

— 仪器分析 —

高鸿等編著

高等教育出版社

仪 器 分 析

高 鴻 等 編 著

10/10/95

高等教育出版社

本書內容包括電化學分析法和光學分析法兩大部分，書中除較詳盡地敘述理論外，還描述了儀器的構造、使用法以及實驗方法。

本書可作為綜合大學化學系分析化學專業用的參考書，對工廠實驗室工作人員亦有參考價值。

本書由高鴻、許鵬泳、田發卿等合編。

儀 器 分 析

高鴻等編著

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7號
(北京市書刊出版業營業許可證出字第054號)

上海奎記印刷廠印刷 新華書店發行

統一書號 13010·17 開本 850×1168 1/32 印張 12 1/16
字數 311,000 印數 14,801—17,800 定價(7) 洋 1.20
1956年12月第1版 1958年11月上海第5次印刷

目 錄

序言	9
----------	---

第一篇 电化学分析法

第一章 电位滴定法	12
-----------------	----

理論部分	12
------------	----

第一節 電極电位及其測定	12
--------------------	----

I. 電極电位 II. 正确測定電極电位的条件 III. 补偿法的基本原理

IV. 学生型电位計的原理 V. 惠斯顿电池(标准电池) VI. 参考电极

第二節 古典的电位滴定法	20
--------------------	----

I. 基本原理 II. 滴定終点的确定

第三節 簡單的电位滴定法	25
--------------------	----

I. 古典电位滴定法的簡化 II. 濃差滴定法 III. 在不补偿的情况下測定

电位的方法 IV. 滴定至等当点的电位法 V. “死停”終点法

第四節 pH 值的电位測定法	31
----------------------	----

I. 引言 II. 参考电极 III. pH 指示电极 IV. pH 計的原理

第五節 电位滴定法的应用	45
--------------------	----

实验部分	46
------------	----

第六節 仪器和方法的一般說明	46
----------------------	----

I. 古典的电位滴定法 II. 貝克曼(Beckman) G 型 pH 計的使用方法

第七節 电位滴定示范实验	49
--------------------	----

实验一、氧化还原反应的古典电位滴定法——以 $K_2Cr_2O_7$ 溶液滴定 $FeSO_4$ 溶液

实验二、用錫-铂双金属电极的古典电位滴定法

实验三、沉淀反应的古典电位滴定法——以 $AgNO_3$ 溶液滴定 $NaCl$ 溶液

实验四、在不补偿的情况下的电位滴定法

实验五、“死停”終点滴定法——以 I_2 溶液滴定 $Na_2S_2O_3$ 溶液

第二章 电導滴定法	52
-----------------	----

理論部分	52
第一節 基本原理	52
第二節 電導的測定	55
第三節 電導滴定法的应用	58
I. 中和反应 II. 沉淀反应	
實驗部分	62
第四節 仪器和方法的一般說明	62
第五節 電導滴定示范實驗	64
實驗一、以氫氧化鈉溶液滴定強酸与弱酸的混合溶液	
實驗二、取代滴定——以強鹼(NaOH)滴定弱鹼与強酸所組成的鹽(NH_4Cl)	
第三章 电解分析法	66
理論部分	66
第一節 基本原理	66
I. 伏打電池和电解池 II. 电解定律 III. 反电压、分解电压、超电压	
IV. 影响超电压的因素 V. 电解分离 VI. 影响金屬沉淀性質的因素	
VII. 去極化試剂的作用	
第二節 恒电流电解法	75
第三節 限制陰極电位电解法	77
第四節 汞陰極分离法	79
第五節 內电解分析法	82
實驗部分	86
第六節 仪器和方法的一般說明	86
I. 恒电流电解法 II. 限制陰極电位电解法 III. 內电解分析法	
第七節 电解分析法示范實驗	92
實驗一、黃銅中銅及鉛的測定(恒电流电解法)	
實驗二、大量鉛中微量銀的測定(內电解法之一)	
實驗三、鎂合金中銅含量的測定(內电解法之二、陽極上使用保护膜)	
實驗四、鋼鉄中銅的測定(內电解法之三、不用保护膜)	
實驗五、鉄礦中微量氧化鋁的測定(汞陰極分离法)	
實驗六、青銅中銅与錫的分离及銅的測定(限制陰極电位电解法)	
第四章 極譜分析法	97
理論部分	97
第一節 引言	97

