

791253

342

—

1044.2

T.2

高等医药院校教材

(供药学、药化、中药专业用)

# 分析化学

下 册

第 二 版

于如嘏 主 编



人民卫生出版社

791253

342

1044.2  
T.2

342

1044.2

高等医药院校教材  
(供药学、药化、中药专业用)

# 分 析 化 学

下 册

(第 二 版)

于如赅 主编

《分析化学编审小组》

组长 于如赅 (南京药学院, 教授)  
刘书田 (北京医科大学, 副教授)  
陆明廉 (上海医科大学, 教授)  
江 焘 (华西医科大学, 教授)  
孙毓庆 (沈阳药学院, 副教授)

人 民 卫 生 出 版 社

分 析 化 学

下 册

(第二版)

于如根 主编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京市崇文区天坛西里10号)

北京密云卫新综合印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 25 $\frac{1}{2}$ 印张 4插页 581千字

1986年11月第2版 1986年11月第2版第1次印刷

印数: 00,001—13,100

统一书号: 14048·5313 定价: 3.50元

# 目 录

|                        |    |
|------------------------|----|
| 电化学分析                  | 1  |
| 第十章 电位法及永停滴定法          | 3  |
| 第一节 基本原理               | 3  |
| 一、原电池和电解池              | 3  |
| 二、指示电极和参比电极            | 4  |
| (一) 指示电极               | 4  |
| (二) 参比电极               | 5  |
| 三、相界电位和液接电位            | 6  |
| (一) 相界电位               | 6  |
| (二) 液接电位               | 6  |
| 四、可逆电极和可逆电池            | 7  |
| 五、极化和超电压               | 7  |
| (一) 极化                 | 7  |
| (二) 超电压                | 7  |
| 六、电极电位的计算和电池电动势的测量     | 7  |
| 第二节 直接电位法              | 8  |
| 一、氢离子活度的测定——玻璃电极       | 8  |
| (一) 参比电极               | 8  |
| (二) 指示电极               | 8  |
| (三) 测量原理和方法            | 11 |
| (四) 测量误差和注意事项          | 14 |
| (五) pH计                | 14 |
| (六) 应用                 | 15 |
| 二、一些阴阳离子活度的测定——离子选择性电极 | 15 |
| (一) 测定原理               | 15 |
| (二) 电极类型               | 16 |
| (三) 电极性能               | 19 |
| (四) 测定方法               | 20 |
| (五) 测量的准确度             | 22 |
| (六) 应用                 | 23 |
| 三、直接电位法的优缺点            | 23 |
| 第三节 电位滴定法              | 23 |
| 一、概述                   | 23 |
| 二、原理与方法                | 24 |
| (一) 基本原理               | 24 |
| (二) 仪器装置               | 24 |
| (三) 终点确定方法             | 25 |
| 三、应用与示例                | 28 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| (一) 酸碱滴定·····                | 28 |
| (二) 沉淀滴定·····                | 28 |
| (三) 络合滴定·····                | 29 |
| (四) 氧化还原滴定·····              | 30 |
| (五) 非水溶液滴定·····              | 30 |
| 第四节 永停滴定法·····               | 32 |
| 一、原理·····                    | 32 |
| 二、方法·····                    | 34 |
| 三、应用与示例·····                 | 34 |
| 习题·····                      | 35 |
| 参考资料·····                    | 37 |
| <b>光学分析</b> ·····            | 38 |
| <b>第十一章 可见-紫外分光光度法</b> ····· | 39 |
| 第一节 电磁辐射与电磁波谱·····           | 39 |
| (一) 电磁波·····                 | 39 |
| (二) 辐射能·····                 | 40 |
| (三) 分子能级与电磁波谱·····           | 40 |
| 第二节 可见-紫外吸收光度法的基本原理·····     | 42 |
| 一、Beer-Lambert 定律·····       | 42 |
| 二、吸收系数与吸收光谱·····             | 44 |
| (一) 吸收系数·····                | 44 |
| (二) 吸收度的测量·····              | 44 |
| (三) 吸收光谱·····                | 46 |
| 三、影响 Beer 定律的因素·····         | 46 |
| (一) 化学因素·····                | 46 |
| (二) 非单色光的影响·····             | 46 |
| (三) 其它光学因素·····              | 48 |
| 四、透光率测量误差·····               | 49 |
| (一) 暗噪音·····                 | 50 |
| (二) 讯号噪音·····                | 50 |
| 第三节 可见-紫外分光光度计·····          | 51 |
| 一、主要部件·····                  | 51 |
| 二、分光光度计的光学性能与类型·····         | 54 |
| 第四节 定性与定量方法·····             | 57 |
| 一、定性鉴别与纯度检测·····             | 57 |
| (一) 纯物质的鉴别·····              | 57 |
| (二) 纯度检测·····                | 58 |
| 二、单组分的定量方法·····              | 60 |
| (一) 吸收系数法·····               | 60 |
| (二) 标准曲线法——光电比色法·····        | 61 |
| 三、多组分的测定·····                | 63 |
| (一) 解线性方程组法·····             | 64 |

