

石油化工大专院校统编教材

仪 器 分 析

刘立行 主编

烃 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书为石油化工大专院校统编教材。从石化行业的需要出发,全书包括十一种仪器分析方法,重点介绍气相色谱法、可见及紫外光度分析法、电位分析法、红外吸收光谱法和原子吸收光谱法。对每种方法都介绍了基本原理、分析方法、仪器的结构、影响测定准确度的各种因素、分析条件的选择等。为加强基本操作技能训练,对广泛应用的分析方法都单独介绍了仪器维护及实验技术。还详细介绍了有机化合物的波谱解析技术。本书既可作为教材,也是仪器分析工作者很有用的一本参考书。

石油化工大专院校统编教材 仪 器 分 析

刘立行 主编

*

烃加工出版社出版

煤炭工业出版社印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 32³/4印张 800千字 印1—3000

1990年7月北京第1版 1990年7月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-148-7/TH·020 定价: 6.95元

前 言

本书是受中国石油化工总公司的委托，为石化系统大专院校工业分析专业而编写的统编教材，全书选材紧密结合石化工业实际，既有必要的理论，又着重于实践，除对石化系统常用的仪器分析方法作了比较系统的阐述外，还对一些新技术、新方法作了介绍。

为便于学生对理论的理解和运用，对于重要的公式都有应用计算举例；为便于学生进行系统复习、掌握各章内容要点，每章都列有相当多的问题及习题；为使学生理论联系实际，加强基本操作技能训练，对于那些广泛应用的分析方法除增加一节“仪器维护及实验技术”外，还提供了数个实验以供各校选择。

各校在使用本书时，可根据实际情况对教材内容作适当选择。用小号字印刷的内容，一般只供学生参考，不列为教学内容；用⊗号标记的内容，一般是让学生自学作一般了解或重点讲授某几个主要问题。

本书还可供高等院校师生及仪器分析工作者参考。

本书共分十二章，第一章由白洪章执笔，第二章由吴铨执笔，第三章由刘嘉敏执笔，第四、五章由全德新执笔，第六章由白洪章提供素材、由刘立行完稿，第七、八、九、十一、十二章由刘立行执笔，第十章由马裕华执笔，最后由刘立行进行全面修订和统编后定稿。本书由刘振勤担任主审。

欢迎批评指正。

抚顺石油学院 刘立行

1989年

目 录

第一章 绪论 1	第三章 电解分析法及库仑分析法 44
第一节 仪器分析的概念..... 1	第一节 概述..... 44
第二节 仪器分析的内容及分类..... 1	第二节 电解分析法..... 45
第三节 仪器分析的特点及局限性..... 2	一、基本原理..... 45
第四节 仪器分析的发展趋势..... 3	二、几种电解分析法..... 47
第二章 电位分析法 4	三、电解分析的主要影响因素..... 54
第一节 概述..... 4	第三节 库仑分析法 55
第二节 pH值的电位测定法..... 8	一、基本原理——法拉第电解定律..... 55
一、电位法测定pH值的原理及方法..... 8	二、方法分类..... 56
二、玻璃电极..... 10	三、自动滴定微库仑计..... 62
第三节 离子选择性电极分析法 13	⊗ 第四节 仪器维护与实验技术 67
一、基本原理..... 13	一、仪器的维护..... 67
二、离子选择性电极的类型..... 23	二、使用铂电极注意事项..... 68
⊗ 第四节 电位滴定 29	三、电流效率及滴定效率的测定..... 68
第五节 电位分析法所用仪器 31	习题及问题..... 69
一、电位差计..... 31	实验..... 70
二、酸度计..... 32	实验一 库仑滴定法测定石油及其产品的溴价..... 70
三、自动滴定电位计..... 34	实验二 微库仑法测定煤、柴油中微量硫含量..... 72
⊗ 第六节 仪器的维护及实验技术 34	本章习题答案..... 74
一、仪器的维护知识..... 34	参考资料..... 75
二、使用玻璃电极及甘汞电极的注意事项..... 35	第四章 气相色谱法 76
三、盐桥的制备..... 36	第一节 概述..... 76
四、pH标准溶液的配制..... 36	第二节 气相色谱分离原理..... 80
习题及问题..... 36	一、气相色谱分离的原因..... 80
实验..... 38	二、色谱柱的选择性..... 83
实验一 水溶液的pH值测定..... 38	三、色谱柱效率..... 83
实验二 工业废水中硝酸根离子的测定..... 39	四、分离度..... 90
实验三 用氟电极测定水中氟含量..... 40	五、分离度、柱选择性、柱效率的关系..... 91
本章习题答案..... 42	第三节 气相色谱定性及定量分析 92
参考资料..... 42	一、气相色谱定性分析..... 92

