

分析技术词典

电化学分析

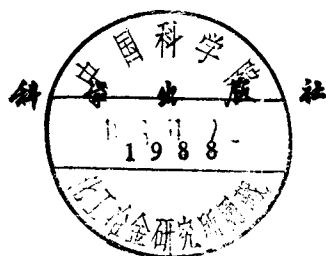
科学出版社

54.6072
390

分析技术词典

电化学分析

南京大学化学系 编



1194/20

内 容 简 介

本书是《分析技术词典》分册之一, 收载电化学分析方面的名词 154 条。每条名词后附有英文名词对照, 并根据本专业的需要作了简明的解释, 部分词后还附有图、表。本书正文按专业分类排列, 书末附有汉语名词首字笔画检索汉语拼音表、汉语拼音索引和英文索引等。

本书可供从事电化学分析工作的技术人员, 教学人员以及工人参考。

分 析 技 术 词 典

电 化 学 分 析

南京大学化学系 编

责任编辑 俞茵茵 李敬东

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1988 年 9 月第一次印刷 印张: 2 5/8

印数: 0001—8,390 字数: 76,000

ISBN 7-03-000424-8/O · 118

定价: 1.15 元

前 言

本书是《分析技术词典》分册之一, 收载电化学分析方面的名词 154 条。全书内容分三个部分列出: 一、各种电化学分析法; 二、各种电流、极谱波及电化学效应; 三、电分析仪器、电极、部件和实验方法。各条名词后附有英文名词对照, 并根据专业的含义作了简明的解释, 部分词后还附有图、表。

本书由南京大学化学系高鸿、陈洪渊、彭慈贞、卢宗桂、朱世民和张文彬等同志集体编写而成。陈洪渊副教授负责校核全书内容, 最后由高鸿教授审查定稿。

在编写过程中, 有关单位和个人给以热情关注并提供了宝贵的意见, 谨此一并致谢。

本书虽经编、审人员一再校阅, 但欠妥或疏漏之处仍恐难免, 希望广大读者提出意见, 以便再版时改正。

1987 年 8 月

使 用 说 明

- [1] 本词典全部名词按专业分类排列。
- [2] 汉语名词的同义词,以常用者为主条,在其项下解释,其它同义词也列为条目,用“即”字引见主条,不另作解释。
- 例如: **极谱滴定法** **Polarographic titration**
即 **安培滴定法**。
- [3] 在其它条目中已解释清楚不需要再另作解释的条目,用“参见”某条表示。
- 例如: **催化电流** **catalytic current**
参见 **催化波**。
- [4] 汉语名词后附有相应的英文名词,其同义词间用“,”号分开。英文名词的缩写用圆括号放在该词后。

目 录

前言	iii
使用说明	iv
专业分类目录	v
词典正文	1
附录	66
(一) 汉语名词首字笔画检索汉语拼音表	66
(二) 汉语拼音索引	67
(三) 英文索引	72

40267

111

专业分类目录

一、各种电化学分析法

电化学分析法	1	交流极谱法	11
电解分析法	1	经典极谱法	11
电重量法	2	阳极溶出伏安法	11
恒电流电解法	2	安培滴定法	12
控制电位电解法	3	伏安滴定法	13
汞阴极电解法	5	电位滴定法	13
内电解法	5	极谱滴定法	13
极谱法	6	示波极谱滴定法	14
伏安法	6	电势滴定法	14
恒电位极谱法	6	库仑分析法	14
单扫描极谱法	7	库仑滴定法	14
方波极谱法	8	控制电位库仑法	16
脉冲极谱法	9	电导滴定	17
示波极谱法	10	高频滴定	17
直流极谱法	11		

二、各种电流、极谱波及电化学效应

法拉第电流	18	充电电流	19
电解电流	18	迁移电流	19
极谱电流	18	扩散电流	19
阴极电流	18	极限电流	20
还原电流	18	前极化电流	20
阳极电流	18	动力电流	20
氧化电流	18	催化电流	20
非法拉第电流	19	峰电流	20
电容电流	19	吸附电流	21
残余电流	19	尤考维奇方程式	21

