

儀器分析大綱

(原名器械分析大綱)

中國化學會上海分會

中華化學工業會

分析組編

韓組康主編

科學技術出版社

儀器分析大綱

中國化學會上海分會與
中華化學工業會分析組編

韓組康主編

科學技術出版社

內 容 提 要

本書係根據中國化學會上海分會在1954年內舉辦器械分析講演講稿整理改編而成，包括20個講題分編為二十章及一個附錄。每章均敘述分析原理，器械說明，應用範圍並附以參考文獻。

本書可供初用器械的分析工作者作為參考之用，使能更充分地利用已有器械，並瞭解其它器械可以解決那些困難問題。

儀 器 分 析 大 綱

主 編 韓 組 康

*

科學技術出版社出版

(上海建國西路336弄1號)

上海市書刊出版業營業許可證出字七九號

上海新華印刷廠印刷 新華書店上海發行所總經售

*

書號：83

(原中科版印1,300冊)

開本850×1168 純1/32·12 5/8 印張·270,000字

一九五六年三月第一版

一九五六年四月第二次印刷·印數1,011—3,020

定價·(10)二角二分

序

器械分析與化學分析比較，有以下不同各點：器械分析的各部門大都需要特殊的器械。此類器械比較化學分析的儀器複雜、昂貴，並須經過相當練習，方可充分利用。在進行一類試樣的分析以前，通常尚須校準器械並標繪工作曲線。此類準備工作需要相當時間，但實際分析則非常簡易迅速，既無個別觀察的誤差，亦很少因疲乏而產生的誤差。至於化學分析，則各種試樣的操作程序與所用儀器，殊少差別，故雖遇新的分析，只要有充分的參攷文獻，亦不難直接進行分析，但分析的手續繁，費時多，容易有個別觀察不同與疲乏所致的誤差，為其缺點。因此器械分析適於常有許多同類試樣的經常分析，而化學分析則適於比較不常有的試樣。又因器械的校準每每須用化學分析的方法，故負責器械分析的人亦應熟習化學分析。

在經濟建設的偉大時代中，因採用自動化的機械，生產量是突飛猛進的，一廠之中每天可能有同類的分析試樣數十件乃至數百件之多，而分析務求迅速，結果務求準確，欲適應此種需要，勢非學習蘇聯先進經驗，採用器械分析不為功。器械分析不惟用人少，並且同一實驗室中只要極少數的專門人才來校準器械與解決特殊問題，普通工作則可由技術員擔任。工作繁重的工廠採用器械分析後，往往可以騰出許多專門人才來參加其它生產部門。

中國化學會在上海的會員中許多是從事於分析工作的。現時他們的實驗室至少已採用了 pH 計、光電比色計與電解分析一類

的器械。有些實驗室尚備有極譜儀、光譜儀、分光光度計、電子顯微鏡以及其它比較複雜的器械。爲幫助新參加分析工作的青年會員明瞭器械分析的原理與應用範圍，中國化學會上海分會於1954年舉行了一系列的專題講演，約有二百人參加。是年冬，理事會召集編輯委員會，並徵集各方面的意見，將原有講義加以修正與補充，商請中國科學圖書儀器公司出版，以供各地青年分析工作者的參攷。

專題講演與本書的撰作，均承邵家麟、陳駒聲、唐甯康、顧翼東、與程寰西先生多方指導與鼓勵，至於原稿的整理，則黃淞、錢人元、唐有祺、向仁生、汪厚基、汪葆溶、曹金鴻、顧里之、袁裕生、賈錫平、何龍年、何璉玉、宋增明、章觀德、胡潤生、葉淑倫與易大年先生均曾參加工作，謹書於此，以誌感謝。惟以時間短促，譌誤遺漏，仍不能免，希望讀者不吝璣珠，隨時指正。至於各章所用專門名詞的未能一致，與書後未附索引，則當俟二版時再行改正並補編之。

黃淞先生所撰電子管一文，曾載化學世界，茲經黃先生重加修改，並荷該刊同意，作爲本書的附錄。

韓 組 康

一九五五年三月

重 印 序

本書初版，謬誤頗多，現雖修正，遺漏仍所不免，當於第二版全部重排時再行訂正。本書原名“器械分析大綱”，現改名“儀器分析大綱”，惟以紙型未易修改，書中仍存舊名，亦當於重排時改正。

