

化工工人技术理论培训教材



电化学分析

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

电化学分析 / 化学工业部人事教育司, 化学工业部教育培训中心组织编写. —北京: 化学工业出版社, 1996

化工工人技术理论培训教材

ISBN 7-5025-1765-0

I. 电… I. ①化… ②化… III. 电化学分析-技术培训-教材 IV. 0657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 14216 号

电化学分析—化工工人技术理论培训教材

化学工业部人事教育司 组织编写
教 育 培 训 中 心

责任编辑: 任惠敏

责任校对: 麻雪丽

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

河北三河科教印刷厂印刷

河北三河前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8% 字数 3 千字

1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-1765-0/G·446

定 价: 14.40 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

前 言

为了适应化工系统工人技术等级培训的需要,提高工人的技术理论水平和实际操作技能,我们依据《中华人民共和国工人技术等级标准》和《化工系统工人技术理论培训教学计划 and 教学大纲》的要求,组织有关人员,编写了这套培训教材。

在教材编审过程中,遵循了“坚持标准,结合实际,立足现状,着眼发展,体现特点,突出技能,结构合理,内容精炼,深浅适度”的指导思想,以“等级标准”为依据,以计划和大纲为蓝图,从有利于教师教学和方便工人自学出发,力求教材内容能适应化工生产技术和现代化生产工人培训的要求。

按照“中华人民共和国工人技术等级标准”规定的化工行业 168 个生产工种的有关内容,在编制教学计划和大纲划定时,我们在充分理解等级标准的基础上,吸取了国外职业教育的成功经验,对不同工种不同等级工人围绕技能所要求掌握的技术理论知识进行分析和分解,作为理论教学的基本单位,称之为“单元”。在计划和大纲中,168 个工种按五个专业大类(及公共课)将不同等级的全部理论教学内容分解为 301 个教学单元。为了方便各单位开展培训教学活动,我们把教学计划中一些联系较为密切的“单元”合在一起,分成 112 册出版。合订后的全套教材包括以下六部分。

无机化工类单元教材共 25 册:《流体力学基础》、《管路的布置与计算》、《物料输送》、《气相非均一系分离》、《液相非均一系分离》、《物料混合》、《固体流态化与应用》、《加热与冷却》、《蒸发》、《结晶》、《浸取与干燥》、《制冷》、《焙烧与工业炉》、《粉碎与筛分》、《电渗析》、《吸附分离》、《离子交换》、《常见的无机化学反应》、《电解及其设备》、《物料衡算与热量衡算》、《合成氨造气》、《合成氨变换》、《合成氨净化》、《合成氨压缩》和《氨的合成》。

有机化工类单元教材共 7 册:《吸收》、《蒸馏》、《萃取》、《有机化学反应(一)》、《有机化学反应(二)》、《有机化学反应(三)》和《化学反应器》。

化工检修类单元教材共 43 册:《电镀》、《腐蚀与防护》、《机械传动及零件》、《液压传动与气动》、《金属材料热处理知识》、《机械制造工艺基础》、《化工检修常用机具》、《工程力学基础》、《测量与误差》、《公差与配合》、《化工机器与设备安装》、《化工压力容器》、《展开与放样》、《化工管路安装与维修》、《钳工操作技术》、《装配和修理》、《钢材矫正与成型》、《电工材料及工具》、《焊工操作技术》、《焊接工艺》、《阀门》、《化工用泵》、《风机》、《压缩机》、《化工分析仪表(一)》、《化工分析仪表(二)》、《化工测量仪表》、《电动单元组合仪表》、《化工自动化》、《集散系统》、《仪表维修工识图与制图》、《仪表常见故障分析与处理》、《过程分析仪表》、《化工检修钳工工艺学》、《化工检修铆工工艺学》、《化工检修管工工艺学》、《化工检修焊工工艺学》、《化工防腐橡胶衬里》、《化工防腐金属喷涂》、《化工防腐金属铅焊》、《化工防腐砖板衬里》、《化工防腐塑料》以及《化工防腐玻璃钢》。

化工分析类单元教材 6 册:《化学分析的一般知识及基本操作》、《化学分析》、《电化学分析》、《仪器分析》、《化验室基本知识》和《有机定量分析》。

橡胶加工类单元教材共 11 册:《橡胶、配合剂与胶料配方知识》、《再生胶制作机理、工艺及质量检验》、《橡胶加工基本工艺》、《轮胎制造工艺方法》、《力车胎制造工艺方法》、《胶管制造工艺方法》、《胶带制造工艺方法》、《橡胶工业制品制造工艺方法》、《胶鞋制造工艺方法》、《胶乳制品制造工艺方法》和《炭黑制造工艺方法》。

