

中等职业学校 **创新** 教材

● 曾祥燕 丁佐宏 主编

分析技术与操作(Ⅲ) ——电化学与光谱分析及操作



化学工业出版社

中等职业学校创新教材

分析技术与操作 (Ⅲ) ——电化学与光谱分析及操作

曾祥燕 丁佐宏 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是工业分析专业和化学检验专业模块教材《分析技术与操作》的第三分册,包括14个模块,81个学习单元。主要介绍仪器分析中常用的分析仪器(酸度计、可见分光光度计、紫外分光光度计、离子活度计、自动电位滴定仪、电解称量分析仪器、库仑滴定分析仪器、电导仪、原子吸收光谱仪、红外光谱仪、发射光谱仪等)的分析测定基本原理和操作使用方法。在各类分析仪器使用中又介绍了常见的具体方法,为自学者提供了较大的选择余地和较全面的知识储备。在每种分析方法的相关模块中设计和安排了一些具体的分析检测项目,以作为学员操作技能培训之用。

本书既可作为职业学校分析、环保等专业的教材,又可作为从事分析、环保检测等工作的在职初、中、高级技术人员的培训教材,还可作为相关人员自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析技术与操作(Ⅲ)——电化学与光谱分析及操作/曾祥燕,丁佐宏主编. —北京:化学工业出版社,2007.7

中等职业学校创新教材

ISBN 978-7-122-00653-0

I. 分… II. ①曾…②丁… III. ①化学分析-专业学校-教材
②电化学分析-专业学校-教材③光谱分析-专业学校-教材 IV. 065

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第091142号

责任编辑:陈有华

文字编辑:刘志茹

责任校对:洪雅姝

装帧设计:于兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张15¼ 字数421千字 2007年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:24.00元

版权所有 违者必究

编写说明

《分析技术与操作》是根据中华人民共和国劳动和社会保障部颁布的《中华人民共和国职业技能鉴定规范》和原化学工业部 1999 年颁布的、由全国化工技工学校教学指导委员会分析组编制的《全国化工技工学校分析专业教学计划》和《全国化工技工学校分析专业分析技术与操作教学大纲》而编写的。

本教材是一本集当今世界最新教学模式、最新分析技术和手段、最新理论和知识,全部采用法定计量单位的崭新教材,它与传统教材相比有如下特点。

一、先进的教学模式

为适应教育教学改革发展、创新以及经济和科技飞速发展的需要,本教材引进和开发了“模块式技能培训”教学模式。此模式把国际劳工组织(ILO)在 20 世纪末开发并传入中国的《模块式技能培训教学模式》(MES)和中国的国情以及分析专业的实际和特点相结合,以系统论、控制论和信息论为理论基础,坚持以技能培训为中心,理论为实践服务的原则,对原职业学校分析专业的传统教材体系进行了大胆的改革,将《化学分析》、《化学分析实验》、《仪器分析》、《仪器分析试验》、《工业分析》、《工业分析实验》、《有机定量分析》、《有机定量分析实验》、《实验室管理》的全部内容以及《工业化学》、《无机化学》、《有机化学》等课程的部分内容,进行了整合,删除陈旧内容,合并了重复部分,提炼出其中为职业学校学生以及分析技术人员的技能和必需知识,并以此构成了全新的教材体系。

此模式在重庆市化工高级技校进行了五年的试点和对比实验,效果良好。试点班学生的职业技能鉴定合格率远远高于对比班。实验证明,这是一种适应职业教育特点的很好的教学模式。

二、崭新的教材结构

在重庆市化工高级技校试点的基础上,经全国部分化工技工学校分析专业的教师多次的研讨,不断改进,不断完善,最终把分析专业应用型人才所需要的技能和知识科学地划分成 96 个模块(MU)和 391 个学习单元并基本依照分析技术人员对专业技能和知识的认知程序由浅入深,由简单到复杂,由基础到综合进行排列,构成了整个教材的总框架。

关于模块和学习单元的划分原则:每个模块里包含若干学习单元,但其中至少有一个学习单元是技能培训单元,没有技能培训单元,就不能构成模块。每个模块后都有该模块的技能考试内容及评分标准,考试合格,该模块学习任务完成,学员也就获得了一种技能。前一模块考试合格方能进入下一模块学习。

每个模块里包含若干学习单元。每个学习单元都有明确的“学习目标”和与其紧密对应的“进度检查”。“进度检查”题型多样、形式灵活。进度检查合格,本学习单元的学习目标达到。

三、广博的内容、现代的技术

为满足不同行业中相关分析工种人员培训的需要,本教材所列 96 个模块,不仅涵

盖了原职业学校分析专业《化学分析》、《化学分析实验》等十余门课程的重要内容，而且还增加了很多新的分析方法、分析设备和仪器以及新标准等内容，为分析专业有关人员及其培训提供了较为全面的知识和技能储备。

