

全国轻化工类高等学校  
工业分析专业系列教材

# 电化学分析法

# 实验与习题

齐齐哈尔轻工学院 郑州轻工学院 成都大学 大连轻工学院



重庆大学出版社

# 电化分析法实验与习题

主 编 张绍衡  
副主编 李国童  
高文秦

重庆大学出版社

## 电化学分析法实验与习题

主 编 张绍衡  
副 主 编 李国童  
高文秦  
责任编辑 陈晓阳

重庆大学出版社出版发行  
新华书店经销  
重庆大学印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张： 7 字数： 188 千  
1993年9月第1版 1993年9月第1次印刷

印数： 1—6000

ISBN 7-5624-0575-1

TQ·13

定价：4.90元

(川)新登字020号

## 编写说明

齐齐哈尔轻工学院发起并组织全国十一所轻化工类高等学校共同编写的“全国轻化工类高等学校工业分析专业系列教材”，自1990年3月陆续出版以来，已使用2年，受到了全国轻化工类高等学校、专业相关的高等学校、科研单位及企事业相关专业的科技工作者的欢迎。为全面培养人才，为使读者获得本专业较全面的技能，能在社会实践中发挥独立分析问题和解决问题的实践能力，现出版相应于主系列教材的配套系列教材——《色谱分析法实验与习题》、《波谱分析法实验与习题》、《光谱分析法实验与习题》、《电化学分析法实验与习题》及《分析仪器实验与维修》，亦属建国以来本专业创编教材。

齐齐哈尔轻工学院、北京化工学院、郑州轻工业学院、北京轻工业学院、大连轻工学院、沈阳化工学院、杭州大学、浙江工学院、上海工程技术大学纺织学院、华东冶金学院、成都大学参加该系列教材编写工作的同志，于1991年5月于齐齐哈尔轻工学院召开了第一次全体会议，充分讨论了该系列教材编写大纲、编写内容、编写计划、编写分工；并经民主协商确定了本系列教材编委会，各门教材主编、副主编；重庆大学出版社代表在会上讲述了有关出版教材的要求。

该系列教材编委会组成如下：

主任委员：史景江

副主任委员：于世林 张绍衡 郭德济

委 员：张达英 刘颐荣 李寅蔚 杨国樑 刘汉成

朱艳云 王儒富 蒋孔颐 高文秦

李国童 刘瑞华

会议经过充分讨论，确立该系列教材要贯彻与主系列配套精神，以主教材内容为纲，以补充新内容为方向，少而精，字数限

在15~20万范围内,突出新实验题目、新技术及新方法,实验课题覆盖面要宽,突出代表性,必选及任选题目由各院校根据本校实际情况酌定。

此后,于1992年1月在北京化工学院又召开了该系列教材的主编会议,对全系列教材初稿进行了认真的审查和讨论,提出了修改意见,明确了统一编号格式和出版要求,并返还作者重修。后经主编审查定稿,于1992年下半年先后提交出版社出版。

参加本系列教材编写者,都是具有丰富教学经验的专业教师,他们绝大多数为教授、副教授。但是,由于任务较重,合作院校较多,错误和不足在所难免,恳请读者提出批评与指正。

本书是主系列教材的配套教材之一,参加本书编写的同志有:郑州轻工学院张绍衡(绪论、第一篇第五章);成都大学高文秦(第一篇第一章、第二篇第一章);大连轻工学院朱艳云(第一篇第二章);齐齐哈尔轻工学院李国童、国振毅(第一篇第三章、第二篇第三章);齐齐哈尔轻工学院杨铁金(第一篇第四章、第二篇第四章);郑州轻工学院张厚德(第二篇第二、五章)。最后,由高文秦统一全书法定计量单位。

工业分析专业系列配套教材编写委员会

1992.9.于齐齐哈尔

# 绪 论

电化学分析法是建立在溶液电化学性质基础上的一类分析方法。它是仪器分析的一个重要分支。它产生于19世纪初。由于该方法准确度及灵敏度高，选择性好，可适用于各级含量组分的测定，且仪器设备简单，易于实现自动化。因此这种方法近百年内得到迅速发展，并广泛应用于各个领域。

