



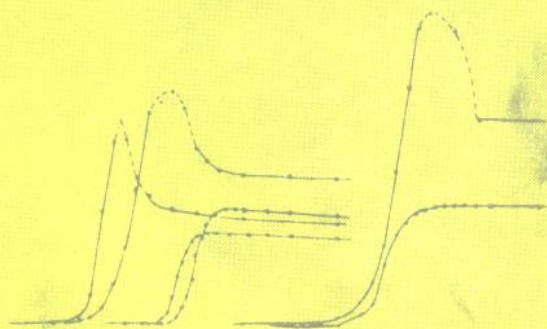
普通高等教育地质矿产类规划教材

仪器分析(一)

电 化 学 分 析

第二版

徐培方 主编



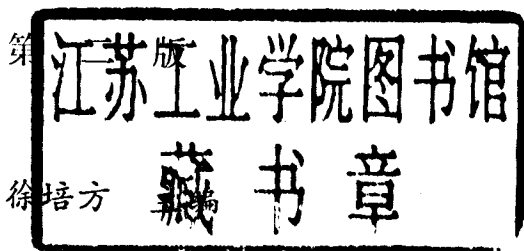
地 质 出 版 社



普通高等教育地质矿产类规划教材

仪 器 分 析 (一)

电 化 学 分 析



地 质 出 版 社

(京)新登字 085 号

内 容 提 要

本书——《电化学分析》较全面地讨论了电化学分析的基础理论、分析原理和实验技术，适当地介绍了仪器的结构，着重讨论了离子选择性电极和各种极谱法的应用，并且专设一章论述了极谱分析新方法。

该书主要用作高等学校工业分析专业的教材，也可供科研单位和技术人员参考。

本书经地质矿产部高等地质院校工业分析专业课程
教学指导委员会于1990年11月召开的审稿会议通过，
同意作为高等院校统编教材出版。

普通高等教育地质矿产类规划教材
仪 器 分 析 (一)

电 化 学 分 析

第 二 版

地质矿产部教材编辑室编辑

徐培方 主编

责任编辑：周继荣

地质出版社出版

(北京和平里)

北京地质印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所发行

开本：850×1168^{1/32} 印张：7.3125 字数：187000

1992年7月北京第二版·1992年7月北京第一次印刷

印数：1—3500册 定价：2.30元

ISBN 7-116-01086-6/P·916

第二版前言

《电化学分析》是《仪器分析》套书中的第一分册。1990年地质矿产部教育司工业分析专业课程教学指导委员会在成都开会期间讨论确定：将1985年版《电化学分析》修订后仍作第一分册；原《发射光谱分析》和《原子吸收光谱分析》两本书合并，修订后作为第二分册；增加色谱分析，并对X荧光光谱分析、中子活化分析和质谱分析扼要介绍，定为第三分册。至此，《仪器分析》套书仍分为三册。本书为目前地矿部工业分析专业三年级学生的教学用书。也可供生产、科研人员参考。

本书的修订，是这五年来教学实践的经验总结。使用本书的各校教师提出了不少宝贵的修订意见。编者除对此表示衷心的感谢外，并逐条认真地进行研究。在修订时增加了一些近年来已经成熟并应用较多的分析方法，如微库仑分析法等；为了减少篇幅，以适应教学学时数的要求，删去了半微分半积分极谱、交流极谱、循环伏安法等内容，在必要时，可作专题讲座加以补充。

本书第一、三两章由但德忠修改，第二章由徐培方修改，第四、五两章由王正猛修改，最后由徐培方统稿。改写后的初稿在1990年本专业课程教学指导委员会工作会议上进行了讨论审查，会后又经过重新修改。即使如此，书中仍不免存在错误和不当之处，希望读者给予批评指正。

