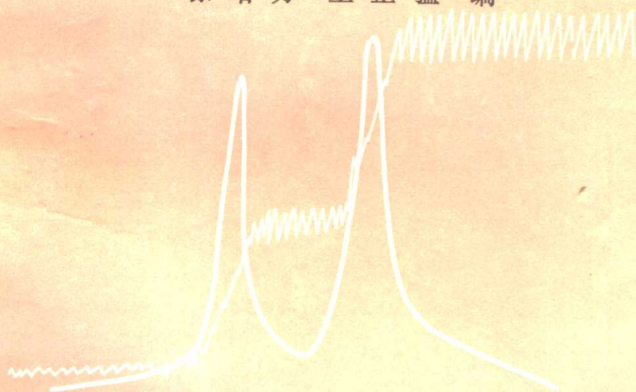


高等学校教材

仪器分析 (一)

电 化 学 分 析

徐培方 王正猛 编



地质出版社

高等学校教材

仪器分析 (一)

电 化 学 分 析

徐培方 王正桂 编

地 质 出 版 社

内 容 提 要

本书——《电化学分析》是高等学校教材。书中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。着重于讨论离子选择性电极和各种极谱法的应用，并且专设一章讲述极谱分析新方法。本书除作为高等学校“工业分析”教材之外，也可供科研单位和实验室技术人员参考。

* * *

本书经地质矿产部岩矿分析教材编审委员会于1984年4月召开的审稿会议审稿，同意作为高等学校教材出版。

* * *

高等学校教材 仪器分析（一）

电化学分析

徐培方 王正猛 编

*

责任编辑：林守麟

地质出版社出版

（北京西四）

沧州地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本：850×1168¹/₃₂ · 印张：8¹/₂ 字数：220,300
1985年11月北京第一版·1985年11月北京第一次印刷

印数：1—6,480册 定价：2.05元

统一书号：13038·教228

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

绪言	1
第一章 电位分析	3
第一节 原电池的电动势	3
第二节 电极电位	6
一、电极电位的含义	6
二、电极电位的计算式	7
三、克式量电位	9
第三节 电极的种类	10
一、第一类电极	10
二、第二类电极	10
三、第三类电极	11
四、惰性金属电极	12
五、膜电极	12
第四节 离子选择性电极的种类和结构	13
一、晶体膜电极	14
二、玻璃膜电极	16
三、流动载体膜电极	17
四、敏化电极	19
第五节 选择性电极的电位	20
第六节 离子选择性电极的特性	24
一、离子电极的选择性	24
二、校正曲线和检测下限	26
三、响应时间	28
四、电极的内阻	28
五、不对称电位	29
六、温度系数和等电位点	29
第七节 离子电极的测定条件	31

一、对参比电极的要求·····	31
二、对仪器的要求·····	34
三、分析溶液的条件·····	35
第八节 离子电极的分析方法·····	36
一、校正曲线法·····	36
二、仪器直读法·····	38
三、加入法·····	39
四、格氏法·····	41
五、零点电位法·····	43
六、电位滴定法·····	44
第九节 电位滴定·····	45
一、滴定终点的确定·····	45
二、电位滴定的类型·····	48
三、电位滴定的简化方法·····	52
第十节 自动电位滴定·····	56
一、滴定曲线的自动记录·····	56
二、滴定终点的自动控制·····	57
思考题和习题·····	58
第二章 电解分析·····	62
第一节 电解分析的基本原理·····	62
一、分解电压和分解电位·····	63
二、电解分离的条件·····	65
三、极化现象·····	66
第二节 电重量分析法·····	69
一、恒电流电解法·····	70
二、控制电位电解法·····	75
第三节 汞阴极电解分离·····	80
第四节 库仑分析法·····	82
一、方法概要·····	82
二、控制电位库仑分析·····	83
三、恒电流库仑滴定·····	86

四、库仑滴定的特点和应用	89
思考题和习题	91
第三章 电导分析	96
第一节 电导分析基本原理	96
一、溶液导电的通路	96
二、电导和电导率	97
三、当量电导和无限稀释当量电导	100
第二节 溶液电导的测定方法和仪器	103
第三节 电导法的应用	107
一、水质纯度的测定	107
二、硫和碳的测定	108
三、电导滴定	108
第四节 高频电导滴定	111
一、基本原理	111
二、高频电导滴定仪	113
三、滴定曲线	114
思考题和习题	115
第四章 极谱分析	117
第一节 极谱分析概述	117
一、极谱分析原理	117
二、极谱曲线的形成条件及定量分析依据	120
三、极谱分析的应用	123
第二节 扩散电流理论	124
一、尤考维奇扩散电流方程	124
二、尤考维奇公式的讨论	129
三、影响扩散电流的因素	131
第三节 干扰电流及其消除方法	135
一、残余电流	135
二、迁移电流	137
三、极谱极大和抑制	139

