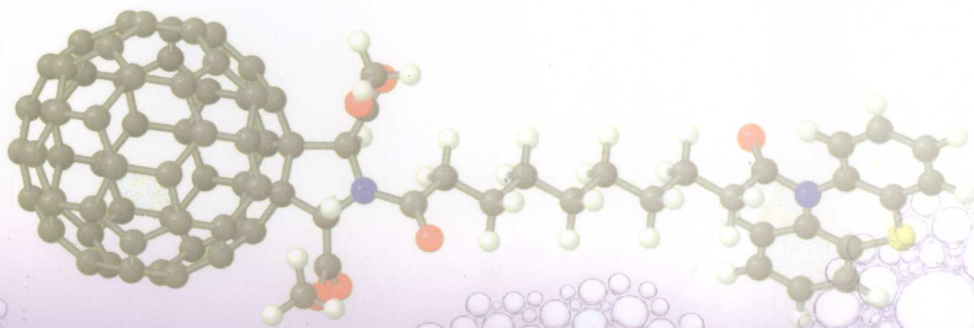


21世纪高等院校化学实验教学改革示范教材

仪器分析实验

总主编 孙尔康 张剑荣

主 编 陈国松 陈昌云



 南京大学出版社

21世纪高等院校化学实验教学改革示范教材

仪器分析实验



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

仪器分析实验/陈国松,陈昌云主编. —南京:南京大学出版社,2009.7

21世纪高等院校化学实验教学改革示范教材

ISBN 978-7-305-05518-8

I. 仪… II. ①陈… ②陈… III. 仪器分析—实验—高等学校—教材 IV. 0657-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 049051 号

出版者 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093
网 址 <http://www.NjupCo.com>
出版人 左 健

丛 书 名 21 世纪高等院校化学实验教学改革示范教材
书 名 仪器分析实验
总 主 编 孙尔康 张剑荣
主 编 陈国松 陈昌云
责任编辑 蔡文彬 编辑热线 025-83686531

照 排 南京南琳图文制作有限公司
印 刷 丹阳市教育印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 14 字数 348 千
版 次 2009 年 7 月第 1 版 2009 年 7 月第 1 次印刷
印 数 1-4000
ISBN 978-7-305-05518-8
定 价 25.00 元

发行热线 025-83594756
电子邮箱 Press@NjupCo.com
Sales@NjupCo.com(市场部)

* 版权所有,侵权必究

* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购
图书销售部门联系调换

序

化学是一门实验性很强的科学,在高等学校化学专业和应用化学专业的教学中,实验教学占有十分重要的地位。就学时而言,教育部化学专业指导委员会提出的参考学时数为每门实验课的学时与相对应的理论课学时之比为(1.1~1.2):1,并要求化学实验课独立设课。已故著名化学教育家戴安邦教授生前曾指出:“全面的化学教育要求化学教学不仅传授化学知识和技术,更训练科学方法和思维,还培养科学品德和精神。”化学实验室是实施全面化学教育最有效的场所,因为化学实验教学不仅可以培养学生的动手能力,而且也是培养学生严谨的科学态度、严密科学的逻辑思维方法和实事求是的优良品德的最有效形式;同时也是培养学生创新意识、创新精神和创新能力的重要环节。

为推动高等学校加强学生实践能力和创新能力的培养,加快实验教学改革和实验室建设,促进优质资源整合和共享,提升办学水平和教育质量,教育部已于2005年在高等学校实验教学中心建设的基础上启动建设一批国家实验教学示范中心。通过建设实验教学示范中心,达到的建设目标是:树立以学生为本,知识、能力、素质全面协调发展的教育理念和以能力培养为核心的实验教学观念,建立有利于培养学生实践能力和创新能力的实验教学体系,建设满足现代实验教学需要的高素质实验教学队伍,建设仪器设备先进、资源共享、开放服务的实验教学环境,建立现代化的高效运行的管理机制,全面提高实验教学水平。为全国高等学校实验教学改革提供示范经验,带动高等学校实验室的建设和发展。

在国家级实验教学示范中心建设的带动下,江苏省于2006年成立了“江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会”,成员单位达三十多个,并在2006~2008年三年时间内,召开了三次示范中心建设研讨会。通过这三次会议的交流,大家一致认为要提高江苏省高校的实验教学质量,关键之一是要有一个符合江苏省高校特点的实验教学体系以及与之相适应的一套先进的教材。在南京大学出版社的大力支持下,在第三次江苏省高等院校化学实验教学示范中心主任联席会上,经过充分酝酿和协商,决定由南京大学牵头,成立江苏省高等院校化学实验教学改革系列教材编委会,组织东南大学、南京航空航天大学、