编者

1991年12月

第一版前言

本书——《仪器分析》(一、电化学分析;二、发射光谱分析;三、原子吸收光谱分析)分别于1979—1980年出第一版,作为岩矿分析专业“仪器分析”课程的试用教材。经过三年来的教学实践,使用本教材的各院校积累了不少经验,并对本教材提出了修订的意见。在此基础上编者受地质矿产部的委托,在教材编审委员会的具体指导下,根据1981年武汉会议制定的新教学大纲进行了修编,增删和调整了有关内容,使之更适合于我国的实际情况。

根据地质工作的特点,本书仍着重讨论岩矿分析中的仪器分析方法,未编入仪器分析的全部内容。为了更好地反映现代科学技术的发展水平和仪器分析的全貌,并考虑到本专业的名称已改为工业分析,为了拓宽专业面、增强适应性,在讲课内容安排方面,可根据各校的具体情况,将其他分析方法(例如各种波谱和能谱分析,气相、液相色谱分析等)列为选修课或专题讲座。

本书以阐述方法原理和介绍实验技术为主,并适当地讨论仪器结构原理。配合一定学时数的实验课,使学生在学完本课程之后既能掌握基本理论知识和发展动态,又能实际运用它们来解决生产中的具体问题。

全书分为三册。第一册为《电化学分析》,由成都地质学院徐培方修订第一至第三章;王正猛修订第四和第五章;各章的习题由但德忠、冯正光加以修改并复核计算。本分册由林守麟编辑加工。第二册为《发射光谱分析》,由北京大学寿曼立修订第一章至第七章;长春地质学院姜桂兰修订第八章;由徐培方和冯正光编辑加工。第三册为《原子吸收光谱分析》,由武汉地院林守麟修订,寿曼立编辑加工。

1982年长春会议上，对本教材的修编工作进行了具体分工，1984年在成都召开了审稿会议，与会各兄弟院校、科研、生产单位的同志，对本书的修订稿给予了热情的支持和鼓励，并提出了宝贵的意见，会后编者作了相应的修改，这对本书质量的提高有一定的帮助，编者谨此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中恐仍有不少错误和不当之处，诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

1985 年 3 月

目 录

第一章 电导分析	1
第一节 基本原理	1
一、电导和电导率	1
二、当量电导和无限稀释当量电导	2
第二节 电导的测量	5
第三节 电导分析的应用	9
一、连续监测	9
二、某些物理化学常数的测定	11
三、电导滴定	11
四、高频滴定	14
思考题和习题	16
第二章 电位分析	18
第一节 原电池的电动势	18
第二节 电极电位	21
一、电极电位的含义	21
二、电极电位的计算式	22
三、克式量电位	24
第三节 电极的种类	25
一、第一类电极	25
二、第二类电极	26
三、第三类电极	27
四、惰性金属电极	27
五、膜电极	28
第四节 离子选择性电极的种类和结构	29
一、晶体膜电极	29
二、非晶体膜电极	32

三、敏化电极	35
第五节 选择性电极的电位	36
第六节 离子选择性电极的特性	40
一、离子电极的选择性	40
二、校正曲线和检测下限	42
三、响应时间	43
四、电极的内阻	44
五、不对称电位	45
六、温度系数和等电位点	45
第七节 离子电极的测定条件	47
一、对参比电极的要求	47
二、对仪器的要求	49
三、分析溶液的条件	51
第八节 离子电极的分析方法	53
一、校正曲线法	53
二、仪器直读法	54
三、加入法	56
四、格氏法	57
五、零点电位法	58
六、电位滴定法	60
第九节 电位滴定	60
一、滴定终点的确定	61
二、电位滴定的类型	63
三、电位滴定的简化方法	67
第十节 自动电位滴定	69
一、滴定曲线的自动记录	70
二、滴定终点的自动控制	70
思考题和习题	72
第三章 电解分析	75
第一节 电解分析的基本原理	75
一、分解电压和析出电位	76
二、极化与超电位	78