四、氧波、叠波、前波和氢波的干扰及消除方法·····	142
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 ·····	157
一、波高的测量·····	157
二、极谱定量方法·····	158
第六节 极谱滴定法 ·····	161
一、极谱滴定法的基本原理·····	161
二、极谱滴定的装置·····	163
三、滴定曲线的类型·····	163
四、极谱滴定的应用·····	166
第七节 直流示波极谱法 ·····	167
一、示波极谱法的基本原理·····	167
二、峰电流和峰电位·····	169
三、示波极谱法的电容电流·····	171
四、直流示波极谱法的特点·····	172
第八节 极谱仪器 ·····	173
一、极谱电解池·····	178
二、883型极谱仪的结构及工作原理·····	174
三、JP—IA型示波极谱仪的结构及工作原理·····	174
思考题和习题 ·····	181
第五章 极谱分析新技术 ·····	184
第一节 溶出伏安法 ·····	185
一、方法原理·····	185
二、影响溶出峰电流的因素·····	186
三、溶出伏安法中常用的工作电极·····	188
四、工作条件·····	190
五、阴极溶出法的应用举例·····	191
第二节 极谱催化波法 ·····	193

一、化学反应与电极反应相平行的催化波·····	193
二、氢催化波·····	195
三、吸附催化波·····	199
四、其他类型的极谱催化波·····	200
第三节 交流极谱及方波极谱法·····	202
一、交流极谱·····	202
二、方波极谱·····	205
第四节 交流示波极谱法·····	209
一、基本装置·····	206
二、定量分析原理·····	210
三、交流示波极谱法的应用·····	215
第五节 脉冲极谱法·····	218
一、脉冲极谱的类型·····	219
二、脉冲极谱电解池中的电流成分·····	220
三、脉冲极谱仪·····	222
四、脉冲极谱的应用·····	223
第六节 其他极谱新技术简介·····	224
一、半积分极谱法和半微分极谱法·····	224
二、射频极谱法·····	227
三、放射极谱法·····	229
思考题·····	229
参考文献·····	231
附录一 尤考维奇扩散电流方程·····	232
附录二 标准电位和克式量电位表·····	239
附录三 函数 $(10^{4B/S}-1)^{-1}$ 数值表·····	253
附录四 极谱半波电位表·····	258

绪 言

电化学分析是利用物质的电化学性质来测定物质组成的分析方法。电化性质表现于化学电池中，它包括电解质溶液和放置于此溶液中的两个电极，有时还包括与之相连系的电源装置。化学电池本身能输出电能的，称为原电池；在外电源作用下，把电能转换为化学能的称为电解池。电解池和原电池中发生的一切电现象，如溶液的导电、电极与溶液界面间的电位、电流、电量、以及电流—时间曲线、电流—电位曲线等都与溶液中所存在的电解质的含量有关。研究这些电现象与溶液中电解质浓度之间的关系是电化学分析的主要内容之一。因为电化学分析就是利用这些关系把被测物质的浓度转化为某种电讯息而加以测量的。在不同讯息的转换中，力图准确、灵敏并应具有一定的特效性，才能应用于分析。为此目的，电化学分析还应注意改进所使用的测量仪器以及实验方法和技术，因此本课程应当包括方法原理，仪器测量技术和实际应用等方面。

电化学分析的主要内容如下：

1. 电导分析 本方法是应用两个相同的惰性电极插入被分析溶液，在此电极上施加交流电后，测定其间的电导（电阻的倒数）。因为溶液中带电离子的浓度在一定范围内愈大，电导愈大。

2. 电位法 电极电位与溶液中电活性物质的活度有关，测量电极电位，并应用奈恩斯特方程计算被测物质的含量（如各种离子选择性电极的直接测定），或以电位作为容量分析的终点指示（称为电位滴定）。

3. 计时电位法 当恒电流通过溶液时，记录两电极间的电位差与时间的关系曲线。因为电势基本上保持恒量的时间范围是与溶液中电活性物质的浓度成比例的。与此相仿，在恒电势情况下，测量

电流的改变量称为计时电流法。

4. 电解法 在恒电流或控制电位的条件下，使电解质在电极上氧化或还原而析出，达到定量分离的目的。析出物的质量通常可用称重的方法来确定，所以又称为电重量法。

5. 库仑法 本方法基于法拉第电解定律，计算流过电极的电量推知析出物的重量。

6. 伏安法和极谱法 这种方法是以绘制电流—电压曲线来研究电解质溶液的组成。通常加于微小极化电极上的电位向负方向逐渐增加直到-1或-2伏，并测量通过溶液的电流的变化。伏安法是测定电压和电流的分析方法的总称，而极谱法则是指其中所使用的电极点滴汞电极。