|                        |           |
|------------------------|-----------|
| (二) 等吸收点法              | 64        |
| (三) 等吸收双波长消去法          | 65        |
| (四) 倍率减差法              | 66        |
| (五) 三波长法               | 67        |
| 四、导数光谱法                | 68        |
| (一) 定性分析               | 68        |
| (二) 定量分析               | 69        |
| 第五节 紫外吸收光谱与有机分子结构的关系   | 71        |
| 一、基本概念                 | 71        |
| (一) 电子跃迁的类型            | 71        |
| (二) 发色团和助色团、长移和短移      | 72        |
| (三) 吸收带                | 74        |
| (四) 溶剂效应               | 75        |
| 二、有机化合物的吸收光谱           | 76        |
| 三、推测吸收峰位的经验规律          | 83        |
| (一) Woodward-Fieser 规则 | 83        |
| (二) Scott 规则           | 86        |
| 四、有机化合物结构的研究           | 87        |
| 习题                     | 89        |
| 参考资料                   | 93        |
| <b>第十二章 红外分光光度法</b>    | <b>94</b> |
| 第一节 概述                 | 94        |
| (一) 红外光谱区划             | 94        |
| (二) 红外光谱的表示方法          | 94        |
| (三) 红外吸收光谱与紫外吸收光谱的区别   | 95        |
| (四) 用途                 | 96        |
| 第二节 基本原理               | 96        |
| 一、振动能级与振动光谱            | 96        |
| 二、振动形式                 | 97        |
| (一) 伸缩振动               | 97        |
| (二) 弯曲振动               | 99        |
| (三) 振动自由度              | 100       |
| 三、基频峰与泛频峰              | 101       |
| (一) 基频峰                | 101       |
| (二) 泛频峰                | 102       |
| 四、特征峰与相关峰              | 103       |
| (一) 特征峰 (特征频率)         | 103       |
| (二) 相关峰                | 104       |
| 五、吸收峰的位置               | 105       |
| (一) 基本振动频率             | 106       |
| (二) 影响因素               | 108       |
| (三) 特征区与指纹区            | 110       |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 六、吸收峰的强度          | 110 |
| 第三节 典型光谱          | 112 |
| 一、脂肪烃类            | 112 |
| 二、芳烃类             | 114 |
| 三、醚、醇与酚类          | 116 |
| 四、羰基化合物           | 118 |
| (一) 酮、醛及酰氯类化合物    | 118 |
| (二) 酸、酯及酸酐类化合物    | 120 |
| 五、含氮化合物           | 121 |
| 第四节 红外分光光度计及制样    | 124 |
| 一、红外分光光度计的主要部件    | 125 |
| (一) 辐射源(光源)       | 125 |
| (二) 色散元件          | 125 |
| (三) 检测器           | 125 |
| (四) 吸收池           | 126 |
| 二、光路原理与性能         | 128 |
| 三、制样              | 130 |
| (一) 固态样品          | 130 |
| (二) 液态样品          | 131 |
| 第五节 应用与示例         | 131 |
| 一、光谱解析            | 132 |
| (一) 样品的来源和性质      | 132 |
| (二) 未知物分析的几种情况    | 133 |
| (三) 光谱解析程序        | 133 |
| (四) 光谱解析示例        | 135 |
| 二、定量分析            | 138 |
| 习题                | 140 |
| 参考资料              | 143 |
| <b>第十三章 荧光分析法</b> | 145 |
| 第一节 概述            | 145 |
| 第二节 荧光分析的基本原理     | 145 |
| 一、分子荧光的发生过程       | 145 |
| 二、激发光谱与荧光光谱       | 148 |
| 三、荧光与分子结构         | 151 |
| 第三节 荧光强度与物质浓度间的关系 | 154 |
| 一、荧光强度与溶液浓度的关系    | 154 |
| 二、定量分析方法          | 155 |
| 三、影响荧光强度的因素       | 156 |
| 第四节 仪器与技术         | 157 |
| 一、荧光计的主要部件        | 157 |
| 二、荧光计的类型          | 158 |
| 第五节 应用与示例         | 160 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 一、有机化合物的荧光分析·····             | 160 |
| 二、无机化合物的荧光分析·····             | 162 |
| 习题·····                       | 164 |
| 参考资料·····                     | 165 |
| <b>第十四章 原子吸收分光光度法</b> ·····   | 166 |
| 第一节 概述·····                   | 166 |
| 第二节 原理·····                   | 168 |
| 一、原子对辐射能的吸收过程——共振线与吸收线·····   | 168 |
| 二、基态原子数与火焰温度·····             | 170 |
| 三、吸收强度与原子浓度的关系·····           | 172 |
| 四、原子吸收的测量方法·····              | 173 |
| (一) 谱线宽度及其影响因素·····           | 173 |