第二节 电重量分析法	82
一、恒电流电解法	83
二、控制阴极电位电解法	87
第三节 汞阴极电解分离	93
第四节 库仑分析法	95
一、方法概要	95
二、控制电位库仑分析	97
三、恒电流库仑滴定	101
四、微库仑分析	110
思考题和习题	115
第四章 极谱分析	119
第一节 极谱分析概述	119
一、极谱分析法基本原理	119
二、极谱曲线的形成条件及定量分析依据	122
三、极谱分析的应用	125
第二节 扩散电流理论	126
一、尤考维奇 (Ilkovič) 扩散电流方程	126
二、尤考维奇公式的讨论	130
三、影响扩散电流的因素	132
第三节 干扰电流及其消除方法	135
一、残余电流	136
二、迁移电流	138
三、极谱极大和抑制	140
四、氧波、叠波、前波和氢波的干扰及消除方法	143
第四节 极谱波方程式和半波电位	147
一、极谱波的种类	147
二、极谱波方程式	149
三、半波电位的应用	154
第五节 极谱定量分析方法	156
一、波高的测量	157
二、极谱定量方法	158
第六节 直流示波极谱法	160

一、示波极谱法的基本原理	161
二、峰电流和峰电位	163
三、直流示波极谱法的特点	165
四、示波极谱法的电容电流	166
第七节 极谱仪器	167
一、极谱电解池	167
二、JP-1A型示波极谱仪的工作原理	168
思考题和习题	171
第五章 极谱分析新技术	174
第一节 溶出伏安法	174
一、方法原理	174
二、峰电流及其影响因素	176
三、溶出伏安法中常用的工作电极	177
四、工作条件	178
五、阳极溶出法的应用举例	179
第二节 极谱催化波法	181
一、极谱动力波及催化波	182
二、氢催化波	184
三、吸附催化波	188
四、其它类型的极谱催化波	189
第三节 交流极谱法及方波极谱法	191
一、交流极谱法	191
二、方波极谱法	194
第四节 脉冲极谱法	199
一、基本原理	199
二、脉冲极谱电解池中的电流成分	200
三、脉冲极谱仪	202
思考题和习题	203
参考文献	204
附录一 标准电位和克式量电位表	205
附录二 极谱半波电位表	219

第一章 电 导 分 析

电导分析 (conductance analysis) 是电分析化学的一个分支。最早用于测定溶度积、离解常数和电解质溶液的其它性质。它可以分为电导法和电导滴定法两类。由于溶液的电导取决于溶液中带电粒子的总数目, 所以, 直接电导测量几乎没有选择性, 只能用来估算离子总量, 而不能区分和测定单个离子的种类和数量。但电导法具有简便、快速、不破坏被测试液等优点, 至今仍保留着在某些方面的应用。电导滴定法准确度较高, 可用于许多物质的测定。高频电导滴定, 允许电极不直接接触溶液而测出电导或介电常数的变化, 避免被测溶液受到污染, 使用上也更为方便。近年来, 以电导池作离子色谱的鉴定器, 其应用得到了发展。本章扼要介绍电导分析的基本原理及其应用。

第一节 基本原理

一、电导和电导率

电荷在导体中定向移动就形成电流。溶液导电与金属导电不同, 金属导电是依靠金属内部的自由电子移动来导电的; 电解质溶液导电则是通过溶液中正负离子在外电场作用下分别向阴阳两极迁移来实现的, 两个方向的运动有相同的效果。通过溶液的总电量, 为正负离子导电量的总和。

电解质溶液为离子传导。因此, 溶液的电阻大, 导电能力就低; 溶液电阻小, 导电能力就高。所以常用“电导”来描述溶液的导电能力。电导是电阻的倒数, 定义为

$$L = \frac{1}{R} \quad (1-1)$$

在温度、压力等条件恒定的情况下，电解质溶液的电阻不仅决定于溶液的固有导电能力，而且与通过电流的导电截面积成反比，与电极间距离成正比，即

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1-2)$$

由式(1-1)、(1-2)可得

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} = \kappa \frac{A}{l} \quad (1-3)$$