其中，仪器分析的多数方法均已涉及；环保分析和综合分析内容也增加很多。虽然内容增加很多，但总体篇幅仍比原传统教材为小。

四、新颖的体例、规范的格式

本教材由于采用 MES 模式，故没有传统教材章节的划分，只分模块 (MU) 和学习单元。每个学习单元都有准确的名称、编号、职业领域、工作范围、课时数等固定项目。其具体内容都按学习目标、所需仪器设备、相关学习单元、学习单元内容、进度检查等依序排列。每个图的图题和图注都非常明确。为方便教学，另配有“模块学习单元选择表”和“模块教学流程图”，为使用者的选用以及教师的教学和学生的学习提供了极大的方便。

五、图文并茂、方便自学

为便于学员自学和对教师自身操作技能不足的弥补，本教材绘制了大量的插图，使师生能按图索骥，尽快学会有关操作，降低了教学的难度，节约了教学时间，提高了教学效率，特别适合自学。

六、灵活的使用性

本教材由于内容广博且采用模块结构安排，故具备了使用灵活的特点。根据不同的培训需求，在“模块学习单元选择表”里可将不同的学习单元进行组合以形成不同的模块，再将不同的模块组合形成不同的培训大纲，因此特别适用于石油、化工、医药、环保、建材、冶金、轻工、食品等行业初、中、高级分析技术人员的培训。

而对职业学校分析专业的学历培训，则可根据本校和本地区教学资源（主要指师资和仪器设备）的实际情况，按“模块学习单元选择表”进行选择，其中 MU1~MU51 为必修模块。而 MU52~MU79 的仪器分析部分，则可根据培训目标进行选择，如培训目标是中级工，则可选 1~2 个仪器分析项目所属的相关模块进行教学；如培训目标为高级工，则可选 3~4 个仪器分析项目所属的相关模块进行教学。MU80~MU96 为综合分析和环保检验模块，可做学生综合训练和环保检测专业培训。

七、知识结构的科学性

本教材虽由 96 个模块组成，结成一体，但从使用和出版的角度考虑，又把它分成了五个分册出版：第一分册《分析室基本知识及基本操作》，包括 37 个模块；第二分册《化学分析及基本操作》，包括 14 个模块；第三分册《电化学与光谱分析及操作》，包括 14 个模块；第四分册《色谱分析及操作》，包括 14 个模块；第五分册《综合分析及环保检测》，包括 17 个模块（主要是水和气的分析检测）。

以上把相似内容集中安排，分册出版，大大地方便了使用，降低教学成本。

在本教材的编审过程中，得到了原化学工业部人事教育司、国家石油和化学工业局教育培训中心、化学工业出版社的帮助和指导，得到了重庆市化工高级技校、陕西兴平化工高级技校、南京化工集团公司技校、大连化学集团有限责任公司技校、江西省化工技校、四川省泸州火炬化工厂技校、泸天化集团公司技校、四川省化工技校、四川化工集团公司技校、云南省化工高级技校、陕西省西安医药化工技校、山西省太原工贸学

校、广西南宁石油化工高级技校、广西柳州化工技校、河南省化工高级技校、山东省鲁南化工技校、山东省泰安化工技校等学校的大力支持，在此一并表示感谢。

本教材可作各类职业学校分析专业教材使用，也可作各行业相关分析操作技术人员培训教材使用，还可作为各行业、企事业单位及分析检验和管理工作的有关人员自学或参考。

本教材由于采用了新模式和新结构，而又无前例可循，再加上教材编审者的水平有限，故缺点和问题在所难免，恳切希望使用本教材的读者提出宝贵意见，以利修改再版，使之真正成为一套好教材。

胥朝祺

2005年4月于重庆

告 白

2007年1月

前言

本书是根据中华人民共和国劳动和社会保障部颁布的《中华人民共和国职业技能鉴定规范》，原化学工业部1999年颁布的、由全国化工技工学校教学指导委员会分析组编制的《全国化工技工学校分析专业教学计划》、《全国化工技工学校分析专业分析技术与操作教学大纲》编写的。本书是分析专业模块教材《分析技术与操作》的第三分册，共14个模块，81个学习单元。

本书主要介绍仪器分析中常用的分析仪器（酸度计、可见分光光度计、紫外分光光度计、离子活度计、自动电位滴定仪、电解称量分析仪器、库仑滴定分析仪器、电导仪、原子吸收光谱仪、红外光谱仪、发射光谱仪等）的分析测定基本原理和操作使用方法。在各类分析仪器使用中又介绍了常见的具体方法，为教学提供了较大的选择余地，为自学者提供了较全面的知识储备。同时，在各个模块中，还安排为数较多的具体分析项目，为培训学员的操作能力奠定了良好而扎实的基础。每个模块后均设有“技能考试内容及评分标准”。

