

仪 器 分 析

高 鴻 編著

(修訂本)

本书系高鸿等編著的“仪器分析”一书的第二版。新版仍包括电化学分析法和光学分析法两部分。在电化学分析中刪去了电导滴定法,代之以庫倫分析法;刪去了电位滴定法的大部分內容,代之以伏安滴定法。在光学分析法中刪去了X射线分析法,适当地补充了发射光谱及吸收光谱。

本书可作为綜合性大学化学系分析化学專門組基础課程“仪器分析”的参考书,也可供高等学校其他有关专业的学生及厂矿实验室的分析工作者参考。

仪 器 分 析

(修訂本)

高 鸿 編 著

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号
人民教育出版社出版(北京景山东街)

上 海 市 印 刷 五 厂 印 装
新 华 书 店 上 海 发 行 所 发 行
各 地 新 华 书 店 經 售

統一书号 13010·17 开本 850×1168 1/32 印张 9 9/16
字数 244,000 印数 32,801—44,800 定价(8) 1.20
1956年12月第1版 1964年11月第2版
1964年11月上海第10次印刷

序 言

“仪器分析”(初版)编写于1953年。十年以来,这门学科有了较快的发展;我国分析工作者的队伍有了迅速的增长,业务水平也有了很大的提高,同时,十年来在“仪器分析”课程的教学工作中,我们也累积了一些经验。为了适应实际的需要,重新编写了这本仪器分析。

对各种分析方法作了下面一些取舍。在电化学分析法方面,删去了电导滴定法,增加了库仑分析法;删去了电位滴定法,代之以伏安滴定法。在光学分析法方面,删去了X射线分析,对发射光谱及吸收光谱作了适当的补充。

对于内容的安排,在一定的领域内,开始注意到各种方法间的相互联系和前后章节之间的密切关系。

由于编者水平的限制,本书尚存在着不少缺点,诚恳地希望读者批评与指教。

南京大学“仪器分析”课程教学小组的同志们对本书都有一定的贡献,特别是田笠卿、张祖训、彭慈贞、李师鹄等同志。

高 鸿

1963年9月南京大学

引 言

分析化学是一门旨在确定物质化学组成的化学学科。在确定物质的化学组成时,要利用物质的各种不同的性质:化学的、物理化学的、物理的甚至生物的性质,因此分析方法有化学方法、物理方法、物理化学方法甚至生物方法。

“仪器分析”目前主要包括物理的和物理化学的分析方法。

本书讨论两大类方法:电化学分析法和光学分析法。

目 录

序言	ix
引言	x

第一篇 电化学分析法

第一章 电解分析法	3
基本原理	3
§ 1-1 两条基本定律	3
§ 1-2 两种电解过程	6
§ 1-3 控制电位电解过程	7
§ 1-4 控制电流电解过程	12
§ 1-5 两类电极	15
电解分析法	17
§ 1-6 控制电流电解分析法	17
§ 1-7 控制电位电解分析法	20
§ 1-8 汞阴极分离法	22
§ 1-9 内电解法	24
实验部分	28
仪器和方法的一般说明	28
§ 1-10 恒电流电解法的一般操作技术	28
§ 1-11 控制电位电解法的一般操作技术	30
§ 1-12 内电解分析法的一般操作技术	31
电解分析实验	32
实验一 黄铜中铜及铅的测定(恒电流电解法)	32
实验二 大量铅中小量银的测定(内电解法之一,使用珂罗酊袋)	32
实验三 大量镁中小量铜的测定(内电解法之二,使用珂罗酊膜)	33
实验四 大量铁中小量铜的测定(内电解法之三,不用隔膜)	34
实验五 铁矿中微量氧化铝的测定(汞阴极分离法)	34
实验六 青铜中铜与锡的分离及铜的测定(控制阴极电位电解法)	36
习题	36
参考书	37

