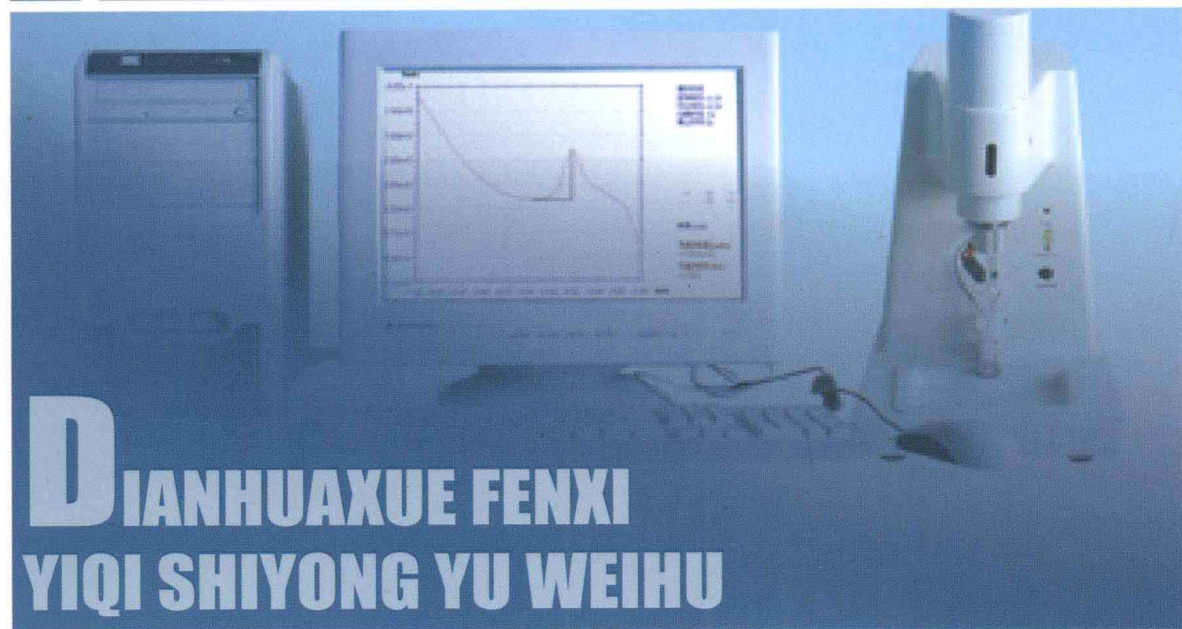


HUAXUE FENXI GONGCHENGSHI SHIYONG JISHU CONGSHU

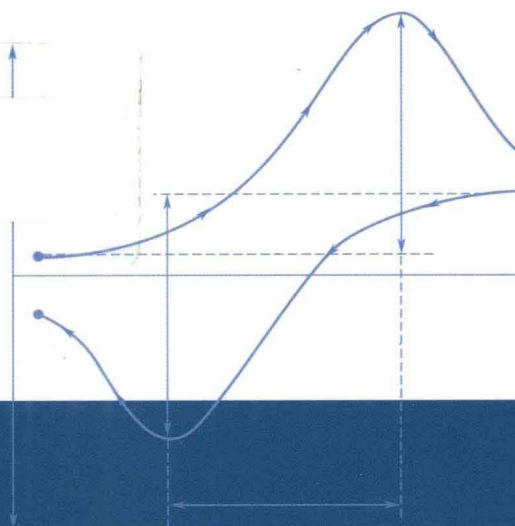
化学分析工程师实用技术丛书



DIANHUAXUE FENXI
YIQI SHIYONG YU WEIHU

电化学分析仪器 使用与维护

刘玉海 杨润苗 编



化学工业出版社

化学分析工程师实用技术丛书

电化学分析仪器 使用与维护

刘玉海 杨润苗 编

书号 1912 目录册查并同

图书分类号: O656.3
中图分类号: O656.3
UDC: 656.3

出版: 1992年1月
印刷: 1992年1月
印数: 1000册

编辑: 刘玉海
校对: 杨润苗



化学工业出版社

· 北京 ·

序

分析化学是人们识别物质并获得物质组成和结构信息的科学，这对于生命科学、材料科学、环境科学和能源科学以及产品的质量控制和评价都是必不可少的。因此，分析化学被誉为科学技术的眼睛，是进行科学研究的基础，是人类认识物质和生命的重要手段，也是产品安全质量评价最重要的分析手段。随着社会和经济的迅速发展，各种新型材料不断出现，人体健康、产品安全以及环境污染等方面的问题日益受到社会各界的普遍关注。与此同时，国内外对食品和消费品等产品安全的要求越来越严格，以及检验检疫口岸快速通关的需要，分析化学正朝着“更准、更快、更灵敏、更低成本、更环保”的需求发展。

从分析方法来说，分析化学主要包括经典的化学分析和光谱分析、色谱分析、质谱分析以及各种联用技术等仪器分析。近年来，分析仪器的不断创新和发展极大程度推动了分析化学的发展，使得分析化学的应用领域更为广泛。在现有的国际标准、我国国家标准和行业标准中分析仪器的方法越来越多，越来越普及，这也是分析化学的发展趋势。因此，熟练掌握各类分析仪器使用与维护方法已成为每一位化验员必备的技能。虽然现代分析仪器操作和使用越来越自动化、智能化，仪器的安装、操作和维护更加简便和快捷，但这并不意味着可以忽视分析仪器的使用和维护。相反，由于分析仪器种类繁多，技术日益先进复杂，要使分析仪器的功能得到充分发挥，需要使用者具备扎实的基础知识、熟练的操作和维护技能。