由于采用新的教学模式，本书特别适合作各类中等职业学校分析、环保等专业以及企事业单位在职初、中、高级分析技术人员职前职后培训的教材，同时也可作相关人员的参考书。

本书由曾祥燕、丁佐宏主编，胥朝提主审。其中MU52~MU57（即52~57模块）由曾祥燕和丁佐宏编写，MU62~MU63（即62~63模块）由许廷富和曾祥燕编写；MU58（即58模块）由李乐和丁佐宏编写，MU64~MU65（即64~65模块）由许廷富和李乐编写；MU59~MU60（即59~60模块）由杨兵和丁佐宏编写；MU61（即61模块）由许廷富和陈本寿编写。全书由曾祥燕统稿整理。

参加本教材审稿的有张荣、王波、马腾文、杨海栓、张光伟、蔡增俐、刘朝平、潘学军、朱瑛、曾艳、李勇宣、黄祖海、郭一民、吴兰、欧蜀云和刘筱琴。

本书在编写过程中，得到了原化学工业部人事教育司、国家石油和化学工业局教育培训中心、化学工业出版社的帮助和指导，得到全国各化工技校的支持，在此一并表示感谢。

由于采用新的教材模式，无先例可循，再加之经验和水平有限，书中不足之处在所难免，恳请广大读者及时提出宝贵意见，不胜感谢。

编者

2007年4月

目 录

MU52 酸度计测定溶液 pH	1
FJC-52-01 电位分析的基本原理	1
FJC-52-02 酸度计测定溶液 pH 的原理	4
FJC-52-03 酸度计的结构和工作原理	6
FJC-52-04 酸度计的操作	11
FJC-52-05 酸度计的维护保养和常见故障的排除	14
FJC-52-06 锅炉水 pH 的测定	17
酸度计测定溶液 pH 技能考试内容及评分标准	18
MU53 离子计测定溶液离子活度	20
FJC-53-01 离子选择电极	20
FJC-53-02 离子计测定溶液离子活度的原理	21
FJC-53-03 离子计的结构和工作原理	24
FJC-53-04 离子计的操作	25
FJC-53-05 离子计的维护保养和常见故障的排除	28
FJC-53-06 水中氟含量的测定	29
离子计测定溶液离子活度技能考试内容及评分标准	31
MU54 电位滴定分析	32
FJC-54-01 电位滴定分析的基本原理	32
FJC-54-02 自动电位滴定仪的结构和工作原理	35
FJC-54-03 自动电位滴定仪的操作	39
FJC-54-04 自动电位滴定仪的维护保养和常见故障的排除	42
FJC-54-05 硝酸银标准溶液的标定	43
FJC-54-06 烧碱中氯化钠含量的测定	45
电位滴定分析技能考试内容及评分标准	46
MU55 控制电位电解称量分析	47
FJC-55-01 控制电位电解称量分析的原理	47
FJC-55-02 控制电位电解称量分析的操作	48
控制电位电解称量分析技能考试内容及评分标准	51
MU56 控制电位库仑分析	52
FJC-56-01 控制电位库仑分析的原理	52
FJC-56-02 控制电位库仑分析仪的结构和工作原理	53
FJC-56-03 控制电位库仑分析的操作	55
控制电位库仑分析技能考试内容及评分标准	56
MU57 微库仑分析	57
FJC-57-01 微库仑分析的原理	57
FJC-57-02 微库仑分析仪的结构和工作原理	58

FJC-57-03 恒电流库仑滴定分析仪的操作	62
FJC-57-04 有机相中硫含量的测定	64
微库仑分析技能考试内容及评分标准	66
MU58 电导分析	67
FJC-58-01 电导分析的基本原理	67
FJC-58-02 电导率仪的结构和工作原理	68
FJC-58-03 电导率仪的操作	71
FJC-58-04 电导率仪的维护保养和常见故障的排除	76
FJC-58-05 蔗糖中灰分的测定	77
FJC-58-06 合成氨精炼气中微量 CO、CO ₂ 含量的测定	79
电导分析技能考试内容及评分标准	81
MU59 目视比色分析	82
FJC-59-01 目视比色分析的基本原理	82
FJC-59-02 比色管和比色管架	85
FJC-59-03 标准色阶的制备	86
FJC-59-04 工业盐酸中铁含量的测定	87
FJC-59-05 工业用水中氨含量的测定	89
目视比色分析技能考试内容及评分标准	90
MU60 分光光度分析	91
FJC-60-01 分光光度法的基本原理	91
FJC-60-02 分光光度计的分类、结构和工作原理	94
FJC-60-03 721 型分光光度计的操作	97
FJC-60-04 751 型分光光度计的操作	100
FJC-60-05 723 型分光光度计的操作	103
FJC-60-06 工业纯碱中铁含量的测定	108
FJC-60-07 尿素中缩二脲含量的测定	110
FJC-60-08 大气中氮氧化物含量的测定	112
分光光度分析技能考试内容及评分标准	114
MU61 原子吸收光谱分析	115
FJC-61-01 原子吸收光谱分析的原理	115
FJC-61-02 原子吸收光谱仪的结构和工作原理	121
FJC-61-03 原子吸收光谱仪的操作	130
FJC-61-04 原子吸收光谱仪的维护保养和防护安全	134
FJC-61-05 矿物中铜的测定	136
FJC-61-06 铝合金中镁的测定	138
FJC-61-07 水中痕量镉的测定	140
原子吸收光谱分析技能考试内容及评分标准	141
MU62 红外吸收光谱定性分析	143
FJC-62-01 红外吸收光谱分析的基本原理	143
FJC-62-02 红外吸收光谱定性分析的基本知识	146
FJC-62-03 红外分光光度计及其工作原理	149