二、气相色谱定量分析·····	96	一、液固吸附色谱法·····	142
第四节 气相色谱检测器·····	102	二、液液分配色谱法·····	144
一、检测器的分类·····	102	三、离子交换色谱法·····	145
二、检测器的性能指标·····	103	四、凝胶色谱法·····	146
三、几种常用检测器的结构及检测原理·····	106	第四节 高效液相色谱仪·····	148
⊗第五节 气相色谱固定相·····	111	一、高压泵·····	148
一、气-固色谱固定相·····	112	二、进样器和色谱柱·····	148
二、气-液色谱固定相·····	113	三、检测器·····	149
⊗第六节 气路系统·····	118	习题及问题·····	151
一、载气及辅助气体·····	119	本章习题答案·····	151
二、气体的净化·····	120	参考资料·····	151
三、气体的稳压和稳流·····	120	第六章 可见及紫外光度分析法·····	152
四、气体流速的测量·····	121	第一节 概述·····	152
第七节 毛细管色谱·····	122	第二节 基本原理·····	156
一、毛细管色谱柱的特点·····	122	一、光的吸收定律·····	156
二、使用毛细管柱的几个技术问题·····	124	二、可见-紫外吸收光谱的产生、与分子结构的关系及其特点·····	163
⊗第八节 仪器的维护及实验技术·····	125	第二节 定性分析及定量分析·····	174
一、气相色谱仪的日常维护·····	125	⊗一、定性分析·····	174
二、气相色谱分析条件的选择·····	126	二、定量分析的方法和原理·····	176
三、填充色谱柱的制备·····	129	第四节 光电比色计及可见-紫外分光光度计·····	179
习题及问题·····	130	一、仪器的分类·····	179
实验·····	133	二、基本组成部分及其结构原理·····	180
实验一 气相色谱仪的安装及灵敏度测定·····	133	三、仪器的结构原理·····	189
实验二 塔板数及分离度的测定·····	133	第五节 显色反应及显色剂·····	193
实验三 石油裂解气的色谱分析·····	135	一、显色反应的类型·····	193
实验四 重整生成油中芳烃含量分析·····	136	二、对显色反应的要求·····	194
本章习题答案·····	137	三、影响显色反应的因素·····	194
参考资料·····	137	第六节 提高比色分析灵敏度和准确度的途径·····	197
第五章 高效液相色谱法·····	139	一、选择合适的吸光度测量范围·····	197
第一节 概述·····	139	⊗二、增大有色化合物分子的有效截面积·····	198
第二节 液相色谱法的几个理论问题·····	140	三、催化分光光度法·····	200
一、谱带的变宽·····	140	第七节 可见-紫外光度分析法的其它应用·····	201
二、液相色谱的 $H-u$ 曲线·····	141	一、多组分混合物的同时测定·····	201
三、分离度·····	141	二、分子量的测定·····	202
四、最佳分离条件和分析时间·····	141		
第三节 几种类型的高效液相色谱法·····	142		

第八节 分子荧光光谱法	203	五、波数校正	260
一、概述	203	习题及问题	261
二、分子荧光的产生	203	实验	269
三、激发光谱与荧光光谱	203	实验一 用红外吸收光谱法鉴	
四、荧光强度公式	204	定化合物	269
五、荧光强度与分子结构的关系	204	实验二 二甲苯异构体混合物	
⊗ 第九节 仪器维护及实验技术	205	的红外光谱定量分析	271
一、仪器的安装及维护	205	附录 各类有机化合物的相关峰	272
二、分光光度计的校正	205	本章习题答案	274
习题及问题	207	参考资料	275
实验	212	第八章 原子发射光谱分析法	276
实验一 分光光度法研究邻菲罗		第一节 概述	276
啉铁(Ⅱ)络合物的显		第二节 基本理论	278
色条件	212	一、原子光谱的产生	278
实验二 分光光度法测定铬和锰	214	二、谱线强度及其影响因素	281
实验三 用紫外吸收光谱法鉴定		第三节 光谱定性、定量分析	286
苯酚、甲酸及苯胺	215	一、光谱定性分析	286
实验四 环己烷中微量苯的测定	217	二、光谱定量分析	289
本章习题答案	217	⊗ 第四节 光谱分析的主要仪器设备	294
参考资料	218	一、激发光源	294
第七章 红外吸收光谱法	219	二、光谱仪	300
第一节 概述	219	三、光谱感光板	304
第二节 基本理论	222	四、映谱仪	305
一、双原子分子的振动光谱	222	五、测微光度计	305
二、多原子分子的振动形式及数		第五节 光电直读光谱法	307
目	226	第六节 火焰发射光谱法	308
三、影响吸收峰峰位的因素	228	⊗ 第七节 仪器的维护及实验技术	309
四、吸收峰强度	233	一、对光谱实验室的要求	309
第三节 红外光谱仪及制样技术	234	二、仪器的维护	310
一、红外光谱仪	234	三、样品的处理及其引入分析间	
⊗ 二、制样技术	240	隙的方法	311
第四节 定量及定性分析	243	四、乳剂特性曲线的制作	313
一、定量分析	24	五、暗室处理	314
二、定性分析	245	习题及问题	316
⊗ 第五节 仪器的维护及实验技术	258	实验	318
一、对红外光谱分析室的要求	258	实验一 催化裂化催化剂的光谱	
二、红外光谱仪的维护	259	定性分析及其中微量铁的光谱	
三、吸收池窗片的抛光	259	定量分析——摄谱	318
四、吸收池厚度的测定	259	实验二 催化裂化催化剂的光谱	