为了帮助我国从事化学检测的技术人员更好地操作、使用和维护分析仪器，最大程度发挥分析仪器的功能，减少故障率，降低使用成本，化学工业出版社组织广东出入境检验检疫局、华东理工大学等单位共同编写这套《化学分析工程师实用技术丛书》。该“丛书”紧密结合社会发展的需求，突出实用性，着重经验、技能和技巧的传授，内容精练，可操作性强。在介绍各类分析仪器使用与维护时，重点选择了一些使用广泛、型号新颖且具有代表性的分析仪器加以阐述。该“丛书”共分四册，包括《化验员必备知识与技能》、《色谱分析仪器使用与维护》、《光谱分析仪器使用与维护》和《电化学分析仪器使用与维护》。

参与编写人员都是长期从事仪器分析的一线技术骨干和专家，他们希望凭借该“丛书”的出版与广大读者分享他们的经验和成果。希望该“丛书”的出版有助于一线的化学检测人员和高等院校分析化学专业的学生更多地了解分析仪器基本原理和应用，掌握分析仪器的操作和维护技能，以适应社会发展的需要。

郑建国

(国家质检总局化矿金属材料专业委员会主任委员 研究员)

2010年8月

前言



目前国内中文书籍中，电化学分析内容一般都依附于《分析化学》、《仪器分析》、《分析化学手册》等书中，通常为 3~4 章内容，较为笼统。如武汉大学的《分析化学》，朱明华的《仪器分析》、《分析化学手册——电化学分册》，基本上都是对于电化学分析理论方面的介绍，对于电化学分析仪器的介绍很少。

本书侧重理论结合实践，详细介绍电化学分析中常见的分析方法，在此基础上针对电化学分析仪器的使用和维护方面进行重点阐述，实用性强；注重实践方法介绍，尽量把理论部分介绍得通俗易懂，对各种类型的电化学分析仪器都对应了实验部分的介绍。

本书在编写过程中，参考了国内外出版的一些优秀教材、专著和文献，在此向有关作者表示衷心感谢。

本书由刘玉海、杨润苗共同编写，其中第 1~4 章由刘玉海完成，第 5 章由杨润苗完成，全书由刘玉海统稿和定稿。

李卫华教授审阅了本书，提出了宝贵意见，在此表示衷心感谢。在编写过程中得到了编者所在院校有关领导及同仁的大力支持，感谢贺香红、杨嘉伟、张磊在编写过程中提供的大量帮助，化学工业出版社相关人员在本书的编写和出版方面给予了大力支持，在此表示感谢。