苏州大学、南京工业大学、江苏大学、南京信息工程大学、盐城师范学院、淮阴师范学院、淮阴工学院、苏州科技学院、常熟理工学院、江苏警官学院、南京晓庄学院等十四所高校实验教学的一线教师,编写《无机化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》、《无机及分析化学实验》、《普通化学实验》和至少跨两门二级学科(或一级学科)实验内容或实验方法的《综合化学实验》系列教材。

该套教材在教学体系和各门课程内容结构上按照“基础—综合—研究”三层次进行建设。体现出夯实基础、加强综合、引入研究和经典实验与学科前沿实验内容相结合、常规实验技术与现代实验技术相结合等编写特点。在实验内容选择上,尽量反映贴近生活、贴近社会,与健康、环境密切相关,能够激发学生兴趣,并且具有恰当的难易梯度供选取;在实验内容的安排上符合本科生的认知规律,由浅入深、由简单到综合,每门实验教材均有本门实验内容或实验方法的小综合,并且在实验的最后增加了该实验的背景知识讨论和相关延展实验,让学有余力的学生可以充分发挥其潜力和兴趣,在课后进行学习或研究;在教学方法上,希望以启发式、互动式为主,实现以学生为主体,教师为主导的转变,加强学生的个性化培养;在实验设计上,力争做到使用无毒或少毒的药品或试剂,体现绿色化学的教学理念。这套化学实验系列教材充分体现了各参编学校近年来化学实验改革的成果,同时也是江苏省省级化学示范中心创建的成果。

本套化学实验系列教材的编写和出版是我们工作的一项尝试,在教材中难免会出现一些疏漏或者错误,敬请读者和专家提出批评意见,以便我们今后修改和订正。

编委会

2008年8月

前 言

现代分析测试手段是我们认识客观物质世界的眼睛,是从事化学、化工、材料、生物、医学、药物、食品、环境、安全、地质、刑侦等领域专业研究和生产实践中不可缺少的关键环节,是当代相关专业本科生和研究生必须具备的基本科研素质。越来越多的科研工作和生产实践离不开仪器分析,越来越多的学生反映在就业面试中经常会被询问到在校期间对各种分析仪器尤其是大型分析仪器了解、掌握和应用的情况。《仪器分析实验》作为一门实验课程的重要性日显突出。

教育部本科教学指导委员会对《仪器分析实验》仪器的配置提出如下基本要求,可以作为实验室建设的参考依据。

必配仪器:可见分光光度计、紫外-可见分光光度计、红外光谱仪、原子发射光谱仪、原子吸收分光光度计、气相色谱仪、高效液相色谱仪、电化学工作站。

选配仪器(至少配置三种):分子荧光光谱仪、原子荧光光谱仪、X-射线衍射仪、气相色谱-质谱联用仪、毛细管电泳仪、核磁共振波谱仪、元素分析仪、顺磁共振仪、电感耦合等离子体发射光谱仪。

本书在实验的选择上力求全面反应上述基本要求,将全部 32 个实验分为电化学分析(含电位、库仑、伏安)、分子光谱分析(含紫外-可见、红外、分子荧光)、原子光谱分析(含原子发射、原子吸收、原子荧光)、色谱分析(含气相色谱、液相色谱)和其他仪器分析共五章内容。考虑到受学时或各校办学特点的限制,学生难以有机会全部完成本书收编的所有实验,也难以直接接触和使用到全部的分析仪器,本书在第六章中对 24 类分析仪器优选了部分国产和进口的型号,对其基本特点和操作方法等进行了简介。

各章开头均含有相关概要性内容,涵盖各类仪器分析的基本原理、仪器结构、定性和定量方法及相关计算公式、适宜的分析对象及样品处理的基本原则、仪器操作使用的一般原则、经验和注意事项等,在每个实验后还附有思考题。使本书在成为体系完整的实验教材的同时,也成为《仪器分析》理论课学习既全面又简明的复习资料,并成为指导日后工作的参考书。