以上方法各有其优缺点，但有些方法的优点比较突出，很有发展前途，比如极谱分析、离子选择性电极和库仑分析，在生产中广泛采用。另一些方法，由于方法本身的限制和发展不快，应用范围较窄，只能在个别特殊条件下得以应用。例如电导法和普通电解分析等。地质系统的各实验室中已很少使用了。但作为一门学科，各部分彼此相互联系，不能隔离分割，例如极谱分析和库仑分析都与电解分析的基本理论和实践经验密切相关。所以本课程包括了电位分析、电解分析、电导分析、库仑分析和伏安分析（极谱法）等方法。其中极谱分析应用较广，发展较快，对于极谱新技术另设一章予以讨论。

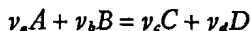
第一章 电 位 分 析

电位分析法（或称电势分析法）是以测量电极电位为基础的分析方法。它包括直接电位法和电位滴定；直接电位法是通过测量原电池的电动势以计算指示电极的电位，用奈恩斯特方程得出被测溶液的活度（或浓度）值；电位滴定是利用滴定曲线上电位突跃来指示或控制滴定终点的容量分析法。本章除复习电化学基本知识外，着重讨论直接电位法和电位滴定。

第一节 原电池的电动势

能够把化学能直接转变为电能的装置叫做原电池，原电池包括两个浸在溶液中的电极和电解液。在电极与溶液间进行着氧化还原反应。进行氧化反应的一极称为阳极；进行还原反应的一极称为阴极。阳极释放电子经导线流入阴极。显然阳极电位比阴极电位低，所以阳极是负极而阴极是正极，与电解池中阴极为负极阳极为正极正好相反。图1—1表示丹聂尔电池两极上进行的电化学反应和电子流动的方向。

原电池的电动势可由热力学导出，设电池的化学反应为：



若上述反应的电子转移数为 n ，当在可逆条件下进行反应时，伴随着有 nF 库仑电量由阳极流入阴极，体系的自由能改变为 $-\Delta G$ 。则有：

$$-\Delta G = nFE_{\text{电池}}$$

式中 $E_{\text{电池}}$ 为原电池的电动势。上式可以改写为

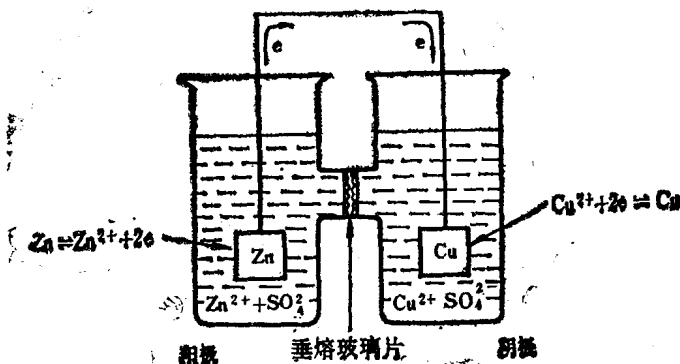


图1—1 丹聂尔电池

$$E_{\text{电池}} = - \frac{\Delta G}{nF} = - \frac{\sum \nu_i \mu_i}{nF}$$

i 种物质的化学势 μ_i 与溶液活度 a_i 有下列关系

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

所以原电池电动势又可写成:

$$E_{\text{电池}} = - \frac{\sum \nu_i \mu_i^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\nu_c} a_D^{\nu_d}}{a_A^{\nu_a} a_B^{\nu_b}}$$

或

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_a} a_B^{\nu_b}}{a_C^{\nu_c} a_D^{\nu_d}}$$

在等温等压下, 上式右边第一项为常数, 第二项与各反应物和生成物的活度有关。它们分别处于两极附近, 所以原电池电动势可以分别写成两极上的电位跃之和

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{阳}} + (-E_{\text{阴}}) = \left(E_{\text{阳}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_a}}{a_C^{\nu_c}} \right) - \left(E_{\text{阴}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_D^{\nu_d}}{a_B^{\nu_b}} \right) \quad (1-1)$$

根据上式中的对应关系, 写出以下两式

$$E_{\text{阳}} = E^{\circ}_{\text{阳}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{\nu_a}}{a_C^{\nu_c}} \quad (1-2)$$

和
$$E_{\text{阴}} = E^{\circ}_{\text{阴}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_D^{\nu_d}}{a_B^{\nu_b}} \quad (1-3)$$

(1-1) 式中 $E_{\text{电池}}$ 为热力学电动势。实际上当有可察觉的电流通过电池时, 由于电池存在内阻, 一部分电能消耗于电池内阻上, 两极间的电位差下降为