限于作者的能力和水平，书中的不足之处是难免的，恳请读者批评指正，并提出宝贵意见。

编 者

2011 年 3 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 电化学分析概述	1
1.1.1 化学电池	1
1.1.2 电极电位	3
1.1.3 电极的极化	6
1.1.4 电解	7
1.2 电化学分析法分类及特点	8
1.2.1 电位分析法	8
1.2.2 电解分析法与电解分离法	9
1.2.3 库仑分析法	9
1.2.4 极谱分析法和伏安法	10
1.2.5 电导法	11
1.3 电化学分析仪器	12
第2章 电位分析仪器	14
2.1 电位分析法概述	14
2.1.1 参比电极	14
2.1.2 指示电极	16
2.2 离子选择性电极	17
2.2.1 玻璃膜电极	17
2.2.2 氟离子选择性电极	19
2.2.3 离子选择性电极的性能和参数	20
2.3 电位分析法的应用	22
2.3.1 直接电位法	22
2.3.2 电位滴定法	26
2.4 酸度计和离子计	29
2.4.1 酸度计	29
2.4.2 离子计	41
2.4.3 应用实例	57
2.5 电位滴定仪	63
2.5.1 电位滴定仪的结构与原理	63
2.5.2 电位滴定仪的使用	68

2.5.3	电位滴定仪的维护与保养	96
2.5.4	应用实例	98
第3章	极谱与伏安分析仪	100
3.1	极谱与伏安分析法概述	100
3.1.1	极谱与伏安分析法的有关概念与特点	100
3.1.2	极谱分析的基本原理	101
3.2	极谱定量分析及其应用	102
3.2.1	扩散电流方程	103
3.2.2	影响扩散电流的因素	104
3.2.3	极谱波类型	105
3.2.4	极谱波方程式	105
3.2.5	干扰电流与抑制	107
3.2.6	极谱分析法的应用	109
3.2.7	极谱波高的测量	109
3.2.8	极谱定量的方法	110
3.3	单扫描极谱法	112
3.3.1	单扫描极谱波的基本电路和装置	112
3.3.2	峰电流的性质	113
3.3.3	单扫描极谱法的特点及应用	113
3.4	直流循环伏安法	114
3.5	溶出伏安法	115
3.5.1	基本原理概述	115
3.5.2	阳极溶出伏安法	116
3.5.3	阴极溶出伏安法	117
3.6	伏安极谱仪	118
3.6.1	极谱仪的结构与原理	119
3.6.2	极谱仪的使用	124
3.6.3	极谱仪的维护与保养	131
3.6.4	应用实例	131
第4章	电解和库仑分析仪器	141
4.1	电解分析的基本原理	141
4.1.1	电解现象	141
4.1.2	分解电压与析出电位	142
4.1.3	过电压及过电位	143
4.1.4	电解时离子的析出次序	144

4.2	电解分析法	144
4.2.1	控制电流电解法	145
4.2.2	控制电位电解法	145
4.2.3	汞阴极电解分离法	147
4.3	库仑分析法	148
4.3.1	库仑分析的基本原理	148
4.3.2	恒电流库仑滴定法	149
4.3.3	控制电位库仑分析法	151
4.4	电解和库仑分析仪	152
4.4.1	库仑分析仪的结构	153
4.4.2	库仑分析仪的使用	157
4.4.3	微库仑分析仪的使用	158
4.4.4	库仑分析仪维护、保养和常见故障的排除	170
4.4.5	应用实例——库仑滴定法测定微量肼	172
第5章	其他电化学分析仪器	174
5.1	电导率仪	174
5.1.1	电导率仪的结构	174
5.1.2	电导率仪的使用	176
5.1.3	电导率仪的维护与保养	177
5.1.4	电导率仪的常见故障与排除	177
5.1.5	DDS-307A 型电导率仪	178
5.2	WA-1C 型水分测定仪	182
5.2.1	工作原理	182
5.2.2	主要技术参数	182
5.2.3	仪器主要部件	182
5.2.4	仪器操作方法	184
5.2.5	仪器日常维护和常见故障排除	187
5.3	CHI 电化学分析仪	189
5.3.1	CHI 电化学分析仪支持的电化学技术	190
5.3.2	仪器的主要性能参数	191
5.3.3	仪器的安装	193
5.3.4	仪器的使用方法	194
5.3.5	CHI 电化学分析仪软件使用说明	196
5.3.6	常见故障及消除	203
	参考文献	204