本书由江苏省八所院校联合编写,参加编写的人员为:南京工业大学:陈国松、张红漫、卜洪忠、陈晓君、顾国亮、张东明、张之翼、屠春燕(§ 2.1、§ 3.2、

§ 6.6、§ 6.11~§ 6.13、§ 6.14(Ⅱ)、§ 6.15(Ⅱ~Ⅲ)、§ 6.16、§ 6.17(Ⅰ)、§ 6.18、实验 8~9、实验 14~15、实验 17、实验 23~24);南京晓庄学院:陈昌云、何风云(§ 6.2~§ 6.4、§ 6.21、实验 2~4、实验 29);淮阴师范学院:徐继明(§ 2.2、§ 6.5、§ 6.8、§ 6.20、实验 7、实验 11、实验 28);苏州科技学院:王松君、王秀玲、张钱丽、娄帅、董淑玲(§ 1.1~§ 1.3、§ 4.1、§ 6.1、§ 6.14(Ⅲ)、§ 6.23~§ 6.24、实验 1、实验 5~6、实验 18~19、实验 31~32);南京信息工程大学:汤莉莉、张海欧、徐建强(§ 6.14(Ⅰ)、§ 6.17(Ⅱ)、§ 6.19、实验 20、实验 26~27);江苏大学:邱凤仙、曹金星(§ 4.2、§ 6.7、§ 6.15(Ⅰ)、实验 10、实验 16、实验 21~22);苏州大学:魏永前、方魏(§ 6.22、实验 25、实验 30);盐城师范学院:王京平(§ 3.1、§ 6.9~§ 6.10、实验 12~13)。

八所院校的二十多位老师在仪器分析理论和实验教学中积累了宝贵的经验,将各校开设的各具特色的实验内容奉献汇编成书,在此表示衷心的感谢。也要特别致谢南京工业大学唐美华老师和汤俊梅、黄招霞、周林军、封志杰、吴丽娟、王玲、吕凤兰等研究生以及盐城工学院仇静老师对部分实验和数据进行的验证和修订工作。每想起这是一本面向辛勤园丁和莘莘学子的实验教材,而书中又难免会有疏漏和错误之外,总感诚惶诚恐。恳请老师和同学们在使用中发现问题不吝指正,我们将认真学习和修正。

编者

2009年6月

目 录

第一章 电化学分析实验	1
§ 1.1 电位分析法	1
§ 1.2 库仑分析法	5
§ 1.3 伏安分析法	7
实验 1 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ 混合酸的电位滴定	15
实验 2 啤酒中总酸的测定	17
实验 3 氟离子选择性电极法测定牙膏中的游离氟	19
实验 4 库仑滴定法测定维生素 C	21
实验 5 循环伏安法测定铁氰化钾	24
实验 6 阳极溶出伏安法测定水样中的痕量铜和铬	26
第二章 分子光谱分析实验	29
§ 2.1 紫外-可见分光光度法	29
§ 2.2 红外吸收光谱法	36
实验 7 邻菲罗啉分光光度法测定铁的含量	44
实验 8 工业循环冷却水中磷含量的测定	47
实验 9 双波长紫外分光光度法测定复方磺胺甲噁唑片剂的有效成分	50
实验 10 荧光分光光度法测定维生素 B ₂ 的含量	53
实验 11 苯甲酸红外光谱的绘制	55
第三章 原子光谱分析实验	57
§ 3.1 原子发射光谱分析法	57
§ 3.2 原子吸收光谱分析法	63
实验 12 火焰光度法测定水中 K^+ 、 Na^+ 的含量	68
实验 13 合金钢中铬、锰的定性分析	69
实验 14 河底沉积物中重金属元素的原子发射光谱半定量分析	71
实验 15 合金材料的电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)全分析	72
实验 16 火焰原子吸收法测定环境水样中的痕量钙和镁	75
实验 17 水中痕量砷、汞的原子荧光光谱分析	78

第四章 色谱分析实验	83
§ 4.1 气相色谱法	83
§ 4.2 高效液相色谱法	89
实验 18 气相色谱法测定苯系物	94
实验 19 气相色谱法测定无水乙醇中的微量水分	96
实验 20 气相色谱法测定降水中的正构烷烃	97
实验 21 高效液相色谱柱效能的评定	100
实验 22 高效液相色谱法测定人血浆中扑热息痛的含量	101
实验 23 毛细管区带电泳法测定碳酸饮料中的苯甲酸钠	103
实验 24 离子色谱法测定地表水中的痕量阴离子	107
实验 25 凝胶色谱法测定高分子聚合物的分子量分布	111
实验 26 复合氨基酸的分析	115
第五章 其他仪器分析实验	119
实验 27 对氨基苯磺酸和未知样的元素分析	119
实验 28 X-射线衍射法测定二氧化硅的物相	121
实验 29 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的热重差热分析	123
实验 30 正二十四烷的质谱分析	126
实验 31 阿魏酸的核磁共振 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱测定及解析	127
实验 32 气相色谱-质谱法鉴定纯物质及混合有机物	137
第六章 常用分析仪器简介	148
§ 6.1 DZ-3 型 DZ 数字式自动滴定仪	148
§ 6.2 pH5-3C 型精密 pH 计	151
§ 6.3 KLT-1 型通用库仑仪	153
§ 6.4 电化学工作站	155
(I) CHI600C 型	155
(II) LK2005A 型	158
§ 6.5 722 型光栅分光光度计	159
§ 6.6 Agilent 8453 型紫外-可见分光光度计	161
§ 6.7 Cary Eclipse 荧光分光光度计	163
§ 6.8 Nicolet Avatar 360 型红外分光光度计	164
§ 6.9 WKT-6 型看谱分析仪	166
§ 6.10 6410 型火焰光度计	168
§ 6.11 SPS8000 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪	169
§ 6.12 AFS-830 型原子荧光光度计	170