定性分析.....	320	原油、重油及润滑油中的微量铁和铜.....	366
实验三 催化裂化催化剂中微量铁的光谱定量分析.....	321	本章习题答案.....	367
本章习题答案.....	322	参考资料.....	367
参考资料.....	322	第十章 X射线荧光光谱法	369
第九章 原子吸收光谱法	323	第一节 概述.....	369
第一节 概述.....	323	第二节 X射线的基本知识.....	370
第二节 基本理论.....	326	一、X射线的产生.....	370
一、谱线轮廓.....	326	二、X射线的散射、衍射及吸收.....	373
二、谱线变宽.....	326	第三节 X射线荧光光谱法的基本原理.....	377
三、原子吸收与原子浓度的关系.....	329	一、X射线荧光的分光.....	377
第三节 原子吸收光谱仪.....	331	二、定性分析.....	378
一、光源部分.....	331	三、定量分析.....	379
二、原子化器及原子化法.....	334	第四节 X射线荧光光谱仪.....	382
三、分光系统.....	339	一、X射线荧光光谱仪的主要组成部分.....	383
⊗ 四、检测系统.....	339	二、两种基本类型的X射线荧光光谱仪.....	388
五、原子吸收光谱仪的类型及结构原理.....	340	⊗ 第五节 X射线衍射分析法.....	391
第四节 干扰及消除方法.....	342	一、X射线衍射仪.....	391
一、物理干扰.....	342	二、物相定量分析.....	392
二、电离干扰.....	343	习题及问题.....	395
三、化学干扰.....	343	本章习题答案.....	397
四、光谱干扰.....	344	参考资料.....	397
五、工作曲线弯曲情况分析.....	350	第十一章 核磁共振波谱法	398
第五节 间接原子吸收光谱法.....	350	第一节 概述.....	398
第六节 原子荧光光谱法.....	351	第二节 核磁共振理论.....	399
第七节 仪器的维护及实验技术.....	353	一、核磁共振波谱法的量子理论.....	399
⊗ 一、对原子吸收光谱分析室的要求.....	353	二、弛豫过程及吸收线宽度.....	404
⊗ 二、仪器的维护与保养.....	353	第三节 化学位移.....	405
⊗ 三、实验中的安全措施.....	355	一、产生化学位移的原因及实现核磁共振的方法.....	406
⊗ 四、仪器主要部件的调节.....	356	二、化学位移的定义及标度.....	407
五、测量条件的选择.....	357	三、影响化学位移的因素.....	409
六、分析方法的选择.....	361	四、化学位移的估量及与分子结构的关系.....	413
习题及问题.....	362	第四节 自旋-自旋偶合.....	416
实验.....	364	一、自旋-自旋偶合产生的原因.....	417
实验一 原子吸收光谱法测定镁的条件试验.....	364		
实验二 用原子吸收光谱法测定			

二、偶合常数.....	418	第二节 基本原理.....	461
三、影响自旋偶合的其它因素.....	421	一、离子按质荷比分离原理.....	461
第五节 一级谱与高级谱.....	422	二、质谱定量分析的原理及方法.....	464
⊗一、核的等价性.....	422	三、质谱定性分析的依据.....	465
⊗二、自旋系统符号.....	423	第三节 质谱仪.....	465
⊗三、一级谱与高级谱的区分及其 自旋系统符号.....	424	⊗一、质谱仪的分类.....	465
四、一级谱.....	424	二、离子源.....	466
五、高级谱.....	428	三、离子检测器.....	469
第六节 ^1H 核磁共振波谱的解析.....	432	四、几种类型的质谱仪.....	469
一、解析程序.....	432	⊗第四节 离子的类型及开裂规律.....	471
二、解析举例.....	434	一、分子离子.....	471
第七节 核磁共振波谱法在分析中的其它 应用.....	439	二、碎片离子.....	472
一、定量分析.....	439	三、亚稳离子.....	485
二、元素分析.....	440	四、同位素离子.....	486
三、测定平均分子量.....	441	五、多电荷离子.....	488
第八节 ^{13}C NMR波谱简介.....	441	六、负离子.....	488
第九节 样品处理及高分辨率核磁共振 波谱仪.....	445	第五节 质谱的解析.....	488
习题及问题.....	447	一、分子离子峰的确定.....	489
本章习题答案.....	455	二、分子式的确定.....	490
参考资料.....	457	三、推断分子结构式.....	493
第十二章 质谱分析法	458	第六节 气相色谱-质谱联用技术.....	500
第一节 概述.....	458	习题及问题.....	503
		附录 Beynon 表.....	509
		本章习题答案.....	512
		参考资料.....	513