式中， l 为溶液导电的长度(cm)； A 为溶液导电的截面积(cm^2)； ρ 为电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)； κ 为电导率(specific conductance)。电导的单位为西门子(siemens)，简称为“西”或S(1S=1A/V)。电导率的单位为S/cm。电导率意味着相距1cm长度并且导电面积为 1cm^2 的两电极间溶液的电导。它表征着溶液的导电能力。要对比不同物质的导电能力，直接对比实验测得的电导是没有意义的，而应对比它们的电导率。

测量溶液电导的双电极系统称为电导池。当电导池装置一定时，电极的截面积(A)与电极间距离(l)是固定不变的(即 l/A 为一常数)，称为电导池常数(θ)。式(1-3)可变换为

$$L = \kappa \frac{1}{\theta} \quad (1-4)$$

显然

$$\kappa = L\theta \quad (1-5)$$

当电导池常数一定时，只要测出溶液的电导值，就能求出该溶液的电导率。

二、当量电导和无限稀释当量电导

不同电解质溶液实测的电导率和溶液浓度的关系如图1-1所示。

由图可见，除溶解度较低的盐或弱电解质外，其它曲线都有一个极大点。这说明，电导率决定于电解质的种类及其浓度。电导率实际上与浓度成正比。但对于较浓的溶液来说，由于离子间相

互作用加大, 导致表观电离度下降, 电导率反而降低。为了解释这一现象, 进而从电解质溶液的本质来分析这些数据, 使用电导率的概念显然是不够理想的。因为电导率只表示体积为 1 cm^3 的溶液的导电能力, 如果改变了浓度, 其中电解质的含量及溶液特性都将发生改变。为此, 引进与浓度有关的当量电导 (equivalent conductance) 的概念。

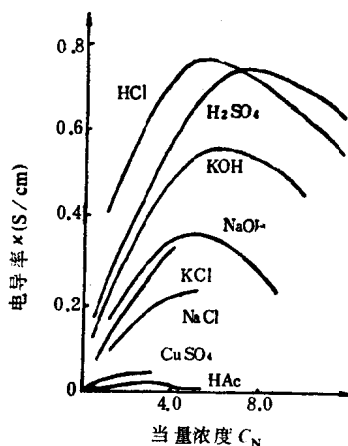


图 1—1 几种电解质溶液的电导率与当量浓度的关系

当量电导相当于溶液中含有 1 克当量电解质时相距 1 cm 的两电极间的电导。当量电导 (Λ) 与电导率 (κ) 的关系, 可从 (1—3) 式中推导得到。根据定义, 当间隔为 1 cm 的两电极间含有 1 克当量溶质时

$$\Lambda = L \quad (1-6)$$

含有 1 克当量溶质的溶液的体积为

$$V = l \cdot A = 1000 / C_N \quad (1-7)$$

式中, V 为溶液体积 (cm^3); C_N 为当量浓度 (N)。将 (1—6)、(1—7) 代入式 (1—3), 得

$$\Lambda = \kappa \frac{1000}{C_N} \quad (1-8)$$

电解质的导电是由溶液内正、负离子共同负担的。强电解质的当量电导是当量离子电导的总和

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1-9)$$

λ_+ 和 λ_- 分别代表正、负离子的当量电导。

对于混合电解质溶液, 又可写成

$$\Lambda = \sum (\lambda_+) + \sum (\lambda_-) \quad (1-10)$$

从式 (1—8) 及 (1—10) 得

$$\kappa = 10^{-3} \sum C_{N_i} \lambda_i \quad (1-11)$$

C_{N_i} 为 i 离子的当量浓度, λ_i 为 i 离子的当量电导。

在极稀溶液中, λ_+ 及 λ_- 趋向极限值 λ_+° 及 λ_-° , 此极限值称为无限稀释当量电导。其大小仅与温度有关。表 1—1 列出一些离子在无限稀释条件下的当量电导。在无限稀释状态下, 电解质