FJC-62-04	红外分光光度计的使用	156
FJC-62-05	压模及其用途	160
FJC-62-06	基团频率表	162
FJC-62-07	液体吸收池的装样	164
FJC-62-08	样品的处理和制备	166
FJC-62-09	红外吸收光谱定性分析操作	171
	红外吸收光谱定性分析技能考试内容及评分标准	175
MU63	红外吸收光谱定量分析	177
FJC-63-01	红外光谱定量分析的准备	177
FJC-63-02	吸光度的测量	179
FJC-63-03	吸光系数的测量	182
FJC-63-04	红外吸收光谱定量分析的操作	184
FJC-63-05	红外分光光度计的维护和保养	192
	红外吸收光谱定量分析技能考试内容及评分标准	193
MU64	发射光谱定性分析	196
FJC-64-01	发射光谱分析的基本原理	196
FJC-64-02	发射光谱定性分析的基本知识	198
FJC-64-03	发射光谱定性分析的准备	200
FJC-64-04	发射光谱分析仪器及其工作原理	202
FJC-64-05	发射光谱分析仪器的使用	208
FJC-64-06	哈特曼光阑及其用途	211
FJC-64-07	电极的材料、形状与加工方法	212
FJC-64-08	样品处理及引入激发光源的操作	214
FJC-64-09	摄谱	216
FJC-64-10	获得谱片	219
FJC-64-11	谱片的检查与验证	221
	发射光谱定性分析技能考试内容及评分标准	224
MU65	发射光谱定量分析	225
FJC-65-01	发射光谱定量分析的基本知识	225
FJC-65-02	三标准样品工作曲线法定量分析的操作	227
FJC-65-03	发射光谱分析仪器的维护保养	231
	发射光谱定量分析技能考试内容及评分标准	233
	参考文献	234

MU52 酸度计测定溶液 pH

学 习 单 元		编号	FJC-52-01
名 称：电位分析的基本原理		课时	4
职业领域：化学、石油、环保、医药、冶金、建材等		日期	
工作范围：分析			

学习目标

在完成了本单元的学习之后，能够掌握电位分析法的基本知识，确认参比电极和指示电极，并熟悉其作用。

所需仪器、药品和设备

序号	名称及说明	数量	序号	名称及说明	数量
1	222 型纪和甘汞电极	1 支	4	银-氯化银电极	1 支
2	221 型 pH 玻璃电极	1 支	5	pH 复合电极	1 支
3	231 型 pH 玻璃电极	1 支			

学习单元内容

一、电位分析法的基本知识

1. 电位分析法概述

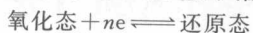
电位分析法是电化学分析法中的一种分析方法。电化学分析法是建立在溶液的 electrochemical 性质上的一类仪器分析法。它利用溶液的化学性质与电池的 electrochemical 性质之间的关系测定物质的含量。常用的电化学分析法有电位分析法、电导分析法、库仑分析法、极谱分析法等。

电位分析法是利用被测离子溶液与电极之间的关系建立起来的一种电化学分析法，它分为直接电位法和电位滴定法。直接电位法是由电极电位直接求出被测离子活度（或浓度）的分析法。例如用酸度计测定溶液的 pH。电位滴定法是利用电极电位的变化来指示滴定终点的滴定分析法。

由于电位分析仪具有结构简单，操作方便，易实现自动化；在一些场合可以不破坏溶液直接进行分析；受溶液的物理性质（如颜色、浑浊程度、体积大小等）影响较小；测定的是离子活度而不是总浓度；指示电极可做成微电极等优点，故电位分析法已在各方面获得了广泛的应用。

2. 电位分析法的基本原理

当一种金属浸入含有它的离子的溶液时，在金属-溶液界面处就可能发生氧化还原反应：



此时，电极电位与溶液中离子的浓度之间存在下列关系：

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (52-01-01)$$

式中 E ——平衡时的电极电位，V；

$E^\ominus$ ——电对的标准电极电位，V；

R ——气体常数, $8.314\text{J/K} \cdot \text{mol}$;

F ——法拉第常数, 96500C/mol ;