第二節 原理	103
I. 几个基本問題 II. 半波电位及其測定 III. 擴散电流	
第三節 儀器設備	139
I. 視式極譜計的裝置 II. 海洛夫斯基 V-301 型極譜儀	
第四節 極譜定性分析	156
第五節 極譜定量分析	166
I. 波高的測量 II. 各种定量分析方法	
第六節 極譜滴定法	173
I. 基本原理 II. 儀器裝置及操作技術 III. 应用範圍	
實驗部分	179
第七節 儀器和方法的一般說明	179
I. 極譜分析實驗的准备工作 II. 視式極譜計的使用方法 III. 海洛夫斯基 V-301 型極譜儀的使用方法	
第八節 極譜分析法示范實驗	196
實驗一、氧的極譜圖、極大的抑制和殘余电流	
實驗二、迁移电流	
實驗三、半波电位	
實驗四、定量分析方法(一) 比較法——黃鉄礦中微量鋅的測定	
實驗五、定量分析方法(二) 工作曲線法——鋼中鉻的測定	
實驗六、定量分析方法(三) 加入标准溶液法——大量鉍中微量鎳的測定	
實驗七、鋇离子在 0.1N KCl 溶液中的擴散电流常数的測定	
實驗八、極譜滴定——以 $K_2Cr_2O_7$ 滴定 $Pb(NO_3)_2$	

第二篇 光学分析法

第五章 比色分析法	205
理論部分	205
第一節 基本理論	205
I. 波格定律 II. 比耳定律 III. 比色分析中常用的符号及名詞 IV. 比色分析的基本运算公式	
第二節 視式比色計比色法	208
I. 标准系列法 II. 比色滴定 III. 稀釋法 IV. 海涅氏比色管比色法	
V. 杜包氏寇比色計比色法 VI. 浦夫立許光度計 VII. 校正曲線	
第三節 光电比色計比色法	219
I. 光电比色計的主要部分 II. 光电比色計的構造原理	

第四節 比色分析法中的誤差問題	251
I. 由於溶液不遵守比耳定律所引起的誤差 II. 由於實驗情況變動而引起的誤差 III. 主觀誤差和儀器誤差 IV. 由於其他物質干擾而引起的誤差	
第五節 溶液 pH 值的比色測定法	235
I. 中和指示劑 II. 標準緩沖溶液 III. 溶液 pH 值的比色測定法 IV. pH 值比色測定法中的誤差問題	
實驗部分	255
第六節 儀器和方法的一般說明	255
I. 視式比色計的操作方法 II. 光电比色計的操作方法 III. 溶液 pH 值的比色測定的方法	
第七節 比色分析法示范實驗	273
實驗一、銅的比色測定	
實驗二、鎂的比色測定	
實驗三、鉍的比色測定	
實驗四、鋁及鋁合金中少量鐵的比色測定	
第六章 熒光分析法和濁度分析法	277
理論部分	277
第一節 熒光分析法	277
I. 基本原理 II. 熒光計 III. 熒光分析中應注意的事項 IV. 熒光分析法的應用	
第二節 濁度分析法	281
I. 基本原理 II. 儀器 III. 濁度分析中應注意的事項 IV. 濁度分析法的應用	
實驗部分	284
第三節 儀器和方法的一般說明	284
第四節 熒光分析和濁度分析示范實驗	287
實驗一、用濁度法測定 SO_4^{2-} 離子	
實驗二、用熒光法測定微量的鋅	
實驗三、用乳光計測定 PO_4^{3-} 離子	
第七章 發射光譜分析	291
理論部分	291
第一節 引言	291
I. 光譜的種類 II. 線光譜的來源	

