



高等院校“十一五”规划教材



(第二版)

仪器分析

■ 刘立行 编著

YIQIFENXI
YIQIFENXI
YIQIFENXI
YIQIFENXI
YIQIFENXI

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

高等院校“十一五”规划教材

仪 器 分 析

(第二版)

刘立行 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书包括 11 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。

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析/刘立行编著. —2 版. —北京: 中国石化出版社, 2007
ISBN 978 - 7 - 80043 - 148 - 7

I. 仪… II. 刘… III. IV.

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 179312 号

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

787 × 1092 毫米 16 开本 25.75 印张 646 千字

2008 年 1 月第 2 版 2008 年 1 月第 8 次印刷

定价: 55.00 元

再版前言

本书主要面向石油化工高等院校。全书选材紧密结合石化工业实际，既着重于理论，又注重实践。除对常用的仪器分析方法进行了系统的阐述外，还对一些新技术、新方法进行了介绍。

为便于学生对理论的理解和运用，重要的公式都有计算举例，对波谱分析方法也提供了足够的解析举例；为便于学生进行系统复习，掌握各章内容要点，每章都有相当多的问题及习题，并给出了习题答案；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选择。

原版《仪器分析》于1990年出版，以后又多次印刷，社会反响良好。17年来，我国的仪器分析迅速发展和普及，新仪器、新方法大量涌现。此次再版对全书作了全面修改和补充，以适应《仪器分析》教学改革和我国仪器分析发展的形势，满足广大读者的需要。

本书可作为本科生及研究生的教材，也可供大专院校教师、科研机构及工厂的仪器分析工作者参考。

欢迎批评指正。

第一版前言

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。

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 仪器分析的内容及分类	(1)
第二节 仪器分析的特点及局限性	(2)
第三节 仪器分析的发展趋势	(3)
第二章 电位分析法	(4)
第一节 概述	(4)
第二节 pH 的电位测定法	(8)
第三节 离子选择性电极分析法	(12)
第四节 电位滴定	(24)
第五节 测量仪器	(26)
第六节 仪器的维护及实验技术	(29)
习题及问题	(30)
实验	(31)
本章习题答案	(35)
第三章 电解分析法及库仑分析法	(36)
第一节 概述	(36)
第二节 电解分析法	(37)
第三节 库仑分析法	(42)
第四节 仪器维护与实验技术	(50)
习题及问题	(51)
实验	(52)
本章习题答案	(56)
第四章 气相色谱法	(57)
第一节 概述	(57)
第二节 气相色谱分离原理	(61)
第三节 气相色谱定性及定量分析	(71)
第四节 气相色谱检测器	(78)
第五节 气相色谱固定相	(85)
第六节 气路系统	(91)
第七节 毛细管气相色谱仪	(94)
第八节 仪器的维护及实验技术	(97)
习题及问题	(100)
实验	(103)
本章习题答案	(106)

第五章 高效液相色谱法	(107)
第一节 概述	(107)
第二节 液相色谱法理论	(108)
第三节 几种类型的高效液相色谱法	(110)
第四节 高效液相色谱仪	(115)
习题及问题	(117)
第六章 可见及紫外光度分析法	(118)
第一节 概述	(118)
第二节 基本原理	(121)
第三节 定性分析及定量分析	(136)
第四节 可见 - 紫外分光光度计	(144)
第五节 显色反应及显色剂	(150)
第六节 提高比色分析灵敏度和准确度的途径	(153)
第七节 分子荧光光谱法	(158)
第八节 仪器维护及实验技术	(160)
习题及问题	(161)
实验	(164)
本章习题答案	(167)
第七章 红外吸收光谱法	(169)
第一节 概述	(169)
第二节 基本理论	(171)
第三节 红外光谱仪及制样技术	(183)
第四节 定量及定性分析	(190)
第五节 仪器的维护及实验技术	(203)
习题及问题	(205)
实验	(210)
附录 各类有机化合物的相关峰	(212)
本章习题答案	(214)
第八章 原子发射光谱分析法	(215)
第一节 概述	(215)
第二节 基本理论	(216)
第三节 光谱定性、定量分析	(222)
第四节 激发光源	(226)
第五节 光谱仪	(230)
第六节 仪器的维护及实验技术	(238)
习题及问题	(241)
实验	(242)
本章习题答案	(244)
第九章 原子吸收光谱法	(245)
第一节 概述	(245)

