

第10章 电解分析法及 库仑分析法

§ 10.1 电解分析的基本原理和方法

§ 10.2 库仑分析法

电解分析 (Electrolytic Analysis)

(1) 电重量法 (electrolytic gravimetry) :

应用外加电源电解试液，电解完全后直接称量电极上沉积的被测物质的质量来进行分析的方法，称为电重量法.

(2) 电解分离法 (electrolytic separation)

将电解方法用于物质的分离，则称为电解分离法.

库仑分析法: (Coulometry)

库仑分析的基本原理与电解分析是相似的，不同之处在于它是根据测定电解过程中所消耗的电量来求得被测物质的含量。

电重量法与库仑分析法的异同点：

- ①电重量法只能用来测定高含量的物质，而库仑分析法还可用于痕量物质的分析，但仍具有很高准确度；
- ②库仑分析法中被测定物不一定在电极上沉积，但一般要求电流效率为100%。
- ③共同的特点，与其它仪器分析方法不同，在分析时不需要基准物质和标准溶液。

§ 10.1 电解分析的基本原理和方法

10.1.1 控制电位电解法

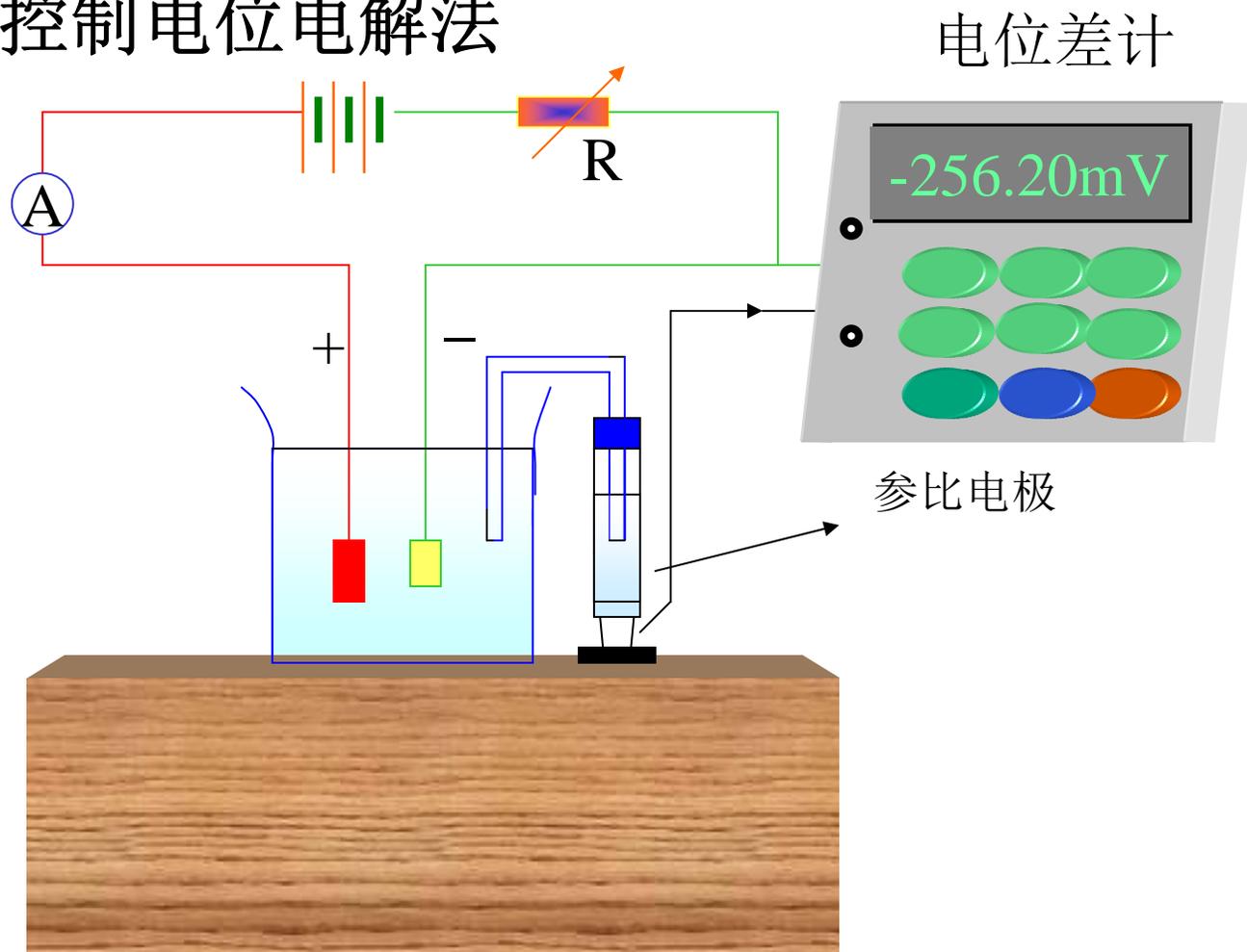


图10-1 控制阴极电位的电解装置

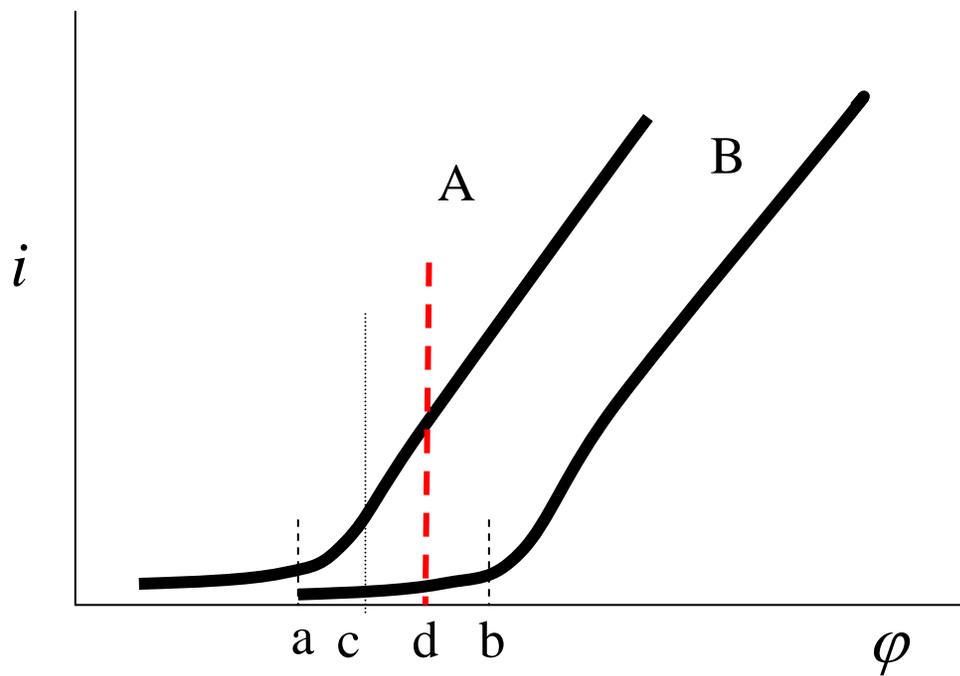


图10-2 控制阴极电位与析出电位的关系

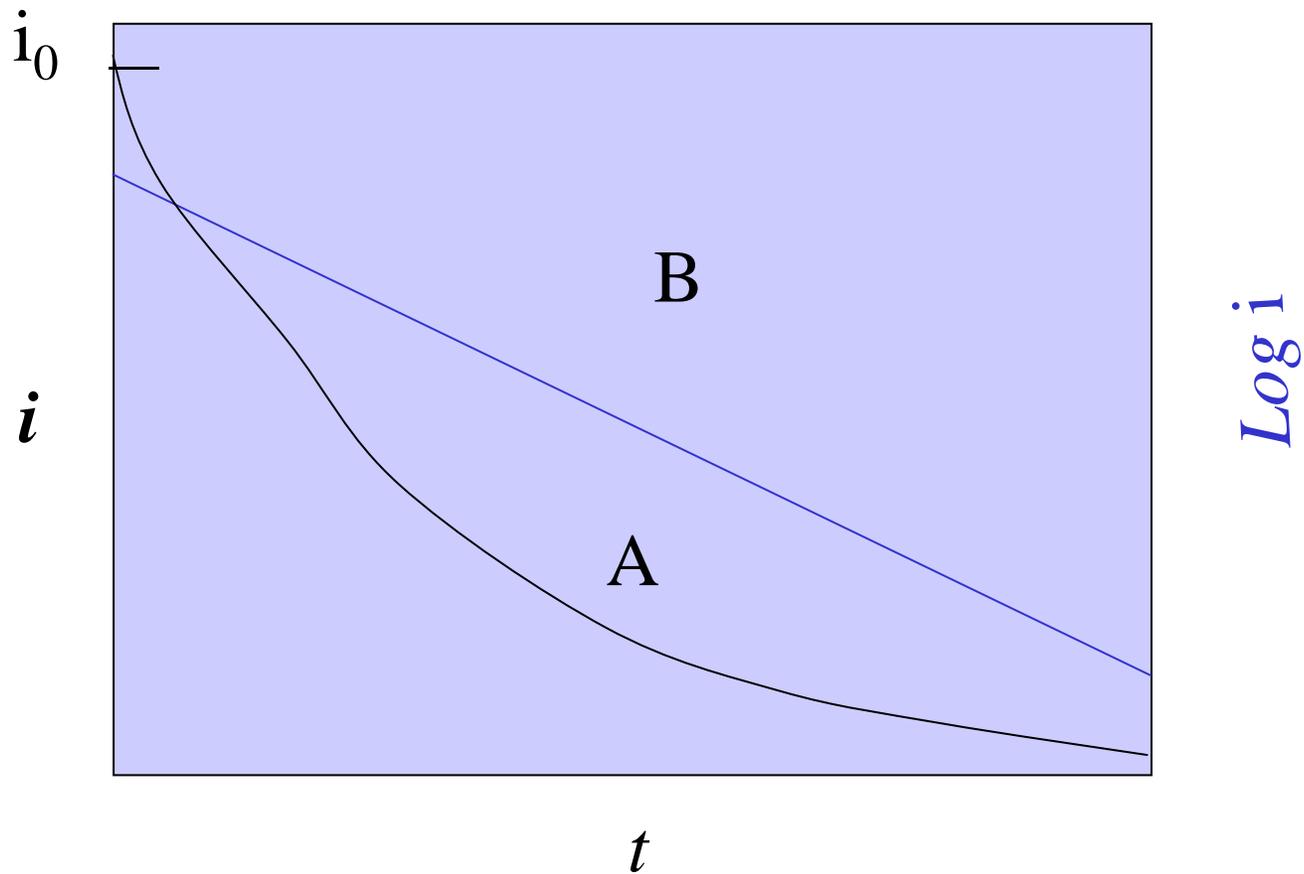
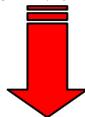


图10-3 电流与时间的关系

在电解时，如果仅有一种物质在电极上析出，且电流效率为100%，则电流与时间的关系可由下式表示：

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

式中 i_0 为开始电解时的电流，
 i_t 为时间 t 时的电流，
 k 为常数。（与那些因素有关呢？）



常数k与电极和溶液性质等因素有关:

$$k_{\min} = \frac{26.1DA}{V\delta} \quad (10-6)$$

D: 扩散系数 (cm^2/s) , 一般为 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

A: 电极表面积 (cm^2)

V: 溶液体积 (cm^3)

δ :扩散层的厚度 (cm) , 一般为 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 。

t:电解时间 (min)