表 1—1 无限稀释溶液的离子当量电导 (25℃)

阳 离 子	λ_+°	阴 离 子	λ_-°
K^+	73.51	F^-	54
Na^+	50.11	Cl^-	76.34
Li^+	349.82	Br^-	78.4
Ag^+	61.92	I^-	76.85
Li^+	38.69	NO_3^-	71.44
NH_4^+	73.4	HCO_3^-	44.48
Tl^+	74.7	OH^-	198
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59.50	CH_3COO^-	40.9
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63.64	$C_2H_3COO^-$	35.81
$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	59.46	$C_3H_7COO^-$	32.59
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53.06	ClO_4^-	68.0
$\frac{1}{3}La^{3+}$	69.6	$C_6H_5COO^-$	32.3
$\frac{1}{3}Co(NH_3)_6^{3+}$	102.3	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	79.8
$\frac{1}{2}Pb^{2+}$	73	$\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{3-}$	101.0
$\frac{1}{2}Cu^{2+}$	53.6	$\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$	110.5
$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	52.8	$\frac{1}{2}C_2O_4^{2-}$	74.15

溶液的当量电导等于其中各种离子当量电导的总和, 称为离子独立运动定律。

对于弱电解质, 由于不完全离解, 溶液的当量电导比完全离解时低。设 α 为离解度, Λ^0 为该电解质无限稀释时的当量电导, 则浓度为 C 时的当量电导为 $\Lambda = \alpha \Lambda^0$ 。因此, 通过电导的测量可以求得弱电解质的离解常数 (α)。

对于难溶盐来说, 在溶液中全部电离, 电导率用无限稀释离子当量电导来表示, (1—11)式可改写为:

$$\kappa = \frac{C}{1000} (\lambda_+^0 + \lambda_-^0) \quad (1-12)$$

上式可用以计算难溶盐的溶解度。

第二节 电导的测量

电导是电阻的倒数。因此, 测量溶液电导的方法与测量溶液电阻的方法相类似。但是测量溶液电导不像用万用表测量电阻那样简单, 因为当电流通过电极时会发生氧化还原反应, 而改变电极附近溶液的组成, 产生“极化”, 从而引起电导测量的严重误差。

采用交流电源可以减轻或消除极化现象, 因为在电极表面的氧化和还原迅速交替进行, 其净结果可认为没有氧化或还原发生。交流电的频率常用 1000 Hz, 亦可用频率为 50 Hz 的工业电。电极材料常用铂制成, 并镀以铂黑, 它可以大大增加电极与溶液的接触面积并减小极化, 同时也降低了电容的干扰。

一种典型而又简单的电导测量方法是电桥平衡法, 其线路结构如图 1—2 所示。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_x 构成韦斯顿电桥, 其中 R_x 代表电导池的池电阻。振荡器产生交流电压加到桥的 AB 端, 从桥的 CD 端输出, 经交流放大器放大后再整流为直流信号推动电表。当电桥平衡时, 电表指示零, 此时

$$R_x = \frac{R_1}{R_2} \cdot R_3 \quad (1-13)$$

R_1 、 R_2 称为“比例臂”, 由准确电阻构成, 可选择 $R_1/R_2 = 0.1$ 、1.0 及 10。 R_3 是一个带刻度盘的可调电阻。因为电导池存在着