T ——热力学温度, K ;

n ——电极反应中的电子转移数目;

$a_{\text{氧化态}}$ ——氧化态离子的活度;

$a_{\text{还原态}}$ ——还原态离子的活度。

该式称为能斯特方程。当溶液很稀时, 活度可以近似地用浓度代替。25℃时, 该式可表示为:

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (52-01-02)$$

能斯特方程给出了溶液的浓度与电极电位之间的数量关系, 是电位分析法定量分析的理论基础。

3. 直接电位法的测量

直接电位法的测量装置主要由指示电极、参比电极和电位计组成, 见图 52-01-01。

图 52-01-01 中的指示电极是能指示溶液中离子活度(或浓度)的电极。它应符合下列要求。

① 电极电位与离子活度之间的关系符合能斯特方程式。

② 对离子活度响应快, 再现性好。

③ 使用方便, 结构简单。

常用的指示电极有玻璃电极、惰性金属电极、Hg-EDTA 电极、pH 复合电极等。

参比电极是电位值已知的电极。其电位不受待测离子浓度变化的影响, 具有较恒定的数值。它是测量电极电位的基准, 应符合以下要求。

① 即使测量时有微量电流通过电极, 电位值仍能保持不变。

② 对温度或浓度的改变无滞后现象, 重现性好。

③ 装置简单, 使用寿命长。

常用的参比电极有甘汞电极、银-氯化银电极、标准氢电极等。

指示电极与参比电极一起插入待测溶液中, 便构成一个自发电池。通过电位计可测出电池的电动势, 求得溶液的电位。

二、测量 pH 的常用电极

1. 甘汞电极

甘汞电极是常用于测定溶液 pH 的参比电极, 它是由金属汞、甘汞 (Hg_2Cl_2) 和氯化钾溶液给成。其结构见图 52-01-02。电极上有内外两个玻璃套管。

内套管封接一根铂丝, 铂丝插在厚度为 $0.5 \sim 1.0\text{cm}$ 的纯汞中, 汞下装有甘汞和汞的糊状物(由汞、甘汞及少量的氯化钾溶液组成)。外套管装有氯化钾溶液, 上端有一加液口, 用于补充氯化钾溶液, 下端熔接玻璃砂芯或陶瓷芯, 以便于与被测溶液联络, 称为液络部。

甘汞电极的电极反应是:



25℃时, 其电极电位与氯离子活度之间有如下关系:

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} [\lg K_{\text{sp}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)} - \lg (a_{\text{Cl}^-})^2]$$

令

$$E^{\ominus} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg K_{\text{sp}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$$

则

$$E = E^{\ominus} - 0.059 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (52-01-03)$$

该式表示，当温度一定、氯离子活度一定时，甘汞电极的电位是一个定值，与被测溶液的 pH 无关。如常用饱和甘汞电极，即内装饱和氯化钾溶液的甘汞电极，25℃ 时其电极电位为 0.2488V。

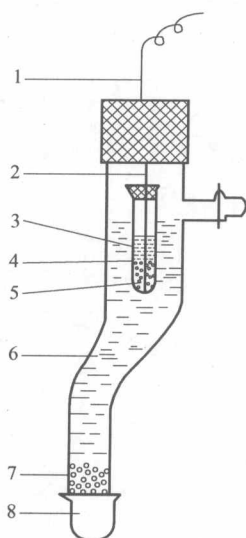


图 52-01-02 甘汞电极

1—导线；2—铂丝；3—汞；4—糊状物；
5, 7—砂芯；6—氯化钾溶液；8—橡胶帽

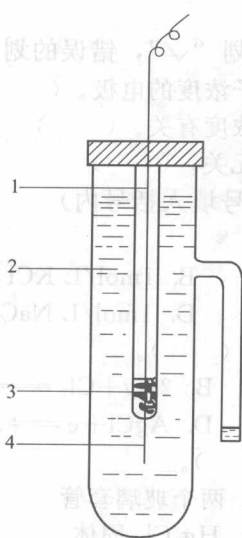


图 52-01-03 银-氯化银电极

1—导线；2—氯化钾溶液；
3—汞；4—银丝

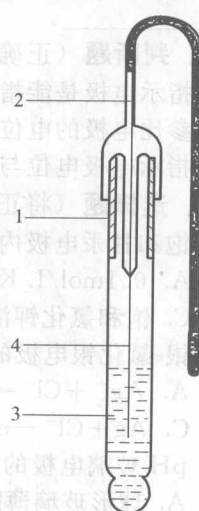


图 52-01-04 pH 玻璃电极

1—静隔离层；2—导线；
3—缓冲溶液；4—Ag-AgCl 电极

2. 银-氯化银电极

银-氯化银电极也是常用的参比电极之一。它由银丝上镀一薄层氯化银，浸于一定浓度的氯化钾溶液中构成。其结构见图 52-01-03。

银-氯化银电极的原理与甘汞电极相同。电极反应为：



25℃ 时，电极内用装饱和氯化钾溶液，其电极电位为 0.2000V。因其结构简单，体积小，而广泛用作指示电极的内参比电极。

3. pH 玻璃电极

pH 玻璃电极是专用于测定溶液 pH 的指示电极。它是由一支玻璃管下接一个特种玻璃吹制成的球形薄膜制成。膜厚约 30~100μm。膜内装一定 pH 的缓冲溶液，并含有一定浓度的氯化钾。在溶液中浸入一根银电极作为内参比电极。pH 玻璃电极的结构见图 52-01-04。