第二章 极谱分析法	38
基本原理	38
§ 2-1 一个比较完善的控制电极电位的电解过程	38
§ 2-2 受扩散控制的电解电流	43
§ 2-3 极谱波的方程式	46
§ 2-4 参考电极为什么是去极化电极	48
§ 2-5 扩散控制的条件与支持电解质的作用	50
§ 2-6 为什么使用滴汞电极	53
§ 2-7 残余电流	57
§ 2-8 极大与其抑制	60
§ 2-9 极限扩散电流	62
§ 2-10 简单金属离子的极谱波	76
§ 2-11 金属络离子的极谱波	80
§ 2-12 非扩散控制的极谱电流	84
§ 2-13 经典极谱分析方法的应用	85
仪器设备	89
§ 2-14 手录式极谱仪	89
§ 2-15 光录式极谱仪	95
§ 2-16 笔录式极谱仪	96
§ 2-17 极谱仪的附加装置	99
§ 2-18 极谱电解池	101
实验部分	104
极谱分析实验的准备工作	104
极谱分析实验	109
实验一 手录式极谱仪的使用方法	109
实验二 电流计内阻和灵敏度的测定	113
实验三 海洛夫斯基 V-301 极谱仪	114
实验四 氧的极谱图、极大、残余电流及支持电解质的作用	119
实验五 半波电位	120
实验六 定量分析方法(一)比较法——黄铁矿中微量锌的测定	121
实验七 定量分析方法(二)(加入标准溶液法——大量钴中微量镍的测定)	122
实验八 镉离子在 0.1N KCl 溶液中的扩散电流常数的测定	123
习题	124
参考书	126
第三章 伏安滴定法	127

理論部分.....127

§ 3-1 概論.....127

§ 3-2 极化曲面方程式.....128

§ 3-3 电流滴定法(一)一个极化电极(极谱滴定法).....129

§ 3-4 电流滴定法(二)两个极化电极(永行滴定法).....136

§ 3-5 恒电流电位滴定法(一)一个极化电极.....142

§ 3-6 恒电流电位滴定法(二)两个极化电极.....144

§ 3-7 經典电位滴定法的改进.....147

§ 3-8 pH 計的原理.....149

实验部分.....154

伏安滴定实验.....154

实验一 极谱滴定法.....154

实验二 永停終点法.....156

实验三 恒电流电位滴定——两个极化电极.....157

习题.....158

参考书.....158

第四章 庫侖分析法.....159

控制电位庫侖分析法.....159

§ 4-1 控制电位庫侖分析法的仪器裝置及原理.....159

§ 4-2 控制电位庫侖分析法的应用.....163

§ 4-3 毫庫侖分析.....165

恒电流庫侖滴定法.....166

§ 4-4 恒电流庫侖滴定的仪器裝置.....167

§ 4-5 指示終点的方法.....168

§ 4-6 支持电解质的純度.....169

§ 4-7 恒电流庫侖滴定的应用.....170

庫侖分析实验.....171

实验一 銅的庫侖測定.....171

实验二 微量砷的庫侖測定.....175

习题.....176

参考书.....176

第二篇 光学分析法

第五章 比色分析法.....180

基本原理.....180

§ 5-1 比耳定律	180
§ 5-2 显色剂的选择及用量	182
比色方法	184
§ 5-3 比色方法的基本原理	184
§ 5-4 视式比色计	185
光电比色计比色法	188
§ 5-5 光电比色计的主要部分	189
§ 5-6 单光电池光电比色计	194
§ 5-7 双光电池光电比色计	195
§ 5-8 比色分析的误差	199
§ 5-9 比色分析的应用	204
实验部分	205
仪器和方法论的一般说明	205
比色分析实验	206
实验一 滤光片的选择及比色测定的误差	206
实验二 比色计线路分析	207
实验三 铜的比色测定	207
实验四 镁的比色测定	208
实验五 铍的比色测定	209
实验六 铝及铝合金中微量铁的比色测定	210
习题	211
参考书	212
第六章 荧光分析法和浊度分析法	213
荧光分析法	213
§ 6-1 荧光分析法的基本原理	213
§ 6-2 荧光计	214
§ 6-3 荧光分析方法及应注意事项	216
§ 6-4 荧光分析的应用	217
浊度分析法	219
§ 6-5 浊度分析的基本原理	219
§ 6-6 浊度分析的仪器	221
§ 6-7 浊度分析的条件和浊度分析的应用	222
§ 6-8 浊度滴定	222
浊度分析及荧光分析实验	224
实验一 用浊度法测定 SO_4^{2-} 离子	224

