



谨以此书献给复旦大学建校100周年

DEDICATED TO THE 100TH ANNIVERSARY OF THE FOUNDING OF FUDAN UNIVERSITY

分析化学原理

◎ 吴性良 朱万森 马林 编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学原理/吴性良, 朱万森, 马林编. —北京:
化学工业出版社, 2004. 4
ISBN 7-5025-5522-6

I. 分… II. ①吴…②朱…③马… III. 分析化
学 IV. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 043842 号

分析化学原理

吴性良 朱万森 马 林 编
责任编辑: 杜进祥 任惠敏
文字编辑: 刘志茹
责任校对: 凌亚男
封面设计: 郑小红

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销
聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787mm×1092mm 1/16 印张 42 $\frac{3}{4}$ 字数 1075 千字
2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5522-6/0·52
定 价: 75.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

分析化学是大学化学类各专业的基础课程之一。在过去的 50 年中，复旦大学化学系对分析化学基础课程进行了多次重大的改革。1961 年对分析化学课程进行了两项改革，其一是定性分析部分并入一年级的无机化学课程，其二是在传统的“分析化学（一）”（定量化学分析）之后，增加以仪器分析为内容的“分析化学（二）”。实践表明，这两项改革，方向正确，教学效果很好。20 世纪 80 年代初，又对教材内容进行重新编写，更名为《定量分析》和《仪器分析》（复旦版）出版，构成了完整的分析化学基础课教材。这一成果对推动我国化学专业的分析化学基础课程改革起了积极作用。

20 世纪后半叶分析化学的飞速发展表明，有必要对分析化学的基础内容作出调整和充实。1994 年我们尝试把原来的定量分析课程与仪器分析课程合并，根据分析化学的知识结构特点，把课程的目标定格在所需要解决的问题上，兼顾测试方法与手段，重新组合课程内容，设立以定量分析为主线的分析化学课程及以结构分析为主线的谱学导论课程。复旦大学化学系把这一改革纳入复旦大学化学类专业课程体系改革的总方案（此方案在 2002 年获上海市优秀教学成果奖）中，并在实践的基础上编写相应的基础课教材《分析化学原理》及《谱学导论》（高教版，2001 年）。

分析化学是化学测量和表征的科学，它所涉及的范围极其广泛。从方法和手段上讲，它涉及现代科学技术的各个领域，包括化学、物理学、生物学、数学、计算机科学等；从研究的物质对象上讲，可以是无机物、有机物和生物物质；从测量的信息特征上讲，它是在分子、原子水平上认知物质，即进行定性、定量或结构的测定，测量对象的认知区位可以是整体的、表面的、微区的，获得信息的测量环境可以是离线的、在线的或是原位的。显然，由这“三维坐标”组成的立体空间表明，分析化学拥有庞大的知识容量。如何取舍本教材的编写内容，我们遵循着以下几个原则。

① 其内容应满足教育部颁发的“化学专业本科基本培养规格和基本教学要求”以及“化学专业和应用化学专业化学教学基本内容”的要求。

② 围绕课程的主要教学目标，针对测定各类物质从常量组分至痕量组分，建立起系统的“量”的相关概念。以此，提炼基本概念、基本理论，取舍基础内容，在提供科学研究的基础和实际应用间寻求平衡点。

③ 从有利于科学思维和方法的训练出发，注意适当的理论深度，同时引入必要的学科前沿知识，介绍学科发展的轨迹，以启迪创新意识。

根据以上原则，作者在近 20 年的教学实践中逐渐形成了本教材的编写体系。在第 1，2 章对分析化学和定量分析的概念作简要介绍之后，按化学分析法、电化学分析法、光学分析法、分离分析法和化学计量学初步及分析过程五部分编写。与 20 世纪 80 年代两本复旦版的分析化学教材相比，提炼压缩了经典化学分析方法的内容，在电化学分析法中引入了生物电化学传感器、微电极及化学修饰电极等内容；光学分析法主要讨论以定量分析为主的光学光谱区域的各种分析方法，加强了现代光谱分析方法的内容；在分离分析方法中以色谱分析法为重点，加强了高效液相色谱的内容，新增了毛细管电泳分析及分析化学中的联用技术。化

学计量学的发展已使它成为分析化学基础理论的组成部分，教材中以单独立篇的方式加以介绍，以示这一内容在基础教材中的应有地位，在第五篇中同时介绍数据的统计处理、分析测量的质量控制、测量的不确定度、分析试验设计、多元校准方法等内容。最后一章分析过程向读者介绍如何开展分析工作，作为本教材的总结，并对流动注射技术及过程分析化学作简要介绍。本书主要讨论上述内容的基本原理及概念，因此取名为《分析化学原理》。但要真正理解和掌握所学的分析方法，还要与实验课程相结合，才能收到较好的效果。

分析化学中涉及的内容很多，我们仅选择一些重要的方法加以介绍，使学生掌握有关方法和测量的基本原理，了解它的应用特点，以便在今后的工作和学习中开拓思路，为深入学习提供基础。由于具体的分析方法众多，又涉及多种学科的基础知识，在教学实践中我们始终把握住以物质量的测量为主线索，把不同的方法串联起来，教学中仅讲授教材中的主要内容。我们尝试过108学时，90学时，甚至于72学时（辅以多媒体教学手段）实施教学。许多内容，特别是叙述性内容可由学生自学，通过比较、归纳等学习方法掌握知识，同时训练学生归纳思维的能力。近年来的讲授表明，这样做可收到较好的教学效果。