另外还有公共课及管理课类单元教材共 20 册:《电工常识》、《电工基础》、《电子学一般常识》、《电子技术基础》、《机械识图》、《机械制图》、《化工管路识图》、《工艺流程与装备布置图》、《工厂照明与动力线路》、《电气识图与控制》、《电机基础及维修》、《工厂电气设备》、《工厂电气技术》、《安全与防护》、《三废处理与环境保护》、《化工计量常识》、《计算机应用基础知识》、《化工应用文书写作》、《标准化基础知识》和《化工生产管

理知识》。

在教材编审过程中,尽管广大编审人员作了很大努力,但由于我们经验不足和教材编审时间的限制,部分教材在体系的合理性、内容的先进性、知识的连贯性和深广度的准确性等方面还不尽如人意。为此我们建议:

一、各单位在组织教学过程中,要按不同等级的培训对象,根据相应的教学计划和教学大纲的具体要求,以“单元”为单位安排教学。

二、工人技术理论的教学要与操作技能的培训结合起来。技术理论的教学活动除应联系本单位生产实际外,还应联系培训对象的文化基础、工作经历等实际情况,制订相应的教学方案,确定相应的教学内容。以提高教学的针对性和教学效率。

三、在教学过程中,如发现教材中存在一些问题,可及时与我们联系,也可与教材的编者或出版单位联系,使教材中的问题得到及时更正,以利教学。

我们组织编写本套教材,得到了全国化工职工教育战线各方面同志的积极支持和帮助,在此谨向他们表示感谢。

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

1996年3月

内 容 提 要

本书为化工分析工人技术理论培训教材之一,主要介绍电化学分析的基础理论及几种常用电化学分析方法,其中包括:电导分析、电位分析、电解分析、库仑分析、极谱分析。在介绍各种电化学分析方法时,既介绍了经典方法及原理,更注意介绍了现代分析技术及仪器操作。各单元末的实验及习题均结合化工生产实际。

目 录

电化学分析理论基础(分 014)	(1)
第一章 绪论	(2)
第一节 电化学分析概述	(2)
第二节 电化学分析方法的分类及简介	(3)
思考题和练习题	(7)
第二章 电解质溶液及导电特性	(8)
第一节 基本概念	(8)
第二节 影响电解质溶液电导的因素	(14)
思考题和练习题	(15)
第三章 化学电池	(16)
第一节 原电池和电解电池	(16)
第二节 电池的表示法	(20)
第三节 可逆电池和不可逆电池	(21)
思考题和练习题	(23)
第四章 电极和电极电位	(24)
第一节 电极电位及应用	(24)
第二节 电极种类	(30)
第三节 电极电位与能斯特方程	(38)
思考题和练习题	(43)
第五章 电解现象	(44)
第一节 电解和分解电位	(44)
第二节 超电位和极化现象	(48)
第三节 法拉第定律	(50)
思考题和练习题	(52)
电导分析(分 015)	(53)
第一章 电解质溶液的电导	(54)
第一节 电导和电导率	(54)

第二节 摩尔电导与极限摩尔电导	(58)
第三节 溶液电导与浓度的关系	(61)
第四节 影响溶液电导的其他因素	(62)
第二章 溶液电导的测定	(64)
第一节 电导仪的构成	(64)
第二节 常用电导仪	(69)
第三章 电导分析法的应用	(74)
第一节 直接电导法	(74)
第二节 电导滴定法	(76)
思考题与练习题	(83)
参考文献	(83)
电位分析(分 016)	(84)
第一章 离子选择电极	(85)
第一节 离子选择电极的种类、构造	(85)
第二节 离子选择电极的响应特性	(94)
第二章 电位分析法的仪器	(97)
第一节 pHs-2 型指针式酸度计	(97)
第二节 pHs-3C 型数字式酸度计	(102)
第三节 数字式离子计	(105)
第四节 自动电位滴定仪	(106)
第三章 电位分析法的应用	(111)
第一节 直接电位法	(111)
第二节 电位滴定法	(115)
参考文献	(121)
电解分析(分 017)	(122)
第一章 电解分析的实验条件	(123)
第一节 电沉积的实验条件	(123)
第二节 阳极干扰反应及其消除	(129)
第二章 电解分析的应用	(132)
第一节 控制阴极电位电解分析	(132)
第二节 汞阴极电解	(136)
思考题与练习题	(138)
实验部分	(140)