pH 玻璃电极的玻璃膜浸在水溶液中时，对溶液中的 H^+ 有选择性响应。25℃ 时，其电位与溶液 pH 之间有如下关系：

$$E_{\text{玻}} = K_{\text{玻}} - 0.059 \text{pH} \quad (52-01-04)$$

因此，可以用来测量溶液的 pH。

进度检查

一、填空题

1. 电化学分析法是利用溶液的 性质与电池 性质之间的关系测定

物质含量的方法。

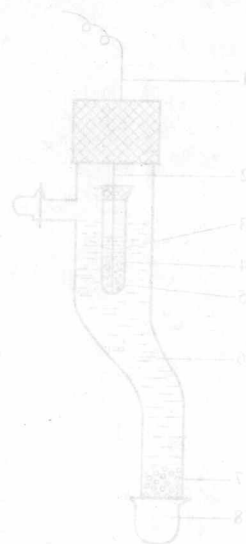
2. 电位分析法是利用_____与_____之间的关系建立起来的一种电化学分析法, 它分为_____法和_____法。
3. 常用的指示电极有_____、_____、_____等。
4. 常用的参比电极有_____、_____等。
5. 能斯特方程式在 25℃ 时可表示为_____; 其中 $E^\ominus$ 表示为_____。

二、判断题 (正确的在括号内划“√”, 错误的划“×”)

1. 指示电极是能指示溶液中离子浓度的电极。()
2. 参比电极的电位与待测离子浓度有关。()
3. 指示电极电位与溶液的温度无关。()

三、选择题 (将正确答案的序号填入括号内)

1. 饱和甘汞电极内装 ()。
A. 0.1mol/L KCl 溶液 B. 1mol/L KCl 溶液
C. 饱和氯化钾溶液 D. 1mol/L NaCl 溶液
2. 银-氯化银电极的电极反应为 ()。
A. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ B. $2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AgCl} \downarrow$
C. $\text{Ag} + \text{Cl}^- - e \rightleftharpoons \text{AgCl}$ D. $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$
3. pH 玻璃电极的结构中有 ()。
A. 球形玻璃薄膜 B. 两个玻璃套管
C. 一根银丝 D. Hg_2Cl_2 固体



学 习 单 元		编号	FJC-52-02
名 称: 酸度计测定溶液 pH 的原理		课时	6
职业领域: 化学、石油、环保、医药、冶金、建材等		日期	
工作范围: 分析			

学习目标

在完成了本单元的学习之后, 能够掌握用酸度计测定溶液 pH 的原理。

相关学习单元

——电位分析的基本原理 FJC-52-01

学习单元内容

一、电池电动势与溶液 pH 的关系

用酸度计测量溶液 pH 时, 一般以 pH 玻璃电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 插入被测溶液中组成电池。电池的正极为饱和甘汞电极, 负极为 pH 玻璃电极, 装置见图 52-02-01。该电极的电动势可表示为:

$$E_{\text{电动势}} = E_{\text{甘}} + E_{\text{玻}} \quad (52-02-01)$$

根据式(52-01-04), 25℃ 时,

$$\begin{aligned} E_{\text{电动势}} &= E_{\text{甘}} - (K_{\text{玻}} - 0.059\text{pH}) \\ &= E_{\text{甘}} - K_{\text{玻}} + 0.059\text{pH} \end{aligned} \quad (52-02-02)$$

由于 $E_{\text{甘}}$ 、 $K_{\text{玻}}$ 对于同一电极都是常数, 可以用一个电池常数 $K_{\text{总}}$ 表示, 则上式可表

示为:

$$E_{\text{电动势}} = K_{\text{总}} + 0.059\text{pH} \quad (52-02-03)$$

这就是电池电动势与被测溶液 pH 的关系式。该式中的常数 $K_{\text{总}}$ 虽是一个常数,却难以测定。通常用两次测量法确定,即对于同一装置,先用标准 pH 溶液(以 s 表示)进行校正,然后制定被测溶液(以 x 表示)的 pH,则根据式(52-02-03)

$$E_{\text{电动势}(s)} = K_{\text{总}} + 0.059\text{pH}_s$$

$$E_{\text{电动势}(x)} = K_{\text{总}} + 0.059\text{pH}_x$$

两式相减并整理得:

$$\text{pH}_x = \frac{E_{\text{电动势}(x)} - E_{\text{电动势}(s)}}{0.059} + \text{pH}_s \quad (52-02-04)$$