本教材在编写过程中，尽量注意其易读性，以便于学生自学。每章后给出基本的问题与习题，在“※”号之后的则是一些进一步思考的问题和习题；在每篇后还推荐了一批阅读材料，引导学生进一步深入学习，拓宽知识面，加深对教材内容的理解。

本书的编写得到了教育部人才培养基地创名牌课程项目和“十五”复旦大学教材建设项目的支持，并始终得到了化学系领导的大力支持；得到了陶增宁教授、朱世盛教授、杨芃源教授的热情鼓励；孔继烈、张祥民、陈治江、袁双生、邱德仁、汪乃兴、邓家祺等教授对教材原稿的部分章节的审阅，或对编写提供宝贵的资料或建议，在此由衷地向他们表示深深的感谢。

作者还要感谢章慧琴、董芳女士，她们为本教材打字绘图，付出了辛勤劳动。

在本教材编写过程中，参考了本教材所列的国内外有关著作，从中得到了许多启发和收益，在此一并表示感谢。

本教材的编写是教学改革的一种尝试，有些问题有待于作进一步的推敲，错漏和不当之处也难以避免，恳请读者批评指正。

编 者

2004年3月

目 录

第 1 章 绪论	1	2.1 定量分析的基本方法	8
1.1 分析化学的任务与作用	1	2.2 分析测量中的误差理论	9
1.2 分析化学的变革与发展	1	2.3 测量数据的表示和处理	15
1.3 分析化学的分类	2	2.4 定量分析的校准	21
1.4 分析过程的实际步骤与分析仪器的 概念	4	2.5 定量分析方法的评价	25
参考文献	7	问题与习题	28
第 2 章 定量分析引论	8	参考文献	29

第 1 篇 化学分析法

第 3 章 化学分析法导论	33	5.2 络合滴定的基本原理	105
3.1 溶液的浓度	33	5.3 络合滴定的选择性	117
3.2 溶液体系中的化学平衡	37	5.4 络合滴定的应用	122
3.3 化学分析中平衡处理及浓度计算的 一般方法	40	问题与习题	124
3.4 滴定分析法	52	第 6 章 氧化还原滴定法	127
3.5 滴定分析法的计算	54	6.1 氧化还原反应	127
3.6 化学反应的速率及动力学分析	58	6.2 氧化还原滴定	135
问题与习题	61	6.3 几种重要的氧化还原滴定方法	142
第 4 章 酸碱滴定法	64	问题与习题	149
4.1 酸碱平衡中氢离子浓度的计算	64	第 7 章 重量分析和沉淀滴定法	152
4.2 酸碱滴定曲线及滴定终点的检测	76	7.1 沉淀物的溶解度及其影响因素	152
4.3 酸碱滴定法的应用	92	7.2 沉淀的形成及纯度	157
4.4 非水溶液中的酸碱滴定	96	7.3 重量分析法	162
问题与习题	100	7.4 沉淀滴定法	168
第 5 章 络合滴定法	103	问题与习题	171
5.1 氨羧络合剂	103	参考文献	174

第 2 篇 电分析化学法

第 8 章 电分析化学法导论	177	9.2 离子选择性电极	200
8.1 电分析化学法及分类	177	9.3 离子选择性电极的性能参数	212
8.2 电化学电池	178	9.4 直接电位法	214
8.3 电化学过程中的几个问题	187	9.5 电位滴定法	219
8.4 电化学电池的重要部件	192	问题与习题	221
问题与习题	196	第 10 章 电解分析法与库仑分析法	224
第 9 章 电位分析法与离子选择性 电极	198	10.1 电解基本原理	224
9.1 电位分析法基本原理与实验装置	198	10.2 电解分析法	228
		10.3 库仑分析法	231

问题与习题	238	11.4 极谱及伏安分析的其他方法	256
第 11 章 极谱分析法和伏安分析法	241	11.5 伏安法的电极进展	264
11.1 直流极谱法的基本原理	241	问题与习题	268
11.2 极谱电流与极谱定量分析	244	参考文献	271
11.3 直流极谱波方程式	252		

第 3 篇 光学分析法

第 12 章 光学分析法导论	275	15.2 荧光发射及其影响因素	360
12.1 电磁辐射的基本特征	275	15.3 荧光分析法	366
12.2 辐射与物质的相互作用及其意义	277	15.4 磷光分析法	370
12.3 光学分析方法的分类	281	15.5 化学发光分析法	373
12.4 光学光谱法的仪器	284	15.6 光化学传感器	376
问题与习题	296	问题与习题	382
第 13 章 紫外-可见分光光度法	298	第 16 章 原子发射光谱法	383
13.1 选择吸收及吸收光谱的获得	298	16.1 原子光谱	383
13.2 紫外可见吸收光谱的主要类型	302	16.2 原子发射谱线的强度与试样浓度的 关系	387
13.3 光的吸收定律及定量分析方法	305	16.3 光谱仪器	390
13.4 显色反应与光度测量	313	16.4 光谱定性分析及半定量分析	397
13.5 吸光光度的其他分析技术	318	16.5 光谱定量分析	399
13.6 分光光度法在化学研究中的应用	326	16.6 电感耦合等离子质谱法	402
问题与习题	330	问题与习题	408
第 14 章 红外光谱法	333	第 17 章 原子吸收光谱法	410
14.1 分子吸收红外辐射的必要条件	333	17.1 基本原理	410
14.2 分子的转动光谱及振动光谱	334	17.2 仪器	414
14.3 红外光谱的特征性及影响因素	338	17.3 原子吸收分析方法	421
14.4 红外分光光度计	342	17.4 干扰及其消除方法	424
14.5 红外光谱分析	345	17.5 原子荧光光谱法	428
问题与习题	350	问题与习题	431
第 15 章 分子发光分析法	352	参考文献	433
15.1 光致发光及其测量	352		