§ 6.13 原子吸收分光光度计	173
(I) TAS990 型	173
(II) WFX110 型	175
§ 6.14 气相色谱仪	177
(I) Agilent 6890N 型	177
(II) SP6800 型	179
(III) GC102 型	180
§ 6.15 高效液相色谱仪	182
(I) Varian ProStar 210 型	182
(II) Agilent HP1100 型	184
(III) Dionex Summit P680A 型	186
§ 6.16 毛细管电泳仪	188
(I) Beckman P/ACE™ MDQ 型	188
(II) LUMEX CAPEL - 105 型	191
§ 6.17 离子色谱仪	194
(I) ICS - 90 型	194
(II) ICS - 3000 型多功能离子色谱系统	197
§ 6.18 Waters 1525/2414/2487 及 BREEZE 系统凝胶渗透色谱仪	198
§ 6.19 Vario EL III 型元素分析仪	200
§ 6.20 ARL X'TRA 粉末 X-射线衍射仪	201
§ 6.21 热分析仪	203
(I) STA409 PC Luxx® 型同步热分析仪	203
(II) Diamond DSC 型差示扫描量热仪	204
§ 6.22 GCT Premier 高分辨飞行时间质谱仪	206
§ 6.23 Agilent 6890/5973 气相色谱-质谱联用仪	207
§ 6.24 INOVA - 400MHz 超导核磁共振波谱仪	210
参考文献	213

第一章 电化学分析实验

§ 1.1 电位分析法

一、基本原理

电位分析法是在电池零电流条件下,利用电极电位与组分浓度间的关系进行测定的一种电化学分析方法。

电位分析法分为直接电位法和电位滴定法。直接电位法采用专用的指示电极,如离子选择电极,把被测离子 A 的活度转化为电极电位,电极电位与离子活度之间的关系用 Nernst 方程表示:

$$\varphi = \text{常数} + \frac{2.303RT}{nF} \lg a_A = \text{常数} + s \lg a_A$$

式中: R 为摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); F 为法拉第常数 ($96486.7 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); T 为热力学温度; n 为电极反应中转移的电子数; s 称为电极响应斜率,标准状态下为 $0.0592/n$ 。

这是直接电位分析法的基本定量依据。

电位滴定法是利用电极电位的突变(或达到设定值)代替化学指示剂的颜色变化以确定终点的滴定分析方法。

直接电位法是在溶液体系不发生变化的平衡状态下进行测定的,电极响应的是物质游离离子的量。而电位滴定过程中则发生了化学反应,测得的是物质的总量。

在电位分析中构成电池的两个电极,一个为指示电极,其电极电位随待测离子浓度的变化而变化;另一个为参比电极,其电位不受试液组成变化的影响。将指示电极和参比电极一同浸入试液,构成电池体系,如图 1-1 所示,通过测量该电池的电动势或电极电位可以求得被测物质的含量、酸碱解离常数或配合物稳定常数等。

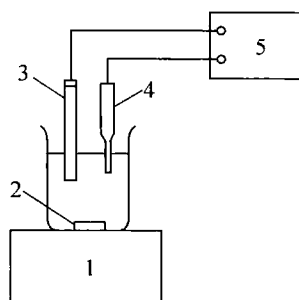


图 1-1 测量电池

1. 磁力搅拌器
2. 转子
3. 指示电极
4. 参比电极
5. 电位差计

二、电极

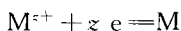
1. 金属电极

金属电极按其组成体系及响应基理不同,可分为以下四类:

(1) 第一类电极

金属与该金属离子溶液组成的电极体系, $M|M^{+}$, 其电极电位取决于金属离子的活度。

电极反应为:



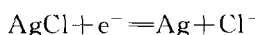
电极电位为:

$$\varphi = \varphi_{M^{z+}/M}^{\ominus} + \frac{0.0592}{z} \lg a_{M^{z+}}$$

(2) 第二类电极

金属及其难溶盐和该难溶盐的阴离子溶液所组成的电极体系。例如银-氯化银电极、饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)等。

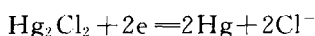
银-氯化银电极(Ag|AgCl, Cl⁻)的电极反应为:



电极电位为:

$$\varphi = \varphi_{AgCl/Ag}^{\ominus} - 0.0592 \lg a_{Cl^-}$$

甘汞电极(Hg|Hg₂Cl₂, Cl⁻)的电极反应为:



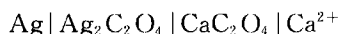
电极电位为:

$$\varphi = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}^{\ominus} - 0.0592 \lg a_{Cl^-}$$

这类电极常用来作参比电极,它们克服了标准氢电极(SHE)使用氢气的不便,一定条件下,可以用饱和氯化钾溶液控制恒定的氯离子活度,即具有恒定的电极电位。

(3) 第三类电极

金属与两种具有共同阴离子(或络合剂)的难溶盐(或稳定的络离子)以及含有第二种难溶盐(或稳定的络离子)的阳离子达到平衡状态时所组成的电极体系。例如草酸根离子能与银离子和钙离子生成草酸银和草酸钙难溶盐,在以草酸银和草酸钙饱和过的、含有钙离子的溶液中,用银电极可以指示钙离子的活度。



根据难溶盐的浓度积公式和银电极电位公式,可得该电极的电极电位:

$$\varphi = \varphi_{Ag_2C_2O_4/Ag}^{\ominus} - \frac{0.0592}{2} \lg K_{sp(CaC_2O_4)} + \frac{0.0592}{2} \lg a_{Ca^{2+}}$$

(4) 零类电极

以惰性导电材料(如铂、金、碳等)作为电极,指示同时存在于溶液中的氧化态和还原态的活度比值,也能用于一些有气体参与的电极反应。电极本身不参与电极反应,仅作为氧化态和还原态物质传递电子的场所,同时起传导电流的作用。例如电极 Pt|Fe³⁺, Fe²⁺ 和电极 Pt|H⁺|H₂(g)的电极电位分别为:

$$\varphi = \varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\ominus} + 0.0592 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$\varphi = \varphi_{H^+/H_2}^{\ominus} + 0.0592 \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

2. 离子选择电极

离子选择电极(ion selective electrode, ISE)分为原电极和敏化离子选择电极两大类。

原电极包括晶体膜电极(如氟离子选择电极、氯离子选择电极)、刚性基质电极(如玻璃电极)、流动载体电极(如钙离子选择电极、硝酸根离子选择电极)等。

敏化离子选择电极是以原电极为基础装配成的离子选择电极,包括气敏电极和酶电极。

各类离子选择电极的响应机理虽各有特点,但工作的基本原理都是利用膜电位的变化来测定溶液中离子的浓度或活度。在敏感膜与溶液两相间的界面上,由于离子的扩散,产生相间电位。在膜相内部,膜的内外表面与膜本体的两个界面上有扩散电位产生,其大小相同。

离子选择电极的电位为内参比电极的电位与膜电位之和,即

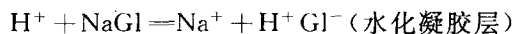
$$\varphi_{\text{ISE}} = \varphi_{\text{内参比}} + \varphi_{\text{膜}} = K \pm \frac{0.0592}{z} \lg a_{(外)}$$

式中 K 为常数项,包括内参比电极的电位与膜内的相间电位。阳离子取“+”,阴离子取“-”。

(1) pH 电极

pH 玻璃电极的玻璃膜内盛有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液作内参比溶液,以银-氯化银为内参比电极。敏感玻璃膜是由固定的带负电荷的硅-氧结构形成骨架(载体),在骨架的网络中存在体积较小但活动能力较强的阳离子,主要是 Na^+ ,并由它起导电作用。溶液中的 H^+ 能与 Na^+ 发生交换从而取代 Na^+ 的点位。阴离子被带负电荷的硅氧载体所排斥,高价阳离子也不能进出网络。所以敏感玻璃膜对 H^+ 具有选择性。

当玻璃膜浸泡在水中时,由于硅氧结构与 H^+ 的键合强度远大于其与 Na^+ 的键合强度(约 10^{11} 倍),因此发生如下的离子交换反应:



H^+ 在水化凝胶层与溶液的界面上进行扩散,破坏了界面附近原来正负电荷分布的均匀性,在两相界面形成双电层结构,从而产生道南(Donnan)电位。玻璃电极的电极电位与试液 pH 有如下关系(25°C):

$$\varphi_{\text{玻璃}} = K + 0.0592 \lg a_{\text{H}^+} = K - 0.0592 \text{ pH}$$

(2) 氟离子选择电极

氟离子选择电极的敏感膜为 LaF_3 的单晶薄片,为了提高膜的电导率,在其中掺杂了 Eu^{2+} 和 Ca^{2+} 。由于溶液中的 F^- 能扩散进入膜相的缺陷空穴,而膜相中的 F^- 也能进入溶液相,因而在两相界面上建立双电层结构而产生膜电位;又因为缺陷空穴的大小、形状与电荷分布只能容纳特定的可移动的晶格离子 F^- ,其他离子不能进入空穴,因此敏感膜具有选择性。氟离子选择电极的电极电位为:

$$\varphi_{\text{膜}} = K - 0.0592 \lg a_{\text{F}^- (外)}$$

三、定量分析方法

1. 直接电位法

(1) 直读法(标准比较法)

所有仪器定量分析方法均需要有标样作为参照,直读法也不例外。选择一个与待测溶液浓度相近的标准溶液,用同一对电极在相同条件下测量标准溶液 s 和待测溶液 x 的电动势,根据能斯特公式可得:

$$\varphi_r = K \pm s \lg a_r$$

$$\varphi_x = K \pm s \lg a_x$$

两式相减可得:

$$\lg a_x = \lg a_s \pm \frac{\varphi_x - \varphi_s}{s}$$

若测定对象为 H^+ , 则

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{\varphi_x - \varphi_s}{2.303RT/F}$$

这是 pH 的实用定义。即在酸度计上将标准溶液的 φ_s 定位于 pH_s, 则可根据仪器对待测溶液的偏转量 $\varphi_x - \varphi_s$ 直接读出待测溶液的 pH_x。

(2) 标准曲线法

配制一系列含有不同浓度待测组分的标准溶液, 分别测量其电极电位值 φ , 绘制 $\varphi \sim \lg c$ 曲线。然后测量未知试液的电极电位值, 由标准曲线确定其浓度。

标准曲线法适用于大批量试样的分析。对于较复杂的体系, 测量时需要在标准系列溶液和未知试液中加入总离子强度调节剂(TISAB)。它有三个方面的作用: ① 保持试液与标准溶液具有基本相同测量条件(离子强度、活度系数); ② 控制溶液的酸度在离子选择电极适宜的 pH 范围内, 维持待测离子的状态, 避免 H^+ 或 OH^- 的干扰; ③ 含有络合剂, 可以掩蔽干扰离子, 释放待测离子。

(3) 标准加入法

分析基体较复杂的样品应采用标准加入法, 即将待测组分标准溶液加入到待测试样溶液中进行测定。也可以采用样品加入法, 即将样品溶液加入到标准溶液中进行测定。

标准加入法分三步进行。第一步, 准确量取体积为 V_x 、浓度为 c_x 的待测溶液(其中已含有 TISAB), 测得其电动势为:

$$\varphi_1 = K \pm s \lg c_x$$

第二步, 向测量过 φ_1 的待测溶液中加入体积为 V_s 、浓度为 c_s 的标准溶液(要求 $V_s \ll V_x$, 约为其 1%, 而 $c_s \gg c_x$, 约为其 100 倍)。测量此时溶液的电动势为:

$$\varphi_2 = K \pm s \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s}$$

两式相减得:

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = s \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x (V_x + V_s)} \approx s \lg \left(1 + \frac{c_s V_s}{c_x V_x} \right)$$

令 $\Delta c = \frac{c_s V_s}{V_x}$, 即标准加入后溶液浓度的改变量, 则

$$c_x = \Delta c (10^{\Delta\varphi/s} - 1)^{-1}$$

第三步, 测量电极响应斜率 s 。取两份浓度不同的标准溶液 c_1 和 c_2 , 在相同条件下分别测得其电位值 φ_1 和 φ_2 , 由两者的能斯特公式相减可得:

$$s = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

若 $c_1 = 2c_2$, 则

$$s = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\lg 2} = \frac{\Delta\varphi}{0.301}$$

2. 电位滴定法滴定终点的确定方法

以离子选择电极的电位 φ 对滴定剂体积 V 作图, 得 $\varphi \sim V$ 曲线。对反应物系数相等的

反应,曲线的拐点即为化学计量点;对反应物系数不等的反应,拐点与化学计量点稍有偏离,但偏差很小,仍可作为滴定终点。

若拐点难以确定,可绘制一级微商滴定曲线,即 $\frac{\Delta\varphi}{\Delta V} \sim V$ 曲线,曲线的极大值所对应的点即为滴定终点。