第二节 基本理论	(247)
第三节 原子吸收光谱仪	(252)
第四节 干扰及其消除方法	(260)
第五节 间接原子吸收光谱法	(266)
第六节 原子荧光光谱法	(267)
第七节 仪器的维护及实验技术	(269)
习题及问题	(276)
实验	(277)
本章习题答案	(280)
第十章 X 射线荧光光谱法	(281)
第一节 概述	(281)
第二节 X 射线的基本知识	(282)
第三节 X 射线荧光光谱法的基本原理	(288)
第四节 X 射线荧光光谱仪	(291)
第五节 X 射线衍射分析法	(298)
习题及问题	(302)
本章习题答案	(303)
第十一章 核磁共振波谱法	(304)
第一节 概述	(304)
第二节 核磁共振理论	(305)
第三节 化学位移	(311)
第四节 自旋 - 自旋偶合	(320)
第五节 一级谱与高级谱	(325)
第六节 ^1H 核磁共振波谱的解析	(333)
第七节 核磁共振波谱法在分析中的其他应用	(339)
第八节 ^{13}C NMR 波谱简介	(340)
第九节 样品处理及高分辨率核磁共振波谱仪	(346)
习题及问题	(349)
本章习题答案	(354)
第十二章 质谱分析法	(356)
第一节 概述	(356)
第二节 基本原理	(359)
第三节 质谱仪	(362)
第四节 离子的类型及开裂规律	(367)
第五节 质谱的解析	(382)
第六节 气相色谱 - 质谱联用技术	(390)
习题及问题	(393)
附录 Beynon 表	(397)
本章习题答案	(400)

第一章 绪 论

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 20 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，但化学分析的现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。

第一节 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、质谱分析法及其他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。

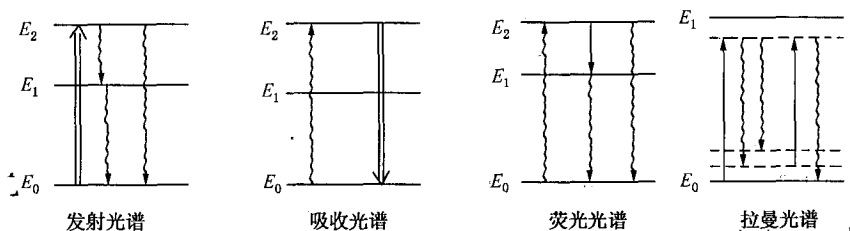


图 1-1 各类光谱的能级跃迁示意图

E_0 —基态能级; E_1 、 E_2 —激发态能级; $\Rightarrow$ 吸收或释放热能; $\sim$ 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 m)、波谱法(1mm~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,电子自旋及核自旋能级裂分为不同的能级,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 m)、中红外光谱(2.5~25 μ m)及远红外光谱(25~1000 μ m)。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含义: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。

第二节 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:

1. 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2~3min内可同时测定20~30种元素。

2. 灵敏度高,样品用量少,能够进行微量分析和痕量分析

3. 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。

4. 可实现非破坏分析

有的仪器分析方法，如色谱分析、紫外吸收光谱、红外吸收光谱及核磁共振波谱等方法可不破坏试样，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

首先，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。

其次，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。同时，一般不适于常量和高含量分析。

第三节 仪器分析的发展趋势

第一，科学之间相互渗透更加深入，吸收其他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20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

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

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;

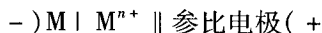
F ——法拉第常数(96487 C);

$a_{M^{n+}}$ ——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),并代入有关常数则能斯特方程式变为

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

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,测量出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



