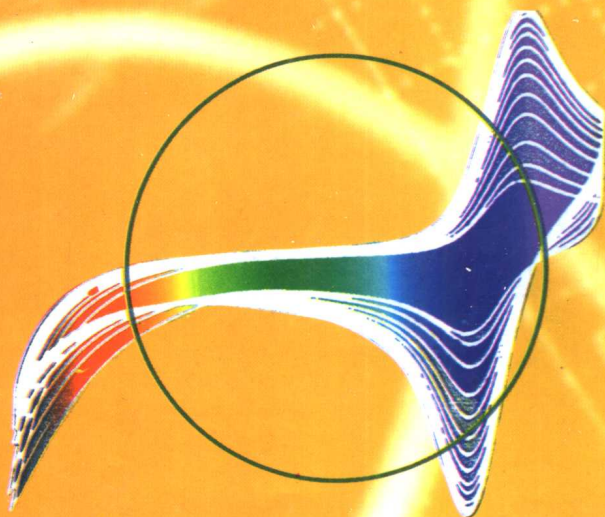
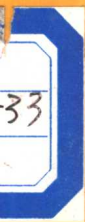


电分析化学实验

DIAN FENXI HUAXUE SHIYAN

陆光汉 编著

华中师范大学出版社



DIAN FENXI HUAXUE SHIYAN
电 分 析 化 学 实 验

陆 光 汉 编 著

华中师范大学出版社

(鄂)新登字 11 号

图书在版编目(CIP)数据

电分析化学实验/陆光汉编著. —武汉:华中师范大学出版社,
2000.4

ISBN 7-5622-2169-3/O · 123

I. 电… II. 陆… III. 电化学分析—化学实验
IV. O657.1—33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 06542 号

电分析化学实验

陆光汉 编著

华中师范大学出版社出版发行

(武昌桂子山 邮编:430079 电话:027-87543667)

武汉正佳信息公司印刷

新华书店湖北发行所经销

黄冈日报印刷厂印刷

责任编辑:严定友

封面设计:甘 英

责任校对:张 钟

督 印:方汉江

开本:850 mm×1168 mm 1/32

印张:5 字数:125 千字

版次:2000 年 4 月第 1 版

2000 年 4 月第 1 次印刷

印数:1—1 000

定价:10.00 元

本书如有印装质量问题,可向承印厂调换。

前 言

从 1986 年起,我校将仪器分析作为本、专科生必修课开设,并编写了仪器分析实验讲义。但该讲义的内容并不能充分满足学生掌握电分析化学实验原理、基本实验方法和操作技术的要求,迫切需要编写一本更能适应于该课程教学的实验教材。因此,在仪器分析实验讲义的基础上,将电分析化学实验的有关内容进行增删和修改,并将作者近年来的研究成果作为实验内容列入教材,同时汲取和参考其他高等院校的先进教学经验,写成这本书,以体现其先进性和实用性。

本书可作为高等师范院校电分析化学的实验课教材。全书五章,共 16 个实验,各校可根据具体情况选用。

本书承蒙华中理工大学化学系陆晓华教授精心审阅,并提出许多宝贵意见,对此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中错误和疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2000 年 4 月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 电分析化学实验的要求	1
第二节 实验数据的表示方法	1
第三节 误差和数据处理	7
第二章 电位分析法	14
实验 1 玻璃电极转换系数和溶液 pH 值的测定	16
实验 2 氯离子选择性电极性能测试	22
实验 3 自来水中含氟量的测定 ——标准曲线法和连续标准加入法	26
实验 4 磷酸的电位滴定	34
实验 5 硫酸铜电解液中氯离子的电位滴定	39
第三章 电解分析法与库仑分析法	44
实验 6 恒电流电解法测定铜和镍	46
实验 7 控制电位电解分析法测定铜和铅	51
实验 8 库仑滴定法测定砷	55
第四章 极谱分析与伏安分析法	59
实验 9 极谱定性分析	61
实验 10 铜矿中铜的极谱分析	67
实验 11 极谱催化波测定自来水和人发中微量钼	69
实验 12 食盐中微量氟的示波极谱测定	71
实验 13 大气中 NO_x 的示波极谱测定	77
实验 14 硫氰酸根离子的单扫描极谱测定	80
实验 15 阳极溶出伏安法测定水样中微量镉	82