极谱波	21	极化曲线	31
催化波	22	去极剂	32
可逆波	22	介电常数	32
不可逆波	23	电极反应	32
综合波	23	电双层	33
动力波	24	双电层	33
氧波	25	离子活度	33
吸附波	25	欧姆曲线	34
阳极波	25	毛细管电荷曲线	34
氧化波	26	浓度梯度	35
阴极波	26	电极电双层电容曲线	35
还原波	26	比电导	36
前波	26	式量电位	36
电流效率	26	电极电位	37
扩散电流常数	27	标准电极电位	39
屏蔽效应	27	氧化-还原电位	39
贫乏效应	28	分解电压	39
毛细管常数	28	析出电位	41
峰电位	28	沉积电位	41
半波宽度	28	平衡可逆电位	41
极谱极大	29	过电位	41
离子强度	29	液体接界电位	42
极化作用	30	自发电池	42
浓差极化	30	当量电导	43
去极化	31	迁移率	43

三、电分析仪器、电极、部件和实验方法

pH	44	阻尼	49
pH 计	45	方波电压振幅	49
酸度计	48	库仑计	49
极谱仪	48	流动电解和薄层技术	50
分压轮	48	电极	51

发生电极.....	51	钨电极.....	58
辅助电极.....	51	碳电极.....	58
极化电极.....	51	碳糊电极.....	59
去极化电极.....	52	石墨电极.....	59
指示电极.....	52	旋转电极.....	59
工作电极.....	52	电解池.....	59
甘汞电极.....	52	离子选择(性)电极.....	59
银-氯化银电极.....	53	修饰电极.....	60
硫酸亚汞电极.....	54	电导池.....	60
氢电极.....	54	电导池常数.....	61
氢醌电极.....	54	电感式滴定池.....	61
滴汞电极.....	55	电容式滴定池.....	61
悬汞电极.....	56	指示离子法.....	62
汞膜电极.....	56	工作曲线法.....	62
汞池电极.....	56	标准加入法.....	63
汞层电极.....	56	极大抑制剂.....	63
喷汞电极.....	56	死停终点法.....	63
泉汞电极.....	57	除氧.....	64
金属电极.....	57	支持电解质.....	64
铂电极.....	57	底液.....	64
铂黑电极.....	57	三电极系统.....	65
银电极.....	57	盐桥.....	65
铈电极.....	58		

电化学分析法 electrochemical methods

建立在溶液的 electrochemical 性质上的分析方法称为电化学分析法。溶液的电化学现象一般发生于化学电池中。化学电池主要包括放置在电解质溶液中的两个电极和与这两个电极相连接的外部线路。溶液的电化学性质就是电池的 electrochemical 性质(如电极的电位、电流、电导、电量等)和化学性质(如电解液的化学组成、浓度、氧化态与还原态的比率等)之间的关系。电化学分析法就是利用这些关系把被测定物质的浓度转化为一种电学参量而加以测量。

电化学分析法可分为三大类:

第一类电化学分析法既不涉及电双层也不涉及电极反应。它包括电导分析法、电导滴定法、高频滴定法等。

第二类电化学分析法涉及电双层但不涉及任何电极反应。例如那些通过测量表面张力、非法拉第阻抗而测定浓度的方法。

第三类电化学分析法涉及电极反应。属于这一类的有电位分析法、电解分析法、库仑分析法、极谱法和伏安法等。

电解分析法 electrogravimetric analysis

加直流电压于电解池的两个电极上,使电极上发生氧化-还原反应的过程称为电解。根据电解的原理测定和分离元素的方法称为电解分析法。用适当的电极(最常用的是铂电极)将欲测元素以纯金属或难溶化合物的形式定量地沉积于电极上。在沉积之前和沉积之后称电极的重量,就可以测定该元素的含量。所以这方法也称为电重量分析法。有两种电解过程:控制电位电解过程和控制电流电解过程。电解分析法也分为控制电位电解法和控制电流电解法。

对于可逆反应,电解液中金属离子的活度与电极电位间的关系由能斯特方程式确定:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_M$$