第二節 激發方法	294
I. 光源 II. 電極 III. 樣品的處理	
第三節 儀器設備	299
I. 稜鏡 II. 恆偏向分光計 III. 攝譜儀	
第四節 定性分析方法	305
第五節 半定量分析方法	310
I. 比較光譜法 II. 均稱線對法	
第六節 定量分析方法	312
I. 輻射強度和譜線黑度間的關係 II. 譜線黑度的測量 III. 輻射強度和濃度間的關係 IV. 分析線對 V. 光譜定量分析方法的基礎公式 VI. 三標準試樣法	
第七節 發射光譜分析的应用	322
第八節 火焰光度計	322
I. 原理 II. 誤差問題和注意事項 III. 应用	
實驗部分	327
第九節 恆偏向分光計的操作方法	327
第十節 利用攝譜儀進行光譜分析的儀器和方法的一般說明	327
I. HCH-22 型攝譜儀的操作方法 II. 蔡司快速光度計 (Zeiss schnell photometer II) 的使用方法 III. 利用攝譜儀進行光譜分析的一般步驟	
第十一節 火焰光度分析法的儀器和方法的一般說明	348
I. 蔡司 III 型火焰光度計的使用方法 II. 利用蔡司 III 型火焰光度計進行分析的一般步驟	
第十二節 光譜分析的示范實驗	355
實驗一、用恆偏向光度計檢驗硝酸鋇中微量鉍及認識金屬光譜線	
實驗二、譜線波長的測定	
實驗三、碳鋼中錳的測定	
實驗四、鉄礦中微量銅的光譜定量分析	
實驗五、用火焰光度計測定水中的鉀、鈉、鈣	
實驗六、用火焰光度計測定長石中的鉀和鈉	
第八章 分光光度分析法	363
理論部分	363
第一節 基本原理	363
第二節 分光光度計	365
I. 視式分光光度計 II. 利用光电管的分光光度計 III. 照相型的分光光	

度計	
第三節 应用	369
實驗部分	371
第四節 赫利格-納廷分光光度計使用方法的一般說明	371
第五節 吸收光譜的示范實驗	372
實驗一、不同濃度碘的四氯化碳溶液的吸收光譜	
第九章 X 射線分析	373
第一節 引言	373
第二節 X 射線的產生	374
第三節 X 射線光譜	375
第四節 X 射線繞射分析	380
第五節 粉末照相法	382

序 言

三年以前,当我们为南京大学矿物分析专业学生开设仪器分析一课时,我们感到最大的困难是缺乏教科书。当时中文教材^①是一本也没有,有关这方面的俄文和英文参考书虽有,但是学生阅读外文的能力有限,同时有些书的内容也不完全适合初学者的需要,所以编写中文教材便成为我们迫不及待的任务。因此,在当时极端匆忙的情况下,我们编写了一本仪器分析讲义。由于我们的毕业同学走上不同的工作岗位,这份讲义也就分散到各地,此后我们就收到各地的来信要索取这个讲义,但因为原来印刷的份数有限,而且在内容及印刷方面均有错误或欠妥之处,所以我们未能及时满足大家的要求,这是我们感到非常遗憾的。鉴于在这方面教材的缺乏以及厂矿实验室对于这类资料的迫切需要,我们鼓起了勇气将该讲义重新改写并付诸刊印。如果这本书能够对于那些在各个不同的分析工作岗位上为完成祖国第一个五年计划而工作的同志们有所帮助的话,这将是我们的愉快和愿望。