目前，随着电子技术的进步，各种电化学分析的新方法、新仪器不断出现，仪器自动化、灵敏度不断提高，且向着连续监测、各种仪器联用和计算机化方向发展。电化学分析方法在分析中占有重要地位，并得到广大分析工作者的欢迎。现在它不仅是环境保护分析、有机物分析、药物和生化分析等方面的重要手段，同时在电化学理论的研究中也发挥了重要作用。

电化学分析方法主要可分为：电导分析法、电位分析法、电解分析法、库仑分析法及极谱分析法。简要介绍如下。

## 一、电导分析法

测量溶液的电导值以求得溶液中某一物质浓度的方法称为电导分析法。电导分析法可分为两类：一类是通过直接测量试样溶液的电导来确定有关组分含量，称为直接电导分析。另一种是利用滴定反应所引起的溶液电导变化以确定反应的终点，称为电导滴定。

直接电导法具有灵敏度高，仪器简单，测量方便等优点，因而得到广泛应用，但由于在一定条件下溶液的电导与存在于溶液中的离子数目，离子所带电荷及其淌度有关，溶液的电导是所有存在于溶液中的各种离子的电导总和，而不是某个离子的特定性质，因此该法选择性较差。

电导滴定法可适用于许多物质的测量，主要优点是可用于很稀溶液的滴定，并可用于反应很不完全的体系。例如：在酚的水

溶液中,  $k_a = 10^{-10}$ , 用指示剂法测定酚时, 等当点的pH值改变很小, 因此不能明确判断终点, 但用电导滴定法测定酚时, 终点明显。电导滴定法特别适用于稀溶液 ( $< 10^{-4} \text{mol/L}$ )。但随着溶液总电解质浓度的增加, 准确度变差, 这是由于加入滴定剂引起的电导变化, 被滴定溶液中的总电解质的电导值所掩盖, 使得终点判断不准, 甚至无法判断。

目前电导分析法已被广泛应用于自动和连续监测。如水质监测, 土壤中盐分测定, 大气中 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 的检测, 并在色谱仪中用作检测器。

电导分析法, 也常用于物理化学常数的测定, 如弱电解质电离常数的测定, 难溶盐溶度积的测定及反应速率的测定。

## 二、电位分析法

电位分析法是利用电极电位和活度(或浓度)的关系来测定被测物质浓度的一种电化学方法。通常该法是由一支指示电极与另一支相应的参比电极插入待测溶液中, 构成一个电化学电池, 通过测定电池的某些参数(如电动势)或这些参数的变化来进行定性和定量分析的。

电位分析法通常分为两类: 直接电位法和电位滴定法。

直接电位法(或称离子选择性电极法)是利用专用指示电极(如离子选择性电极)将被测物质的活度(或浓度)转变为电极电位值加以测定, 然后根据能斯特(Nernst)方程式, 从电位直接算出该物质的含量。

能斯特(Nernst)方程形式:

$$E = C + \frac{0.0592}{n} \lg a_A \quad (25^\circ\text{C})$$

式中,  $E$ ——电极电位;  $n$ ——电极反应中转移的电子数;  $a_A$ ——待测物质的活度。这是直接电位法的基本公式。

电位滴定法是利用电极电位的变化来确定终点的容量分析法。

直接电位法是在被测物质的平衡体系不发生变化的条件下进行测量的，所测得的是物质游离离子的量，而电位滴定法测定的是物质的总量。例如，电位法测定醋酸溶液中 $H^+$ 浓度时，电位滴定法测出的是溶液中 $H^+$ 的总量，包括已离解的和未离解的 $H^+$ ；直接电位法只测定溶液中已经存在的自由 $H^+$ ，不影响离解平衡。

电位法选择性好，在多数情况下共存离子干扰很小，对组成复杂的试样往往不需要经过分离处理即可直接测量，操作简单，分析速度快。直接电位法灵敏度高，检出限一般为 $10^{-8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。电位滴定法则适用于常量分析。