中國化學會上海分會與中華化學工業會原各有分析組，自1955年春季始，所有工作皆由二會聯合進行，故此次訂正二會均曾參加。

此重印本所增索引係盧湧泉同志所編，書此誌謝。

韓 組 康

一九五六年一月卅日

目次

第一章	電位滴定	唐甯康	1
✓第二章	氫離子指數計	錢人元	13
第三章	電導滴定	顧翼東	30
第四章	高頻滴定	錢人元	48
第五章	電解分析	趙丹若	64
✓第六章	極譜分析	韓組康	88
第七章	電移譜	蔡淑蓮	118
第八章	色層分析	沈昭文	131
第九章	X射線衍射	閔嗣桂	150
第十章	發射光譜	汪厚基	160
✓第十一章	比色分析	程寰西	186
第十二章	吸收光譜	韓組康	203
第十三章	熒光分析	韓組康	229
第十四章	折射計	馮成湜	248
第十五章	偏振計	馮成湜	267
第十六章	氣體的熱導分析	汪葆濬	287
第十七章	磁性分析	黃 淞	301
第十八章	放射分析	錢人元	316
第十九章	質譜分析	韓組康	335
第二十章	電子顯微鏡	韓組康	354
附 錄	電子管	黃 淞	373
索 引			385

第一章

電位滴定

唐寧康

(本章係唐先生在 1954 年 5 月所撰，出版時因唐先生在休養期中，故由編輯委員會代為整理。)

引言

原理 將一種金屬浸入有此種金屬離子的溶液中，如將銀浸入硝酸銀溶液中，則金屬與溶液之間有電位差(E)，其數值隨溶液中金屬離子的濃度改變：

$$\begin{array}{ccc}
 \text{M} & \rightleftharpoons & \text{M}^{n+} + ne \\
 \text{金屬} & & \text{離子} \quad n \text{ 個電子}
 \end{array}$$

在 25°C $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log [\text{M}^{n+}]$ (1)

金屬電極電位 標準電極電位 離子濃度 (更精確地說活度)

金屬電極上的反應是氧化還原反應的一種特殊例子，一般來說，一個氧化還原系的電位，可用下列方程式來表示：

$$\begin{array}{ccc}
 \text{氧化形} + ne & \rightleftharpoons & \text{還原形}
 \end{array}$$

在 25°C $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{氧化形}]}{[\text{還原形}]}$ (2)

當其他條件不變時，電極電位與溶液中離子濃度或氧化形還原形濃度比之間，存在着簡單的關係。如在溶液中放一個適合的

電極，則在滴定過程中，伴隨着離子濃度或氧化形還原形濃度比的變化，電極電位發生相應的變化，也就是說在滴定时電極電位的變化直接指示溶液中離子濃度或氧化形還原形濃度比的變化，這電

極稱為指示電極。

通常在滴定的終點，離子濃度或氧化形還原形濃度比發生急劇變化，稱為滴定突躍，因此溶液中指示電極的電位也發生相應的急劇變化（圖 1），電位滴定就是利用電位的突躍來很客觀的找出滴定終點。指示電極須與另一個在滴定過程中電位始終不變的電極相比較，此種電

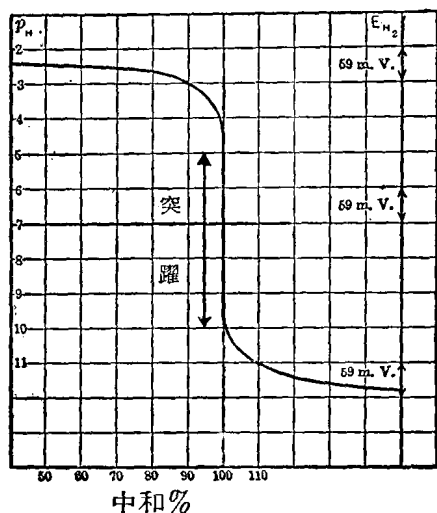


圖 1 用 NaOH 滴定 100ml 0.01N HCl

極稱參比電極。兩電極之間的電位差的變化，即所形成的原電池的電動勢的變化，可藉指示器（如電位計）來看出。參比電極的電位既然是永遠不變的，因此電動勢的變化就相當於指示電極電位的變化。

電位滴定的優點

(1) 用任一方法測定指示電極電位的突躍是滴定達到終點的客觀標記，而用視覺的指示劑只是對現象的主觀估計。客觀滴定，如選擇適當條件，在許多場合下都比一般主觀的方法準確。(2) 可以用於有色或渾濁溶液。(3) 可以用於還沒有適合的指示劑的反應。(4) 可以用於非水溶液。(5) 可以連續滴定同一溶液中的幾種離子，而不必將它們事先分離。