第 4 篇 分离分析法

第 18 章 分离方法	437	19.4 柱色谱的总分离效能指标	473
18.1 分离方法中的一些概念	437	19.5 色谱定性及定量分析	475
18.2 沉淀分离法	438	问题与习题	481
18.3 溶剂萃取分离法	443	第 20 章 气相色谱法	483
18.4 离子交换分离法	449	20.1 气相色谱仪	483
18.5 其他分离方法	454	20.2 气相色谱的固定相	484
问题与习题	456	20.3 气相色谱峰展宽的因素	489
第 19 章 色谱分析法导论	458	20.4 色谱分离条件	493
19.1 色谱分离	458	20.5 气相色谱的检测器	496
19.2 色谱过程热力学	463	20.6 毛细管柱气相色谱法	504
19.3 色谱过程动力学	467	20.7 气相色谱的联用技术	506

20.8 气相色谱法的应用举例	513	问题与习题	536
问题与习题	515	第 22 章 毛细管电泳	537
第 21 章 高效液相色谱法	517	22.1 毛细管电泳的原理	537
21.1 高效液相色谱仪	517	22.2 分离模式	543
21.2 固定相和流动相	521	22.3 进样与检测	546
21.3 色谱峰扩展及其影响因素	522	22.4 毛细管电泳的应用	550
21.4 高效液相色谱法的主要分离类型	524	问题与习题	553
21.5 超临界流体色谱	531	参考文献	554

第 5 篇 化学计量学初步及分析过程

第 23 章 分析化学数据的统计处理	557	25.1 多元线性回归	611
23.1 分析中常用的分布函数	557	25.2 卡尔曼滤波	613
23.2 分析测量数据的参数估计	562	25.3 K 矩阵和 P 矩阵间接校正法	617
23.3 分析测量数据的统计假设检验	567	25.4 基于主成分分析的多元校准	619
23.4 回归分析	573	25.5 人工神经网络和遗传算法简介	623
23.5 分析测量的质量控制	576	问题和习题	627
23.6 分析测量的不确定度及其表达	580	第 26 章 分析过程	629
问题与习题	586	26.1 物质分析的一般思考	629
第 24 章 分析试验设计	588	26.2 试样的制备	630
24.1 分析试验的方差分析	588	26.3 复杂体系物质的分析	639
24.2 正交试验法	597	26.4 流动注射分析	644
24.3 单纯形试验法	603	26.5 过程分析化学	648
问题与习题	609	问题与习题	654
第 25 章 分析化学中的多元校准	611	参考文献	656

附 录

附表一 无机酸在水溶液中的离解常数 (25℃)	657	附表十 化合物的相对分子质量表(根据 1997 年国际原子量)	666
附表二 有机酸在水溶液中的离解常数 (25℃)	658	附表十一 元素相对原子质量表(录自 1997 年国际原子量表)	668
附表三 弱碱在水溶液中的离解常数 (25℃)	659	附表十二 标准正态分布表(α 值)	668
附表四 金属羟基络合物的稳定常数	659	附表十三 t 检验临界值 t_{α} (单侧) 及 $t_{\alpha/2}$ (双侧)	669
附表五 络合物的稳定常数	660	附表十四 F 检验临界表(单侧)	670
附表六 EDTA 滴定中应用的掩蔽剂	662	附表十五 计算 3σ 控制限的参数表 (Wadsworth H M 1997)	672
附表七 标准电极电位表(25℃)	663		
附表八 某些氧化还原电对的条件电位	664		
附表九 难溶化合物的溶度积(25℃)	665		

第 10 章 电解分析法与库仑分析法

Electrolysis and Coulometry

电解分析法是将被测物质通过电解沉积于适当的电极上，并通过称量电极增加的质量求出试样中金属含量的分析方法。这也是一种重量分析方法，所以又称为电重量法 (electrogravimetry)。

1801 年 W. Cruikshank 发现，金属盐溶液通电时会发生分解现象；1864 年 O. W. Gibbs 首先使用电重量法测定了铜。1899 年开始使用的圆柱形铂网阴极和螺旋形铂丝阳极，一直沿用至今。20 世纪中叶，电子技术的发展，使电解装置的使用更为方便。氢离子在汞阴极上还原具有很大的超电位，因此用汞作阴极的电解方法可除去纯物质中的金属杂质，是一种很好的分离手段。

库仑分析法是以测量电解过程中被测物质在电极上发生电化学反应所消耗的电量，来定量地确定这一物质的含量的分析方法。

一个多世纪之前，法拉第提出了著名的法拉第定律，直至 1938 年柴北勒德 (L. Szebelledy) 和索摩盖 (Z. Somogyi) 才将其用于定量分析，他们的工作奠定了恒电流库仑滴定的基础。1942 年希克林 (Hickling) 提出了控制电位库仑法，林根 (Lingane) 的大量工作使库仑分析成为一种很实际的分析方法。随后，电子技术的发展使库仑分析有了很大的进展，出现了许多新的方法，使其成为测定微量及痕量物质的一种准确的电分析方法。

这两种方法都是以电解为基础的电分析方法。

10.1 电解基本原理

10.1.1 电解

电解是借助于外电源的作用，使电化学反应向着非自发的方向进行。典型的电解过程是在电解池中有一对面积较大的电极如铂，外加直流电压，改变电极电位，使电解质溶液在

电极上发生氧化还原反应。图 10-1 所示为典型的电解装置。

对于图 10-1 所示的电解体系，如果在电极间加一个很小的直流电压，最初几乎没有电流流过电解池（只有微小的残余电流流过），当逐渐增大外加电压，到达某一数值时，便有电极反应发生，少量的 Cu 和 O₂ 分别在阴极和阳极上析出，并开始有电流流过，发生了电解。有