| (二) 测量原子吸收的方法·····            | 174 |
| 第三节 原子吸收分光光度计·····            | 176 |
| 一、仪器的主要部件·····                | 176 |
| (一) 光源·····                   | 176 |
| (二) 原子化装置·····                | 177 |
| (三) 分光系统·····                 | 180 |
| (四) 检测系统·····                 | 180 |
| 二、原子吸收分光光度计的类型·····           | 180 |
| 第四节 定量分析方法·····               | 181 |
| 第五节 干扰及其抑制·····               | 182 |
| (一) 光谱干扰·····                 | 182 |
| (二) 物理干扰·····                 | 182 |
| (三) 化学干扰·····                 | 182 |
| 第六节 应用与示例·····                | 183 |
| 一、灵敏度·····                    | 183 |
| 二、检测限·····                    | 183 |
| 三、应用与示例·····                  | 184 |
| (一) 各族元素·····                 | 184 |
| (二) 有机药物·····                 | 184 |
| (三) 生物样品·····                 | 184 |
| (四) 环境样品·····                 | 184 |
| 习题·····                       | 184 |
| 参考资料·····                     | 186 |
| <b>第十五章 核磁共振光谱法</b> ·····     | 186 |
| 第一节 概述·····                   | 186 |
| (一) 核磁共振光谱与紫外、可见及红外光谱的区别····· | 186 |
| (二) 分类与信息·····                | 187 |
| (三) 核磁共振谱的应用·····             | 188 |
| 第二节 基本原理·····                 | 189 |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 一、原子核的自旋        | 189 |
| 二、原子核的共振        | 191 |
| 三、弛豫历程          | 193 |
| 第三节 化学位移        | 194 |
| 一、局部抗磁屏蔽效应      | 194 |
| 二、化学位移          | 195 |
| 三、化学位移的影响因素     | 197 |
| 四、质子化学位移简图      | 200 |
| 五、质子化学位移的计算     | 200 |
| 第四节 自旋偶合和自旋系统   | 204 |
| 一、自旋偶合与自旋分裂     | 204 |
| 二、自旋系统          | 212 |
| (一) 自旋系统的命名原则   | 212 |
| (二) 一级光谱        | 213 |
| (三) 二级光谱        | 214 |
| 第五节 光谱解析方法与示例   | 216 |
| 一、送样要求          | 216 |
| 二、解析顺序          | 216 |
| (一) 一般观察        | 216 |
| (二) 顺序          | 217 |
| 三、解析示例          | 217 |
| 习题              | 221 |
| 参考资料            | 223 |
| <b>第十六章 质谱法</b> | 224 |
| 第一节 概述          | 224 |
| 第二节 基本原理        | 225 |
| 一、离子源           | 225 |
| 二、质量分析器         | 226 |
| 三、质谱仪的分辨率       | 227 |
| 四、质谱            | 228 |
| 第三节 裂解方式与离子类型   | 230 |
| 一、裂解表示法         | 230 |
| 二、裂解方式          | 231 |
| (一) 单纯裂解        | 231 |
| (二) 重排裂解        | 232 |
| 三、离子类型          | 234 |
| 第四节 分子量与分子式的测定  | 239 |
| 一、分子离子峰的确认      | 239 |
| 二、分子量测定         | 240 |
| 三、分子式的确定        | 240 |
| (一) 同位素峰强比法     | 240 |
| (二) 精密质量法       | 243 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第五节 几类有机化合物的质谱   | 244 |
| 一、烃类             | 244 |
| 二、醇类             | 247 |
| 三、醚类             | 248 |
| 四、醛、酮类           | 248 |
| 五、酸与酯            | 250 |
| 六、卤代烃            | 250 |
| 第六节 应用与示例        | 251 |
| 一、解析顺序           | 251 |
| 二、解析示例           | 251 |
| 习题               | 256 |
| 参考资料             | 258 |
| 色谱分析             | 259 |
| 第十七章 液相色谱        | 260 |
| 第一节 概述           | 260 |
| 一、色谱法过程          | 260 |
| 二、色谱法的分类         | 261 |
| (一) 按两相所处的状态分类   | 261 |
| (二) 按色谱法过程的机理分类  | 262 |
| (三) 按操作形式分类      | 262 |
| 第二节 柱色谱法         | 262 |
| 一、液-固吸附柱色谱法      | 262 |
| (一) 吸附作用与吸附平衡    | 263 |
| (二) 几个术语         | 263 |
| (三) 分配系数与保留体积的关系 | 265 |
| (四) 吸附等温线与色谱带形   | 265 |
| (五) 吸附剂的选择和吸附活度  | 266 |
| (六) 流动相的选择       | 268 |
| 二、液-液分配柱色谱法      | 269 |
| (一) 载体和固定相       | 269 |
| (二) 流动相          | 269 |
| (三) 反相分配色谱法      | 270 |
| (四) 应用           | 270 |
| 三、离子交换柱色谱法       | 270 |
| (一) 离子交换树脂的化学结构  | 270 |
| (二) 离子交换树脂的性能    | 272 |
| (三) 离子交换平衡       | 273 |
| (四) 应用与示例        | 275 |
| 四、分子排阻色谱法        | 276 |
| (一) 原理           | 277 |
| (二) 凝胶的化学结构      | 278 |
| (三) 凝胶的选择        | 279 |