第一章 绪 论

第一节 仪器分析的概念

仪器分析是以测量物质的物理性质或物理化学性质为基础的分析方法。由于这类分析方法需要较特殊的仪器，故得名仪器分析。仪器分析是从本世纪初发展起来的，它相对于化学分析法而言又有近代分析法之称。

电子、计算机、激光等新技术的发展，促使分析化学和实验技术发生了深刻的变化，许多老的仪器分析方法出现了新面貌，新的仪器分析方法不断出现。目前，化学分析法也在不断仪器化，如称重采用直读天平，容量分析采用自动滴定、数字显示滴定剂体积的滴定管等，但化学分析的近代化并没有改变它们的分析原理，因而与仪器分析的明显差别仍然存在。

第二节 仪器分析的内容及分类

仪器分析所包括的方法很多，目前已有数十种。通常按照测量过程中所观测的性质加以分类，可分为电化学分析法、色谱分析法、光学分析法、质谱分析法及其它类型的仪器分析方法（例如热分析法、电子能谱法等），其中以电化学分析法及光学分析法的内容最多，现就此二类方法的具体分类加以介绍。

一、电化学分析法

根据物质的电学及电化学性质所建立起来的分析方法统称为电化学分析法。它通常是待测试样溶液构成一化学电池（电解池或原电池），通过研究或测量化学电池的电学性质（如电极电位、电流、电导及电量等）或电学性质的突变或电解产物的量与电解质溶液组成之间的内在联系以确定试样的含量。根据所测量的电学性质，可将电化学分析法分为电位分析法、伏安法、极谱分析法、电导分析法、电解分析法及库仑分析法等，其中以电位分析法及库仑分析法在石油化工工业中的应用最为广泛，是本书要着重讨论的内容。

二、光 学 分 析 法

光学分析法是根据物质与电磁辐射之间的关系而建立起来的一种物理分析方法。光学分析法可分为光谱法及非光谱法两大类。在光谱法中，与电磁辐射作用的物质分子或原子有能级间的跃迁存在，如可见及紫外光度分析法、原子发射光谱法及X射线荧光光谱法等；在非光谱法中，不涉及物质分子或原子能级的跃迁，只改变了电磁辐射的传播方向和物理性质，如折射、散射、衍射及偏振等，所以，非光谱法包括折射法、X射线衍射法及旋光测定法等。其中以光谱法最丰富，最重要，应用最广泛。

根据与电磁辐射相互作用的物质是以气态原子还是以分子（或离子团）形式存在，又可将光谱法分为原子光谱法及分子光谱法两类。前者包括原子发射光谱法、原子吸收光谱法、原子荧光光谱法及X射线荧光光谱法等，后者包括可见及紫外光度分析法、红外吸收光谱法、（分子）荧光光谱法及拉曼光谱法等。

根据物质与电磁辐射相互作用的机理，可将光谱法分为发射光谱、吸收光谱、荧光光谱及拉曼光谱四类，图1-1为其能级跃迁示意图。

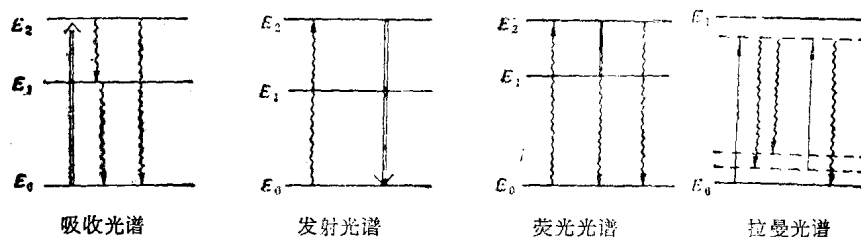


图 1-1 各类光谱的能级跃迁示意图

E_0 —基态能级； E_1 、 E_2 —激发态能级； $\Rightarrow$ 吸收或释放热能； $\sim\rightarrow$ 吸收或发射光能； $\longrightarrow$ 物质分子与入射光发生能量交换而产生能级跃迁；----分子中不允许的振动能级

根据吸收或发射的电磁辐射的波长范围，可将光谱法分为 γ 射线光谱法及穆斯保尔光谱法（0.0005~0.14nm）、X射线光谱法（0.01~10nm）、光学光谱法（10nm~1000 μ ）、波谱法（1000 μ ~100m）。 γ 射线光谱法及穆斯保尔光谱法与原子核能级的跃迁有关，前者发射 γ 射线，后者吸收 γ 射线；X射线光谱法涉及到原子内层电子的跃迁；波谱法包括电子自旋共振波谱法及核磁共振波谱法。在强磁场作用下，电子自旋及核自旋裂分为不同的能级，物质吸收微波区的能量能使电子在自旋能级间跃迁而产生电子自旋共振波谱；物质吸收射频区的能量能使核自旋能级跃迁而产生核磁共振波谱。光学光谱法包括的内容最广泛，通常将光学光谱区分为六个区域：真空紫外光谱（10~200nm）、近紫外光谱（200~400nm）、可见光谱（400~780nm）、近红外光谱（0.78~2.5 μ ）、中红外光谱（2.5~25 μ ）及远红外光谱（25~1000 μ ）。前三个区域涉及到原子和分子价电子能级的跃迁，后三个区域则与分子的振动及转动能级跃迁有关。