式中 E 是电极的平衡电位, E° 是体系的标准电位, R 是气体常数, n 是一个金属离子还原需要的电子数, F 是法拉第常数, T 是绝对温度, a_M 是与电极成平衡的金属离子的活度。当外加电压使工作电极的电位比平衡电位更负时,就发生电解沉积直到金属离子的活度降低到与所加的电位成平衡为止。如果电极电位足够负,金属离子几乎完全还原成金属沉积到

电极上,留在溶液中的金属离子浓度就能降低到可忽略的程度。当溶液中同时存在几种金属离子时,可将工作电极的电位控制在某一小范围内,使只有被测定的金属在电极上沉积析出,其他离子留在溶液中。或者加入一种配位剂,把大部分有干扰的金属离子转变为配位离子以降低溶液中有干扰的自由金属离子的浓度,使其沉积电位变得更负而不干扰被测定金属的沉积。

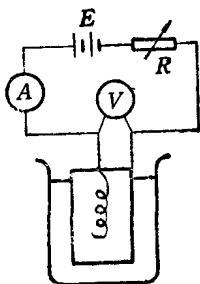
电解分析法最常用的电极材料是铂。对于大多数氧化反应可用铂作为阳极。在沉积较容易还原的金属时,可用铂作为阴极。因氢在铂上的过电位小,对于还原电位很负的金属的沉积,因氢气在铂电极上析出而受干扰。氢在汞上的过电位非常大,所以大部分金属能在汞阴极沉积而不受析出氢的干扰。电重量分析法可以测定的元素有镉、镍、铜、钴、铋、锡、银和金。铅可以成为二氧化铅沉积在阳极上。卤化物可以成为相应的卤化银沉积于银阳极上。电重量分析法虽是一种电化学分析法,但仍然是一种重量分析方法。此法要用贵重金属铂作为电极材料,如使用自动控制电子仪器成本就更高,所以生产上不能大量推广。

电重量法 electrogravimetry

将试液放在电解池中进行电解,使要测定的物质定量地沉积于适当的电极上。在电沉积的前后称电极的重量,即可得出沉积物质的量。这是一种重量分析方法,所以称为电重量法(参见“电解分析法”)。

恒电流电解法 constant current electrolysis

此法属于控制电流的电解过程。电解装置如图所示。直流电压通过可变电阻 R 加到两个铂电极上。析出金属的电极常用网状铂电极。通常加到电解池上的电压比分解电压大,使得电解加速进行。在电解一定时间后,增加电压使电流强度维持近于恒定,称为恒电流电解法。



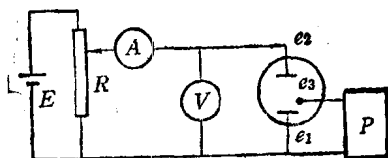
在电解过程中被测定金属离子的浓度不断下降,阴极电位愈来愈负,直到发生另外一种反应以维持电流,如析出氢气或者析出其他金属。这种电解法不用电的方法控制阴极电位。当溶液中只含有一种能在电极上沉积的金属离子时,可用此

法测定。当溶液中含有两种金属离子时,为了使两种金属分离完全,必须引入一种无害的反应以限制阴极电位,使阴极电位不超过要留在溶液中的金属离子的析出电位。于是只有被测定的金属在阴极析出而达到分离的目的。最常利用析出氢气的反应来限制阴极电位。适当地调节溶液的pH可使析氢反应在不同的电位发生。在酸性溶液中,此法可使电动序中在氢以下的金属(如铜)与在氢以上的金属(如锌)分离。当在氢以下的金属完全析出后就析出氢气,电极电位因而稳定不再变负。氢以上的金属留在溶液中不会析出。电解时还可加入一种对于测定没有干扰的试剂。这种试剂可以在干扰反应发生之前在阴极上还原或在阳极上氧化,使电极电位稳定,防止干扰反应的发生。此试剂称为去极化试剂。如电解铜时,阴极上有氢气析出会使铜的沉积性质不好。溶液中如有硝酸盐就可以防止阴极析出氢气。因 NO_3^- 比 H^+ 容易还原,所以 NO_3^- 先在阴极上还原,防止了 H^+ 的还原。硝酸盐称为阴极去极化试剂。恒电流电解法的优点是快速,缺点是选择性差,如两种金属离子的还原电位相差不大,不能用此法分离。