实验 16 阴极溶出伏安法测定水果中的抗坏血酸	87
第五章 附 录	89
1. 电极的制备	89
2. 标准电极电位表	94
3. 某些氧化还原电对的条件电位	98
4. 微溶化合物的溶度积	100
5. 化合物的相对分子质量表	102
6. 半波电位表	106
7. 国际相对原子质量表	148
参考文献	152

第一章 绪 论

第一节 电分析化学实验的要求

电分析化学是以溶液电化学性质为基础,确定物质含量的一类分析方法,是仪器分析的一个重要分支。由于该方法准确度和灵敏度高,测定快速,操作简便且易实现自动化,所以这种方法在冶金、地质、化学化工、环境监测及医药卫生等方面有着广泛的用途。通过电分析化学实验,使学生加深理解电分析化学的原理,掌握电分析化学的实验方法以及实验数据的处理方法,提高学生运用所学知识解决实际问题的能力。

由于经费的限制,实验室不可能购置多套同类仪器,而且实验课与授课不能同步进行,所以学生进入实验室之前,要求学生预习实验内容,了解实验目的和原理。学生书写实验报告时,要善于思考,深入钻研,计算准确,字迹清楚,条理分明。处理数据要求每人独立进行,不得伪造和拼凑数据。实验报告必须写明实验名称、实验日期、简要说明实验原理、仪器型号、主要实验步骤,以及数据处理结果、同组者姓名、指导教师姓名等。

第二节 实验数据的表示方法

一、列表法

列表法是将一组实验数据中的自变量与因变量的数值依一定的形式和顺序一一对应列成表格,其表达数据具有直观、简明的特

点。表格需标明表名及表号,表头中要有名称和单位。列数据时,小数点位置上下要对齐,以便互相比较。当数值过大或过小时,可以指数形式列于表中。

例如,比较不同方法测定 Cd, Cu, Pb 的测定下限($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$),可列成表 1-1 的形式。

表 1-1 阳极溶出伏安法与原子吸收光谱测定下限的比较($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)

方 法 元 素	阳极溶出伏安法		原子吸收光谱	
	微分脉冲	线性变位	火 焰	无火焰
Cd	0.005	0.01	0.7	0.01
Cu	0.005	0.01	2.0	0.3
Pb	0.01	0.02	15.0	0.5

二、图解法

图解法是将自变量与因变量的对应关系绘成图形,利用图形可以直接或间接求得分析结果。

画图时,一般选择直角坐标纸,但对于电位分析(离子选择性电极)也用半对数坐标纸或对数坐标纸。坐标轴的分度与测定数据的精度一致,坐标分度要便于从图上读出坐标值。一般以横轴(x 轴)代表自变量,纵轴(y 轴)代表因变量,并注明名称和单位,例如 V/mV 。坐标分度不一定以坐标原点作为分度的起点,可用低于最小测定值的某一整数作起点,高于最大测定值的某一整数作终点。

比例尺的选择对于正确表达实验数据和变化规律也是很重要的。

图 1-1 是由电位滴定实验数据所绘制的电位—体积曲线,其中图(a)为正确图形,各点数值的精度与实验测定的精度相当,曲线反映了电位随滴定体积变化的规律。图(b)的体积轴收得过窄,没有充分反映电位变化的规律。