实验一 恒电流电解法测定硫酸铜中铜的含量	(140)
实验二 控制阴极电位电解法测定纯银及银合金中银	(141)
参考文献	(143)
库仑分析(分 018)	(144)
第一章 库仑分析的理论基础	(145)
第一节 库仑分析的分类及特点	(145)
第二节 法拉第电解定律	(147)
第三节 电流效率	(149)
第二章 恒电位库仑分析与恒电流库仑分析	(151)
第一节 恒电位库仑分析	(151)
第二节 恒电流库仑分析	(153)
第三章 动态库仑分析	(157)
第一节 微库仑分析原理	(157)
第二节 微库仑分析仪	(157)
第三节 典型的微库仑仪	(163)
第四节 微库仑分析法的应用	(179)
思考题	(189)
参考文献	(190)
极谱分析(分 019)	(191)
第一章 概述	(192)
第一节 极谱分析的基本装置	(192)
第二节 极谱分析基本原理	(195)
第三节 参比电极的要求和选择	(196)
第四节 滴汞电极的特点	(198)
第二章 半波电位与极谱定性	(202)
第一节 定性的依据	(202)
第二节 定性的方法	(204)
第三章 极谱定量分析	(208)
第一节 扩散电流	(208)
第二节 干扰电流及其消除	(210)
第三节 极谱分析中底液的选择	(215)
第四节 极谱定量分析及应用	(216)
思考题与练习题	(236)

实验部分	(239)
实验一 极谱法原理的基础实验	(240)
实验二 示波极谱法测定水样中的镉	(244)
实验三 阳极溶出伏安法测定铜	(246)
附录 I 883 型笔录式极谱仪的使用	(251)
附录 II JP-1A 型示波极谱仪的使用	(253)
参考文献	(255)

电化学分析理论基础

(分 014)

吉林化学工业公司研究院 王秀萍 编
吉林化学工业公司研究院 刘世纯 审

第一章 绪 论

第一节 电化学分析概述

基于电化学原理和物质的电化学性质而建立起来的分析方法,称为电化学分析法。它是根据被测物质溶液的各种电化学性质(电极电位、电流、电量、电导或电阻等)来确定其组成及含量的分析方法。

电化学分析法可分为两个步骤,即信号的转换与信号的显示测量。信号转换就是把样品中有关待测组分的参数与干扰因素分离后,正确地转换为电参数(如电动势、电位差、电流、电量、电阻(电导)、电容等),这是由探测部分完成的;而通过电子线路和测量仪表完成信号的显示测量。

必须指出,决定电化学参数的因素与温度、压力及样品的成分、含量有关,环境条件与样品中待测成分以外的其他成分对分析结果也有较大的影响,因此,在电化学分析中必须克服这些因素的影响才能获得准确的结果。

电化学分析法具有以下特点。

(1) 灵敏度较高。如离子选择性电极法的检出限可达 10^{-7} mol/L, 有的电化学分析法检出限可达 10^{-12} mol/L。

(2) 准确度高。如库仑分析法和电解分析法的准确度很高,前者特别适用于微量成分的测定,后者适用于高含量成分的测定。

(3) 测量范围宽。电位分析法及微库仑分析法等可用于微量组分的测定;电解分析法、电容量分析法及库仑分析法则可用于中等含量组分及纯物质的分析。

(4) 仪器设备较简单,价格低廉,仪器的调试和操作都较简单,容易实现自动化。

(5) 选择性差。电化学分析的选择性一般都较差,但离子选择性电

极法、极谱法及控制阴极电位电解法选择性较高。

第二节 电化学分析方法的分类及简介

电化学分析法,在不同的时期有不同的分类法。本书简单地将其分为三类,并对其中主要的方法加以介绍。

第一类是根据在某一特定条件下,化学电池(电解池或电导池)中的电极电位、电量、电流-电压特性以及电导(或电阻)等物理量与溶液浓度的关系进行分析的方法,例如电位测定法、恒电位库仑法、极谱分析法和电导测定法等。这类分析法的特点是操作简便、分析快速,但溶液的电参数与溶液组分间的关系随实验条件而变。它主要用于微量组分的定量分析。

第二类是以化学电池的电极电位、电量电流、电导等物理量的突变作为指示滴定终点的分析方法,因此也称为电容量分析法。例如电位滴定法、库仑滴定法、电流滴定法和电导滴定法等。这类分析方法的精确度比第一类高,但操作麻烦,多数用于常量组分的定量分析。