儀 器 與 技 術

古典的電位滴定 指示電極在中和滴定用氫電極、氫醌電極、銻電極或玻璃電極，在氧化還原滴定用鉑電極，在沈澱滴定涉及銀離子時用銀電極。參比電極通常用甘汞電極(0.1N, 1N 或飽和)或 Ag—AgCl 電極(0.1N, 1N 或飽和)。測定電位用圖 2 的電位計。

滴定終點的檢出 從電位計讀數的標繪曲線或從所記錄 $\Delta E/\Delta V$ 的最大數值，都可檢出滴定的終點。

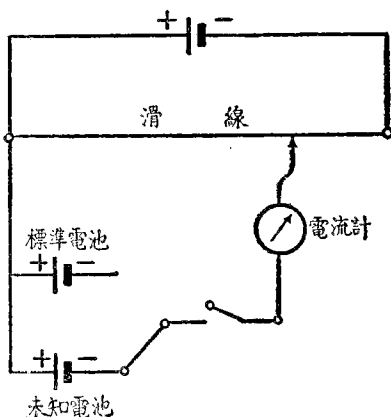


圖 2 電 位 計

(甲) 圖示法 (1) 以滴定

劑的 ml 數為橫標，電位(E)為縱標，繪成曲線，通常此曲線的轉折

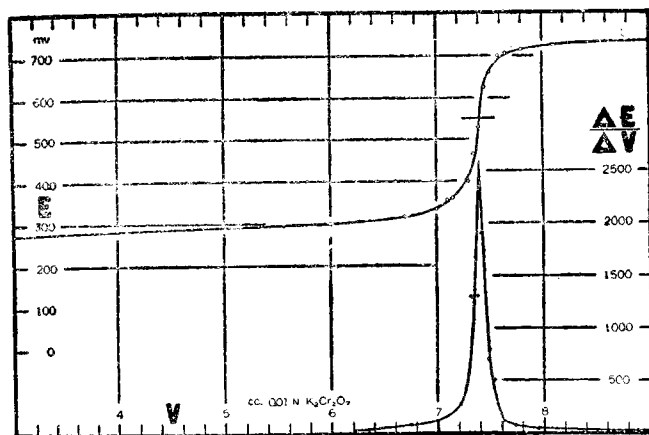


圖 3 圖示法的兩種曲線

部分(即電位的突躍部分)的中心為終點(圖 3)。(2)以滴定劑的 ml 數為橫標, $\Delta E/\Delta V$ 為縱標, 曲線的最高峯為終點(圖 3)。

(乙) $\Delta E/\Delta V$ 高峯法 在接近等當點時, 一滴一滴地加入滴定劑, 每次測定電位。 $\Delta E/\Delta V$ 的最大數值也可以直接從滴定的數據表上讀出或估計出, 無須另外繪圖。 例如用高錳酸鉀溶液滴定碘化鉀溶液, 並用 N 甘汞電極為參比電極, 所得的結果可用來解釋這種終點檢出法(表 1)。 被滴定的溶液中有約為 $0.1N$ 的碘化鉀溶液 25ml, 水 150ml 與 $4N$ 硫酸 5ml。

表 1 用高錳酸鉀滴定碘化鉀的數據

KMnO ₄ ml	E (伏)	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	二級導數
24.0	0.482		
24.28	0.504		
24.36	0.518	330	
24.39	0.528	530	-200
24.42	0.544	1100	-570
24.46	0.588	5070 最大數值	-3970
24.49	0.740	400	+4670
24.52	0.752	40	+360
25.00	0.772		

最大 $\Delta E/\Delta V$:

24.48 毫升滴定劑,

二級導數=零。

ΔE , 以 mv 表示。

ΔV , 以 ml 表示。

最大的 $\Delta E/\Delta V$ 數值在加入 24.48ml 滴定液時, 二級導數為零。

當 $\Delta E/\Delta V$ 達到最大數值時, 二級導數(即 $\Delta E/\Delta V$ 本身的變化)等於零。 加入 24.46ml 滴定液後, 二級導數為 -3970, 加入 24.49ml 後, 二級導數為 +4670, 很容易估計加入 24.475ml 滴定劑後, 二級導數即等於零, 終點在 24.475 或 24.48ml。