常数26.1中已包括将D单位转换为 cm^2/min 的换算因子60在内。

10.1.2 恒电流电解法

恒电流电解法是在恒定的电流条件下进行电解，然后直接称量电极上析出物质的质量来进行分析。这种方法也可用于分离。

基本装置如图10—4所示。

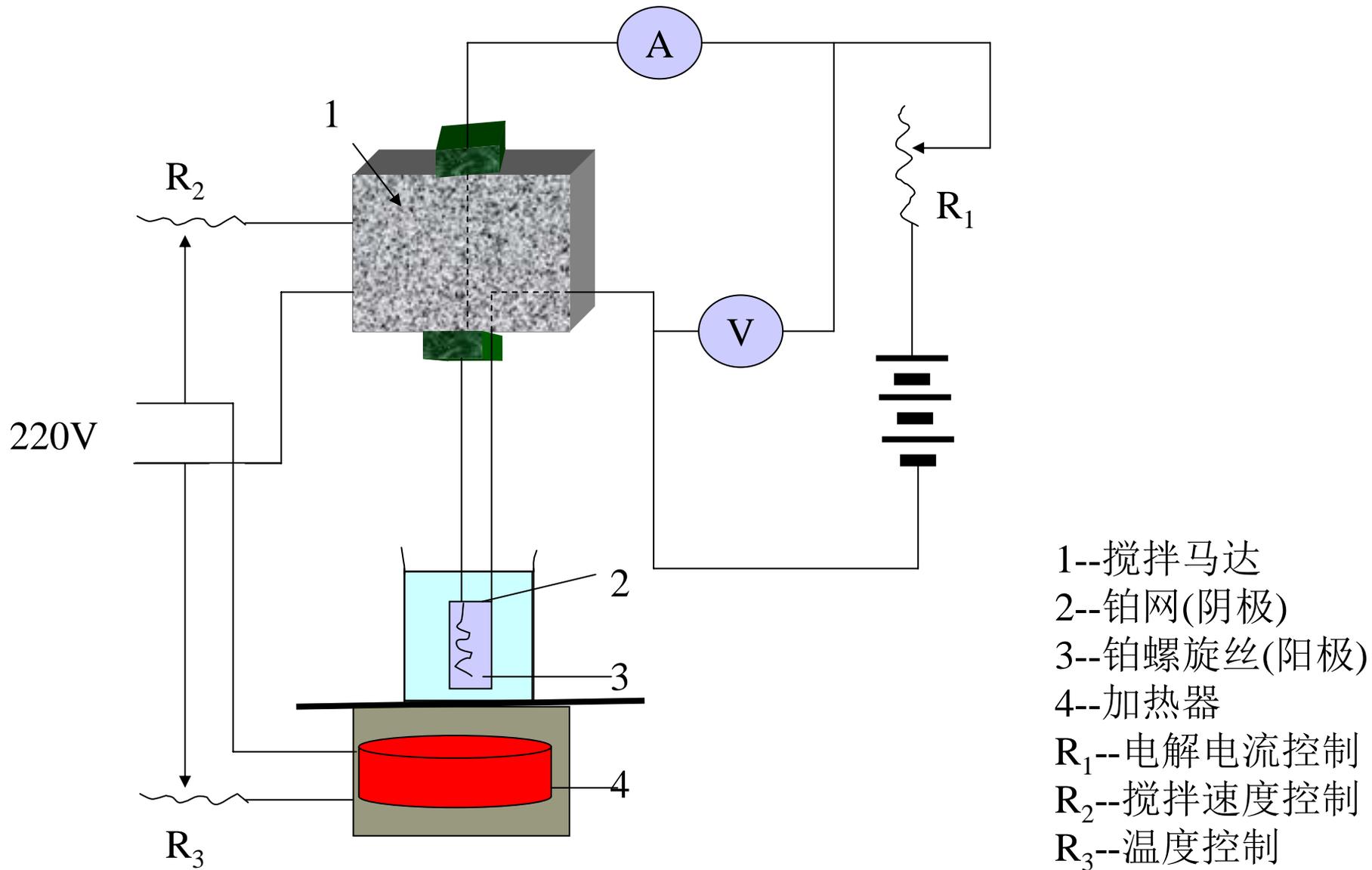


图10-4 恒电流电解装置

用直流电源作为电解电源。加于电解池的电压，可用可变电阻器 R_1 加以调节，并由电压表V指示。通过电解池的电流则可从电流表A读出。试液置电解池中，一般用铂网作阴极，螺旋形铂丝作阳极并兼作搅拌之用。

要求：

电极上仅析出待测物质，副反应的发生应不影响电极上析出物的纯度及质量。

*恒电流电解法的选择性不高

随着电解的进行，被电解物质不断析出，电流亦随之不断降低，要保持电流恒定，此时应适当增大外加电压。这时容易发生副反应。如果副反应的发生影响到电极上析出物的纯度及质量。则会给测量带来一定的影响。