另外,一张图纸上的格线应与坐标的有效数字的位数相匹配。图 1-2(a)中的格线相当于 0.1 单位,要估计 0.01 单位的位置是容

易的,那么图 1-2(b)格线是不够精细的,不能估计 0.01 单位的位置。

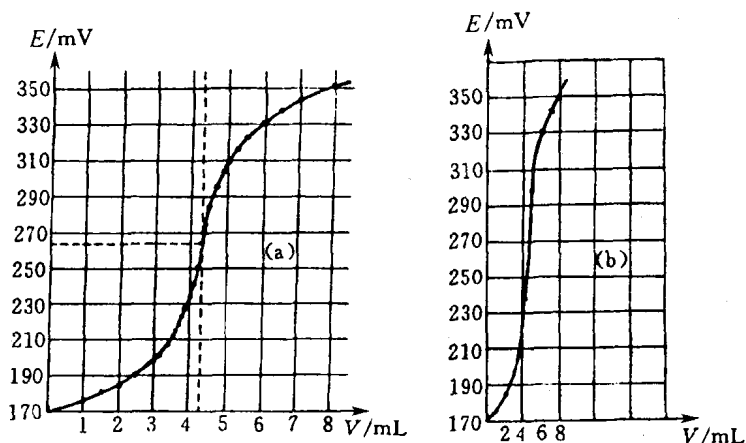


图 1-1 电位滴定曲线

(a) 正确图形 (b) 体积轴过窄

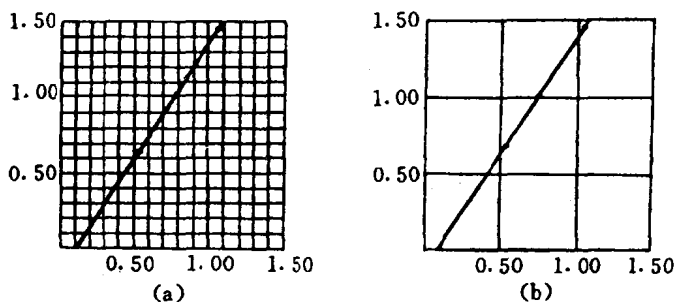


图 1-2 格线的选择与数据的有效数字之间的关系

图 b 的格线不够精细,不能表示精确到百分之一的数据

在标绘数据时,可以符号代表点,如“·”,“。”，“×”等。如果两个量呈线性关系时,用铅笔和直尺依各点的走向,作一直线,

该直线应与各点接近,但不必通过图上所有点。对于个别远离曲线的点,最好重新仔细测定一次。图形完成后,应标明图号和简明的标题以及实验条件。

绘制出的图形有以下作用:

(1) 通过变量间的定量关系图形,求未知物的含量。

例如,绘制波高一浓度曲线(称工作曲线)后,可由未知物的波高在工作曲线上查得对应的浓度。

(2) 通过曲线外推法求得未知物的含量。

例如,在用氟离子选择性电极测定自来水中微量氟的实验中,就是利用连续标准加入法,将氟离子浓度的对数值— E 曲线外延,用间接法求得未知物的浓度。

(3) 求函数的转折点。

例如,在电位滴定法中,从 $\text{pH}-V$ 滴定曲线上的转折点可求得滴定终点。

此外,通过所作图形,还可以求得某些常数值。例如,从电流—电压曲线上可求得不同金属离子的半波电位,从弱酸的滴定曲线求得弱酸的离解常数等。

必须指出的是,由于测量误差的存在,所有的实验点都处于同一直线的情况是比较少的。如凭眼睛观察各实验点的走向绘出的工作曲线是不合理的,此时就要用回归分析方法来表示自变量和因变量的关系。所谓回归分析就是研究随机现象中变量关系的一种数理统计方法。

例如,用铍试剂(Ⅲ)-HAc-NaAc 体系比色法测定硼,得到下列数据。

表 1-2 铍试剂(Ⅲ)-HAc-NaAc 体系比色法测定硼测试数据

硼的浓度/ $[\mu\text{g} \cdot (60\text{mL})^{-1}]$	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸光度(A)	0.14	0.16	0.28	0.38	0.41	0.54