簡化的電位滴定法 在滴定的過程中，需要觀察的是電位的變化，並不是求離子濃度或氧化形還原形的濃度比，因此並不需要電位的絕對值，所用參比電極只要電位恆定不變，並不必要像甘汞電極那樣確知電位的電極。此外尚可用連續讀出的裝置來替代電位計。

(甲) 滴定至等當電位 此種方法所用的參比電極或補償電極如圖 4，是一個簡單的容器，裏面所裝的溶液稱終點溶液。終點溶液的組成與試樣溶液滴定到終點時的組成相同，製備此種溶液，或用化學品直接配製，或將試樣溶液用另一種適當的方法滴定到終點都可。因此，如將所製備的補償電極和一個金屬製的指示電極浸入試樣溶液中，則滴定到終點時，補償電極容器內溶液的組成與外面溶液的組成相同，兩電極電位的差別等於零。

開始滴定时，因為補償電極內外溶液的組成不同，電極電位發生差別，遂使電流計指針偏轉。當到達等當點時，電位的差別等於



圖 4 補償電極

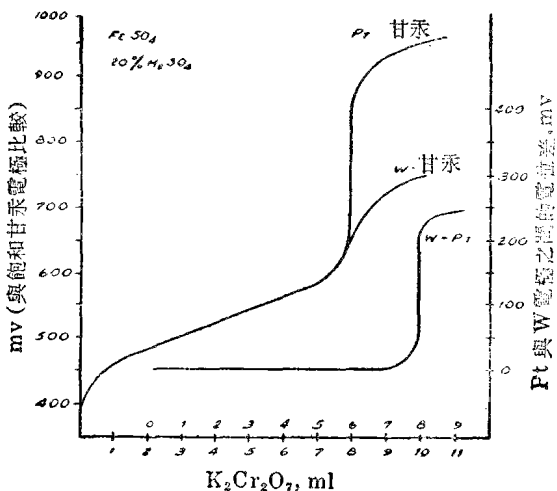


圖 5 惰性金屬電極

零, 指針即回到零。加一滴過量的滴定劑, 指針便越過零位置(反方向)。

這一方法的缺點在每種滴定需要事先製備特殊的終點溶液。

(乙) 雙金屬系統 (1) 雙惰性金屬系統 雙惰性金屬系統中以鉑電極與鎢電極並用為最滿意。

圖 5 中曲線 W-甘汞說明鎢電極不受溶液中氧化形還原形濃度比的影響, 與鉑電極不同, 故可作為參比電極。曲線 W-Pt 是以鉑為指示電極, 鎢為參比電極, 用電位計測得的滴定曲線。

(2) 連續讀出法 圖 6 或圖 7 的裝置都適用。

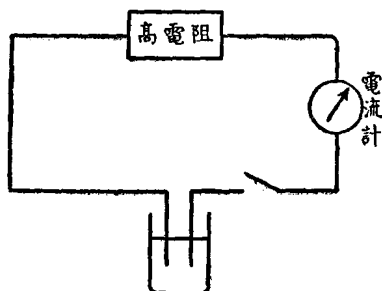


圖 6 連續讀出的裝置(甲)

每次加入滴定劑時, 觀察電流計指針的偏轉。開始時, 指針微有偏轉, 繼續滴定直至指針由微小偏轉變為陡然跳動, 即為滴定終點。過終點再加入滴定劑, 偏轉復小。如在縱標上畫電流計的讀數, 在橫

標上畫滴定劑的 ml 數, 則所得曲線與普通滴定曲線相似。

(丙) 極化單金屬系統 將兩個相同鉑鎢電極, 浸在氧化還原

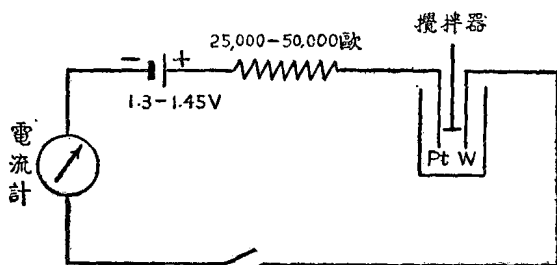


圖 7 連續讀出的裝置(乙)