也可绘制二级微商曲线,即 $\frac{\Delta^2\varphi}{\Delta V^2} \sim V$ 曲线,曲线与 V 轴的交点为滴定终点。

§ 1.2 库仑分析法

库仑分析法是建立在电解过程基础上的电化学分析法。电解过程中,在电极上发生反应的物质的量与通过电解池的电量成正比,即法拉第定律:

$$m = \frac{it}{nF}M$$

式中: m 为析出物质的质量(g); M 为其摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); n 为电极反应中的电子转移数; F 为法拉第常数($96486.7 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); i 为电解电流(A); t 为电解时间(s)。法拉第电解定律是自然科学中最严格的定律之一,不受温度、压力、电解质浓度、电极材料和形状、溶剂性质等因素的影响。

库仑分析分为控制电位库仑分析法与控制电流库仑分析法两种,后者简称库仑滴定法。库仑分析法要求工作电极上没有其他电极反应发生,电流效率必须达到100%。

一、控制电位库仑分析法

1. 方法原理

在控制电位电解过程中,调节外加电压,使工作电极的电位控制在某一合适的值或某一小范围内,使被测离子在工作电极上析出,其他离子留在溶液中以达到分离和测定的目的。其基本装置见图1-2,由工作电极、对电极和参比电极共同组成电位测量与控制系统。开始时被测物质析出速度较快,随着电解的进行,溶液中被测离子浓度逐渐降低,电极反应速率逐渐变慢,电解电流越来越小。当电解电流趋近于零时,指示该物质已被电解完全。用与之串联的库仑计精确测量电解电量,即可由法拉第电解定律计算其含量。常用的工作电极有铂、银、汞、碳电极等。

2. 特点及应用

(1) 控制电位库仑法并不要求被测物质一定要在电极上沉积为金属或难溶物,因此可用于测定进行均相电极反应的物质,特别适用于有机物的分析。

(2) 灵敏度和准确度较高,检出限最低可至 $0.01 \mu\text{g}$,相对误差 $0.1\% \sim 0.5\%$,是最准确的常量分析方法之一。

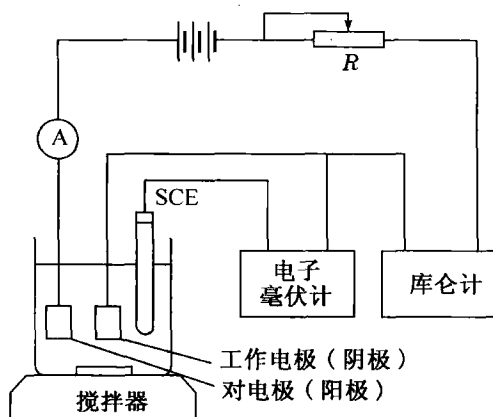


图 1-2 控制电位库仑分析法装置示意图

(3) 可用于准确测定电极反应过程中的电子转移数。

二、控制电流库仑分析法(库仑滴定法)

1. 方法原理

在恒定电流的条件下电解,由电极反应产生的电生“滴定剂”与被测物质发生反应,用化学指示剂或电化学方法确定“滴定”的终点,由恒电流的大小和到达终点需要的时间算出消耗的电量,由此求得被测物质的含量。这与滴定分析中用标准溶液滴定被测物质的方法相似,因此也称库仑滴定法。库仑滴定装置见图 1-3,由电解系统和终点指示系统两部分组成。电解系统包括电解池、计时器和恒电流源。电解池中插入工作电极、辅助电极以及用于指示终点的电极。将强度一定的电流 i 通过电解池,并用计时器记录电解时间 t 。在工作电极上通过电极反应产生“滴定剂”,该“滴定剂”立即与试液中被测物质发生反应,当到达终点时由指示系统指示终点到达,停止电解。