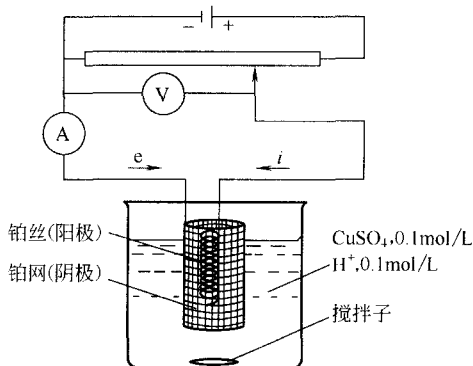
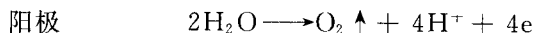
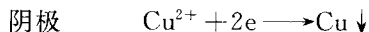
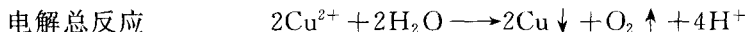


图 10-1 典型电解装置



此时, 原先的铂电极已构成了 Cu 电极和 O₂ 电极, 组成了自发电池。该电池产生的电动势将阻止电解作用的进行, 称为反电动势。只有当外加电压达到足以克服反电动势时, 电解才能继续进行, 电流才能显著上升, 并按欧姆定律线性地增大。图 10-2 所示为电解铜 (II) 溶液的电流-外加电压曲线。使某一电解质溶液连续不断地发生电解反应所必需的最小外加电压, 称为该电解质的分解电压 (decomposition voltage)。理想情况下, 图 10-2 所示的直线部分其斜率应是电解池内阻的倒数。外加电压继续增大, 电流达到一极限值, 称为极限电流。这时电解电流将受到电极活性物质二价铜离子传递到电极表面的传质过程的限制。

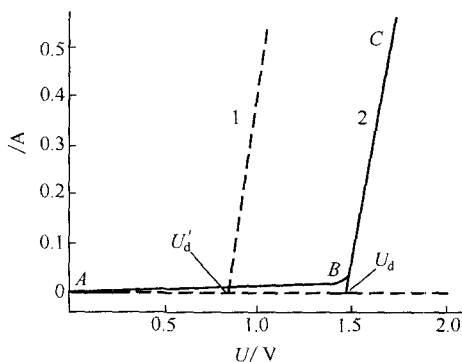
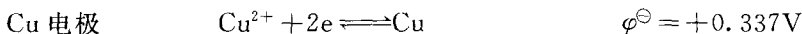


图 10-2 电解铜 (II) 溶液时的电流-外加电压曲线
曲线 1 为计算所得曲线 (U'_d 理论分解电压);
曲线 2 为实验所得曲线 (U_d 实际分解电压)

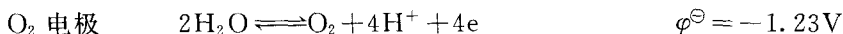
为了使某种离子在电极上发生氧化或还原反应, 而在阳极或阴极上施加的最小电位称为析出电位 (deposition potential)。它可以得到与图 10-2 相似的极化曲线, 此时横坐标为析出离子的电极电位, 析出电位可以由极化曲线来确定。

10.1.2 电解方程式

图 10-1 示例中, 理论上的分解电压值可以由铜-氧原电池的电动势求得。25°C 时, 铜电极和氧电极的平衡电位分别为

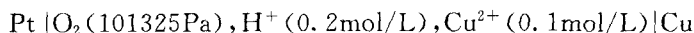


$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cu}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \\ &= 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg[0.100] = 0.308(\text{V}) \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2} &= \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} + \frac{0.0592}{4} \lg\{p(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4\} \\ &= 1.23 + \frac{0.0592}{4} \lg\{1 \times (0.2)^4\} = 1.189(\text{V}) \end{aligned}$$

当铜和氧构成原电池时



其电动势为

$$E = \varphi_{\text{c}} - \varphi_{\text{a}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{O}_2} = 0.308 - 1.189 = -0.881(\text{V})$$

由 $\Delta G = -nFE$ 可知, 此时 ΔG 为正值, 反应不能自发进行, 电动势 -0.881V 为反电

动势值。要使电解能够进行，必须从外电路输入电能，即外加一个与反电动势方向相反的外加电压，且至少为+0.881V，然后再增大电压，电解电流即随之增加。本条件下电解的理论分解电压值 U'_d 应为

$$U'_d = \varphi_a - \varphi_c = 0.881\text{V}$$

而实际所需分解电压要比理论分解电压大，如图 10-2 所示，其超出部分主要是由电解极化作用引起的。极化现象将使阴极电位更负，阳极电位更正。超出部分的电位差值称为过电位 (overpotential)，也称超电位 η 。这时实际分解电压可表示为

$$\begin{aligned} U_d &= (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_c - \eta_c) \\ &= (\varphi_a - \varphi_c) + (\eta_a + \eta_c) \end{aligned} \quad (10-1)$$

外加电压 U 还应包括电解池两极间的电位降，即电解液的电阻，此时

$$\begin{aligned} U &= U_d + iR \\ &= (\varphi_a - \varphi_c) + (\eta_a + \eta_c) + iR \end{aligned} \quad (10-2)$$

此式称为电解方程式。

【例 10-1】 如图 10-1 所示电解中，电解池的内阻为 0.50Ω ，铂电极的表面积为 100cm^2 ，电流为 0.10A ，电流密度为 $0.001\text{A}/\text{cm}^2$ ，氧在光亮铂电极上的超电位为 0.72V ，求外加电压为多少？