注意有些习惯用语的函义：通常所说的光谱法，一般是指光学光谱法；习惯上所讲的光谱分析，一般是指原子发射光谱法；一般所说的荧光分析乃是指分子荧光光谱法而言。

第三节 仪器分析的特点及局限性

一、仪器分析的特点

仪器分析之所以能迅速发展、广泛应用，是因为它具有如下特点。

（一）分析速度快，能满足生产控制要求

许多仪器配有连续自动进样装置，并采用数字显示和电子计算机技术，在短时间内就能分析几十个样品，适于批量分析。有的仪器分析方法可一次测定多种成分，例如使用光电直读光谱仪在二三分钟内可同时测定二三十种元素。

(二) 灵敏度高, 样品用量少

检出限通常为ppm级, 经萃取、浓缩或富集则可达ppb级, 能够进行微量分析和痕量分析。

(三) 用途广泛, 能适应各种分析的要求

除能进行定性分析及定量分析外, 还能进行结构分析、物相分析、微区分析、价态分析、剥层分析, 还可以用于测定络合物的络合比、稳定常数、酸碱电离常数及分子量等, 但对于一种仪器分析方法往往只能完成其中的一种或数种任务。

(四) 有的仪器分析方法可实现非破坏分析

色谱分析法、紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法及核磁共振波谱法等方法不破坏试样, 测定后可以回收, 这样就可以利用少量试样相继进行多种分析。

二、仪器分析的局限性

(一) 仪器设备复杂, 投资大, 对维护及环境要求高, 需要一定水平的操作人员与维修人员。

(二) 仪器分析是一种相对方法, 需要标准物进行比较, 而标准物的标定又需要借助于化学分析法。

(三) 相对误差较大, 一般不适于常量和高含量分析。例如发射光谱分析法的相对误差为5~20%。

第四节 仪器分析的发展趋势

第一, 科学之间相互渗透更加深入, 吸收其它科学的新成就来创造新的分析方法。近代物理学、数学、电子学及近代激光技术、微波技术、真空技术和电子计算机的急速发展革新了原来的仪器分析方法, 并发展了一批新的仪器分析方法。例如, 傅立叶变换红外光谱仪的出现, 使分析的灵敏度及扫描速度较色散型红外分光光度计提高了2~3个数量级; 激光的引入使拉曼光谱法获得了新的生命。

第二, 电子计算机得到广泛应用。将计算机与分析仪器联合起来, 使分析仪器实现了自动化和数字化, 用电子计算机可以控制仪器的全部操作, 包括仪器的校正、分析条件的控制、分析程序的控制、背景的扣除、数据处理、结果显示、自动检索等。

第三, 各种分析方法间的相互渗透, 或者说两种技术的联合应用, 也是仪器分析发展的一条途径。多机联用能充分发挥各种方法的优点, 目前已实现了色谱-质谱、色谱-红外、色谱-核磁共振等联用技术。

总之, 仪器分析正在向快速、自动、准确、灵敏、简便、多效及适应特殊分析的方向迅速发展。

第二章 电位分析法

第一节 概 述

电位分析法简称电位法,是以测量电池电动势为基础的定量分析方法,不能用于定性分析。它起源于18世纪末,是一种较古老的仪器分析方法。经典的电位法在分析速度及灵敏度等方面受到了很大限制。在本世纪60年代,离子选择性电极的出现,给电位法增添了新的活力,大大扩展了电位法的应用范围,使电位法以全新的面貌跻身于近代仪器分析方法之列。

一、电位分析法的依据

电位分析法是一种电化学分析方法。电极的电位与其相应离子活度之间的关系可以用能斯特方程式表示。例如,某种金属M插入该金属离子的溶液中所构成的电极,其电极电位为:

$$\phi_{M^{n+}/M} = \phi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln a_{M^{n+}} \quad (2-1)$$

式中 ϕ ——电极电位 (V);

ϕ^0 ——标准电极电位 (V);

R ——理想气体常数 ($8.31445 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T ——热力学温度 (K);

n ——电极反应中传递的电子数;

F ——法拉第常数 (96487 C);

$a_{M^{n+}}$ ——金属离子 M^{n+} 的活度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

如果用常用对数代替自然对数,设温度为 20°C (298.16 K),并代入有关常数的具体数据,则能斯特方程式变为

$$\phi_{M^{n+}/M} = \phi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0.058}{n} \lg a_{M^{n+}} \quad (2-2)$$

从上式可见,金属-金属离子电极的电位随金属离子活度不同而异。将电极电位随待测离子活度变化而变化的电极称为指示电极。从原则上讲,测量电极电位就可以根据能斯特方程式求出离子活度。事实上,单一电极的绝对电位是无法直接测量的。在电位分析法中,需要将一支指示电极与另一支电位恒定的所谓参比电极插入待测溶液中组成工作电池并测量其电动势,设电池为:

-) $M | M^{n+} ||$ 参比电极 (+)

则电池电动势为:

$$\begin{aligned}
 E &= \phi_{\text{参比}} - \phi_{M^{n+}/M} \\
 &= \phi_{\text{参比}} - \phi_{M^{n+}/M}^0 - \frac{0.058}{n} \log a_{M^{n+}} \\
 &= K - \frac{0.058}{n} \log a_{M^{n+}} \quad (2-3)
 \end{aligned}$$

上式中 $\phi_{\text{参比}}$ 、 $\phi_{M^{n+}/M}^0$ 在一定温度下都是常数，可见， $a_{M^{n+}}$ 可通过测量电池电动势而求得。式(2-3)是电位分析法的基本公式及依据。注意，若参比电极为负极，则式(2-3)的 K 项后用“+”号。

二、电位分析法的分类

电位分析法包括直接电位法和电位滴定法。

直接电位法是通过测量电池电动势以确定待测离子活度的方法。通常，溶液的pH值就是应用直接电位法测量的。由于离子选择性电极的广泛应用，运用直接电位法可测定近30种离子的浓度。

电位滴定法是依据滴定过程中，电池电动势的突变以确定滴定终点的分析方法。若 M^{n+} 是被滴定的离子，则在滴定过程中，电极电位 $\phi_{M^{n+}/M}$ 将随 $a_{M^{n+}}$ 变化而变化(据式2-2)，电池电动势也随之不断变化(据式2-3)。在滴定终点附近，因为 $a_{M^{n+}}$ 会发生突变而引起 E 突变，所以，测量 E 的变化就可以确定滴定终点。不仅氧化还原反应，而且中和、络合及沉淀等反应都可以应用电位滴定法。

应当指出，直接电位法测得的是被测溶液里某种离子的平衡浓度；电位滴定法测得的是被测溶液里某种物质的化学计量数值。例如，从测定 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液的pH值而断定其氢离子浓度为 $0.0013\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，如果采用电位滴定法，以标准碱溶液滴定 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液，测得其氢离子浓度为 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

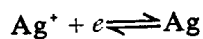
三、指示电极和参比电极

(一) 指示电极

常用的指示电极，就其类型来说，可分为以下几类。

1. 金属-金属离子电极

把能够发生可逆氧化还原反应的金属，插入此金属离子的溶液中，即构成此类电极。其电极电位的变化能准确地反映溶液中金属离子活度的变化。例如，银及银离子组成的电极，其电极反应为：



电极电位可由下式给出，

$$\phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \phi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.058 \log a_{\text{Ag}^+} \quad (2-4)$$

构成这类电极的金属有铜、银和汞等。某些金属例如铁、钴、镍、铬和钨等，由于易受表面结构因素和表面氧化膜影响，其电位重现性差，不能用做指示电极。

2. 惰性金属电极

在氧化还原电对中，如果氧化态和还原态都是离子状态，则需用惰性金属电极输送电子。例如，将铂或金插入离子对溶液可构成此类电极。此类电极的电极电位能指示出溶液

里氧化态和还原态离子活度的比值。其电极反应为：



电极电位可由下式给出：

$$\phi_{\text{氧化态/还原态}} = \phi_{\text{氧化态/还原态}}^0 + \frac{0.058}{n} \log \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (2-5)$$

3. 离子选择性电极

离子选择性电极的电位与溶液里某给定离子的活度对数值成线性关系。由于此类电极类型较多，又较复杂，留待后面分类进行讨论。

(二) 参比电极

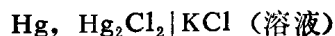
对参比电极的主要要求是：电极应具有已知、恒定、再现性好的电极电位；电极对测试溶液的液接电位应小到可以忽略的程度；当有小电流（约 10^{-8} A或更小）通过时，电极的电位不应有明显变化，电极的电阻不应太大。

参比电极的结构包括：（1）内参比电极；（2）盐桥电解质；（3）电极尖端内的小通道，盐桥电解质非常慢地通过它，以便构成一个电通道。

常用的参比电极有甘汞电极及银-氯化银电极。

1. 甘汞电极

甘汞电极属于金属-金属难溶盐电极。其构造见图2-1，将一根铂丝插入汞、汞与氯化亚汞（甘汞）的糊体中，并使糊体浸入适当浓度的氯化钾溶液（通常是 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及饱和溶液）中，即组成甘汞电极。此半电池可以表示如下：



其电极反应为：



电极电位可由下式给出。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} &= \phi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \\ &= \phi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{sp}}{a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= \phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (2-6)$$