实验二 用荧光法测定微量铋	225
实验三 用乳光计测定 PO_4^{3-} 离子	226
实验四 浊度测定	227
习题	228
参考书	228
第七章 发射光谱分析法	229
§ 7-1 发射光谱	229
谱线的激发	231
§ 7-2 光源	231
§ 7-3 电极及样品	235
谱线的观察和记录	236
§ 7-4 棱镜	236
§ 7-5 目视式光谱仪器	239
§ 7-6 棱镜摄谱仪	240
§ 7-7 光谱定性分析	244
§ 7-8 杂质含量的估计(半定量分析方法)	249
光谱定量分析	250
§ 7-9 光谱定量分析的基本原理	250
§ 7-10 光谱定量分析方法	261
§ 7-11 光谱分析的应用	264
火焰光度法	265
§ 7-12 火焰光度计	265
§ 7-13 定量分析方法及火焰光度法的应用	268
§ 7-14 感光板的冲洗	270
光谱分析实验	274
实验一 用恒偏向分光计检验硝酸铋中微量铊	274
实验二 光谱定性分析	275
实验三 乳剂特性曲线的制作	275
实验四 碳钢中锰的测定	276
实验五 铁矿中微量铜的测定	277
实验六 用火焰光度计测定水中的钾、钠、钙	278
实验七 用火焰光度计测定长石中的钾和钠	279
习题	281
参考书	282
第八章 吸收光谱分析法	283

§ 8-1 吸收光譜.....	283
§ 8-2 可見及紫外分光光度計.....	284
§ 8-3 紅外光譜儀.....	286
§ 8-4 物质的鉴定及結構分析.....	288
§ 8-5 定量分析.....	289
吸收光譜分析實驗.....	295
實驗一 測定一个物质的吸收光譜曲綫(手录式分光光度計).....	295
實驗二 笔录式分光光度計.....	295
习題.....	295
参考书.....	296

第一篇 电化学分析法

建立在电化学基础之上的分析方法称为电化学分析法。这一类方法系利用物质的电学性质和化学性质间的关系来测定物质的。

根据具体测量对象的电学性质的不同，电化学分析法可细分为好几类。电化学现象一般发生于电解池中。电解池主要包括放置在被测定溶液中的两个电极以及和这两个电极相连接的电源装置。电解池的许多电学性质可作为测量的对象——如通过电解池的电量，电流强度，两电极间的电位差，电解池的内阻等。电化学分析法就是根据这些具体测量的对象来分类的。

电量的单位是库仑。根据法拉第电解定律，一克当量物质在电极上起了反应，就有 96500 库仑的电通过这个电解池。因此，在适当的条件下，测量通过电解池中的一个工作电极的电量（以库仑为单位），就可以求出在该电极上起反应的物质的克当量数。这一类方法的测量的具体对象是电量，即库仑的数目，所以这一类方法称为库仑分析法。

当工作电极上发生的反应是金属离子还原为金属或者金属离子氧化为其氧化物的反应时，可由工作电极上析出的金属或其氧化物的重量来确定该金属离子在溶液中的含量。这时测量的具体对象是析出物质的质量。这一类方法实质上是一类重量分析方法，不过不使用化学沉淀剂而已。所以这一类方法称为电重量分析法，这就是通常的电解分析法。

以电解池的电阻（或电导）作为测量对象的方法称为电导分析法。限于篇幅，本书不讨论电导分析法。

以测量电解过程中所得的电流-电压曲线为基础而发展起来的一系列电化学分析方法称为伏安法（Voltammetry）。

使用滴汞电极的伏安法称为极谱法。

应用伏安法的原理来确定滴定等当点的容量分析方法称为伏安滴定法(Voltammetric Titrations)。

下面依次序讨论电解分析法、极谱分析法、伏安滴定法和库仑分析法。

第一章 电解分析法

基本原理

§1-1 两条基本定律

表达电解池中所发生的电的作用和化学作用間相互关系的基本定律有二: 法拉第(Faraday)电解定律和奈恩斯特(Nernst)方程式。

法拉第电解定律表达了在电解过程中通过电解池的电量和电极上起了变化的物质的量之間的关系。它的主要内容有二:

一、电解时, 电极上发生变化的物质的量与通过电解池的电量成正比, 即与电流强度和通过电流的时间的乘积成正比;

二、在各种不同的电解质溶液中, 分别通过等量的电流时, 在电极上发生变化的每种物质的量与它们的化学当量成正比, 并且在电解池中每通过 96500 庫侖(称为 1 个法拉第)的电量, 就表示在电极上已經有 1 克当量的物质起了变化。

奈恩斯特方程式可以用来表示两种不同的关系。它可以表示金属电极的电位和电极表面^①溶液的化学組成間的关系, 也可以表示半反应的电动势和电极表面溶液的化学組成間的关系。电极电位和半反应电动势是两个不同的概念, 不能混淆^②。