第1章 绪 论。

电化学是研究能量的化学形式和电形式的相互转化,研究完成此转化的体系(平衡态和动态)以及所有由相界电位跃迁决定其平衡和速度,并且与区分为氧化和还原两个基本动作的相界电荷转移有关的复相过程和现象。

电分析化学是利用物质的电学和电化学性质进行表征和测量的科学,它是电化学和分析化学的重要组成部分,与其他学科有着密切的关系。电分析化学研究过的有机物质已超过万种,所有能在界面上氧化还原、吸附脱附、能进行或导致离子转移、传输的无机和有机物质都可作为研究对象,且能作现场、实时、活体和在线分析。电分析化学方法价廉、简便、灵敏(10^{-12} 级)、可靠,能与许多的光谱方法和其他方法联用,故在无机和有机分析中都得到了广泛的研究和应用。

电化学、电分析化学是一个既古老又迅速发展的重要化学学科之一。近年来与其他学科互相交叉渗透产生了许多新的学科生长点,在教学科研和生产实际中起着十分重要的作用,其应用范围涉及国民经济、国防建设、资源开发和人们的衣、食、住、行等各个方面。可以说,当代科学领域的所谓“四大理论问题”,即:天体、地球、生命、人类的起源和演化,以及人类面临的五大危机,即:资源、能源、人口、粮食、环境的解决都与电化学和电分析化学这一基础学科的研究密切相关。上述科学研究和生产过程中,都离不开相应的电化学和电分析仪器。

1.1 电化学分析概述

电化学分析法是仪器分析的一个分支。将化学变化和电的现象紧密联系起来的学科便是电化学。应用化学的基本原理和实验技术研究物质的组成,分析测试物质的成分和含量,这就形成了各种电化学分析方法,既称为电化学分析又称为电分析化学。它通常是使待测对象组成一个化学电池,通过测量电池的电位、电流、电导等物理量,从而实现对待测物质的分析。根据测定物理量的不同,电化学分析法又分为电位分析法、库仑分析法、伏安分析法等。本章首先介绍电化学分析法的基础知识,然后介绍电分析化学方法分类及特点。

1.1.1 化学电池

简单的化学电池是由两组金属-溶液体系组成的。每一个化学电池有两个电极。分别浸入适当的电解质溶液中,用金属导线从外部将两个电极连接起来,同时使两个电解质溶液接触,构成电流通路。电子通过外电路导线从一个电极流到另一个电极,在溶液中带正负电荷的离子从一个区域移动到另一个区域以输送电荷,最后在

金属-溶液界面处发生电极反应，即离子从电极上取得电子或将电子交给电极，发生氧化-还原反应。

如果两个电极浸在同一个电解质溶液中，这样构成的电池称为无液体接界电池 [图 1-1(a)]；如果两个电极分别浸在用半透膜或烧结玻璃隔开的或用盐桥连接的两不同的电解质溶液中，这样构成的电池称为有液体接界电池 [图 1-1(b)]。

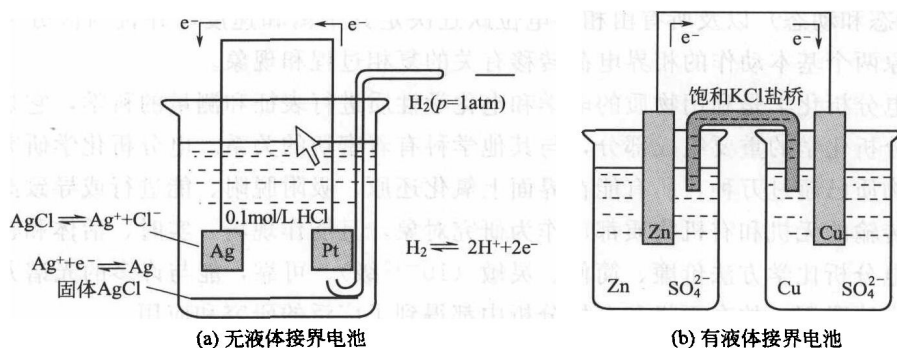


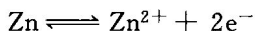
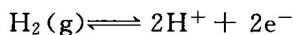
图 1-1 电化学电池