由于时间和业务水平的限制,错误的地方在所难免,我们热诚地欢迎来自各方面的批评和意见。

本书各章理论部分由高鸿执笔,光谱分析的实验部分和其余各章的实验部分分别由田笠卿和许鸥泳执笔撰写。

在编写过程中,承南京大学化学系主任戴安邦教授和分析化学教研组主任裘家奎教授一再关怀鼓励;付印前,又承南京药学院丁绪亮教

^① 我们看到的第一本中文参考书“器械分析大纲”(韩组康主编)是1955年8月出版的。

授、南京大学施士元教授和裘家奎教授對本書的某些部分進行審閱，他們都提了很多寶貴的意見，這些意見對我們的幫助很大，在此，我們表示衷心的感謝。

高 鴻 許鷗泳 田笠卿

一九五六年九月

第一篇 电化学分析法

研究物質的化学成分与它的电化性质間的关系,是电化学的主要内容。应用电化学的研究成果來解决分析化学方面的問題,發展成为各式各样的电化学分析方法。在这些分析方法中:如电位滴定法、电導滴定法和極譜滴定法基本上是利用在滴定过程中被测溶液的電的性质(电位、电導和电流)的改变來指示滴定終点;称为电容量分析法;各种电解分析法,基本上是利用电能从溶液中使被測定的元素在已知重量的电極上析出,然后測定其重量,这些方法称为电重量分析法。極譜分析虽也是电化学分析法的一种,但不論在理論方面和实验技術方面它都和上面这两类方法不同,不过我們可以把它看作是一种特殊的电解分析方法。为了敘述方便起見,上面提及的極譜滴定放在極譜分析中討論。

第一章 电位滴定法

理論部分

以电位的测定为基础的的分析方法称为电位分析法。它主要包括电位滴定和 pH 值的电位测定两部分。电位滴定和普通滴定方法的区别在于它不用指示剂,而利用浸在被测溶液中的指示电极在滴定过程中电位的变化来指示等当点。在本章中我们首先简略地复习一下关于电极电位的基本理论及其测定方法,然后再叙述各种电位滴定的方法。

第一節 电极电位及其测定

I. 电极电位

我们知道,当一种金属浸在含有该金属离子的溶液中,例如铜放在硫酸铜的水溶液中时,在金属和溶液之间产生一个电位差。为了区别以后提到的两个电极间的电位差,我们把金属和溶液间的电位差简称为电极电位。这个电位的绝对数值现在还没有方法测量。但是,我们可以测量浸在同一溶液中的两个电极间的电位差。令在任一温度时,当量氢电极(氢离子活度为 1,氢的气压为 1 个大气压)的电位为零,那么任何其他电极的电位都可根据这个当量氢电极为标准来测定。在这种意义下,与自己离子相接触的金属电极电位 E ,在 25°C 时,可用勒恩斯脱(Nernst)方程式表示^①

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}], \quad (1)$$

① 本書所用的电位的符号全是指电极对溶液的电位。即 $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$, $E^0 = -3.02$ 伏特, $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2e$, $E^0 = +0.345$ 伏特。

式中 $[M^{n+}]$ 代表溶液中金属离子的浓度(更正确地说是活度)。 E^0 为所讨论系统的标准电位。

若以离子的指数 pM^{n+} (此处 $pM^{n+} = -\log[M^{n+}]$) 代入(1)式, 则

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} pM^{n+} \quad (2)$$

这公式当表示铜电极时为:

$$E = E_{Cu}^0 - \frac{0.0591}{2} pCu^{++} \quad (3)$$

表示氢电极时为:

$$E = E_H^0 - 0.0591 pH \quad (4)$$

在含有任一氧化还原系统的溶液里, 放一个不与溶液发生化学作用的金屬铂作电极, 则铂电极的电位 E (以当量氢电极为标准) 在 $25^\circ C$ 时, 可用下式表示:

$$E = E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (5)$$

式中 n 代表得失电子的数目, $[Ox]$ 和 $[Red]$ 分别代表氧化态和还原态的浓度。

II. 正确测定电极电位的条件

要测定某一电极的电位, 总要使该电极和另外一个已知电位的电极相连, 测定它们所组成电池的电动势, 然后由已知电极的电位计算被测定电极的电位。这个已知电位的电极称为参考电极。