控制电位电解法 controlled potential electrolysis

如试液中含有两种以上金属离子,当用电重量法测定其中一种金属时,其他的金属离子也会在电极上析出而有干扰。把工作电极的电位控制在某一定数值或某一小范围内,使只有被测定的金属沉积在电极上,其他离子留在溶液中,从而达到分离和测定元素的目的,这种方法称为控制电位电解法。在电解过程中,工作电极的电位是被控制的对象。即电极电位决定电极表面起反应体系的氧化态和还原态浓度的比例。在电解过程中被测离子浓度不断降低,所以电流随时间而下降。到被测离子在电极上完全还原,电流趋近于零。

控制电位电解的装置如图所示。 e_1 、 e_2 为铂电极, e_3 为参比电极,



E 为直流电源, P 为电子管伏特计, 用来测量阴极 e , 对于参比电极的电位, R 为变阻器, 调节 R 可以控制阴极的电位。

如溶液中有两种金属离子 M_1 和 M_2 。要使 M_1 析出与 M_2 分离, 必须控制阴极的电位比 M_2 的平衡电位正一些, 而比 M_1 的平衡电位负得多。使留在溶液中 M_1 的浓度只占原始浓度的 0.01%。这样才能达到分离的目的。设 M_1 与 M_2 的原始浓度各为 C_1 与 C_2 , 在电极上析出的过电位各为 η_1 与 η_2 。 M_1 开始析出的电位(近似计算, 用浓度代替活度)为

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg C_1 + \eta_1$$

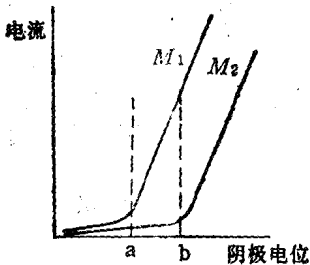
当 M_1 在溶液中的浓度降至原始浓度的 0.01% 时, M_1 的析出电位为

$$E_1' = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{0.01}{100} \times C_1 + \eta_1$$

M_2 开始析出的电位为

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \lg C_2 + \eta_2$$

将阴极电位控制在 E_1' 与 E_2 之间, 就可以使 M_1 基本上完全析出而 M_2 仍留在溶液中。例如电解含有铜与锡的 1mol/dm^3 盐酸溶液, 保持阴极的电位在 -0.35 至 -0.40 伏(对甘汞参比电极而言)之间, 可使铜定量沉积与



锡分离。也可以从实验条件下两种金属离子的阴极极化曲线确定控制的电位。图中为 M_1 和 M_2 的极化曲线。要使 M_1 析出, 阴极电位应负于 a , 要防止 M_2 析出, 电位应正于 b 。阴极电位控制在负于 a 但略正于 b 之值, 就可使 M_1 定量析出而 M_2 留在溶液中。

此法的优点是选择性高, 可以有选择地电解析出一种金属, 避免了化

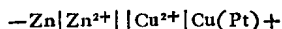
学分离。如果金属析出的过电位可以不计, 两种二价金属离子的还原电位相差 0.2 伏以上, 两种一价金属离子的还原电位相差 0.35 伏以上, 可用此法定量分离。此法可用于分离测定银(与铜分离)、铜(与铋、锑、铅、锡、镍等分离)、铋(与铅、锡、锑等分离)、镉(与锌分离)等金属。分析铜合金时, 可用此法先把铜电解分离。

汞阴极电解法 electrolysis with mercury cathode

以汞为阴极以铂为阳极的电解方法称为汞阴极电解法。汞阴极电解是一种很有用的分离方法。电解时可用恒电流电解,也可用控制阴极电位电解。汞作为阴极有两个优点:(1)氢在汞阴极上有很大的过电位,因而氢在汞阴极上析出的电位比在铂阴极上析出的电位负很多。因此在氢气析出之前,有许多金属离子可以从弱酸性溶液中在汞阴极上析出。(2)许多金属可以和汞生成汞齐。有些不能在铂电极上析出的金属,由于生成汞齐降低了它们的析出电位,也可以在汞阴极上析出。用汞阴极在弱酸性溶液中进行电解时,能在阴极上析出的金属有:铁、钴、镍、铬、钼、铜、银、金、锌、镉、汞、镓、铟、铊、锡、铋、铅及部分锰。铝、钛、钒、铌、钽、锆、铪、钍、碱金属和碱土金属等留在溶液中。此法可用来除去试样中的大量成分以利于微量成分的测定。也可用来提纯试剂除去杂质。因为汞的蒸气很毒,不宜烘干,并且汞的比重很大,电极本身太重,难以准确称量析出金属的量。所以汞阴极电解法不用作测定方法。