1 atm = 101325 Pa

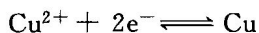
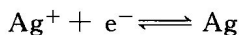
用半透膜、烧结玻璃隔开或用盐桥连接两个电解质溶液，是为了避免两种电解质溶液的机械混合，同时又能让离子通过。

在化学电池内，发生氧化反应的电极称为阳极，发生还原反应的电极称为阴极。在图 1-1 所示的化学电池中，阳极和阴极上所发生的氧化还原反应如下：

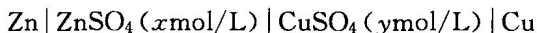
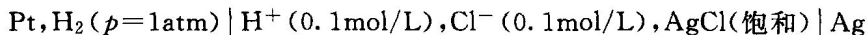
在阳极上



在阴极上



在上述化学电池内，单个电极上的反应称为半电池反应。若两个电极没有用导线连接起来，半电池反应达到平衡状态，没有电子输出；当用导线将两个电极连通构成通路时，有电流通过，构成原电池。为了简化起见，常用符号来表示化学电池。图 1-1 所示的化学电池可用符号表示如下：

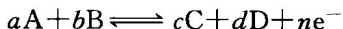


用符号表示化学电池，习惯将阳极写在左边，阴极写在右边。两边的垂线表示金属与溶液的相界，此界面上存在的电位差，称为电极电位。中间的垂线表示不同电解质溶液的界面，该界面上的电位差，称为液体接界电位。它是由于不同离子扩散经过两个溶液界面时的速度不同导致界面两侧阳离子和阴离子分布不均衡而引起

的。若两电解质溶液用盐桥连接, 则用两条垂线表示, 用这样两条线表示液体界面电位已完全消除。

1.1.2 电极电位

金属可以看成是由离子和自由电子组成的。金属离子以点阵排列, 电子在其间运动。如果我们把金属, 例如锌片, 浸入合适的电解质溶液(如 ZnSO_4) 中, 由于金属中 Zn^{2+} 的化学势大于溶液中 Zn^{2+} 的化学势。锌就不断溶解下来进入溶液中。 Zn^{2+} 进入溶液中, 电子被留在金属片上, 其结果是在金属与溶液的界面上金属带负电, 溶液带正电, 两相间形成了双电层, 建立了电位差, 这种双电层将排斥 Zn^{2+} 继续进入溶液, 金属表面的负电荷对溶液中的 Zn^{2+} 又有吸引, 形成了相间平衡电极电位。对于给定的电极而言, 电极电位是一个确定的常量, 对于下述电极反应:



电极电位可表示为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1-1)$$

式中, E 为电极电位, V ; $E^\ominus$ 为标准电极电位, V ; R 为气体常数, $8.31441 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, K ; n 为参与电极反应的电子数; F 为法拉第常数, $96486.7 \text{ C}/\text{mol}$; a 为参与化学反应各物质的活度。

式(1-1)是电极电位的基本关系式。如果以常用对数表示, 并将有关常数值代入式(1-1)可写为

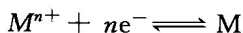
$$E = E^\ominus - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (1-2)$$

式(1-2)即著名的能斯特(W. H. Nernst)方程。

当溶液很稀时, 活度可近似用浓度代替, 上式可定为

$$E = E^\ominus - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (1-3)$$

如果电极反应为



根据式(1-2), 在 25°C 时则有

$$E = E_{\text{M}, \text{M}^{n+}}^\ominus - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{a_{\text{M}}}{a_{\text{M}^{n+}}} \quad (1-4)$$