半反应电动势的符号决定于电极反应的方向, 即电极反应的写法。但是, 一个电极的电位(以另一个参考电极

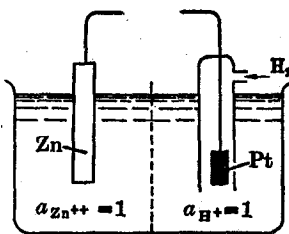
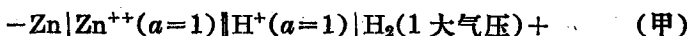


图 1-1. 锌电极与氢电极組成的化学电池。

① 电极表面是指电极-溶液界面, 下同。

② J. J. Lingane, *Electroanalytical Chemistry*, 2nd Ed., 50, 215, Interscience Publishers, (1958).

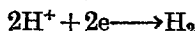
的电位为标准)的符号,在一定的化学组成变化的范围内,却是固定的,与电极反应的写法无关。像图 1-1 所表示的电池,在热力学上有两种写法:



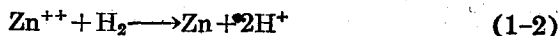
这两种写法代表两种不同的意义。(甲)的写法代表下列反应:



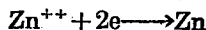
这个反应可以写成两个半反应:



反应(1-1)可以自发地进行。只要将图 1-1 的两个电极短路,反应(1-1)就可立即进行。如果在两个电极间接一伏特计,在 25°C 时伏特计指示的瞬时电压为 0.762 伏特。在这种情况下,可以说半反应 $\text{Zn}\longrightarrow\text{Zn}^{++}+2e$ 的标准电动势为 +0.762 伏特。因此当半反应 $\text{Zn}\longrightarrow\text{Zn}^{++}+2e$ 的标准电动势 E° 为 +0.762 伏特时,实质上是指反应(1-1)是自发进行的,和这个反应相对应的化学电池所提供的电动势是 +0.762 伏特。(乙)的写法代表下列反应:



这个反应可以写成两个半反应:



反应(1-2)不能自发地进行。要使这个反应能够进行,必须外加一个电压(外加电压的负极接到锌极,正极接到氢极)。这个外加电压的数值要稍大于 0.762 伏特才能使反应(1-2)进行。若外加电压小于 0.762 伏特,反应(1-2)就要朝相反的方向进行。因此反应(1-2)可以提供的电动势是 -0.762 伏特。因此可以说半反应 $\text{Zn}^{++}+2e\longrightarrow\text{Zn}$ 的标准电动

势 E° 为 -0.762 伏特。这里负号表示反应(1-2)不能按照所写的方向进行。

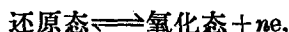
因此,在讨论半反应的电动势时,反应式的写法是很重要的,也就是说化学反应进行的方向是很重要的。因此,当用奈恩斯特方程式表示半反应的电动势时,电动势的符号决定于半反应方程式的写法。

当用奈恩斯特方程式表示电极电位时,情况就完全两样了。任何一个电池必然有两个电极,一个是正极,一个是负极。图 1-1 所代表的电池不论用(甲)的形式或(乙)的形式表示,在平常的情况下,锌极总是负极,氢极总是正极。当液体接界电位消去以后,锌极的电位总比氢极的电位负 0.762 伏特。或者说,以当量氢电极为标准,锌电极的标准电位为 -0.762 伏特(25°C)。不论电极反应朝那个方向进行,电极反应的方程式是怎样的写法,锌电极的标准电位总是 -0.762 伏特。当 Zn^{++} 的活度不是 1, 而是任一数值 $a_{\text{Zn}^{++}}$ 时,锌电极的电位为

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{++}} \quad (1-3)$$

式中 E° 为标准电位,其值为 -0.762 伏特(25°C)。

对于可逆电极反应,



不论电极反应朝那个方向进行,奈恩斯特方程式总是写成下面的形式:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (1-4)$$

E° 为体系的标准电位(以当量氢电极为标准)。在今后的讨论中,总是用奈恩斯特方程式来表示电极电位的。

方程式(1-4)的涵意有两方面:(1)对于一定的氧化还原体系(即 E° 一定),电极电位决定于电极表面氧化态与还原态活度的比率;(2)对于一定的氧化还原体系(E° 一定),电极表面氧化态与还原态活度的比率决定于电极电位。究竟哪一个起主导作用呢?这要看具体的电