由此可测得被测溶液的 pH。当溶液温度变化时,式中的系数 0.059 会发生变化。例如 20℃ 时该系数为 0.058,测量时必须进行温度补偿。

二、溶液 pH 的测量方法

在实际利用酸度计进行测量时,先将由 pH 玻璃电极和甘汞电极组成的电极系统插入标准 pH 溶液中,用“定位”按钮进行校正,使表头指针指在该溶液的 pH 处。再将电极系统插入被测溶液中,就可由表头直接读出它的 pH。

1. 使用 pH 玻璃电极时的注意事项

① 使用前必须在蒸馏水中浸泡 24h 以上。暂时不用时,可将电极球浸泡在蒸馏水中。使用时玻璃球泡应全部浸入被测溶液中,测量另一溶液时应先用蒸馏水将电极冲洗干净,以免将杂质带进溶液。

② 电极球膜很薄,极易因碰撞或受压而破裂,使用时务必特别小心。

③ 一般玻璃电极的使用温度为 5~50℃。

④ 国产 221 型玻璃电极的测量范围是 0~10pH, 231 型玻璃电极的测量范围是 0~14pH。

⑤ 电极球膜不得接触能腐蚀玻璃的物质,如氟化物、浓硫酸、洗液及浓乙醇溶液等。

2. 使用甘汞电极时的注意事项

① 使用时应将加液口和液络部的橡胶帽打开,以保持液位差。

② 内装氯化钾溶液应保持足够高度和浓度,使要时应及时添加。

③ 电极内部或液络部不能有气泡,否则将引起电路断路或读数不稳定。如有此现象,可轻轻甩几下电极加以排除。

④ 电极应垂直于被测溶液中。内装氯化钾溶液的液面应高出被测溶液的液面 2cm 左右。

⑤ 电极外表如附有氯化钾溶液或晶体,应随时除去。

⑥ 电极不宜在温度变化太大的环境中使用,当被测溶液中含有 Ag^+ 、 S^{2-} 及 HClO_4 等有害物质时,应加置盐桥作液体接界。

进度检查

一、填空题

1. 用酸度计测量溶液的 pH 时,以 _____ 作为指示电极,作为电池的 _____ 极;以 _____ 作为参比电极,作为电池的 _____ 极。

2. 用酸度计测量溶液 pH 时,先将电极系统插入 _____ 溶液中进行校正,然后将电极系统插入 _____ 溶液中,就可测出其 pH。

3. 电池电动势与溶液 pH 的关系式是 $E_{\text{电动势}} =$ _____。

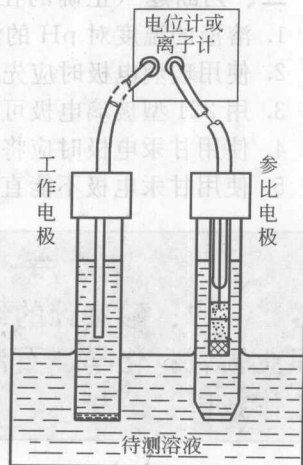


图 52-02-01 测定 pH 装置图

二、判断题（正确的在括号内划“√”，错误的划“×”）

- 1. 溶液的温度对 pH 的测量无影响。（ ）
- 2. 使用玻璃电极时应先在蒸馏水中浸泡 24h 以上。（ ）
- 3. 用 221 型玻璃电极可测 pH 为 13 的溶液。（ ）
- 4. 使用甘汞电极时应将加液口的橡胶帽打开。（ ）
- 5. 使用甘汞电极不能直接测量含有 Ag^+ 的溶液。（ ）

学 习 单 元 名 称：酸度计的结构和工作原理 职业领域：化学、石油、环保、医药、冶金、建材等 工作范围：分析	编号	FJC-52-03
	课时	6
	日期	

学习目标

在完成了本单元的学习之后，能够掌握酸度计的结构和工作原理。

所需仪器、药品和设备

序号	名称及说明	数量	序号	名称及说明	数量
1	pHS-2 型酸度计	1 台	4	pH 复合电极	1 支
2	pHS-3 型数字精密酸度计	1 台	5	饱和甘汞电极	1 支
3	pH 玻璃电极	1 支			

相关学习单元

- 电位分析的基本原理 FJC-52-01
- 酸度计测定溶液 pH 的原理 FJC-52-02

学习单元内容

一、酸度计的结构

酸度计又称 pH 计，是专为测量溶液 pH 而设计的精度仪器，也可用于测量电极电位（mV 值）。酸度计由电极和电计两大部分构成。

1. 电极部分

电极部分由参比电极、指示电极以及相应的电极夹和电极接线柱或插孔组成。其作用是将溶液的活度大小转变为相应的电池电动势。

2. 电计部分

电计部分主要由电源、温度补偿调节器、定位调节器、数据显示器等几部分构成。电源一般为 220V 交流电源，温度补偿调节器用于补偿温度变化所引起的偏差。定位调节器用于已知 pH 的标准溶液校正仪器，以抵消电池常数的影响。数据显示器有指针式、液晶显示式、记录仪等。显示的数据可以是 pH，也可以是 mV 值。