上述电池的电动势, 不能用灵敏的伏特计测量, 因为若用伏特计测量, 就有相当量的电流通过电极, 而电流由电极出入标志着电极电位的改变。例如, 浸铂电极于含有 Fe^{++} 及 Fe^{+++} (浓度均为 $1M$) 的溶液中, 将这个电极和一当量氢电极相连, 当电路接通时, 就有电子由氢电极流入铂电极, 这是由于在电极上发生 $Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$ 的化学变化改变了 Fe^{+++} 及 Fe^{++} 的浓度的结果。由(5)式可知这个电极的电

位也随着改变,当然,测定的数值也就不正确了。因此,要正确地测量一个电极的电位,或者说要正确地测量该电极与参考电极所组成电池的电动势,只能在沒有电流或者仅仅有極微量的电流通过电极的条件下进行。下面讨论的补偿法,就是为了適合这个要求而设计的。

III. 补偿法的基本原理

如图 I-1 所示, W 为工作电池, 經導線 BA 連成一个通路, BA 为

电阻極均匀的導線, 电流經過后, 电压均匀地降低。假如 BA 的長为 100.0 厘米, 电池 W 的电位差为 1.600 伏特, 則 BA 兩端电位差亦为 1.600 伏特。(假定其他導線电阻極小, 可以不計), 則每 1 厘米長

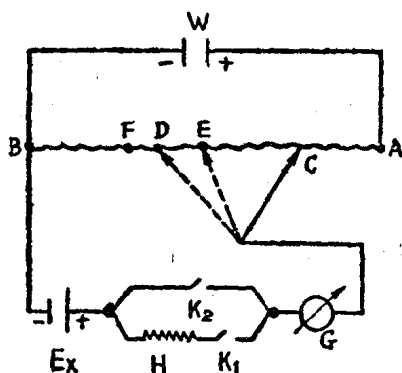


圖 I-1. 补偿法示意图。

$$\frac{1.600}{100.0} = 0.01600 \text{ 伏特。}$$

如果將被测定电动势的电池 E_x 和

W 並联, 撤下电鍵 K_1 (將一高电阻 H 与电流計 G 相串联), 移动接触点 C 直到电流計 G 上恰無电流通过为止。假定此时接触点 C 被移至 BA 線上的 E 点。然后撤下电鍵 K_2 (放开 K_1) 繼續調整接触点 C 的位置至电流計恰無电流通过为止, 假定此时接触点 C 在 BA 線上的 D 点, 則 BD 兩点的电位差在数量上等於 E_x 的电动势, 而 BD 兩端

的电位差可根据下式計算出來:

$$E_{BD} = \frac{BD}{BA} E_W.$$

式中 BD 及 BA 依次为 BD 及 BA 兩線段的長度。所謂“补偿”就是指利用电位滑線來补偿 E_x 和 E_W 間电动势的差別。在这里我們可以看出补偿法的作用: 当接触点 C 恰在 BA 線上 D 点时, 电流計中無

电流通过。因为 BD 两端的电位差在数量上恰等於 E_x 的电动势,而且两个电池相并联,它们所产生的电位差彼此完全对消。在这个时候,我们测量了 E_x 的电动势,但在测量过程中没有电流通过电极。我们并不能一下子就能找到那一 D 点的,如果接触点 C 不在 D 点而在 E 或 F 点,两个电位差一大一小,对消后仍有过剩电位差,就有电流通过电极。不过,当这个电流特别小,譬如说,不到一个微安($=1 \times 10^{-6}$ 安培)时,这样的电流通过电极也不会引起甚么值得注意的误差。所以当我们移动接触点 C 找寻那个平衡点 D 时,我们总是先按下电键 K_1 ,这样在线路中插进一个有上万欧姆的高电阻 H ,把对消后过剩的电位差所产生的电流减小到对电极电位的测量不发生影响的程度,换句话说,我们是在仅让极微量的电流通过电极的情况下找寻那个平衡点的。

IV. 学生型电位计的原理

当讨论补偿法的基本原理时,我们实际上已经讨论了学生型电位计的构造原理,因为学生型电位计就是应用补偿法原理而设计的。

通常使用的学生型电位计的內部线路如图 I-2, a 所示,测量电动势时电位计与其他仪器联合应用的线路如图 I-2, b 所示,将图 I-2, b 简化,仅将其主要部分画出,则得图 I-2, c 。