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| (四) 应用与示例·····                     | 280 |
| 五、亲合色谱法·····                       | 282 |
| 第三节 纸色谱法·····                      | 283 |
| 一、原理·····                          | 283 |
| (一) $R_f$ 值与分配系数的关系·····           | 283 |
| (二) $R_f$ 值与化学结构的关系·····           | 284 |
| (三) $R_f$ 值与两相溶剂比例量的关系·····        | 285 |
| 二、操作方法·····                        | 285 |
| (一) 色谱纸的选择与处理·····                 | 285 |
| (二) 固定相·····                       | 286 |
| (三) 点样·····                        | 286 |
| (四) 展开·····                        | 286 |
| (五) 显色·····                        | 287 |
| (六) 定性分析·····                      | 287 |
| (七) 定量分析·····                      | 288 |
| 三、应用与示例·····                       | 288 |
| (一) 磺胺类药物的纸色谱分离·····               | 288 |
| (二) 丹参注射液中原儿茶醛(3,4-二羟基苯甲醛)的测定····· | 288 |
| 第四节 薄层色谱法·····                     | 289 |
| 一、原理·····                          | 289 |
| 二、固定相·····                         | 290 |
| 三、展开剂的选择·····                      | 290 |
| 四、操作方法·····                        | 290 |
| (一) 制板·····                        | 290 |
| (二) 点样·····                        | 292 |
| (三) 展开·····                        | 292 |
| (四) 显色·····                        | 292 |
| 五、定性、定量分析·····                     | 293 |
| (一) 定性分析·····                      | 293 |
| (二) 定量分析·····                      | 293 |
| 六、应用与示例·····                       | 298 |
| (一) 判断合成反应进行的速度·····               | 298 |
| (二) 检查药物的纯度·····                   | 298 |
| (三) 中草药成分的分离提纯·····                | 298 |
| (四) 用于微量物质的测定·····                 | 298 |
| 习题·····                            | 299 |
| 参考资料·····                          | 301 |
| 第十八章 气相色谱法·····                    | 302 |
| 第一节 概述·····                        | 302 |
| (一) 气相色谱法的分类·····                  | 302 |
| (二) 气相色谱法的一般流程·····                | 302 |
| (三) 气相色谱法的特点·····                  | 303 |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| (四) 气相色谱法的发展        | 303 |
| 第二节 气相色谱法的基本理论      | 304 |
| 一、基本概念              | 304 |
| 二、色谱过程——差速迁移        | 306 |
| 三、塔板理论              | 307 |
| (一) 基本假设            | 308 |
| (二) 二项式分布           | 308 |
| (三) 正态分布            | 311 |
| (四) 理论塔板数           | 311 |
| 四、Van Deemter 方程式简介 | 312 |
| 第三节 色谱柱             | 314 |
| 一、固定液               | 315 |