从图 1-3 中可看出,浓度与吸光度有相互关系,它不能从一个变量的数值精确地求出另一个变量的值,所以要对数据进行回归分析,求出回归方程,然后配线作图,这样可以得到对数据点的误差最小的一条回归线,这种方法称为最小二乘法。对于回归方程 $y=a+bx$, a, b 的估计值分别可由下面式子求得:

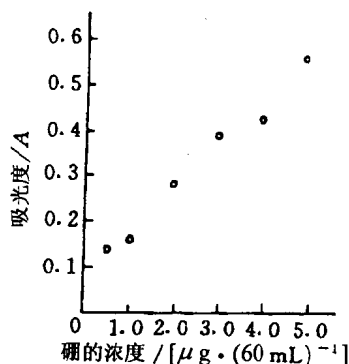


图 1-3 散点图

$$b = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \cdot \sum y}{\sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2}, \quad (1)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}. \quad (2)$$

当 $x=\bar{x}$ 时, $y=a+b\bar{x}$,

由式 $\bar{y}=a+b\bar{x}$ 可知,当 $x=\bar{x}$ 时, $y=\bar{y}$, 即回归直线一定通过 $(\bar{x}, \bar{y})$ 点。根据上例给出的数据,可配回归直线。

回归直线的具体计算一般都是列表进行,见表 1-3。

表 1-3 铍试剂(Ⅲ)-HAc-NaAc 体系比色法测定硼数据统计

硼的浓度 (x_i)	吸光度 (y_i)	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
0.50	0.14	0.25	0.0196	0.07
1.00	0.16	1.0	0.0256	0.16
2.00	0.28	4.0	0.0784	0.56
3.00	0.38	9.0	0.1444	1.14
4.00	0.41	16.0	0.1681	1.64
5.00	0.54	25	0.2916	2.70
$\sum x_i = 15.5$	$\sum y_i = 1.91$	$\sum x_i^2 = 55.25$	$\sum y_i^2 = 0.7277$	$\sum x_i y_i = 6.27$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{6} = 2.58, \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{6} = 0.318.$$

$$\frac{1}{n} (\sum x_i)^2 = 40.04, \quad \frac{1}{n} \sum x_i y_i = 4.934.$$

根据式(1),(2)得

$$b = \frac{6.27 - 4.934}{55.25 - 40.04} = 0.0878,$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.318 - 0.088 \times 2.58 = 0.0914.$$

回归直线方程为

$$y = 0.0914 + 0.0878x.$$

作图时,找确定的点 $(\bar{x}, \bar{y})$,即 $(2.58, 0.318)$,以及当 $x=0$,
 $y=0.092$,即点 $(0, 0.092)$,根据此两点可求出回归直线。因为回
 归方程的计算涉及到很多数据,容易出差,所以要进行验算。验算
 方法是看下式是否成立:

$$\sum_{i=1}^n y_i = na + b \sum_{i=1}^n x_i,$$

$$1.91 = 6 \times 0.0914 + 0.0878 \times 15.5 = 1.916.$$

经验算,说明计算无误。有些实验结果分析中,用回归分析得
 出回归线后,还要检验回归线有无意义。在统计学上用相关系数作
 为两个变量之间相关关系的一个量度,用 ρ 表示:

$$\rho = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}.$$

当 $|\rho|=1$ 时,说明 y 与 x 完全线性相关,实验误差为零; $|\rho|$
 的数值越接近1,各实验点越靠近回归线;当 $\rho=0$ 时,两变量之间
 完全无关。

用上例计算的 ρ 值为0.990,说明 y 与 x 之间的线性相关是
 密切的。

第三节 误差和数据处理

电分析化学与其他分析方法一样,都是通过实验来确定试样的组成及含量,但所测得结果不一定绝对准确。即便采用最可靠的方法,使用最精密的仪器,并由很熟练的分析人员进行操作,所得结果也不可能完全相同。这说明,分析过程中误差是存在的,因此,树立正确的误差概念是十分必要的。