内电解法 internal electrolysis

内电解是不用外来电源的自发电解过程。如将金属锌和铂作成两个电极,短路后插入稀的硫酸铜溶液中,铜便在铂电极上析出,形成铜锌原电池:



这个电池自发地发生反应,锌溶解同时析出铜,直到铜完全析出为止。这种用自己的两极组成的原电池的电动势进行电解的过程,称为自发电解或内电解。所以内电解池又是一个原电池。原电池的负极(如锌极)是电解池的阳极,原电池的正极(如铜极)是电解池的阴极。内电解的电压就是原电池的电动势。在上面的例子中,电解电压 V 可用下式表示 (25℃):

$$V = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = iR$$

式中 i 是内电解的电流强度, R 是电解池的内阻。在电解过程中, $[\text{Zn}^{2+}]$ 增加, $[\text{Cu}^{2+}]$ 减少, 因此电解电压 V 愈来愈小, i 也愈来愈小。电解完成时电流趋近于零。内电解的电流强度决定于原电池的电动势和电解池的内阻。内阻愈大, 电流愈小, 电解所需要的时间愈长。要减少内阻才能加快电解的速度。原电池的电动势的大小决定于组成两个电极的金属在电动序中的位置。两者离得愈远, 原电池的电动势(即电解电压)就愈大。

通常用铂网作阴极,电解开始后被测金属析出于铂网上,铂极就成为该金属电极。用什么金属作阳极,要看被测定的金属而定。内电解是一种限制外加电压的电解方法。这里电压的限制是靠选择阳极材料来实现的。因此适当地选择阳极材料可使内电解具有一定的选择性而达到分离金属的目的。如溶液中含有 Ag^+ 和 Pb^{2+} ,要测定银,可选铜作阳极。这样;只有银析出,铅不会析出。选铅作阳极更好,可得较大的电解电压。内电解法适用于测定大量活泼金属或合金中的少量贵金属。内电解近年用得比较少。

极谱法 polarographic method, polarography

极谱法和伏安法都是电化学分析法,通过测定电解过程中所得的电流-电压(或电位-时间)曲线来确定溶液中被测定物质的浓度。它们和同类中其它电化学分析法的区别在于电解池中使用一个极化电极和一个去极化电极。极谱法与伏安法的区别在于极化电极的不同。凡使用滴汞电极或其它表面能够周期性更新的液体电极者称极谱法;凡使用表面静止的液体或固体电极者称伏安法。

极谱法和伏安法都建立在电解过程的基础上,电解过程分为两大类,极谱法和伏安法也相应地分为两大类:控制电位极谱法(伏安法)和控制电流极谱法(伏安法)。在控制电位极谱法中,极化电极的电位是被控制的对象,是激发讯号;电流是被测量的对象,是响应讯号。在控制电流极谱法中电流是被控制的对象,是激发讯号;电位是被测定的对象,是响应讯号。

控制电位极谱法又细分为恒电位极谱法、交流极谱法、单扫描极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法等。

控制电流极谱法又细分为计时电位法和示波极谱法等。

伏安法 voltammetry

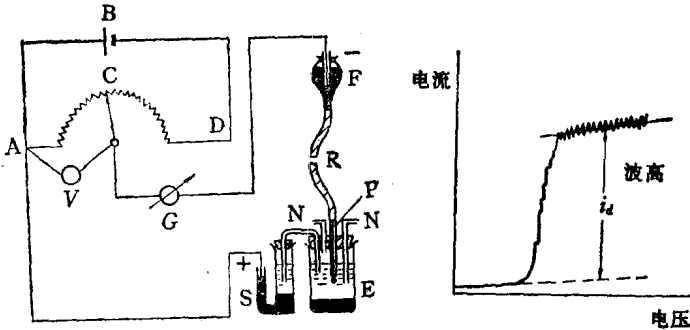
参见 极谱法。

恒电位极谱法 polarography at constant potential

又称经典极谱法或直流极谱法。是控制电位极谱法的一种。它和其它控制电位极谱法的区别在于滴汞电极的电位改变很慢。虽然总的说来滴汞电极的电位是不断改变的,但变化的速率很慢,对于每一个汞滴来