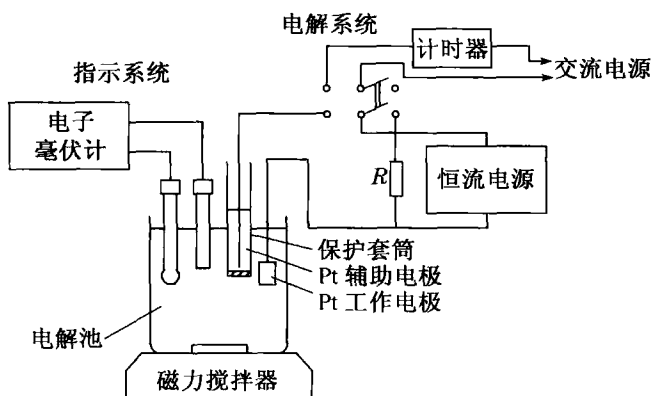


图 1-3 库仑滴定装置示意图

2. 特点及应用

(1) 由于“滴定剂”是一边电解产生,一边滴定的,所以可使用不稳定的滴定剂,如 Cl_2 、 Br_2 、 Cu^+ 等,扩大了滴定分析的应用范围。

(2) 能用于常量及微量组分的分析,相对误差约为 0.5%,若采用精密库仑滴定法,由计算机程序确定滴定终点,相对误差可达 0.01% 以下,能用作标准方法。

(3) 控制电位的方法也能用于库仑滴定。

(4) 库仑滴定法可以结合酸碱、络合、氧化还原及沉淀等各类反应进行滴定。

3. 滴定终点的确定

(1) 化学指示法

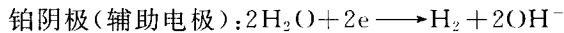
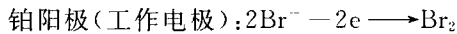
可省去库仑滴定中指示终点的装置,在常量库仑滴定中比较方便。例如:单质碘作为滴定剂滴定三价砷时,可用淀粉作指示剂,当三价砷全部被碘氧化为五价砷后,过量的碘将使淀粉溶液变为浅蓝色,指示反应终点。

(2) 电位法

如酸碱滴定,利用 pH 电极与饱和甘汞电极来指示终点 pH 的变化,可用作图法或一级、二级微商法确定终点。

(3) 永停终点法

装置如图 1-4 所示。将两个相同的铂电极 e_1 和 e_2 插入试液,加上一个小电压(50 mV 或稍大一些),并在线路中串联一个灵敏的检流计 G。如果试液中同时存在氧化态和还原态的可逆电对,则电极上发生反应,电流通过电解池。如果只有可逆电对的一种状态,所加的小电压不能使电极上发生反应,电解池中就没有电流通过。例如在酸性溶液中由 Pt 工作电极上产生 Br_2 来滴定 $As(III)$:



在铂阳极上产生的“滴定剂” Br_2 滴定 $As(III)$,当 $As(III)$ 反应完全后,试液中的 Br_2 过量,此时溶液中存在电对 $Br_2 | Br$,回路中就有电流通过,表示终点到达。永停终点法指示终点非常灵敏,常用于氧化还原滴定体系。

由铂阴极反应产生的 OH^- 将会改变试液 pH,所以应将铂阴极隔开。通常把产生干扰的电极装在一个玻璃套管中,管底部装上一微孔底板,板上放一层硅胶或琼脂。

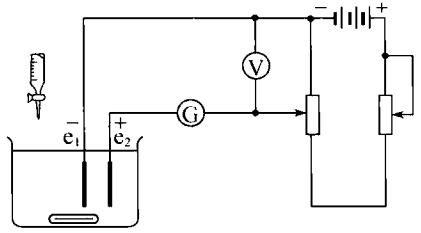


图 1-4 永停终点法装置示意图

§ 1.3 伏安分析法

伏安法(voltammetry)是以测量电解过程中所得电流-电压曲线进行定性和定量分析的方法。极谱法(polarography)是伏安法的特例,使用表面能够更新的滴汞电极。而一般伏安法使用的极化电极是固体电极或表面不能更新的液体电极。极谱法包括直流极谱法、单扫描极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法、交流示波极谱法和计时电位法等,这使得极谱分析方法成为电化学分析的重要组成部分,不仅可用于痕量物质的测定,而且还可用于化学反应机理、电极过程动力学及平衡常数测定等基础研究。

一、直流极谱法

直流极谱法又称经典极谱法。它是以前滴汞电极为极化电极,饱和甘汞电极为去极化电极进行的特殊电解分析。根据电解得到的电流-电位或电流-电压曲线,对被测物质进行分析。

1. 极谱分析装置

极谱分析实验装置如图 1-5 所示,它分为电压装置、电流装置以及电解池三个部分。电压装置提供可变的直流电压,电流装置测定电解电流,一般为 μA 级。电解池中有支持电解质、极大抑制剂、被测物质(去极化剂),插入面积小的滴汞电极和面积大的饱和甘汞电极。滴汞电极的结构见图 1-6,上部为贮汞瓶,下接一厚壁硅橡胶管,硅橡胶管的下端接一毛细管,毛细管内径约 0.05 mm。汞自毛细管中有规则地、周期性地滴落,滴落周期约 3~5 s。