常用的酸度计类型主要有 pHS-2 型酸度计、pHS-3 型数字显示精密酸度计等几种。

二、酸度计的工作原理

以 pHS-2C 型酸度计为例讲解酸度计的工作原理。

酸度计实质上是测量由参比电极、指示电极及溶液组成的电池电动势的电位计。在测量电池电动势时，为了避免较大的电流使溶液中的离子浓度发生变化，测量必须在几乎

没有电流通过的条件下进行。因此，酸度计一般为输入阻抗很高的电位计。它通过电子线路将电池产生的信号转换、放大成为可以指示出来的电信号。pHS-2C 型酸度计采用变容二极管参量放大器作为输入极，输入阻抗高达 $10^{12}\Omega$ 以上，工作稳定。其工作原理见图 52-03-01。

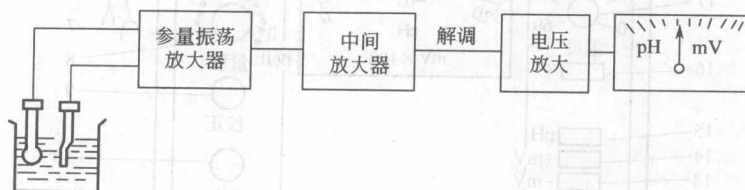


图 52-03-01 pH-2C 型酸度计工作原理

电池产生的信号送入参量振荡放大器时，将直流信号转变为交流信号并进行放大，再送至中间放大器进行交流电压放大，然后整流解调为直流信号，再经直流电压放大，由表头指针可直接读出 pH 或 mV 值。

三、常用的酸度计介绍

(一) pH-2C 型酸度计的结构

1. pH-2C 型酸度计的结构

pHS-2C 型酸度计的外形及面板结构分别见图 52-03-02 和图 52-03-03。其配套电极分别为 231 型玻璃电极和 232 型甘汞电极。

2. pH-2C 型酸度计的各调节器及其作用

① 电源开关按键 16 是接通交流电源的开关。按下此键时，电源被切断，指示灯不亮，弹起时电源接通，指示灯亮。

② 读数电表 2 为指针式，下衬反光镜，有上、下两行刻度。上行为 pH，自左向右为 0~2，共有 100 小格，每格 0.02pH。下行为 mV 值，自左向右为 -200~0mV，共有 100 小格，每格 2mV。电表指针的零点在刻度线正中，即 pH 为 1.0 或 mV 为 -100 处。它的读数仅是量程选择及校正开关 8 所抵消后的 pH 或 mV 值。

③ 甘汞电极接线柱 3、玻璃电极插孔 4、电极夹紧固螺丝钉 5、玻璃电极夹 6 和甘汞电极夹 7，分别用于甘汞电极和指示电极与电计的连接和固定。

④ 量程选择及校正开关 8 共分八挡。“校正”挡表示接通仪器内的标准电压，配合校正旋钮 9 用来校正标准电压。只有在标准电压校正好后，量程选择开关所在位置的数据才是准确的。其余七挡分别为“0”、“2”、“4”、“6”、“8”、“10”及“12”，这些数值是仪器内所抵消的 pH 或“ $\times 100\text{mV}$ ”值。它与读数电表 2 的读数之和即为测量结果。

⑤ 定位旋钮 10 与读数开关 11 以及已知 pH 的标准溶液联用可抵消电池常数的影响。

⑥ 校正旋钮 9 是校正仪器内标准电压的调节旋钮。只有当量程选择及校正开关 8 显示于“校正”位置时才有作用。

⑦ 读数开关 11、“-mV”按键 13、“+mV”按键 14 及 pH 按键 15 均为琴键开关，按下为开，弹起为关。

⑧ 零点调节旋钮 12 用于调节仪器测量零点（刻度线正中）。

⑨ 温度补偿旋钮 17 用于补偿溶液温度的变化所引起的偏差。

⑩ 电表调零螺丝 18 用于调节仪器的机械零点。

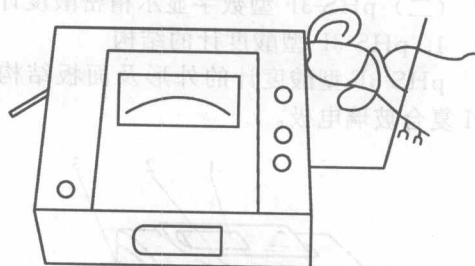


图 52-03-02 pH-2C 型酸度计的外形