式中 K_{sp} —— Hg_2Cl_2 的溶度积。

因此，甘汞电极的电位与氯化钾溶液的浓度有关。饱和甘汞电极是最常用的电极，因为制备和维护都比较容易。在精确的测量工作中，最好采用内含 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液的甘汞电极，因为它们能较快地达到平衡电位，而且电位对温度的依赖关系比饱和甘汞电极小些。饱和甘汞电极的电位在温度变化时表现出明显的滞后现象，部分原因是建立溶解平衡需要一定的时间。

在必须避免氯离子玷污的测量中，甘汞电极里的氯化物可以用硫酸亚汞和硫酸钾代

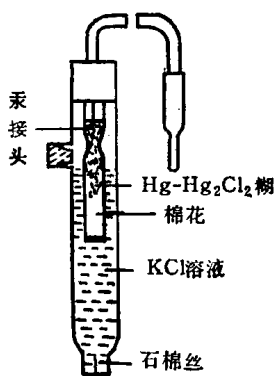


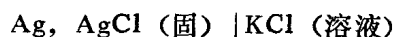
图 2-1 甘汞电极

替，即用 $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$ 电极代替甘汞电极作参比电极；若所测量体系的电解液为 KOH ，则应用 Hg-HgO 电极代替甘汞电极。

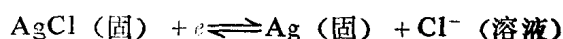
甘汞电极在 80°C 以上变为不稳定状态，必须用银-氯化银电极替换。

2. 银-氯化银电极

银-氯化银电极属于金属-金属难溶盐电极。将表面镀有氯化银层的金属银（丝、棒或网状）浸入用氯化银饱和了的、已知浓度的氯化物溶液里即构成银-氯化银电极。形成的半电池可表示为：



电极反应为：



电极电位可由下式给出，

$$\phi_{\text{AgCl/Ag}} = \phi_{\text{AgCl/Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (2-7)$$

可见， Ag-AgCl 电极电位与 Cl^- 活度有关，为保持其电极电位恒定，必须保持氯离子的浓度一定。

氯化银因能生成 $[\text{AgCl}_2]^-$ 络离子而显著地溶于浓的氯化物溶液中，故需添加固体氯化银以确保电极盐桥溶液为氯化银所饱和，但这样做就增加了电极与低浓度氯离子溶液接触时在液体接界处沉淀出氯化银的危险。

银-氯化银电极小而结实，适用的温度范围较宽， 275°C 以下的电极电位数据都是已知的。

在非水溶液里进行测定，银-氯化银电极比甘汞电极要优越。虽然甘汞电极可以而且也确实被用于几乎所有类型的溶剂系统里，但它在含水溶剂较多的混合物里测量的再现性为 ± 10 至 20mV ，在近于无水介质里则为 $\pm 50\text{mV}$ ，并且时常需要配用特殊的盐桥。

温度不同，参比电极的电位则异。表2-1为不同温度时，参比电极的电位值。

表 2-1 参比电极在不同温度时的电位值, V (包括液接电位)

温 度 $^\circ\text{C}$	$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 甘汞电极	饱和 KCl 甘汞电极	$1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KClAg-AgCl}$ 电极
10	0.3362	0.25387	0.23142
15	0.3361	0.2511	0.22857
20	0.3358	0.24775	0.22557
25	0.3356	0.24453	0.22234
30	0.3354	0.24118	0.21904
35	0.3351	0.2376	0.21565

四、接 界 电 位

对于一个完整的电池来说，如果通过它的电流是微不足道的，则其电动势 E 值是指示电极电位 $\varphi_{\text{指示}}$ 、参比电极电位 $\varphi_{\text{参比}}$ 和接界电位 $\varphi_{\text{接界}}$ 的代数和，即

$$E = \varphi_{\text{指示}} + \varphi_{\text{参比}} + \varphi_{\text{接界}}$$

显然，只有 $\varphi_{\text{接界}}$ 为常数或可以忽略不计时，才能从电池电动势取得有关离子浓度（准确地讲应为活度）的信息。

两种不同固体接界处的电位一般很小，只有几个甚至零点几个毫伏，可以忽略；需要认真

考虑并采取适当措施予以减小或消除的是液体接界电位。浓度不同的两溶液接触时，浓溶液里的溶质离子将向稀溶液一侧扩散。由于阴阳离子的迁移率不等，界面的一侧积聚起过量的一种离子，另一侧滞留着过剩的另一种离子，造成界面两侧的电位不等，产生电位差，这就是所谓液体接界电位。例如， H^+ 和 Cl^- 的迁移率相差较大，在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液间可产生约40mV的接界电位。这种接界电位的数值究竟应从参比电极电位中减去还是相加，则要看界面的哪一侧为正。一般，当进行电位分析测量时，参比电极处于标准溶液里和处于试样溶液里的液体接界电位必须一样，否则，液体接界电位的改变将表现为待测电极电位的误差。