说,在汞滴存在期间,汞滴上的电位是恒定的,电流只随汞滴面积的变化而变化。利用这种方法来测定极谱曲线时,要通过很多汞滴才能得到一条极谱曲线。

经典极谱法的装置见图。电解池中置被测定溶液和支持电解质,通氮除氧,逐步增加外加电压,甘汞电极的电位保持不变,滴汞电极的电位随着外加电压的增大愈来愈负。能在电极上还原或氧化的物质在电流-电压曲线上产生极谱波(如图),波高与浓度成正比。经典极谱法可用于测定金属离子和有机物质,一个极谱图可以同时测定两个甚至三个金属。经典极谱法的浓度范围为 10^{-2} — 10^{-3} mol/dm³。使用自动笔录式仪器,方法快速、准确。



F: 汞储瓶 R: 橡皮管 P: 毛细管
S: 甘汞电极 N: 氮气出入口 G: 检流计
V: 电压表

单扫描极谱法 single-sweep polarography

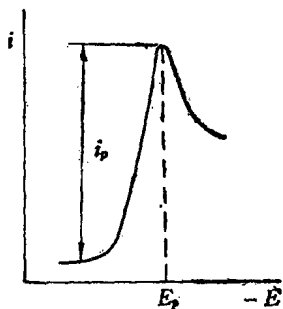
控制电位极谱法(参见“极谱法”)的一种。这种方法的特点是:在一个汞滴的最后时刻,当汞滴的面积基本上保持恒定的时候,把滴汞电极的电位从一个数值连续改变到另一个数值(例如从 -0.5 到 -1 伏),同时用阴极射线示波器来观察电流随电位的变化。由于电极电位改变的方式为 $E = E_i - vt$ (E_i 为初始电位, v 为电位改变的速率, t 为时间),电极电位是时间的线性函数,又用示波器观察 $i-E$ 曲线,所以又称为线性变位示波极谱法。单扫描是指在一个汞滴上,只加一次扫描电压。

单扫描极谱法的 $i-E$ 曲线如图所示。峰电流 i_p 遵守 Randles 方程式:

$$i_p = kn^{3/2}CD^{1/2}m^{2/3}t_p^{2/3}v^{1/2}$$

式中 n 为电极反应所包括的电子数; C 为被测离子浓度; D 为被测离子在溶液中的扩散系数; v 为电极电位改变的速率; m 为滴汞电极汞的流速; t_p 为电流峰出现的时间(从汞滴开始生成算起)。对于可逆电极反应, 峰电位 E_p 与直流极谱半波电位 $E_{1/2}$ 间的关系为:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.028}{n} \text{ 伏特 (25}^\circ\text{C)}$$



单扫描极谱法的特点: (1) 方法快速, 直接在示波管荧光屏上测量电流。(2) 灵敏度比一般极谱法高一到两个数量级, 但低于方波极谱。

方波极谱法 square wave polarography

在通常的、缓慢改变的直流电压上面、叠加一个低频率、小振幅(≤ 50 毫伏)的方形波电压, 并在方波电压改变方向前的一瞬间记录通过电解池的交流电流的极谱方法称为方波极谱法。它是极谱法的一种, 也是极谱法中灵敏度比较高的方法之一。在合适的情况下, 测定的最低浓度可达 10^{-7} mol/dm^3 , 个别离子的检出下限达到 10^{-8} mol/dm^3 。它所以有很高的灵敏度是由于它在充电电流消失的时刻记录电流, 极谱电流中没有充电电流, 因而可以通过放大电流来提高灵敏度。方波极谱的分辨力好, 可以分开 Cd 波和 In 波(两者相差 45 毫伏, 如图)。方波极谱的前面电流对后面电