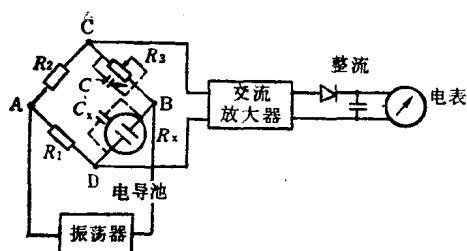


图 1—2 电桥平衡法测量电导

极间电容(虚线表示),所以在 R_3 电阻上加一可变电容以平衡之。

平衡式电桥测量电导操作麻烦,不便于连续自动测量。实际应用中,多采用直读式电导仪,有利于快速和连续自动测量。DDS-11 A 型电导仪主要包括测量电源、测量电路、放大器、指示器等四部分,仪器工作原理如图 1—3 所示。仪器量程共分 11 档,测量范围 $0-10^5 \mu\text{S}/\text{cm}$,相当于电阻 $\infty-100 \Omega$ 。采用分压式线路,仪器能对不同电导池常数的电极进行调节。但这样的仪器,电导率的读出不是线性的,不利于仪表的数字化和用线性记录仪连续记录。使用运算放大器作成的电导仪可克服上述缺点。

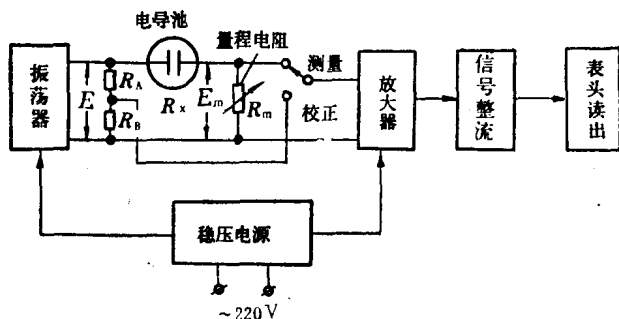


图 1—3 DDS-11 A 型电导仪方框图

另一种测定溶液电导的方法是无电极电导测量法,电磁浓度计就是这一类电导计。其原理如图 1—4。它采用两个环形变压器, T_1 为励磁变压器, T_2 为检测变压器,同时浸于被测溶液 C

中。因此，C 可以看成是一个闭环线圈。C 穿过 T_1 构成 T_1 的次级输出线圈，而 C 穿过 T_2 构成 T_2 的初级输入线圈。若在 T_1 的初级线圈通以 50 Hz 交流电压 E ，在 T_1 的次级线圈（即 C）产生感应电动势，在 C 中就有电流 i ，其值与被测溶液的电导有关。由于 C 又是 T_2 的初级线圈，故在 T_2 的次级线圈中产生感应电压

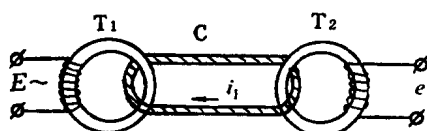


图 1--4 电磁浓度计原理图

e ，其值对应于 i ，因此测量 e 就可测得溶液的电导。

这种方法不采用金属电极，可避免电极污染和极化引起的误差。变压器可密封在耐腐蚀的树脂中，因此防腐性能高。

测量电导有时也使用直流电源。例如高纯水，杂质已经很少，极化现象不会严重。可根据电极上的电位降和流过的很小电流来计算出溶液的电阻或电导。直流电导法的优点是可避免电容、电感和漏电效应，误差来源大大减小。但电极极化将影响测量精度，一般在测量中均采用可逆电极。如氯化物溶液中可使用 Hg/Hg_2Cl_2 电极，而在硫酸盐溶液中采用 Hg/Hg_2SO_4 电极。为了减小电极极化带来的误差，还可采用四电极直流电导法。

测量电解质溶液的电导池，一般可以采用简单的烧杯作为容器，在其中插入一个具有一对固定面积和位置的惰性材料电极即可满足需要。对于较精确的测量，已经设计了各种类型的电导池。在这些设计中，为了预防由于通电放出热量而使电解质变热，常常使用比较多的液体，或者使电导池呈长而窄的管状。以便电导池与恒温器中的液体很好地进行热交换。几种电导池的结构见图 1—5。

由式 (1—4) 可知，电导测量的准确度与电导池常数 (θ) 密切相关，用一已知电导率 (κ) 的溶液置入电导池中测量电导值，