则电池电动势为

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

上式中 $\varphi_{\text{参比}}$ 、 $\varphi_{M^{n+}/M}^0$ 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 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 $\varphi_{M^{n+}/M}$ 将随 $a_{M^{n+}}$ 变化而变化，电池电动势也随之不断变化。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。

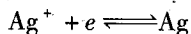
三、指示电极和参比电极

(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应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



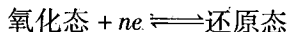
电极电位可由下式给出

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

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。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

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

3. 离子选择性电极

此类电极类型较多，又较复杂，后面将详细讨论。

(二) 参比电极

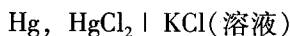
对参比电极的主要要求是：电位应已知、恒定、再现性好；电极对测试溶液的液接电位应小到可以忽略的程度；当有小电流（约 10^{-8} A 或更小）通过时，电极的电位不应有明显变化；电极的电阻不应太大。

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。

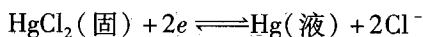
常用的参比电极有甘汞电极及银-氯化银电极。

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。此半电池可以表示为



其电极反应为



电极电位可由下式给出

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

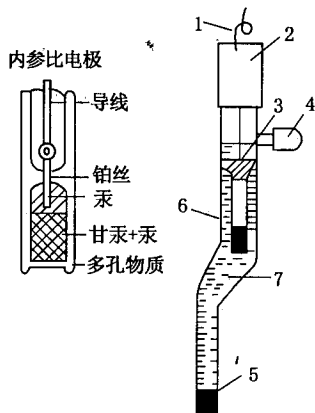


图 2-1 甘汞电极

1—导线；2—绝缘体电极帽；3—内参比电极；4—电极侧管；5—多孔物质盐桥，由熔结的陶瓷芯或玻璃砂芯组成；6—电极管；7—氯化钾溶液

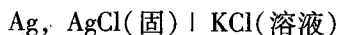
式中 K_{sp} —— HgCl_2 的溶度积。

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 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钾溶液的甘汞电极，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。

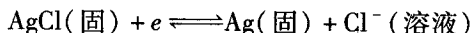
在必须避免氯离子玷污的测量中，甘汞电极里的氯化物可以用硫酸亚汞和硫酸钾代替，即用 $\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极代替甘汞电极作参比电极；若所测量体系的电解液为 KOH ，则应用 $\text{Hg}-\text{HgO}$ 电极代替甘汞电极。

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

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

可见， $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 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℃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。

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/℃	0.1mol · L ⁻¹ KCl 甘汞电极	饱和 KCl 甘汞电极	1.0mol · L ⁻¹ 银-氯化银电极
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

如果通过电化学电池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，才能从电池电动势获得有关离子浓度(准确地讲应为活度)的信息。

两种不同固体交界处的电位一般很小，可以忽略。

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。

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 1mV。通常，采用盐桥或其他电解质接界装置以减小液体的接界电位。在盐桥或其他电解质接界装置里，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、浑浊、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, 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。

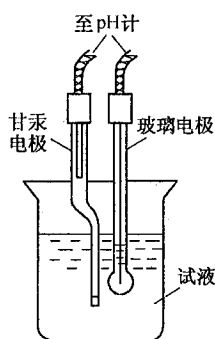
电位滴定法可用于所有类型的滴定反应。在石化工业里, 广泛用于测定溶液的酸度、酸值、碱度、硫含量及氮含量等。例如, 测定石油产品酸度及酸值, 石油产品的中和值, 石油产品的总碱度, 油品中碱性氮化物的含量, 喷气燃料油中硫醇状硫含量, 石油产品中硫含量, 水中溶解氧量及水的化学耗氧量(COD)等。

第二节 pH 的电位测定法

一、电位法测定 pH 的原理及方法

(一) 电池电动势与 pH 的关系

用电位法测定溶液的 pH 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, 见图 2-2。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。



已知玻璃电极的电极电位与 pH 的关系为

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

工作电池的电动势为

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

图 2-2 测 pH 用
工作电池示意图

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。甘汞电极作负极时, 式(2-8)的 pH 项前用“-”号。