滴定溶液中，於此兩個電極上加以小的電動勢，若此溶液的電極作用是不可逆的，如 $S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$ ，則此時僅有很小的電流或全無電流通過。但當滴入碘溶液過等當點後，溶液中有過量的碘存在，而 $I_2 \rightleftharpoons I^-$ 的電極作用是可逆的，溶液中就有電流通過，電流計的指針突然偏轉，不再回復。反之，如在碘溶液中滴入硫代硫酸鈉溶液，滴定開始時，電流計顯示偏轉，一達等當點後，碘全部被還原，即無電流通過，電流計回到零點，即使加入過量的硫代硫酸鈉，亦因 $S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-}$ 是不可逆的，電流計指針，仍停在零點，故稱“死停”終點法。圖 8 是死停終點法的連續讀出裝置。

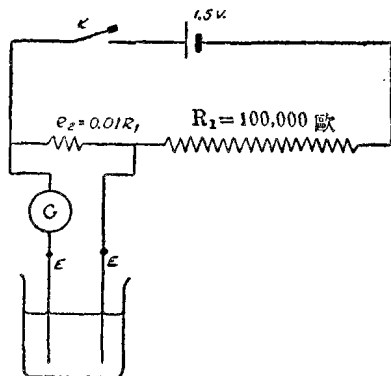


圖 8 死停終點法的裝置

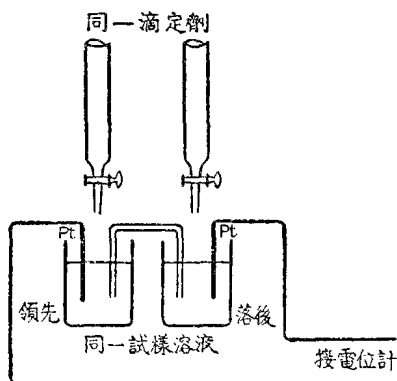


圖 9 差示滴定的裝置

(丁) 差示滴定

(1) 兩份等量試樣溶液法 將試樣溶液分作兩個等量部份，從兩個滴定管分別加入滴定劑，並保持加入第一部分的滴定劑常比第二部分多 0.2ml。滴定開始時，電位差幾等於零。達等當點時電位差突然上升，但越過等當點又迅速下降。用這種方法，可以直接得到與 $\Delta E / \Delta V$ 有密切關係的實驗數據。例如用 0.1215N 氫氧化鈉滴定 25ml 的 0.1012N 醋酸，終點為 20.8ml。圖 10 即用此

滴定的數據標繪而成的曲線。

(2) 藥滴管法 原理與(1)相同,但只用一份試樣溶液。加入

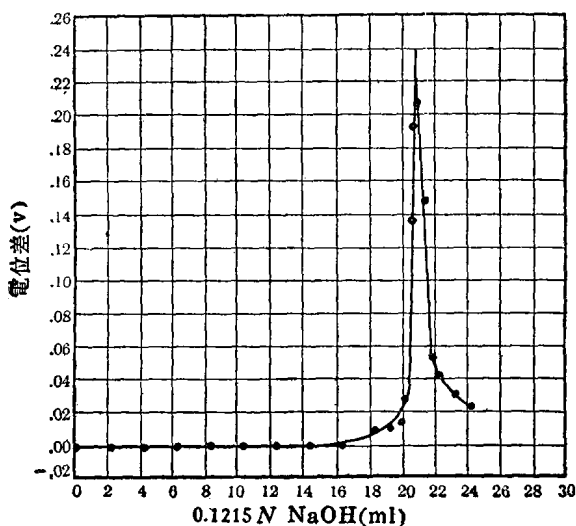


圖 10 示差滴定的曲線

滴定劑,測定電位差。掀橡皮球使藥滴管內的溶液與外面的溶液混和。再加入滴定劑並再測定電位差。在此種情形下藥滴管內的電極成為落後電極,外面的電極成為領先電極(比較圖 10)。不用電位計,亦可用高電阻與靈敏電流計來察出終點。

電子管在電位滴定中的應用 電子管與適當的線路配合則成為電子管伏特計。如將滴定電池的陰極連接於電子管的柵極,而將滴定電池的陽極連接於電子管的陰極,在適當的電子管工作電壓下輸入柵壓與輸出板流將成直線關係。