电位分析法是目前常用的方法之一，它不但用于测定其它方法难以测定的许多离子，如，碱金属、碱土金属离子、阴离子和有机离子，也用于研究溶液平衡理论。如测定弱碱的质子化常数 $K$ 、络合常数、活度系数和溶度积等。

### 三、电解分析及库仑分析法

电解分析法是一种最早的电化学分析方法，它是根据电解原理建立起来的测定和分离金属元素的一种方法。电解分析法包括电重量分析法（又分为恒电流电解分析法和控制电位电解分析法）和电解分离法。

电重量分析法是将被测定的金属元素以纯金属或组成一定的化合物形式，全部电析于电极（常用铂电极）上，称量电极在沉积前后的重量，求得被测物质的含量。

采用控制电极电位的方式进行电解，可以将某些离子从溶液中析出，另一些离子留在溶液中，以达到分离目的，这种方法称为电解分离法。

电解分析法在实际工作中是一种经常使用的方法。恒电流电解分析法，由于设备简单，准确度可达0.2%，对铜及铜合金中大量铜的测定，至今仍是常用的精密测定方法。除Cu外，用此法还可以测定Pb、Sb、Bi、Cd、Ag、Fe、Co、Ni、Sn、Zn等金属。控制电位电解分析法，选择性好，准确度高，电解时间短。通过



控制阴极电位可分离并测定一些金属元素。例如银和铜共存时分离并测定银，铜和铋、铅、镍、镉、锌、铈共存时，分离铋等金属测定铜。控制阳极电位可测定氯化物含量。目前控制电位电解分析法是电重量分析法中应用最广泛的一种分析方法。电解分离方法常用于提纯分析用试剂，也用于除去被测样品中的主组分。

库仑分析法是根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质含量的方法。它是在电解分析的基础上发展起来的。

库仑分析的基础是法拉第定律：

$$W = \frac{QM}{Fn} = \frac{M}{nF} it$$

式中， $W$ ——物质在电极上析出的克数(g)； $Q$ ——电量(C)； $M$ ——摩尔质量； $n$ ——电子转移数； $F$ ——法拉第常数(96487C)； $i$ ——电解电流强度(mA)； $t$ ——电解的时间(s)。

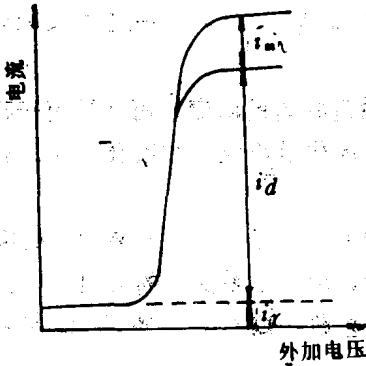
库仑分析中，电极反应的电流效率必须为100%，即通过溶液的电量必须全部用于电解被分析的物质。而无其它副反应发生，这样才可通过测量消耗的电量( $it$ )来计算电极反应产物的量。

库仑分析可分为控制电位库仑法和恒电流库仑法。前者用控制电极电位的方式，将被分析物全部电解，并用库仑计或作图法来测定电解时所消耗的电量，由此计算出电极上起反应的被测物质的量。后者是在电解池中控制恒定电流进行电解，通过电极反应产生一种能与被测组分进行定量反应的物质(称电生滴定剂)，其终点可用化学指示剂的方法或电化学等方法来确定。通过测定电解到终点所需的时间，计算被测物质的量，这个方法也称库仑滴定法。

库仑分析法具有灵敏度高、设备简单、测定速度快、准确度高等优点。可测定微量和痕量物质。特别是库仑滴定法，可以测定电解时在电极上不能全部起反应或不起反应的物质，使用范围较广，但此法干扰因素较多，不适宜测定较复杂的溶液体系，