一、误差的基本概念

误差按其性质不同,可分为系统误差和偶然误差。

1. 系统误差

系统误差是由分析方法及所用试剂等引起的,使其测定结果总是偏向某一方,偏大或者偏小,且在相同条件下的多次测定中重复出现。

(1) 仪器误差:仪器误差主要来源于仪器本身缺陷,如天平臂长不等或砝码不准确造成的误差。

(2) 操作误差:它是由操作者引起的误差。例如:溶液转移有丢失现象,读数刻度的读数偏高或偏低等。

(3) 方法误差:这是实验方法有缺陷引起的。例如用直流极谱测定某一物质含量时,溶解氧未完全除尽造成的误差。

(4) 试剂误差:试剂误差主要来源于试剂不纯,蒸馏水或所用试剂中有干扰物或被测物等。

必须指出的是,系统误差具有可测性,在大多数情况下,它们对测定结果的影响,可以通过校正来消除。

2. 偶然误差

在系统误差被校正后,在同一条件下对某一个量进行重复测定时,测量值仍会存在微小的差异。这类误差在实验中不可能完全避免,测量次数少时看不出误差分布的规律,但多次测定可以发现

小误差出现的机会多,很大误差出现的机会少,正误差和负误差出现的机会相等。

二、表示准确度的方法

准确度表示分析结果与真值(客观存在的真实数值)接近的程度。误差愈小,分析结果的准确度就愈高。

(1) 绝对误差: 绝对误差表示测定值(x)与真实值(x_T)之差,这个差值用 E 表示:

$$\text{绝对误差}(E) = x - x_T.$$

从上式可以看出,这个差值将数值正负考虑在内,它的单位与测定值相同。若一个 3.51 g 的试样测定结果为 3.50 g,则绝对误差为 -0.01 g。

(2) 相对误差: 由于绝对误差不能反映误差在真实结果中所占的比例,所以又提出相对误差的概念。相对误差是指误差在真值中所占的百分率,即:

$$\text{相对误差} = \frac{E}{x_T} \times 100\%.$$

例如上述分析的相对误差为 $\frac{-0.01}{3.51} \times 100\% = -0.28\%$ 。

三、表示精密度的方法

精密度表示各次分析结果相互接近的程度。精密度是保证准确度的先决条件,准确度高则一定要精密度好,但精密度好并不一定准确度高。因此,只有控制偶然误差,提高测定的精密度,又要校正系统误差,这样才能获得准确度和精密度都高的分析结果。

(1) 偏差(d): 它表示个别测定值(x)与平均值($\bar{x}$)之间的差值。

$$d = x - \bar{x}.$$

偏差小,说明实验数据的精密度高。

由于各次测量结果的偏差之和等于零,所以不能用偏差之和表示一组分析结果的精密度。一般用平均偏差和相对平均偏差表示其精密度,

平均偏差:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n},$$

相对平均偏差为:

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%.$$

例如:计算下列一组分析结果的平均偏差和相对平均偏差。

分析结果: 15.67 15.69 16.03

$$\bar{x}: (15.67 + 15.69 + 16.03) / 3 = 15.80$$

$$d = x - \bar{x}: -0.13 \quad -0.11 \quad 0.23, \quad \Sigma = |0.47|$$

$$\bar{d}: 0.47 / 3 = 0.16$$

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0.16}{15.80} \times 100\% = 1.0\%.$$

(2) 标准偏差: 在数理统计中,常用标准偏差来表示所测数据的精密度。当测量次数为无限多次时,用总体标准偏差 σ 表示:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - x_T)^2}{n}}.$$

由于标准偏差能使大的偏差更显著地反映出来,所以它比平均偏差能更好地反映测定数据的精密度。

但在实际工作中测量次数是有限的,而总体平均值(即 x_T)一般又不知道,因此,只好用样本的标准偏差来衡量所测数据的精密度。样本标准偏差 s 的表达式为:

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad n-1 \text{ 称为自由度}.$$

四、有效数字运算的规则

有效数字是指在测量中所得到的有实际意义的数字。

例如,在精密酸度计上读取某试液的 pH 值为 5.24,若读成 5.2 或 5.240,都没有正确反映出仪器的测量精度,也就是说,有效数字的位数不能随便增加或减少。在记录数据和计算结果时,必须

遵守下列规则:

1. 加减法: 加减法计算中, 它们的和或差的有效数字保留应和小数点后位数最少的数据相同(运算过程中可以多保留一位)。

例如, 计算 6.2725, 0.076, 4.6 及 3.12 的总和时, 先按“四舍六入五留双”规则, 将 6.2725 和 0.076 修约成 6.27 和 0.08, 因此和为:

$$6.27 + 0.08 + 4.6 + 3.12 = 14.07 \approx 14.1.$$

2. 乘法: 乘法运算结果中, 积或商的有效数字的位数应以位数最小的数据为准, 如:

$$0.0112 \times 21.62 \times 1.0121 = 0.245.$$

3. pH 和 pK 等对数值, 其有效数字的位数仅取决于小数部分, 整数部分是方次。例如, $\text{pH} = 12.68$, 即 $[\text{H}^+] = 2.1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其有效数字为两位。

4. 分析实验中的量器, 如容量瓶, 若体积为 100 mL, 达到刻度线时, 其中所盛溶液体积可认为有四位有效数字。

5. 计算式中如用到 π , e 和分数(如 $\frac{1}{2}$), 可以认为有效数字的位数是无限的。

6. 分析数据中的第一位数字若 ≥ 8 , 可多算一位有效数字。

五、可疑测定值的取舍

在分析实验中常遇到个别数据与其他数据相差甚远, 我们将这种明显离群的测定值称为可疑值。对于明显原因造成的可疑值可舍去。对于找不出原因的可疑值, 就不能随意舍去, 对此, 必须慎重地、科学地处理, 不能凭主观臆断, 要根据数理统计的方法来判断这些可疑值是否合理, 再行取舍。

可疑值的检验准则有很多, 使用不同的检验方法, 有时会得到不同的结论, 我国曾有人作了“异常数据判断方法的比较”, 认为格鲁布斯(Grubbs)方法的效果最好。所以下面介绍格鲁布斯检验方

法。

格鲁布斯(Grubbs)方法是一种合理而又普遍适用的检验可疑值的方法,步骤如下:

(1) 将测得的数据从小到大顺序排成 $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$, x_1 或 x_n 为可疑值。

(2) 计算统计量 T :

$$T = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{s} \text{ 或 } T = \frac{x_n - \bar{x}}{s}.$$

$\bar{x}$ 为平均值, s 为样本标准偏差。

再将 T 值与下表中查出的临界值 $T_{\alpha, n}$ 进行比较。如果 $T \geq T_{\alpha, n}$, 则可疑值应舍去, 否则应保留。例: 生铁中石墨碳的分析数据(%)为 0.220, 0.223, 0.236, 0.284, 0.303, 0.310, 0.478%, 其中 0.478% 离群, 而技术上的原因不明, 该值可否舍去?

表 1-4 Grubbs 舍弃界限 T 值表

n	概率(α)			
	0.05	0.025	0.01	0.005
3	1.153	1.155	1.155	1.155
4	1.463	1.481	1.492	1.496
5	1.672	1.715	1.749	1.764
6	1.822	1.887	1.944	1.973
7	1.938	2.020	2.097	2.139
8	2.032	2.126	2.221	2.274
9	2.110	2.215	2.323	2.387
10	2.176	2.290	2.410	2.482
11	2.234	2.355	2.485	2.564
12	2.285	2.412	2.550	2.636