第三类是将试液中某一被测组分通过电极反应转化为金属或氧化物固相,然后由工作电极上析出的金属或氧化物的重量来确定该组分含量的分析方法,称为电重量分析法,即电解分析法。它主要用于常量无机组分的定量分析与分离。

现根据分类情况简单介绍一下主要的电化学分析法。

一、电位分析法

这是一种基本的经典的分析方法。它是以溶液理论为先导,如弱电解质溶液的电离理论、强电解质溶液的摩尔电导以及能斯特方程等。

用一个电极电位与被测物质活(浓)度有关的指示电极和另一个电位保持恒定的参比电极与试液组成化学电池,根据测量电池电动势或指示电极电位进行分析的方法称为电位分析法。它包括电位测定法和电位滴定法。

1. 电位测定法 电位测定法又称直接电位法,它是通过测定化学原电池的电动势来确定待测离子活(浓)度的分析方法,例如最早用玻璃电极精确测定溶液的 pH 值。近年来制成了各种离子选择性电极,可

测定 30 多种离子,操作简便,快速且灵敏度高。

2. 电位滴定法 电位滴定法是通过测定化学原电池的电动势变化来确定滴定终点,从而求得待测离子浓度的分析方法。它与化学分析中容量滴定法相似。所不同的是其滴定终点是由观察电位的突跃来确定的,因此它不受有色溶液、浑浊液等采用指示剂确定终点时的限制。

二、电解分析法与电解分离法

是用一对电极(通常为铂电极)与被测金属离子组成电解池,在恒电流或恒电位下进行电解,由被测离子在已经称重的电极上以金属或其他形式析出的量,计算出其含量的方法,称为电解分析或电重量分析法。由于各种金属离子在电解时具有不同的析出电位,因此,控制电极电位进行电解,从而使不同元素分离的方法,称为电解分离法。

1. 恒电流电解法 此法在电解过程中不控制阴极电位,而使加到电解池上的电压比待测金属离子的分解电位足够高,以便使电解迅速进行。随着电解作用的进行,待测金属在电极上析出而使其在溶液中的浓度减小,电解池内阻增大,则电解电流逐渐降低,这时可增加外加电压,使电流维持在一个适当的范围内,直至电解完全为止。最后将已知重量的电极干燥称重,即可计算出待测物质的含量。

2. 控制阴极电位电解法 对溶液中几种金属离子进行电解时,分别控制阴极电位在某个恒定的范围内,从而使还原电位具有足够差值的几种离子分别在电极上析出而进行测定或分离的方法,称为控制阴极电位电解法。

3. 汞阴极电解分离法 上述电解方法都是在铂电极上进行的。如果在电解时用汞为阴极,铂为阳极,这种电解方法就称为汞阴极电解法。

许多金属在汞阴极上析出时能与汞形成汞齐而使这些金属的析出电位向正的方向移动;氢在汞电极上的超电位特别大,使许多金属离子可在氢析出之前在汞阴极上还原成金属。汞阴极电解分离法是一种很有用的电解分离法。

4. 内电解法 电重量分析有时可以在一个短路原电池内进行,只要把原电池的两极接通,无需外加电源,依靠电极自身反应的能量,使

被测金属离子在阴极上定量析出。这种方法称为内电解法。

三、库仑分析法

是通过测量被测物质定量地进行某一电极反应,或者被测物质与某一电极反应的产物定量地进行化学反应所消耗的电量(库仑数)进行定量分析的方法,称为库仑分析法,它包括恒电位库仑分析法和库仑滴定法(又称恒电流库仑分析法)。

1. 恒电位库仑分析法 恒电位库仑分析法又称控制电位库仑分析法,其测定方法类似于控制阴极电位电解法。所不同的是库仑法测量的是电极反应所消耗的电量而不是沉积物的重量。

由于恒电位库仑法采用了控制阴极电位的方法进行电解,避免了副反应的发生,因此大大提高了测定的选择性,从而可以测定多种金属离子,并且可测定微量和痕量物质。

2. 恒电流库仑分析法 恒电流库仑分析法又称控制电流库仑分析法或库仑滴定法。它和容量分析相似,也是利用滴定剂与待测组分的中和反应、沉淀反应、氧化还原反应或络合反应等进行滴定的,只不过是滴定剂由电解产生,这滴定剂再和被测物质发生反应,由于待测物质与电生滴定剂等当量化合,而电生滴定剂又与电解反应所消耗的电量成正比,因此根据法拉第定律即可求得待测物质的含量或浓度。