金属离子活度 $a_{\text{M}} = 1$, 则上式可定为

$$E = E_{\text{M}, \text{M}^{n+}}^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg a_{\text{M}^{n+}} \quad (1-5)$$

假定是银丝插入 AgNO_3 中, 则电极反应为



那么, 在 25°C 时的电极电位为

$$E = E_{\text{Ag, Ag}^+}^\ominus + 0.0592 \lg a_{\text{Ag}^+} \quad (1-6)$$

如果电极体系是由金属、该金属难溶盐和该难溶盐的阴离子组成，如 Ag-AgCl-KCl 电极体系，电极反应为



当存在 AgCl 时，银离子活度 a_{Ag^+} 将由溶液中氯离子活度 a_{Cl^-} 和氯化银的溶度积 K_{AgCl} 来决定。

$$K_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (1-7)$$

代入式(1-6) 可得

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag, Ag}^+}^\ominus + 0.0592 \lg K_{\text{AgCl}} - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \\ E &= E_{\text{AgCl, Ag}^+}^\ominus - 0.0592 \lg a_{\text{Cl}^-} \end{aligned} \quad (1-8)$$

当 a_{Cl^-} 一定时，其电极电位是稳定的，可以代替标准氢电极作为参比电极。

单个的电极电位是无法测量的，因为当用导线连接溶液时，又产生了新的溶液-电极界面，形成了新的电极，这时测得的电极电位实际上已不再是单个电极的电位，而是两个电极的电位差了。同时，只有将欲研究的电极与另一个作为电位参比标准的电极电位组成原电池，通过测量该原电池的电动势，才能确定所研究的电极的电位。原电池的电动势为：

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{阴}} - E_{\text{阳}} + E_j - IR \quad (1-9)$$

式中， $E_{\text{阴}}$ 是阴极电极电位； $E_{\text{阳}}$ 是阳极电极电位； E_j 是液体接界电位； IR 是溶液的电阻引起的电压降。可以设法使 E_j 和 IR 降至忽略不计，这样，上式可简化为 $E_{\text{电池}} = E_{\text{阴}} - E_{\text{阳}}$ 。如果 $E_{\text{阴}}$ 或 $E_{\text{阳}}$ 是一个已知的电极电位，那么，由测得的电池电动势减去已知的电极电位，即可求得另一个电极的电位。作为已知的电极电位的电极，可以采用标准氢电极 (SHE)，也可以采用作为二级标准电极的银-氯化银电极和甘汞电极。表 1-1 列出了若干电极 25℃ 的标准电极电位。

表 1-1 25℃ 时的标准电极电位

电极	电极反应	$E^\ominus / \text{V}$
$\text{N}_3^- \text{N}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_3^-$	-3.2
$\text{Li}^+ \text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
$\text{Rb}^+ \text{Rb}$	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.925
$\text{Cs}^+ \text{Cs}$	$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-2.923
$\text{K}^+ \text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
$\text{Ra}^{2+} \text{Ra}$	$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ra}$	-2.916
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.906
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.866
$\text{Na}^+ \text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714

续表

电极	电极反应	$E^{\ominus}/V$
$\text{La}^{3+} \text{La}$	$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{La}$	-2.522
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.363
$\text{Be}^{2+} \text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.847
$\text{HfO}_2, \text{H}^{+} \text{Hf}$	$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.7
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662
$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.628
$\text{Zr}^{4+} \text{Zr}$	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1.529
$\text{V}^{2+} \text{V}$	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{V}$	-1.186
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.180
$\text{WO}_4^{2-} \text{W}$	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{W} + 8\text{OH}^{-}$	-1.05
$\text{Se}^{2-} \text{Se}$	$\text{Se} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0.92
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.744
$\text{SbO}_2^{-} \text{Sb}$	$\text{SbO}_2^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sb} + 4\text{OH}^{-}$	-0.67
$\text{Ga}^{3+} \text{Ga}$	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.529
$\text{S}^{2-} \text{S}$	$\text{S} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.51
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.4402
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.408
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4029
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.369
$\text{Tl}^{+} \text{Tl}$	$\text{Tl}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.3363
$\text{Co}^{2+} \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250
$\text{Mo}^{3+} \text{Mo}$	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.20
$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.13
$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+} \text{Pt}$	$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	-0.04
$\text{D}^{+} \text{D}_2, \text{Pt}$	$\text{D}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{D}_2$	-0.0034
$\text{H}^{+} \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^{+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2$	± 0.000
$\text{Ge}^{2+} \text{Ge}$	$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ge}$	+0.01
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} \text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{+} \text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	+0.153
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36