| (一) 对固定液的要求         | 315 |
| (二) 固定液的分类          | 315 |
| (三) 固定液的选择          | 318 |
| 二、担体                | 319 |
| 三、气-液色谱填充柱          | 320 |
| (一) 固定液的涂渍          | 320 |
| (二) 固定相的老化          | 320 |
| (三) 色谱柱的填充          | 321 |
| 四、气-固色谱填充柱          | 321 |
| 五、毛细管柱简介            | 323 |
| 第四节 检测器             | 324 |
| 一、热导检测器             | 325 |
| (一) 测定原理            | 325 |
| (二) 载气的选择           | 325 |
| (三) 使用热导检测器需注意的几个问题 | 327 |
| 二、氢焰离子化检测器          | 327 |
| (一) 检测原理            | 327 |
| (二) 离子化机理           | 327 |
| (三) 使用氢焰检测器的几个注意事项  | 328 |
| 三、电子捕获检测器           | 329 |
| (一) 检测器的结构          | 329 |
| (二) 检测原理            | 329 |
| 四、检测器的性能指标          | 330 |
| (一) 灵敏度(应答值)        | 330 |
| (二) 检测限(敏感度)        | 331 |
| 第五节 分离条件选择与样品的预处理   | 331 |
| 一、分离条件的选择           | 331 |
| (一) 分离度             | 331 |
| (二) 实验条件选择          | 333 |
| 二、样品的预处理            | 335 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第六节 定性、定量分析              | 336 |
| 一、定性分析                   | 336 |
| 二、定量分析                   | 339 |
| (一) 峰面积测量                | 339 |
| (二) 定量方法                 | 340 |
| 第七节 应用与示例                | 344 |
| 一、微量水份的测定                | 344 |
| 二、有机溶剂残留量的测定             | 344 |
| 三、药品的含量测定                | 345 |
| 四、中药成分分析                 | 345 |
| 五、中药片剂或丸剂中的冰片含量测定        | 345 |
| 习题                       | 348 |
| 参考资料                     | 350 |
| <b>第十九章 高效液相色谱法</b>      | 352 |
| 第一节 概述                   | 352 |
| 第二节 基本原理                 | 353 |
| 一、高效液相色谱法的保留值            | 353 |
| 二、高效液相色谱法的分离度 $R$ 及其影响因素 | 353 |
| 三、高效液相色谱峰展宽和柱效           | 353 |
| 第三节 固定相与流动相              | 357 |
| 一、固定相                    | 357 |
| (一) 液-固吸附色谱法用的固定相        | 357 |
| (二) 液-液分配色谱法用的固定相        | 353 |
| (三) 离子交换色谱法用的固定相         | 360 |
| (四) 分子排阻高效液相色谱法用的固定相     | 361 |
| 二、流动相                    | 362 |
| 三、固定相与流动相的选择             | 364 |
| 第四节 仪器                   | 366 |
| 一、高压泵                    | 366 |
| 二、色谱柱及其填充                | 367 |
| 三、检测器                    | 369 |
| 第五节 定性、定量分析及其应用          | 371 |
| 一、定性分析                   | 371 |
| 二、定量分析                   | 371 |
| 三、应用与示例                  | 372 |
| 习题                       | 376 |
| 参考资料                     | 377 |
| <b>附录</b>                | 378 |
| 附表一 主要基团的红外特征吸收峰         | 378 |
| 附表二 各种典型质子的化学位移          | 385 |
| 附表三 常见的由分子离子脱掉的中性碎片      | 386 |