很明显，如果电解质离子的迁移率接近相等，则接界电位很小，可以忽略。例如，由于 K^+ 和 Cl^- 的迁移率接近相等，所以， $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl溶液间的接界电位只有1.0mV。通常，采用盐桥或其它电解质接界装置以减小液体的接界电位。在盐桥或其它电解质接界装置里，充填电解质的离子应该是迁移率接近相等的，其迁移率差异应小于5%。有一种等迁移率的填充溶液，是将 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 和少量 Cl^- 按适当比例混合而成的，它在低离子强度试样中应用时，接界电位比饱和KCl溶液低。在痕量 Cl^- 的测定中，应改用饱和 KNO_3 ；在痕量硝酸盐的测定中，应采用饱和 K_2SO_4 ；对痕量 K^+ 和 ClO_4^- 溶液的测定，须采用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三氯醋酸锂等。

五、电位分析法的特点

所需仪器设备价格较低廉，携带较方便、操作较简单，测量速度较快，对于一般分析，可在几分钟内完成；测量过程不会玷污溶液，可以在化学反应体系里直接进行测定；离子选择性电极的选择性好，一般不需要进行预分离；可应用于深色、混浊、不透明溶液组分的分析测定；输出信号是电位差，适于连续测定，自动记录和遥测，测量范围宽，直接电位法适于微量元素的测定，相对检出限一般为 $10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或更低，电位滴定法适于常量及高含量元素的测定。

⊗六、电位分析法在石化工业中的应用

由于上述特点，电位分析法在石化工业中已获得较广泛的应用。例如，应用直接电位法测定溶液的pH值，测定工业废水中的 F^- 、 Cl^- 、 CN^- 、 NO_3^- 和 S^{2-} 等。直接电位法也是测定平衡常数的有力手段之一。

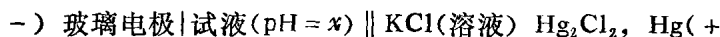
电位滴定法可用于所有类型的滴定反应。在石化工业里，广泛用于测定溶液的酸度、酸值、碱度、硫含量及氮含量等。例如，测定石油产品酸度及酸值（SYB2603-59）；测定石油产品的中和值（ASTM-IP177/64）；测定石油产品的总碱度（ASTM D2876-70T）；测定油品中碱性氮化物的含量（企业标准）；测定喷气燃料油中硫醇状硫含量（SY 2221-76）；测定石油产品中硫含量（GB588-64）；测定水中溶解氧量；水的化学耗氧量（COD）等。

第二节 pH值的电位测定法

一、电位法测定pH值的原理及方法

（一）电池电动势与pH值的关系

用电位法测定溶液的pH值时，必须用一个H⁺指示电极和一支参比电极与被测溶液一起组成一个工作电池，通过测量电池的电动势，就可以求得被测溶液的pH值。目前，都用玻璃电极作为H⁺指示电极，用甘汞电极作为参比电极。所组成的工作电池可表示为：



已知玻璃电极的电极电位与pH值的关系为：

$$\varphi_{\text{玻璃}} = K_{\text{玻璃}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

所以，工作电池的电动势为：

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻璃}} \\ &= \varphi_{\text{甘汞}} - \left(K_{\text{玻璃}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \right) \\ &= K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \end{aligned} \quad (2-8)$$

式中 K' ——常数，等于 $\varphi_{\text{甘汞}}$ 与 $K_{\text{玻璃}}$ 之代数和。

式(2-8)表明，电池电动势与溶液pH之间呈线性关系。注意，用甘汞电极负极时，式(2-8)的pH项前用“-”号。

(二) 测定pH值的方法

根据公式(2-8)，只要测得电池电动势 E ，温度 T ，并知道常数 K' ，就可以直接计算出溶液的pH值。但由于各个玻璃电极不可能做得完全一样，以致 $K_{\text{玻璃}}$ 彼此各异，我们无法得知常数 K' ，实际上也就不能运用直接算法获得溶液的pH值。因此，测定pH值的实用方法是先用已知pH值的标准溶液校正pH计的标度，然后用pH计的指示值直接显示被测溶液的pH值。这种测定法称为两次测量法，其原理是：

对标准溶液pH_s有：

$$E_s = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s$$

对未知溶液pH_x有：

$$E_x = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_x$$

二式相减可得：

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{E_s - E_x}{2.303RT/F} \quad (2-9)$$

式(2-9)说明：

1. pH值变化一个单位(即 $\Delta\text{pH} = 1$)，则电动势变化(ΔE)为 $2.303RT/F$ V，因此，pH计可直接以pH值刻度，每单位pH值间隔相当于 $2.303RT/F$ V (20℃时为58mV)；

2. 温度影响pH值，测定时需进行温度校正。

例如在25℃时，已经 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾溶液的 $\text{pH}_s = 4.003$ ，用甘汞-玻璃电极对测得的电动势 $E_s = 0.0727\text{V}$ ；使用同一装置测定待测溶液时，电动势 $E_x = 0.1909\text{V}$ ，问待测溶液的pH_x为何值？

解 已知 $\text{pH}_s = 4.003$ 、 $E_s = 0.0727\text{V}$ 、 $E_x = 0.1909\text{V}$ ，代入式(2-9)得