续表

电极	电极反应	$E^{\ominus}/V$
$OH^- O_2, Pt$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-$	+0.401
$Cu^+ Cu$	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.521
$I^- I_2, Pt$	$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0.5355
$Te^{4+} Te$	$Te^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Te$	+0.56
$MnO_4^-, MnO_4^{2-} Pt$	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.564
$Rh^{2+} Rh$	$Rh^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Rh$	+0.60
$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
$Ag^+ Ag$	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.7991
$Hg_2^{2+} Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0.854
$Hg^{2+}, Hg^+ Pt$	$Hg^{2+} + e^- \rightleftharpoons Hg^+$	+0.91
$Pd^{2+} Pd$	$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd$	+0.987
$Br^- Br_2, Pt$	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.0652
$Pt^{2+} Pt$	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	+1.2
$Tl^{3+}, Tl^+ Pt$	$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	+1.25
$Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^+ Pt$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.33
$Cl^- Cl_2, Pt$	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.3595
$Pb^{2+}, H^+ PbO_2, Pt$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
$Au^{3+} Au$	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	+1.498
$MnO_4^-, H^+ MnO_2, Pt$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1.695
$Ce^{4+}, Ce^{3+} Pt$	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	+1.61
$Hg_2^{2+} Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	+0.788
$Mn^{2+}, H^+ MnO_2, Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.23
$F^- F_2, Pt$	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87
$H^- H_2, Pt$	$H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	+2.2
$Au^+ Au$	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1.691
$SO_4^{2-}, H^+ PbSO_4, PbO_2, Pb$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	+1.682

1.1.3 电极的极化

在 $Ag | AgNO_3$ 电极体系中, 在平衡状态时, 溶液中的银离子不断进入金属相, 金属相中的银离子不断进入溶液, 两个过程速度相同、方向相反。此时电极电位等于电极体系的平衡电位。通常把金属溶解过程叫阳极过程, 如 $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$; 阳离子由溶液析出在金属电极上的过程叫阴极过程, 如 $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ 。当电极上有电流通过时, 如果阴极电流比阳极电流大, 电极显阴极性质, 阳极电流比阴极大, 电极显阳极性质。上述电极的正向、逆向是同一个反应, 如果电流方向改变, 电极反应随之向相反方向进行, 那么这种电极反应就是可逆的。

如果一电极的电极反应是可逆的, 通过电极的电流非常小, 电极反应是在平衡电位下进行的, 这种电极称为可逆电极。像 $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$ 等许多电极都可以近似作为可逆电极。只有可逆电极才满足能斯特方程。

当较大的电流通过电池时, 电极电位将偏离可逆电位, 不再满足能斯特方程, 电极电位改变很大而产生的电流变化很小, 这种现象称为极化。极化是一种电极现象, 电池的两个极都可能发生极化。影响极化程度的因素很多, 主要有电极的大小和形状, 电解质溶液的组成, 温度, 搅拌情况和电流密度等。

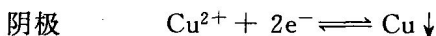
极化通常分为浓差极化和化学极化。浓差极化是由于电极反应过程中, 电极表面附近溶液的浓度和主体溶液的浓度发生了差别所引起的。电解作用开始后, 阳离子在阴极上还原, 致使电极表面附近溶液阳离子减少, 浓度低于内部溶液, 这种浓度差别的出现是由于阳离子从溶液内部向阴极输送的速度, 赶不上阳离子在阴极上还原析出的速度, 在阴极上还原的阳离子减少了, 必然引起阴极电流的下降。为了维持原来的电流密度, 必然要增加额外的电压, 也即要使阴极电位比可逆电位更负一些。这种由浓度差引起的极化称为浓差极化。