电位计的主要部分为一电阻系统,就我们现在所讨论的学生型电位计来说,它包括 15 个线圈及一个滑线,每一个线圈及滑线的电阻各为 10 欧姆,因此电位计内电阻共为 160 欧姆。

若以两个干电池(总电压为 3 伏特左右)与电位计相连(图 I-2, c),外加约 140 欧姆的外阻 R ,即将有 0.01 安培电流通过电位计, BA 两端电位差 E_{AB} 约为 1.6 伏特。

今若以电位计、电流计、标准电池(譬如说电压为 1.0183 伏特)及外电阻 R 等相连(图 I-2, b, c),令电位计 CD 两端电阻为 101.83,调节外阻 R 使电流计指针回到零点(调节时先按下电键 K_1 使 10,000 欧姆

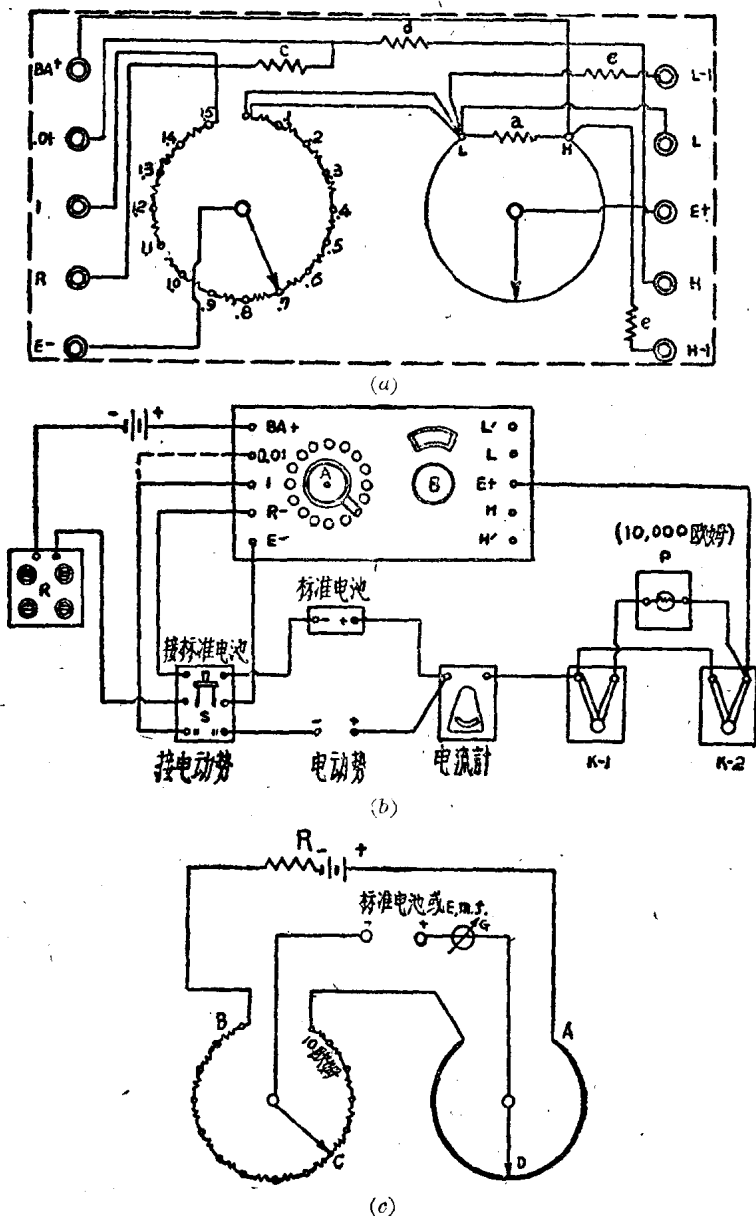


圖 I-2. 学生型电位計。