#### 四、极谱分析法

极谱分析法，是以特殊电解过程中所得“电流—电压”（或“电流—时间”）曲线为依据，对被测物质进行定性和定量分析的方法。



极谱图

经典极谱法，是以滴汞电极为工作电极，以大面积的甘汞电极或静止汞电极为参比电极。这种极谱法由于电解过程电位变化很慢，因而也称为恒电位极谱法。电解时溶液静止，在均匀施加递增电压的情况下，滴汞电极上离子被还原或氧化而产生电流 ( $i$ )。电流 ( $i$ ) 与所加电压 ( $E$ ) 之间的关系

曲线如极谱图 (0-1)。

当电压 ( $E$ ) 增大到某值之后，电流 ( $i$ ) 达到一极限值。此时的电流称为极限电流。它包括迁移电流 ( $i_m$ )；扩散电流 ( $i_d$ )；及残余电流 ( $i_r$ ) 三部分。

根据尤考维奇 (Ilkovic) 方程：

$$i_d = 607nD^{1/2}m^2/s t^{1/6}c$$

式中， $i_d$ ——扩散电流 ( $\mu A$ )； $n$ ——电极反应中电子转移数； $D$ ——扩散系数 ( $Cm^2 \cdot S^{-1}$ )； $m$ ——汞流速 ( $mg \cdot S^{-1}$ )； $t$ ——滴汞周期 ( $s$ )； $C$ ——被测物质的浓度 ( $mmol \cdot L^{-1}$ )。当实验条件恒定时，上式可写为：

$$i_d = kC$$

即扩散电流 ( $i_d$ ) 与离子浓度成正比。

迁移电流和残余电流都是极谱分析中所不需要的，故应消除。迁移电流可通过加入支持电解质消除。残余电流则可通过纯化试剂，预先除去溶解氧，以及在测量仪器中设置补偿装置等方

法，使其降到最小。

在扩散电流一半处所对应的电位，称为半波电位( $E_{1/2}$ )。它是极谱定性分析的基础。

极谱分析法的应用范围极广，一般凡是能在电极上进行氧化或还原反应的无机物和有机物，都有可能用极谱法进行测定。

经典极谱法定量分析的浓度范围在  $10^{-5}$ — $10^{-2}$ mol/L，相对误差一般在 2 ~ 3 % 之间。

目前，极谱分析法不仅用于微量物质的测定，而且被用于研究电极过程，以及与电极过程有关的化学反应。如络合反应，催化反应和质子化反应等。

学好电化学分析法不但要掌握它的理论，同时要掌握它的实验技能，这样才能培养有实践能力、理论联系实际的有效人材。为此，围绕上述五个部分配合主系列教材编写了这本实验与习题。

# 目 录

## 绪 论

## 实 验

第一章 法定计量单位与数据处理.....	( 1 )
第一节 法定计量单位与国际单位制.....	( 1 )
第二节 分析化学使用的法定计量单位.....	( 5 )
第三节 实验数据处理与数值方法介绍.....	( 13 )
第四节 有效数字及其运算规则.....	( 14 )
第五节 实验中的误差及其分类.....	( 16 )
第六节 数据处理中的基本术语及涵义.....	( 17 )
第七节 偶然误差与可疑值的舍弃.....	( 23 )
第二章 电导分析法.....	( 30 )
实验一 电导池常数及水的纯度测定.....	( 30 )
实验二 盐酸和醋酸混合液的电导滴定.....	( 33 )
实验三 午餐肉中氯的电导滴定.....	( 36 )
附录一 不同温度时KCl溶液的电导率.....	( 41 )
附录二 电导分析中铂黑电极的制备及用水.....	( 42 )
附录三 电导分析中常用仪器:DDS-11A电导率仪的使用.....	( 43 )
第三章 电位分析法.....	( 48 )
实验四 皮蛋的pH值测定.....	( 48 )
实验五 工业废水的pH值测定.....	( 50 )
实验六 饮用水中氟含量测定——工作曲线法.....	( 51 )
实验七 氟电极测定食品中氟(标准加入法).....	( 54 )
实验八 氯离子选择性电极性能测试.....	( 57 )
实验九 糖精电极测定食品中的糖精钠.....	( 59 )
实验十 用AgNO <sub>3</sub> 标准溶液电位滴定法测定铜电解中的氯 离子含量.....	( 62 )
实验十一 PVC钙液膜电极的工作曲线法及电位滴定法测试.....	( 65 )
附录 电位分析法中常见仪器的使用方法.....	( 68 )