电化学极化是由某些动力学因素引起的。如果电极反应的某一步反应速度较慢, 为了克服反应速度的障碍能垒, 必须额外多加一定的电压。这种由反应速度慢所引起的极化叫化学极化或动力极化。

1.1.4 电解

电流通过化学电池在电极上发生电子转移的化学反应过程叫电解。图 1-2 是一典型的电解装置。

在 CuSO_4 溶液中插入两支铂电极, 逐渐增加两电极间的电压, 开始阶段, 随着外加电压的升高, 两电极间只有很小的电流通过, 当外加电压升至某一数值之后, 则随着电压的升高电流急剧增加, 这一电压称为分解电位。此时电极反应如下:



由于电解过程的迅速进行, 两极间产生较大电流。随着电解时间的延长, 电活性物质浓度降低, 通过电解池的电流就逐渐减小, 为了使电解电流保持恒定, 必须使电解池的电压调到更负。当阴极电位负到一定值时, 第二个电活性物质又开始在电极上析出。如果在酸性溶液中继续不断地电解下去, 将使氢在阴极上析出, 阴极电位将相对地稳定在氢析出电位上。如果在电解过程中

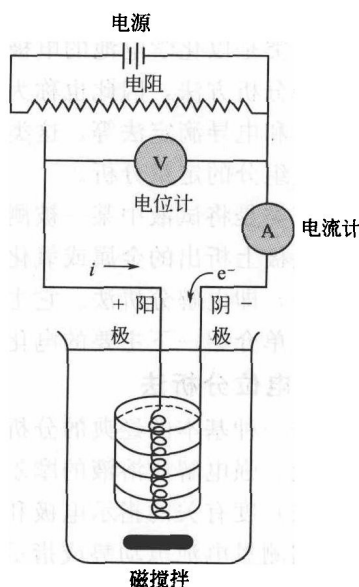


图 1-2 电解装置

控制阴极电位在某一预定值上,此时将只有一种离子在此电位下还原析出。

电解可以用于物质的分析和分离。电解分析法包括电重量法和库仑分析法。如果溶液中有 A、B 两种物质,只要阴极电位控制在一个合适的值,就可以实现只有 A 物质在阴极上定量析出,而 B 物质不析出。随着电解的进行,电解电流不断减小,当电解电流接近于零时表示电解已经完全。根据阴极析出的物质质量可求溶液浓度。这种分析方法叫电重量法。同样,控制电极电位,使某种待测物质在阴极析出,由库仑计记录电解过程所消耗的电量,电解进行完全之后,根据法拉第电解定律,由消耗的库仑量,可以算出待测物质的量,这种分析方法叫库仑分析法。

此外,利用电解还可以进行分离,此时用铂为阳极,汞池为阴极,控制电位,可以使 Fe、Cr、Mo、Ni、Co、Zn、Cd、Cu、Sn、Bi、Au、Ag、Pt、Ga、In、Ti 等得到定量沉积,实现分离目的。

1.2 电化学分析法分类及特点

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。

1.2.1 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

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、浑浊液等的限制。

1.2.2 电解分析法与电解分离法

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，称为电解分析法或电重量分析法。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。

1.2.3 库仑分析法

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）而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、氧化还原反应或配位反应等进行滴定的,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。

1.2.4 极谱分析法和伏安法

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、玻璃碳汞膜电极等)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(因此是非极化电极)的甘汞电极

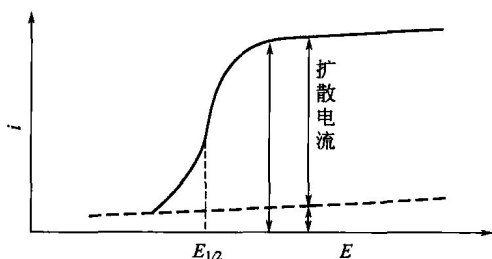


图 1-3 极谱图

为阳极,用一个面积很小(因此是极化电极)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 1-3 所示。这种电流-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。

(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