解 图 10-1 所示电解中

$$\varphi_a = \varphi_{\text{O}_2} = 1.189\text{V}, \quad \varphi_c = \varphi_{\text{Cu}} = 0.308\text{V}$$

在搅拌情况下铜的超电位可以忽略，由式 (10-2) 得

$$U = (1.189 - 0.308) + 0.72 + 0.10 \times 0.50 = 1.65(\text{V})$$

10.1.3 超电位

可逆平衡电位 (equilibrium reversible potential) 是指电化学电池的电极上无电流流过时，即电极处于平衡状态、符合能斯特方程式时的电位。电解过程中电流流过电极，使电极电位偏离可逆平衡电位的现象称为极化 (polarization)，其偏离可逆平衡电位的差值称为超电位。由于电极和溶液界面上的电极反应过程较复杂，因而电极上发生的极化现象有多种，主要有以下两种。

10.1.3.1 浓差极化

电解过程中，由电极表面附近电活性物质浓度与主体溶液浓度的差异，引起的电极电位对平衡电位的偏离，称为浓差极化 (concentration polarization)。电解时阴极发生 $\text{M}^{n+} + ne \rightleftharpoons \text{M}$ 电极反应，使电极表面 M^{n+} 浓度迅速下降，这种下降如果得不到主体溶液中 M^{n+} 的补充，此时从能斯特方程计算得到的电极电位值，就要比平衡电位值更负一些，而且当电流密度增大时，电位向负值移得更多。同理，如果发生阳极反应，那么由于金属的溶解，使电极表面的金属离子浓度比主体溶液中的浓度大，阳极电位将更正些。这种因浓差极化引起的电解的实际电极电位与平衡电位间的差值，称为浓差超电位，其数值由浓差大小决定。实验中可以通过搅拌溶液，减小电流密度，提高溶液温度等办法来减小浓差极化。

10.1.3.2 电化学极化

一般认为,电极上的反应是分步进行的,其中反应速度最慢的一步决定着整个电极反应的速度,它需要相对较高的活化能才能进行反应,这种由于电极反应迟缓所引起的极化称为电化学极化(electrochemistry polarization)。对于阴极反应,如果流过阴极的电流密度大于其交换电流密度,则金属离子不能立即在阴极上还原,导致阴极表面自由离子增加,阴极电位就会负移,产生电化学超电位,或称活化过电位。在电极上还原出金属时,这类超电位较小,而析出 H_2 或 O_2 时,这类超电位较大。

水溶液体系中氢的超电位大小,具有重要意义。表 10-1 列出了氢在不同阴极上的超电位,其中氢在汞电极上的超电位特别大,可利用它作为有效的分离方法。

表 10-1 氢在不同阴极上的超电位

阴极	超电位(电解液 1mol/L H_2SO_4)/V		
	开始出现气泡	电流密度 0.01A/cm ²	电流密度 0.1A/cm ²
Sb	0.23	0.4	—
Bi	0.39	0.4	—
Cd	0.39	0.4(0.005 mol/L H_2SO_4)	—
		—	1.2
Cu	0.19	0.4	0.8
Au	0.017	0.4	1.0
Pb	0.40	0.4	1.2
Hg	0.80	1.2	1.3
Pt(光亮)	约为 0	0.09	0.16
Ag	0.097	0.3	0.9
Sn	0.40	0.5	1.2
Zn	0.48	0.7[0.01 mol/L $Zn(C_2H_3O_2)_2$]	—

10.1.3.3 影响超电位的因素

实际的电极过程包括很多步骤,对于一个电极反应会有多种影响超电位的因素同时存在。

(1) 电极材料及其表面状态 在一定电流密度下,金属电极材料的热功函数不同,其电极表面的超电位也不同,如 Hg 对原子氢的吸附热 ΔH 较小,放电迟缓,有较大的氢超电位,而在 Pt 电极上则反之,氢超电位较小,见表 10-1。实验表明在较软的金属上,如 Zn、Pb、Sn,氢的超电位均较大。

(2) 电流密度 电流密度增加,超电位亦随之增加。相同电流密度下,表面光亮的电极的超电位比表面粗糙的要大。实际上粗糙表面有更大的表面,而大的表面降低了其电流密度。

(3) 温度 通常温度升高,离子扩散速度加快,极化可能性减小,超电位即下降。多数电极的温度系数为 $2mV/^\circ C$ 。

(4) 析出物形态 电极上析出气体,表面逐渐富集成气泡,减小了电极的工作面积,阻碍了表面层的扩散交换,超电位一般较大。而析出固体金属时,超电位一般很小,大多在 $10mV$ 左右。

(5) 电解质组成 溶液中金属离子以水合离子形式析出的超电位,往往大于以络合离子形式析出的超电位。这是因为电子在电极与络合离子之间的交换速度更快,如水合镍离子在

汞表面还原的超电位约为 0.6V，而镍与硫氰或吡啶络合物的超电位则很小。

10.2 电解分析法

在电解池两个电极上加一定电压后，电极上发生氧化还原反应，改变了电极表面发生氧化还原反应的离子的浓度，并在外电路中流过电解电流。此时，金属电极的电极电位与电极表面溶液化学组成间的关系，可由能斯特方程表达

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (10-3)$$

式中， a_{Ox} 、 a_{Red} 分别为电极表面反应物质的氧化态与还原态活度。对于阴极，随着电解的进行 a_{Ox} 下降 a_{Red} 上升，阴极电位 $\varphi_{\text{阴}}$ 变得更负。对于阳极，则与阴极相反，阳极电位 $\varphi_{\text{阳}}$ 变得更正。电极电位与电极表面 $a_{\text{O}}/a_{\text{R}}$ 的比率，即电子流动情况有密切关系。因此在进行电解分析时，只能控制一个因素恒定，而另一因素会随着时间发生变化。所以，有控制电位的电解过程和控制电流的电解过程。