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{阳}} + E_{\text{阴}} - iR$$

原电池中, 阴极区和阳极区相接处存在着接触电位或称扩散电位。扩散电位的产生是由于相接触的两种溶液中的正负离子的扩散速度不同, 致使在接触界面处出现电荷分离, 如图1-2所示。正离子聚集较多的一边显正电, 负离子聚集较多的一边显负电。

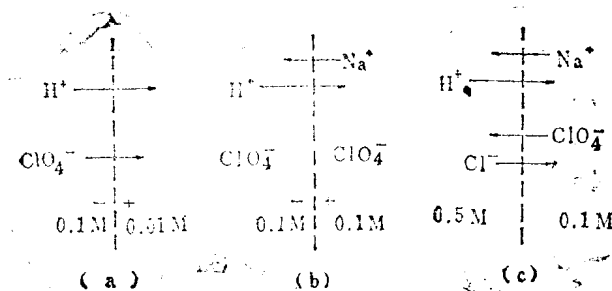


图1-2 液接电位的产生

通常在水溶液中, 除界面两边有强酸强碱以及浓度相差较大外, 一般扩散电位较小。在有强酸或强碱存在时, 因为 H^+ 或 OH^- 离子的扩散速度比其他离子大得多, 液接电位甚至高达40毫伏。为了减免扩散电位对电池电动势的影响, 两溶液之间可用盐桥连结。盐桥溶液的离子强度应大于样品溶液5—10倍, 正负离子的迁移数不能相差过大 ($<5\%$)。通常以 KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 , K_2SO_4 或

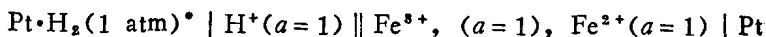
三氯乙酸锂溶液配制盐桥。必要时也可使用混合溶液，如以 K^+ ， Na^+ ， NO_3^- 和少许 Cl^- 按适当比例组成可收到更好效果。在电位测定中，为了避免试液受到盐桥离子的干扰，应适当选择盐桥溶液，或者加入第二盐桥以分开试液与干扰溶液。

第二节 电 极 电 位

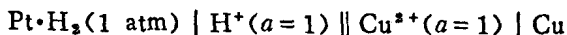
一、电极电位的含义

电极与溶液之间所存在的相间电位是产生原电池电动势的主要原因，但电极与溶液间的绝对电位值是无法直接测定的。因为测量这一电位，势必要把电极与溶液分别接入测量仪表的两个输入端。使用任何导体连结溶液时，都将出现第二个电极，所测得的总电动势中，必然包括着第二个电极的电位。实际上这样测得的数值就是这两个电极组成原电池的电动势。选择具有稳定电位的电极与被测电极组成原电池，其电动势已能反映出此电极电位的相对大小，称为电极电位。若以标准氢电极作为这种比较标准，给定电极中电解液离子活度为1，所测得的电动势称为给定电极的标准电极电位。

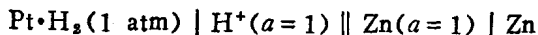
例如下列电池中，



$$E_{\text{电池}} = +0.771V$$



$$E_{\text{电池}} = +0.337V$$



$$E_{\text{电池}} = -0.763V$$

则给定电极的标准电极电位为：

$$E^\circ_{Fe^{3+}; Fe^{2+}} = +0.771V, \quad E^\circ_{Cu^{2+}; Cu} = +0.337V,$$

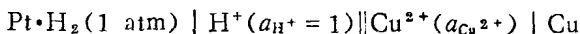
$$E^\circ_{Zn^{2+}; Zn} = -0.763V,$$

* 1atm=101.325Pa

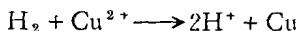
上述例子中，以标准氢电极作为阴极，给定电极作为阳极，电动势为正时，给定电极的电位规定为正；反之，若电动势为负，则电极电位亦为负。上例中，锌电极与标准氢电极组成电池的电动势为负值，表示该电池不能自发进行，实际电流方向与规定的方向相反，即锌电极为负极。可见这种规定的优点是测量电池的电动势的符号与给定电极的电位符号相一致。

二、电极电位的计算式

根据原电池电动势的计算式可得出电极电位与溶液活度的关系，例如铜电极的电位是下列电池的电动势。



电池反应为：



铜电极电位：

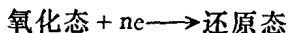
$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = E_{\text{Cell}} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Cu}}}$$

式中 $a_{\text{H}^+} = 1$ ，氢气和铜各自构成一均相，则：

$$E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

电极电位定义为：以被测电极的电极反应书写为还原反应形式（如上例中铜的电极反应）与标准氢电极组成原电池的电动势。

一般情况下，电极反应若为：



则相应的电极电位为：

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (1-4)$$

溶液浓度很低时，可以浓度代替活度

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (1-5)$$

（1—4）式和（1—5）式称为奈恩斯特方程式。分析化学中用以计算浓度或活度值。