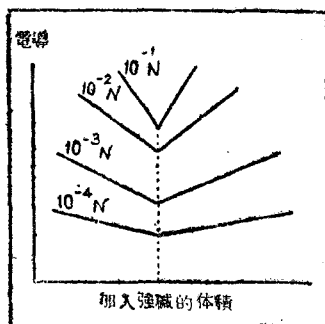


图 1—10

最后，让我们了解一下要使电导滴定得到准确结果的条件：

1. 在电导滴定过程中，溶液的温度应保持不变，这是因为溶液

的电导与温度的依赖关系颇大，温度升高，电导就增大。

2. 滴定液的浓度应比被滴定液的浓度大，否则电导小池中溶液体积显著增大，滴定曲线就不成直线。

3. 滴定液的浓度不能太小，浓度太小时滴定曲线的两相交直线的夹角太钝，就会造成很大误差，甚至无法确定

终点。至于可测最低浓度是多少，则须视被滴定液的性质而定，浓度的影响见图 1—10。图 1—10 为强酸强碱在不同浓度下的滴定曲线。

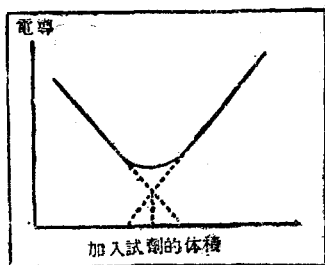


图 1—11

4. 在滴定反应中反应的产物的离解度或溶解度常常使得滴定曲线的转折点不明确, 在这样的情况下, 在终点附近读取较多读数是沒有意义的, 这时, 最好是用曲线中两直线延长线的交点来确定终点(图 1-11)。

5. 在被滴定溶液中应尽可能避免过多的不参加反应的电解质的存在, 否则电导的改变不大, 不易确定终点。

由于以上列举的原因, 电导滴定虽有一定的特点, 但所受到的限制是相当多的, 故沒有得到广泛的应用。

第二章 电位分析法

以电位的测定为基础的分析方法称为电位分析法, 它主要包括溶液 pH 的电位法测定和电位滴定两个部分。

电位分析法的基础知識

第一节 电极电位

当把金属片插入其盐类溶液中时, 在金属和溶液的界面間即产生

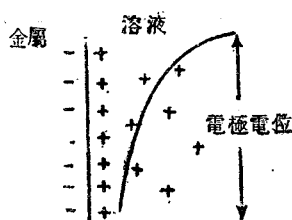


图 2-1

一“双电层”, 此时金属本身与紧接着金属的液层各荷不同符号的电荷(图 2-1), 这样, 金属与溶液界面間便存在着一定的电位差, 这个电位差称为电极电位。电极电位的大小与符号决定于金属的性质和溶液中金属离子的浓度(更严格的說, 应为活度)。例如, 当把铜片浸入硫酸铜溶液中时, 铜片荷正电, 而紧接着铜片的液层則荷負电; 但将鋅片浸入硫酸鋅溶液中时, 就得到相反的情况, 这时鋅片本身荷負电而紧接的液层荷正电。当溶液的浓度为一定时, 电极电位是一个定值,

当把金属片插入其盐类溶液中时, 在金属和溶液的界面間即产生一“双电层”, 此时金属本身与紧接着金属的液层各荷不同符号的电荷(图 2-1), 这样, 金属与溶液界面間便存在着一定的电位差, 这个电位差称为电极电位。电极电位的大小与符号决定于金属的性质和溶液中金属离子的浓度(更严格的說, 应为活度)。例如, 当把铜片浸入硫酸铜溶液中时, 铜片荷正电, 而紧接着铜片的液层則荷負电; 但将鋅片浸入硫酸鋅溶液中时, 就得到相反的情况, 这时鋅片本身荷負电而紧接的液层荷正电。当溶液的浓度为一定时, 电极电位是一个定值,

此定值只取决于金属的性质。在电化学中规定在 25°C ，溶液的浓度为1时的电极电位为标准电极电位，如不是在这种情况下，电极电位按奈仑斯特方程式算出，式(2-1)为奈仑斯特方程式的普遍形式。

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{离子的氧化态}]}{[\text{离子的还原态}]} \quad (2-1)$$

式中 R ——气体常数，等于8.3148 焦尔/度克·分子；

T ——绝对温度；

n ——离子的电荷数目；

F ——法拉第常数，等于96488库仑/克当量（可作96500库仑/克当量计算）；

E° ——标准电极电位；

[离子的氧化态]，[离子的还原态]——分别为离子氧化态和还原态的浓度。

设 $T = 298.2^{\circ}\text{K}$ (25°C)且以常用对数代替自然对数，则得：

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{2.303 \times 8.3148 \times 298.2}{n \times 96500} \log \frac{[\text{离子的氧化态}]}{[\text{离子的还原态}]} \\ &= E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[\text{离子的氧化态}]}{[\text{离子的还原态}]} \end{aligned} \quad (2-2)$$

对于金属与金属离子组成的系统来说，奈仑斯特方程式可写成如下的形式：

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}] \quad (2-3)$$

式中 $[M^n]$ 为 n 价金属离子的浓度，其还原态为金属，浓度为1，故无需在式中列出。

对于电极物质与阴离子为可逆的系统来说，因为其氧化态的浓度为一定，所以奈仑斯特方程式可表示为

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log [x^{n-}] \quad (2-4)$$