10.2.1 控制电流电解分析法

10.2.1.1 方法及装置

控制电流电解分析法是电重量分析的经典方法。在电解过程中调节外加电压，使电解电流基本保持不变，阴极电位则不加控制，其装置如图 10-1 所示。外加直流电压通过可变电阻加到两个铂电极上，此时电极两端的电压比被电解物质的分解电压大，使得电解加速进行。在电解过程中，调节可变电阻，逐步加大外加电压，使电路中的电流强度维持恒定，这种电解过程称为控制电流电解或恒电流电解，而称量这一电解过程沉积于电极上的重量的分析方法，则称为控制电流电解分析法 (controlled current electrolysis) 或恒电流电解法。

10.2.1.2 电位与时间关系

在电解过程中，被测定的金属离子浓度不断下降，阴极电位越来越负，直至发生另外一种反应维持电流不变，如析出氢气或者析出其他第二种金属。图 10-3 曲线 1 示出了恒电流电解铜时阴极电位随时间的变化。由于 H_2 的析出，使阴极电位稳定在 -1.0V 。因此，该法

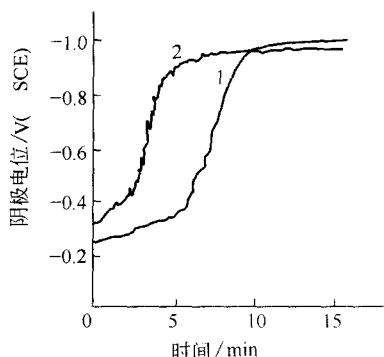
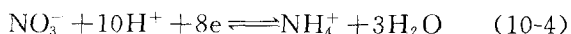


图 10-3 电解铜时的阴极电位-时间曲线
0.2g Cu^{2+} ，200ml 0.5 mol/L 酒石酸溶液，
加册， $\text{pH}=4.5$ ；Pt 电极面积 160cm^2
1—1.00A 电流；2—2.00V 外加电压

一般适用于溶液中只含一种能在电极上沉积的金属离子的情况，或使电位表上在氢以前的金属与氢以后的金属分离的情况。

当溶液中含有两种比氢先还原的金属离子时，为了使两种金属离子分离完全，必须引入一种无害的反应用于阻止阴极电位，使阴极电位不超过要保留在溶液中的金属离子的析出电位，以达到分离两种金属离子的目的。

例如，在 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的混合液中，为了防止铅在分离沉积铜时析出，达到分离的目的，可以引入以下电解反应



电解时加入了称为阴极去极剂的 NO_3^- ，它在阴极上还原生成 NH_4^+ 。该反应的电位比 Pb^{2+} 的还原电位更正，在

Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的还原电位之间。因此，加入大量的 NO_3^- ，可防止 Pb^{2+} 在 Cu^{2+} 的电解沉积完成前，于阴极上析出。

类似的情况也可用于阳极，加入阳极去极剂，它比干扰物质先在阳极上氧化，可以维持阳极电位不变。

10.2.1.3 应用

控制电流电解分析方法装置简单，准确度可达 0.2%，是常用的精密测定纯铜或铜合金中大量铜的方法。该方法可测定的常见元素见表 10-2。但对于还原电位相差不大的两种金属，不能用本法分离。

表 10-2 控制电流电解分析法测定的常见元素

离子	称量形式	介质条件	离子	称量形式	介质条件
Cd^{2+}	Cd	碱性氰化物溶液	Ni^{2+}	Ni	氨性硫酸盐溶液
Co^{2+}	Co	氨性硫酸盐溶液	Ag^+	Ag	氰化物溶液
Cu^{2+}	Cu	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液	Sn^{2+}	Sn	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液
Fe^{3+}	Fe	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液	Zn^{2+}	Zn	氨性或 NaOH 溶液
Pb^{2+}	PbO_2	HNO_3 溶液			

10.2.2 控制电位电解分析法

10.2.2.1 方法及装置

当试样溶液中含有两种以上的金属离子时，用控制电流电解分析方法测定其中一种金属，则其他金属离子也会在电极上沉积，形成干扰。如果一种金属离子与其他金属离子间的还原电位差足够大，就可以把工作电极的电位控制在某一个数值或某一个小范围内，只使被测金属析出，而其他金属离子留在溶液中，达到分离该金属的目的，通过称量电沉积物，求得该试样中被测金属物质的含量，这种方法称为控制电位电解分析法 (controlled potential electrolysis)。

要实现电极电位 φ 的控制，需要在电解池中引入参比电极，如甘汞电极，其装置原理图见图 10-4。可以通过机械式的自动阴极电位电解装置或电子控制电位电解仪，将阴极电位控制在设定的数值。

10.2.2.2 控制阴极电位值的选择

对于两种金属离子 A、B，在电解还原时，它们有各自的分解电位 a 、 b ，可将阴极电位控制在 a 、 b 之间，则 A 定量析出，而 B 留在溶液内。一般来说，两种一价金属离子的电位相差 0.35V，两种二价金属离子的电位相差 0.2V，便可用控制阴极电位电解分析法分别测定。

【例 10-2】 如图 10-4 所示装置中，电解液为 0.1mol/L 的 H_2SO_4 ，含有 0.0100mol/L 的 Ag^+ 和 2.00mol/L 的 Cu^{2+} 。若在 25℃ 时，超电势和电池内阻均不计，试问哪种离子在阴极铂网上先析出？