|     |                                     |     |
|-----|-------------------------------------|-----|
| 附表四 | 常见碎片离子的质量与可能组成·····                 | 388 |
| 附表五 | 重量校正因子 ( $f_g$ ) (或称相对重量校正因子) ····· | 392 |

## 电化学分析

应用电化学原理进行物质成份分析的一类方法,叫做电化学分析 (electrochemical analysis)。

简单地说,电化学分析是将被测物质做成溶液,根据它的电化学性质,选择适当电极组成电化电池,根据反应出来的某种电信号(电压、电流、电阻、电量等)的强度或变化,以确定物质含量的一类方法。

电化学分析粗略地分,有四种类型:

第一类是电解法 (electrolysis method)。是通电使待测物质在电极上定量地沉出(或作用)的方法。若是将试液中的待测物通过电极反应完全沉积在电极上,然后根据电极的增重以求出待测物的含量,称为电重量法 (electrogravimetric method);若是经过电解后,根据所消耗的电量以求析出物的量,则称为库仑法 (Coulometry);若是以从电极上反应生成的物质进入溶液作为滴定剂,使之与溶液中的待测物互相作用,根据反应完全时(可用指示剂指示终点)所消耗的电量以求出待测物的含量,则称为库仑滴定法 (Coulometric titration method)。在分析工作中还常常利用电解法做为分离手段。

第二类是电导法 (conductometric method)。电解质传导电流的能力与其性质和浓度有关,根据测量溶液的电导(实测电阻)以求出待测物含量的方法,叫做电导法。常用的是根据滴定过程中溶液电导的变化以确定滴定终点的方法,名为电导滴定法 (conductometric titration method)。

第三类是电位法 (potentiometry)。电极电位的大小,与溶液中所含电活性物质的活度有关,根据测量电极电位以求物质浓度的方法,叫做电位法。应用玻璃电极测定溶液 pH 值及应用离子选择性电极测定一些阴阳离子浓度所用的方法,均属电位法,并常名之为直接电位法 (direct potentiometry);若是利用滴定过程中电极电位的变化以确定滴定终点,则叫做电位滴定法 (potentiometric titration method)。