(二) 测定 pH 的方法——浓度直读法

由 pH 计(也称酸度计)直接读出 pH 的电位分析法称为浓度直读法, 也称定位法, 其测定原理

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 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 刻度, 每单位 pH 间隔相当于 $2.303RT/F$ V(20℃时为 58mV)。

② 温度影响 pH, 测定时需进行温度校正。

③ 由式(2-9)给出的 pH_x 不是由定义规定($\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$)的 pH, 而是以标准溶液为标准的相对值。为减少测定误差, pH_s 应与 pH_x 接近, 测量过程中尽可能保持溶液的温度恒定。

浓度直读法的操作程序: 首先调节 pH 计的“温度补偿”, 使温度刻度指示室温温度(即被测溶液温度), 以补偿温度对 $2.303RT/F$ 的影响; 其次, 进行“定位”校准, 即将玻璃电极与甘汞电极插入 pH 标准溶液中, 调节定位调节旋钮, 使 pH 计读数为 pH_s , 以校准公式(2-8)的常数项 K' ; 最后再测定未知溶液, 直接在 pH 计上读出 pH_x 。

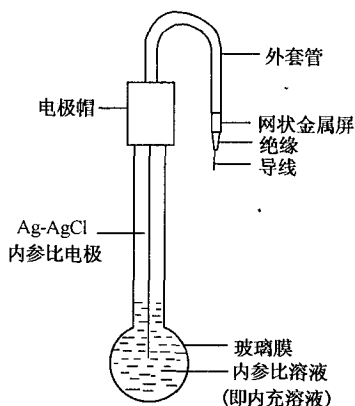


图 2-3 玻璃电极

二、玻璃电极

(一) 玻璃电极的结构

玻璃电极的结构如图 2-3 所示。它主要由三部分组成, 一个玻璃薄膜泡, 具有一定 pH 的内充液及一个银-氯化银内参比电极。玻璃薄膜泡是用对 H^+ 有响应性的特殊成分玻璃制成的, 它被封接在非 H^+ 响应性的高阻玻璃管上, 这样就可以使其 H^+ 响应部分完全被限制在特殊玻璃泡膜区域, 以免因电极浸入深度不同而引起响应值发生变化。膜厚约在 0.05 ~ 0.1mm 间。玻璃泡内的内充液为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸, 有时也用 pH=4.0 或 7.0 的含有氯化钠的缓冲溶液。内充液的作用是为了稳定银-氯化银电极的电极电位。由于玻璃膜的电阻很高, 约 50 ~ 500MΩ, 所以, 制做玻璃电极时要求有良好的绝缘性能, 以免发生旁路漏电现象, 影响测定; 同时, 电极上装有金属网屏蔽, 以消除周围交流电场及静电感应的影响。

(二) 玻璃膜电位产生的机理

还没有一个完善的理论能够解释玻璃膜电位产生的机理。这里仅对离子交换理论作一介绍。

硅酸钠盐玻璃的晶格结构系由硅氧键及带负电荷的晶格氧离子所组成, 见图 2-4。

在晶格里, 体积较小但活动能力较强的正离子主要是钠离子, 与晶格氧离子靠库仑引力形成离子键。当玻璃电极泡在水溶液中时, 溶液中的氢离子能进入玻璃晶格里取代钠离子的点位, 负离子被带负电荷的晶格氧离子所排斥而不能进入, 二价及高价正离子也不能进出。由于晶格氧离子与 H^+ 的键合力约为与 Na^+ 键合力的 10^4 倍, 因此发生如下的离子交换反应

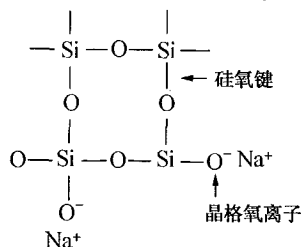
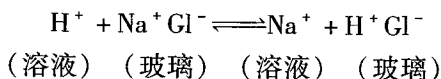


图 2-4 钠硅酸盐玻璃的晶格结构