解 铜开始析出的电位为

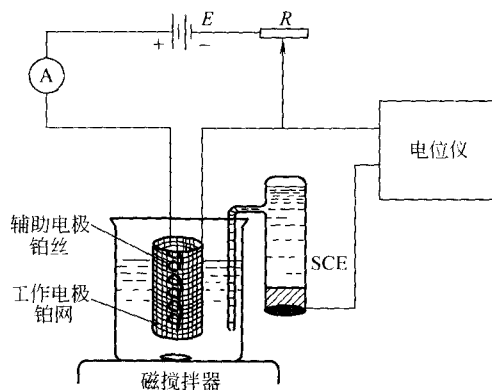


图 10-4 控制阴极电位电解装置

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Cu}} &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^{\ominus} + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] \\ &= 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg[2.00] = 0.346(\text{V})\end{aligned}$$

银开始析出的电位为

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Ag}} &= \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^{\ominus} + 0.059 \lg[\text{Ag}^+] \\ &= 0.799 + 0.059 \lg[0.0100] = 0.681(\text{V})\end{aligned}$$

结果 $\varphi_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{Cu}}$, 所以 Ag^+ 先在阴极铂网上析出。

从例 10-2 中可见, 控制阴极电位稍大于 0.346V, 便可以使 Ag^+ 析出而 Cu^{2+} 留在溶液中。问题是此时 Ag^+ 是否全部沉积在电极上, 实现了定量分离。

【例 10-3】 当例 10-2 的溶液中, Ag^+ 浓度降为 10^{-6} mol/L 时, 可以认为银离子已电解完全, 计算此时铂网上的电极电位?

$$\text{解 } \varphi'_{\text{Ag}} = 0.799 + 0.059 \lg(10^{-6}) = 0.445(\text{V})$$

计算表明, 仍然是 $\varphi'_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{Cu}}$ 。只要控制阴极电位在 0.445V, 便可使 Ag^+ 全部析出, 而 Cu^{2+} 还未达到析出电位, 两者可以定量分离。

阴极电位所控制的范围虽然可以通过计算求出, 但实际分析中要求电解在较短时间内完成, 且电解电流尽可能大, 又由于超电势的存在及电解池 iR 降和溶液电导的变化, 所以很难从理论上计算出一定阴极电位下所需的外加电压值。实际工作中是在相同的实验条件下, 分别求出两种金属离子的电解电流与其阴极电位的的关系曲线, 由实际分解电位来决定。

要使阴极电位保持在一定的数值, 所需的外加电压决定于阳极电位、溶液电阻及过电位等因素。

10.2.2.3 电流与时间关系

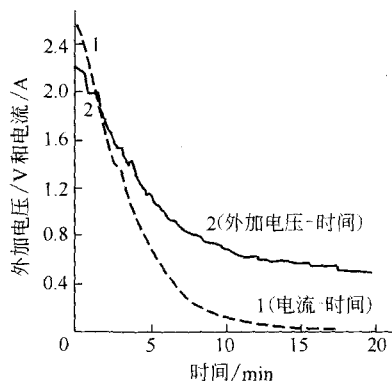


图 10-5 控制阴极电位电解铜

0.2g Cu^{2+} , 200ml 0.5 mol/L 酒石酸溶液, 加胼, pH=4.5; Pt 电极面积 160cm^2 ; 阴极电位恒定在 0.36V (vs. SCE)

随着电解的进行, 电解电流不断降低, 外加电压也随着降低。当电流接近于零时表明电解已经完全。工作电极上电极反应的电流效率为 100% 时, 控制阴极电位电解, 电流随时间的变化成负指数衰减关系, 见图 10-5 曲线 1, 并有

$$i_t = i_0 \times 10^{-kt} \quad (10-5)$$

式中, i_0 为起始电解电流; i_t 为电解 t 时间后的电流, 电解电流 i_t 值总是与溶液中剩余金属离子的浓度成比例, 因此 i_t/i_0 可以衡量沉淀的完全程度。当 $i_t/i_0 = 0.001$ 时, 便可认为电解已完全。 k 为常数, 并有

$$k = \frac{0.43DA}{V\delta} \quad (10-6)$$

式中, A 为电极面积, cm^2 ; D 为被测离子的扩散系数, cm^2/s ; V 为电解溶液体积, ml ; δ 为扩散层厚度, cm 。可见, 电解要快, 则 k 值要大。 k 值与式 (10-6) 中的各项因素有关。

10.2.2.4 应用

控制阴极电位电解法具有选择性高，电解时间短的优点。它可用于某些金属共存时的分离和测定，如银、铜离子共存时的分离和测定。也可用于高纯物质测定时的分离，如测定高纯锌中的银，先电解出银，与基体锌分离，再用原子光谱法测定银。表 10-3 示出了有共存元素时，控制阴极电位电解法对一些金属的测定。同样，也可以控制阳极电位进行阴离子测定，如用 Pt 阴极和控制 Ag 阳极电解测定溶液中的氯化物，阳极增加的重量即为氯离子的重量。此外，还可通过控制电位电解方法合成有机化合物。

表 10-3 控制阴极电位电解分析法测定的元素

测定元素	其他共存元素	测定元素	其他共存元素
As	Cu、碱金属	Sn	Cd、Zn、Mn、Fe
Cu	Bi、Sb、Pb、Sn、Ni、Cd、Zn	Pb	Cd、Sn、Ni、Zn、Mn、Al、Fe
Bi	Cu、Pb、Zn、Sb、Cd、Sn	Cd	Zn
Sb	Pb、Sn	Ni	Zn、Al、Fe