第四类是伏安法 (voltammetry)。将微型电极插入待测物的稀溶液,逐渐增大外加电压,则开始电解后的电流也随之逐渐增大,但达到极限值后便不再增,这个极限电流的大小与被测物的浓度有线性关系;得到的电流-电压关系图线,叫做电流-电压曲线;以此为基础演变出的许多分析方法,统名为伏安法。若是微型电极为滴汞电极,根据所得电流-电压关系曲线(名极谱图)以进行定性定量的方法,叫做极谱法 (polarography);若是在合适的恒定电压下使被测物在微型电极上析出,然后用电的或化学的方法使沉出的物质又复溶解下来,根据这时得到的电流-电压曲线或电压-时间曲线以进行定性定量的方法,叫做溶出法 (stripping method);若是在固定电压下,根据滴定过程中极限电流的变化以确定滴定终点,则名为电流滴定法 (amperometric titration method) 等等。

自从十九世纪初,开始有利用电解法进行物质分析之后,特别是廿世纪中期以来,由于生产的要求和仪器的进步,各种电化学分析法有了很大发展。有的适用于常量分析;

有的适用于微量分析，有的既能分离又能测定，有的既可定性又可定量，还有许多能用于连续测定，自动测定，及遥控测定。电化学分析所用仪器比较简单，价格不高，容易自装。分析的灵敏度，准确度及重现性都较好，因而应用很广。许多新的分析方法还正在不断发展。

## 第十章 电位法及永停滴定法

根据专业的需要, 这里只介绍直接电位法, 电位滴定法及永停滴定法。

### 第一节 基本原理

#### 一、原电池和电解池

电化电池 (electrochemical cell) 是由两个电极插在同一溶液内, 或分别插在两个能够互相接触的不同溶液内, 所组成。电极与溶液的接触面间产生一电位差, 名电极电位 (electrode potential); 两个组成不同溶液的接触面间也产生一电位差, 名液接电位 (liquid junction potential)。电化电池的电动势, 由两个电极电位和一个 (或几个) 液接电位决定。

电化电池有两种: 一种是原电池 (galvanic cell), 原电池的电极反应是自发的, 可产生电能; 另一种是电解池 (或简称电解池, electrolytic cell), 电解池的电极反应不是自发的, 而是当外接电源在它的两个电极上加一电动势后才能产生, 就是说, 必须消耗电能才可使电解池发生电极反应。

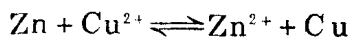
于一烧杯中盛  $1\text{M Zn(II)}$  溶液, 其中插一金属  $\text{Zn}$  片作为电极; 于另一烧杯中盛  $1\text{M Cu(II)}$  溶液, 其中插一金属  $\text{Cu}$  片作为电极; 两个烧杯用充有  $\text{KCl}$  及琼脂凝胶混合物的倒置U形管连接 (这个U形管叫做盐桥, 它可以提供离子迁移的通路, 但又使两种溶液不致混合, 并且还能消除液接电位), 这样便组成一个我们熟知的 Daniell 电池。若用导线将两个电极连接起来, 则见金属  $\text{Zn}$  氧化溶解,  $\text{Zn}^{2+}$  进入溶液,



$\text{Cu}^{2+}$  还原成金属  $\text{Cu}$ , 沉积在电极上。



这个自发电池的总反应为



在不消耗电流的情况下, 测量这个电池的电动势值当为

$$E = 0.337 - (-0.763) = 1.100\text{V}$$

$\text{Cu}$  极为正极 (cathode), 产生还原作用;  $\text{Zn}$  极为负极 (anode), 产生氧化作用。

另取一原电池, 将其正极与 Daniell 电池的正极 ( $\text{Cu}$  极) 连接, 负极与 Daniell 电池的负极 ( $\text{Zn}$  极) 连接。若是原电池的电动势小于  $1.100\text{V}$ , 则 Daniell 电池仍按自发电池那样的电极反应产生电流; 若是原电池的电动势等于  $1.100\text{V}$ , 则 Daniell 电池不产生电极反应, 无电流流动; 若是原电池的电动势大于  $1.100\text{V}$ , 则有方向相反的电流流过,  $\text{Zn}$  电极处产生还原反应,