第四章 电解分析法及库仑分析法.....	( 82 )
实验十二 铜或铜合金中铜的测定及铜合金中铜与铅的同时测定——恒电流电解法.....	( 82 )
实验十三 控制电位电解分离铜、铋和铅.....	( 86 )
实验十四 库仑滴定法测定痕量砷.....	( 89 )
实验十五 微库仑分析法测定有机化合物的含硫量.....	( 92 )
实验十六 库仑分析法测定石油产品中微量水.....	( 96 )
第五章 极谱分析法.....	( 100 )
实验十七 极谱定性和定量测定铜.....	( 100 )
实验十八 极谱半波电位和电极反应电子数的测定.....	( 103 )
实验十九 农药 E-605 的极谱分析.....	( 105 )
实验二十 极谱催化波法测定水中痕量铜.....	( 107 )
实验二十一 单扫描示波极谱法测定铅和镉.....	( 109 )
实验二十二 阳极溶出伏安法测铜.....	( 112 )
实验二十三 线性扫描伏安法同时测定烟草中镉、铅.....	( 114 )
实验二十四 交流示波极谱滴定法测定胃舒平中 Al.....	( 116 )
附录一 极谱分析实验的准备工作.....	( 121 )
附录二 883 型笔录式极谱仪的使用.....	( 126 )
附录三 JP-1A 型示波极谱仪的使用.....	( 129 )
附录四 AD-1 型极谱仪.....	( 133 )
附录五 LS-1A 型交流示波极谱滴定仪的使用.....	( 136 )

### 思考与习题

第一章 电化学分析法基本理论.....	( 139 )
第二章 电导分析法.....	( 163 )
第三章 电位分析法.....	( 169 )
第四章 电解分析及库仑分析法.....	( 176 )
第五章 极谱分析法.....	( 190 )

### 参考文献

# 第一章 法定计量单位与数据处理

## 第一节 法定计量单位与国际单位制

中华人民共和国法定计量单位（简称法定单位）是以国际单位制单位为基础，同时选用了一些非国际单位制的单位构成的。国务院1984年2月27日发布命令，要求在全国范围内执行。

### 一、国际单位制（SI）

国际单位制（简称SI制，The International System of Units）

是在米制基础上发展起来的单位制，由1960年第11届国际计量大会(CGPM)正式通过，后经第12、13、14、15等届大会的陆续补充和修改，形成现今具有7个基本单位、2个辅助单位、17个具有专门名称的导出单位和16个词冠的完整形式的国际单位制。是国际上共同确立并加以推行的单位制。

国际单位制包括SI单位、SI词头和SI单位的十进制倍数与分数单位三部分。（其中SI单位又包括基本单位、辅助单位和具有专门名称的导出单位三部分）。列表如下：

表1-1-1 国际单位制的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克，（公斤）	kg
时间	秒	s
电流	安〔培〕	A
热力学温度	开〔尔文〕	K
物质的量	摩〔尔〕	mol
发光强度	坎〔德拉〕	cd