10.2.3 汞阴极电解法

用汞代替铂作为阴极进行电解的方法，称为汞阴极电解法 (electrolysis with mercury cathode)。可以采用控制电流电解，也可以采用控制阴极电位电解。图 10-6 所示为汞阴极电解法所用的电解池。

汞作为阴极有两个优点：其一，许多金属在汞阴极上析出时能与汞形成汞齐，由于汞齐的形成，这些金属的析出电位将向正方向移动，使得有些不能在铂阴极上析出的金属也可以在汞阴极上析出；其二，氢在汞阴极上有很大的过电位，见表 10-1，因此氢在汞阴极上析出的电位比在铂阴极上析出的电位负得多，从而使许多金属离子可以在氢析出之前于汞阴极上先析出。

用汞阴极在弱酸性溶液中进行电解，在阴极上析出的金属有 Fe、Cr、Mo、Ni、Co、Zn、Cd、Cu、Sn、Bi、Hg、Au、Ag、Pt、Ga、In、Ti 和部分 Mn，而留在溶液中的有 Ti、Al、V、Nb、Ta、Be、Sc、Hf、Zr、碱金属、碱土金属和部分 Mn。

汞阴极电解法一般不直接用于测定，而是一种很有效的分离方法。如采用汞阴极电解法，可将电位校正的 Cu、Pb、Cd 等浓缩在汞中而与 U 分离以提纯铀。在伏安分析法与酶分析法中，此法还可以除去重金属离子而制得高纯度试剂或溶液。

汞密度大，易挥发，有毒，使用时要特别小心。

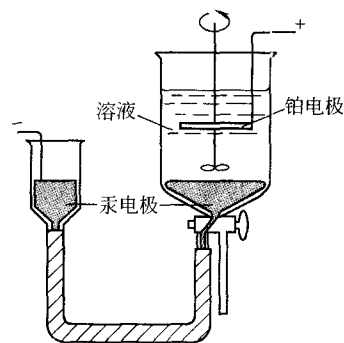


图 10-6 用于汞阴极电解法的电解池

10.3 库仑分析法

10.3.1 基本原理

库仑分析法 (Coulometric analysis) 是用电解过程中消耗的电量进行定量的分析方法。它的基本依据是法拉第 (Faraday) 电解定律，在电解时，电极上发生化学变化的物质的量 m 与通过电解池的电量 Q 成正比关系。其数学表达式为

$$m = \frac{M}{nF}Q \quad \text{或} \quad m = \frac{M}{nF}it \quad (10-7)$$

上式中, M 为物质的摩尔质量, 其值与所取的基本单位有关; n 为电极反应中的电子数; F 为 1mol 元电荷电量, 称为法拉第常数, 96485C/mol; i 为电流, A; t 为时间, s。

库仑分析法的基本要求是电极反应必须单纯, 即用于测定的电极反应必须具有 100% 的电流效率, 电量必须全部消耗在被测物质上。电流效率 (current efficiency) 是指试样主反应上消耗的电解电流 $i_{\text{样}}$ 占电解时实际消耗的总电解电流 $i_{\text{总}}$ 的分数, 有

$$\eta = \frac{i_{\text{样}}}{i_{\text{总}}} \quad (10-8)$$

实际应用中 100% 的电流效率很难实现。这是由于可能会存在: ①溶剂的电极反应, ②电解质中有杂质, ③溶液中有可溶性气体, ④电极的自身反应, ⑤电解产物的再反应等因素, 它们使 $i_{\text{总}} > i_{\text{样}}$, $\eta < 100\%$ 。一般来说, 允许库仑法中电流效率的损失 $(1-\eta)$ 小于 0.1%。

被测定物质直接在电极上反应, 进行库仑测定, 称为初级库仑分析; 被测定物质间接地与电极电解产物发生定量反应, 进行库仑测定, 称为次级库仑分析。而库仑分析法通常分为恒电位库仑分析法和恒电流库仑分析法两大类, 后者又称为库仑滴定法。

10.3.2 恒电位库仑分析法

10.3.2.1 方法与装置

恒电位库仑分析法 (constant potential Coulometry) 是在电解过程中控制工作电极电位相对于参比电极保持不变, 并只有当被测物质在电极上发生反应, 电解电流趋于零时, 才表示该物质已被完全电解, 测量电解过程中消耗的电量, 按法拉第电解定律计算被测物质的含量。

恒电位库仑分析的仪器装置基本上和控制阴极电位电解法的相似, 见图 10-7, 只是在电解电路中串接了一个库仑计 (Coulometer)。

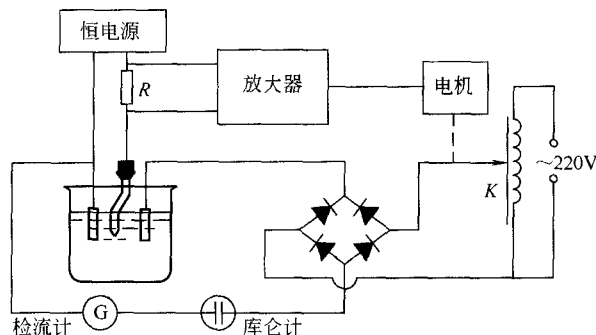


图 10-7 恒电位库仑分析装置

10.3.2.2 电量的测量

可用化学库仑计、电子积分仪等测量电量, 也可通过记录电流随时间的变化, 用作图法求得。

(1) 化学库仑计 化学库仑计是最简单、最准确的一种电量测量方法。它是通过与某一标准化学过程相比较而进行测定的。库仑计本身是一个电解池, 串联入电路时与试样的电解