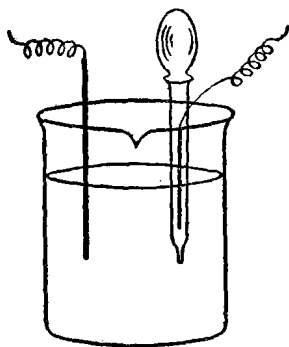


圖 11 藥滴管法

這樣在板極電路中裝一具指示器(如毫安培計)則其讀數將與輸入電壓(即滴定電池的電動勢)成正比。

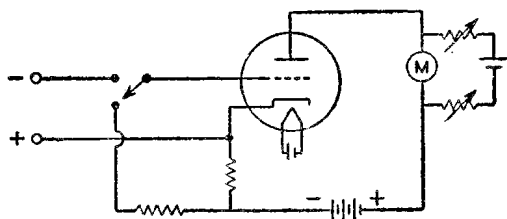


圖 12 電子管伏特計

滴定電池不存在時，先調節到適合的柵極工作電壓，次調節變阻器使毫安培計(M)的指針在零位置。連接滴定電池後，其電動勢改變時，柵壓隨着改變，而板流亦發生相應的改變。毫安培計可用已知電動勢來校準，但在電位滴定中這是不必要的，因為所求的只是滴定終點，即電位的突躍，而不是電位的絕對值。

電子管的輸出電路中，亦可用電眼管作為指示器，憑電眼的開展或關閉來指示滴定的終點。

電子管伏特計有二個優點：(1)連續讀出。(2)適用於高電阻的滴定的終點。

自動滴定器 圖 13 是自動滴定器的一種。滴定劑裝在一個 50ml 的注射管內，推進管中的圓柱則溶液滴入裝試樣溶液的燒杯內。此圓柱是由一個同步電動機以不變的速度轉動的螺旋推進的。螺旋紋的距離都是相等的，故螺旋轉動的次數與圓柱以直線推進的距離，有一定的比率。又因螺旋轉動的速度是固定的，故加入試樣溶液的滴定劑的體積可由時間或轉動的次數來衡量。最便的方法是用一具轉數計來記錄螺旋轉動的次數^[9]。

最初的設計是將滴定電池與一具自動記錄的電位計連接。電

位計控制一個電鍵，而電鍵則是電動機的開關。 首先調節好使在滴定等當點的電位時自動停止電動機，然後開始滴定。 當滴定達到等當點時，電動機立被停止而滴定劑亦不再加入試樣溶液中，如

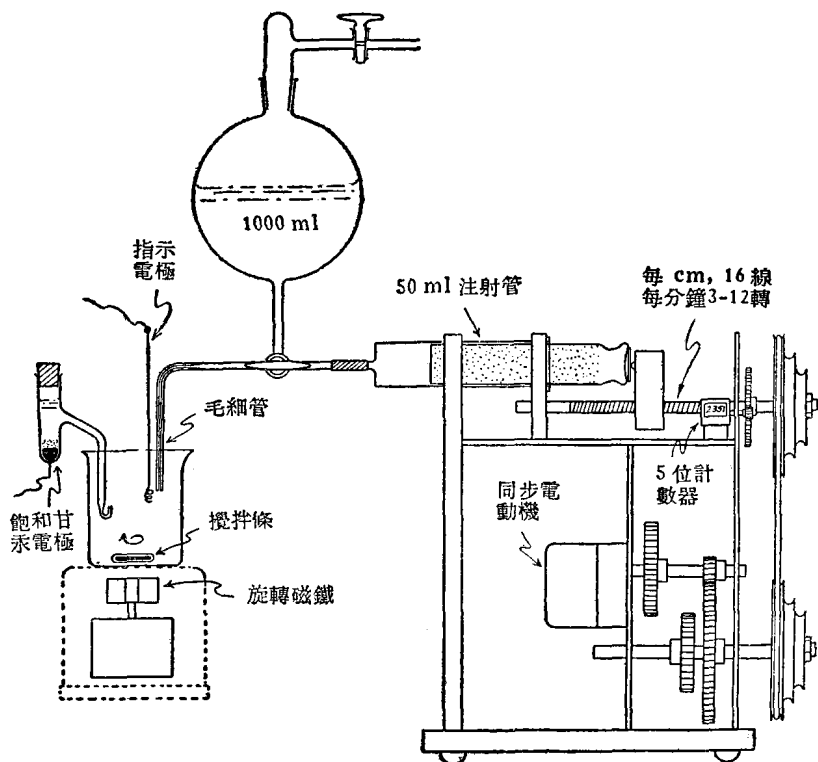


圖 13 自 動 滴 定 器

是結束一次的滴定。後來的設計改用電子管線路來控制一種替續器，使於滴定電池達到等當點的電位時停止電動機而結束滴定。

應 用

電位滴定的應用相當廣，現已成為分析化學中的一個重要的方法。本章僅就幾種代表性的分析作一簡略的介紹。要知道應用