注：1. [ ]内的字，是在不致混淆的情况下，可以省略的字。

2. ( )内的字为前者的同义语。

表1-1-2 国际单位制的辅助单位

量的名称	单位名称	单位符号
平面角	弧度	rad
立体角	球面度	sr

表1-1-3 国际单位制中具有专门名称的导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	其它表示式例
频率	赫〔兹〕	Hz	$s^{-1}$
力; 重力	牛〔顿〕	N	$kg \cdot m/s^2$
应力; 压强; 压力	帕〔斯卡〕	Pa	$N/m^2$
能量; 功; 热	焦〔尔〕	J	$N \cdot m$
功率; 辐射通量	瓦〔特〕	W	$J/s$
电荷量	库〔仑〕	C	$A \cdot s$
电位; 电压; 电动势	伏〔特〕	V	$W/A$
电容	法〔拉〕	F	$C/A$
电阻	欧〔姆〕	$\Omega$	$V/A$
电导	西〔门子〕	S	$A/V$
磁通量	韦〔伯〕	Wb	$V \cdot s$
磁通量密度; 磁感应强度	特〔斯拉〕	T	$Wb/m^2$
电感	亨〔利〕	H	$Wb/A$
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}C$	
光通量	流〔明〕	lm	$cd \cdot sr$
光照度	勒〔克斯〕	lx	$lm/m^2$
放射性活度	贝可〔勒尔〕	Bq	$s^{-1}$
吸收剂量	戈〔瑞〕	Gy	$J/kg$
剂量当量	希〔沃特〕	Sv	$J/kg$

表1-1-4 用于构成十进倍数和分数单位的词头

所表示的因数	词头名称	词头符号
$10^{18}$	艾〔可萨〕	E
$10^{15}$	拍〔它〕	P
$10^{12}$	太〔拉〕	T
$10^9$	吉〔伽〕	G
$10^6$	兆	M
$10^3$	千	k
$10^2$	百	h
$10^1$	十	da
$10^{-1}$	分	d
$10^{-2}$	厘	c
$10^{-3}$	毫	m
$10^{-6}$	微	$\mu$
$10^{-9}$	纳〔诺〕	n
$10^{-12}$	皮〔可〕	P
$10^{-15}$	飞〔母托〕	f
$10^{-18}$	阿〔托〕	a

注： $10^4$ 称为万， $10^8$ 称为亿， $10^{12}$ 称为万亿，这类数词的使用不受词头名称的影响，但不应与词头混淆。

## 二、法定计量单位

我国的法定计量单位除包括以上介绍的国际单位制（SI）单位外，还选用了一些非国际单位制的单位。

表1-1-5 国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时 间	分	min	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
	〔小〕时	h	$1 \text{ h} = 60 \text{ min} = 3600 \text{ s}$
	天〔日〕	d	$1 \text{ d} = 24 \text{ h} = 86400 \text{ s}$
平 面 角	〔角〕秒	( $''$ )	$1'' = (\pi/64800) \text{ rad}$
	〔角〕分	( $'$ )	$1' = 60'' = (\pi/10800) \text{ rad}$
	度	( $^\circ$ )	$1^\circ = 60' = (\pi/180) \text{ rad}$ ( $\pi$ 为圆周率)



续表

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
旋转速度	转 每 分	r/min	$1\text{r/min}=(1/60)\text{s}^{-1}$
长 度	海 里	nmile	$1\text{n mile}=1852\text{m}$ (只用于航程)
速 度	节	kn	$1\text{kn}=1\text{n mile/h}$ $= (1852/3600)\text{m/s}$ (只用于航程)
质 量	吨	t	$1\text{t}=10^3\text{kg}$
	原子质量单位	u	$1\text{u}\approx 1.6605655\times 10^{-27}\text{kg}$
体 积	升	L, (l)	$1\text{L}=1\text{dm}^3=10^{-3}\text{m}^3$
能	电子伏	eV	$1\text{eV}\approx 1.6021892\times 10^{-19}\text{J}$
能 级	分 贝	dB	
线 密 度	特(克斯)	tex	$1\text{tex}=1\text{g/km}$

注: 1. 周、月、年(年的符号为 $a$ )为一般常用时间单位。

2. 角度单位度分秒的符号不处于数字后时, 用斜线。

3. 人民生活和贸易中, 质量习惯称为重量。

4. 公里为千米的俗称, 符号为km。

在执行法定单位制后, 最终要被废弃的单位, 见表1-1-6。

表1-1-6 最终要被废弃的单位

物 理 量	名 称	符 号	定 义
压 强	大 气 压	atm	$101325\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
	毛	torr	$133.322\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
	毫米汞柱	mmHg	$133.322\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
能 量	英热单位	BTU	$1055.056\text{J}$
	千瓦·小时	kwh	$3.6\times 10^6\text{J}$
	热化学卡	calth	$4.18\text{J}$