产生电生滴定剂的工作电极可以是阳极,也可以是阴极,主要根据所产生电生滴定剂的性质来决定。

库仑滴定法具有相当高的灵敏度,因此可以用来测定微量和痕量物质。

四、极谱分析法和伏安法

是用滴汞阴极或其他表面固定的微电极,在电解被测物质溶液过程中,以电流-电压曲线(伏安曲线)为分析依据的一类电化学分析法。其中指示电极采用表面可作周期性连续更新的滴汞阴极时,称为极谱法;指示电极采用固定微电极(如悬汞电极、玻璃炭汞膜电极等)时,称为伏安法(包括溶出伏安法和伏安滴定法)。

1. 极谱法 极谱分析是利用一个面积很大的从而是非极化电极的甘汞电极为阳极,用一个面积很小的从而是极化电极的滴汞电极为

阴极和待测溶液组成一个电解池,在电解液中加入大量的惰性电解质并在静止的情况下进行电解。当外加电压增加至阴极电位达到待测离子的分解电位时,电流迅速地增大,但当外加电压继续增加时,电流不再增大而趋于极限值,其电流 i 与外加电压 E 的曲线如图 1-1 所示。这种

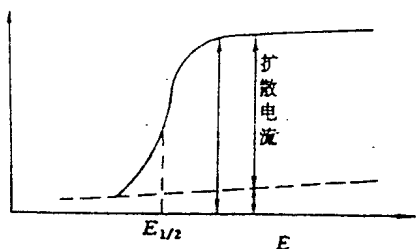


图 1-1 极谱图

种电流-电压曲线称为极谱图或极谱波。其中扣除残余电流(本底电流)的极限电流称为扩散电流,在一定条件下,它和溶液中待测离子的浓度成正比,这是极谱定量分析的依据;电流等于扩散电流一半时的电位 $E_{1/2}$ 称为半波电位,在一定条件下,各种物

质都有其一定的半波电位,它与溶液中被还原离子的浓度无关,因此它是极谱定性分析的依据。这种极谱法称为经典极谱法,也称直流极谱法。

现代极谱分析法还包括方波极谱、脉冲极谱、示波极谱、极谱催化波和反向溶出法等。本章主要介绍反向溶出法。

2. 溶出伏安法 反向溶出伏安法简称溶出伏安法,它包括阳极溶出伏安法(测定金属离子)和阴极溶出伏安法(测定非金属离子)。

溶出伏安法是用一个面积很小的悬汞电极或汞膜电极和一个参比电极与待测溶液组成电解池,先对被测离子进行恒电位电解(需搅拌),使之还原并富集于工作电极上(测金属离子时为阴极,测非金属离子时为阳极),然后在溶液静止状态下,改变电极电位方向(向反方向外加电压),使富集在微电极上的待测离子重新溶出,同时用极谱仪记录溶出过程的极化曲线,则根据所得峰状,溶出伏安曲线中待测离子的峰高(或峰面积)与其浓度成正比关系,即可进行定量分析。

3. 伏安滴定法 伏安滴定法是以铂电极为指示电极,应用伏安曲线的原理来确定容量分析滴定终点的方法。它分为单指示电极电流滴定法、双指示电极电流滴定法和双指示电极电位滴定法。它们是在电解

池中进行滴定,观察滴定过程中电流或电位变化来确定滴定终点的电容量分析法,因此它不同于在原电池中进行滴定的电位滴定法。

五、电导法

是以测量溶液电导为基础的分析方法。包括电导测定法和电导滴定法。

1. 电导测定法 电导测定法又称直接电导法,是将被测溶液放在由固定面积、固定距离的两个铂电极构成的电导池中,通过测量溶液的电导(或电阻)来确定被测物质含量的方法,本法主要特点是具有很高的灵敏度,但是几乎没有选择性。

2. 电导滴定法 电导滴定法是利用中和、沉淀、氧化还原、络合滴定等反应进行容量分析时,根据溶液的电导变化来确定滴定终点的方法。它包括普通电导滴定和高频电导滴定,它适合于对不同电离度的混合酸、极弱酸或极弱碱的电导滴定。

思考题和练习题

1. 什么是电化学分析法?
2. 电化学分析法测量的主要物理量都有哪些?
3. 电化学分析法的特点是什么?
4. 什么是电导分析、电位分析和恒电流库仑分析?
5. 什么是极谱分析法,它的定性、定量依据是什么?