解过程。

§ 1-2 两种电解过程

在电解池的两个电极上, 加上外加电压, 改变电极电位, 使电极上发生化学变化而产生电流的过程称为电解。

有两种电解过程: 控制电位电解过程和控制电流电解过程。

在控制电位电解过程中, 调节外加电压, 使工作电极(被测定离子起反应的电极)的电位控制在某一定数值或某一小范围内, 使被测定离子在电极上析出, 其它离子留在溶液中, 从而达到分离元素的目的。在电解进行中, 由于溶液中被测定离子不断消耗, 电流不断下降, 等到被测定离子完全析出以后, 电流趋近于零。在这样的电解过程中, 电极电位决定哪一个氧化还原体系在电极上起反应, 以及反应进行到什么样的程度, 即电极电位决定电极表面上起反应的体系的氧化态及还原态活度的比率。

在控制电流电解过程中, 外加电压一般较大, 保证电极上总有化学反应不断发生, 使电流强度基本上保持不变。容易在电极上起反应的氧化还原体系, 先在电极上起作用, 等到这一体系作用完全或作用到一定程度以后, 另一氧化还原体系接着在电极上起反应。这时工作电极的电位决定于哪一个氧化还原体系在电极上起反应, 以及反应进行到怎样的程度, 即电极表面起反应体系的氧化态及还原态活度的比率决定电极电位。

不论是哪种电解过程, 在电解进行中, 加在电解池两极上的外加电压、电极电位和通过电解池的电流间的关系如下:

$$V = (E_a - E_c) + i r \quad (1-5)$$

式中 V 为外加电压, E_a 为正极的实际电位, E_c 为负极的实际电位, i 为电流, r 为电解池的内阻。正极的实际电位包括可逆电位 E_a° 及正极超电位 ω_a , 即 $E_a = E_a^\circ + \omega_a$ 。负极的实际电位包括可逆电位 E_c° 及负极超

电位 ω_o , 即 $E_o = E_o^* + \omega_o$ 。当超电位不存在时, 实际电位就等于可逆电位。可逆电位是根据电极表面起反应的体系的氧化态及还原态的活度用奈恩斯特方程式计算出来的电极电位。

§ 1-3 控制电位电解过程

前面已经提到, 控制电位电解过程有两个基本特点: (1) 电极电位决定哪一个体系在电极上起反应以及反应进行到什么样的程度, 因而有利于元素的分离; (2) 控制电位电解过程中电流是随时间下降的, 电解完毕时, 电流趋近于零。现在依次加以讨论。

I. 控制电位电解过程中电极电位是起主导作用的因素

为了简单明了地说明主要问题, 首先作出一些假定: (1) 图 1-2 中铂电极所在的溶液中含有 Pb^{++} 和 Zn^{++} , 其浓度均为 $1M$, 溶液中的电解质是非络合性的化合物, Pb^{++} 及 Zn^{++} 均以水化络离子的形式存在, 可以当作简单离子来处理; (2) 溶液的 pH 以及氢在铅及锌上的超电位保证 H^+ 不在铂极上析出; (3) 金属离子的活度可以用克分子浓度来代替; (4) Pb^{++} 在 Pb 电极析出及 Zn^{++} 在 Zn 电极析出时, 没有超电位; (5) 当量氢电极在电解过程中电位保持不变, 两电极所在的溶液均得到充分搅拌; (6) 盐桥的作用可完全消除溶液的界面电位; (7) 铂电极所在的溶液已除去氧。

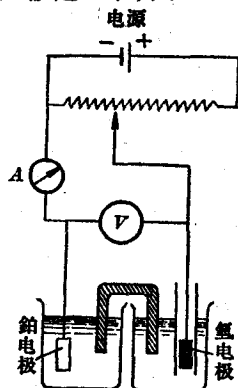


图 1-2. 控制电位电解原理:
V—伏特计; A—电流计。

逐渐增加电解池的两电极(图 1-2)上的外加电压。当外加电压为 0.100 伏特时, 由于当量氢电极的电位为零, 并且始终保持不变, 所以铂电极的电位为 -0.100 伏特(以氢电极为标准)。这时尚未达到 Pb^{++} 及 Zn^{++} 的析出电位, 所以没有物质在电极上还原, 电极上不产生电解电流 (Pb^{++} 的标准电位为 -0.126 伏特, Zn^{++} 的标准电位为 -0.762 伏