* 恒电流电解法可以分离电动序中氢以上及氢以下的金属。

只要 $\varphi_{\text{金属析}}$ 正于 $\varphi_{\text{氢析}}$

这与金属离子的性质，浓度，溶液的pH值及电极材料等条件有关。

可测定：锌、镉、钴、锡、铅、铜、铋、锑、汞及银等，其中有的元素须在碱性介质或络合剂存在下进行电解。目前本法主要用于精铜品位的鉴定和仲裁分析。

**电流大小要合适。

一般控制电流为0.5—2A。一般说来，电流越小，镀层越均匀牢固，但所需时间就越长。

*** 特点：

仪器简单，准确度高，相对误差小于0.1%。

10.1.3 汞阴极电解分离法

1. 汞阴极电解分离法

汞作为电解池的阴极就是汞阴极电解分离法。

2. 特点:

1) 由于氢在汞阴极上的过电位特别大，因此当氢气析出前，除那些很难还原的金属离子如铝、钛、碱金属及碱土金属等外，许多重金属离子都能在汞阴极上还原为金属或汞齐。

2) 许多金属能与汞形成汞齐，因此在汞电极上金属的活度减小，析出电位变正，易于还原，并能防止其再次被氧化。

§ 10.2 库仑分析法

10.2.1 基本原理

在一定条件下，根据电解过程中所消耗的电量来求得被测物质含量的方法，称为库仑分析法。

10.2.2 库仑分析的基本定律-法拉第定律

法拉第定律是指在电解过程中电极上所析出的物质的量与通过电解池的电量的关系。

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

式中 Q 为通过电解池的电量(单位为库仑c, 安·秒)

n 为电极反应中的电子数

F 为法拉第常数 (96487c) ,

M 为其摩尔质量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

m 为析出物质的质量 (g)

法拉第定律是自然科学中最严格的定律之一, 它不受温度、压力、电解质浓度, 电极材料和形状、溶剂性质等因素的影响。

10.2.3 库仑分析的必要条件

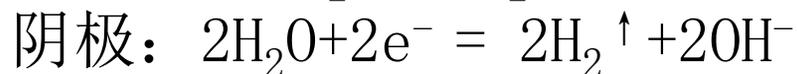
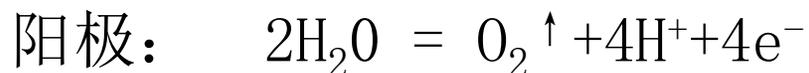
进行库仑分析时，应注意使发生电解反应的电极（工作电极）上只发生单纯的电极反应，而此反应又必须以100%的电流效率进行。为了满足上述条件，必须了解影响电流效率的因素，并采用相应的方法。

10.2.4 影响电流效率的主要因素

由于库仑分析的电流效率要求达到100%，以使电解时所消耗的电量能全部用于被测物质的电极反应，因此必须避免在工作电极上所有副反应发生。一般来说，电极上可发生的副反应有下列几种：

10.2.4.1 溶剂的电解

水电解



采用汞阴极，能提高氢的过电位
要控制适当的电极电位及溶液pH范围。

10.2.4.2 电极本身参与反应

铂电极在较正的电位时，由于 $\varphi_{\text{Pt}^{2+}, \text{Pt}} = 1.2\text{V}$ 不易被氧化，所以常用作工作阳极，但当溶液中有能与铂络合的试剂存在时，则会降低其电极电位，而有可能被氧化。

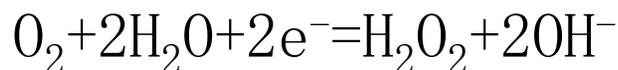
如大量 Cl^- 或 NH_3 存在时，Pt阳极会发生电解。

再如铂阳极上电解KI产生 I_2 ， $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$ ，

而在Ag阳极上电解KI产生 I_2 时，Ag电极亦会反发生反应： $\text{Ag} + \text{I}^- = \text{AgI} + \text{e}^-$

10.2.4.3 溶液中溶解氧的反应

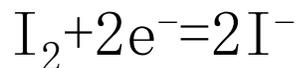
溶液中溶解的氧气(在常温常压下,空气中氧在水中溶解度约为 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),在一定电解条件下,会在电极上发生电解反应影响电流效率。



10.2.4.4 电解产物的副反应

如在汞阴极上还原 Cr^{3+} 为 Cr^{2+} 时,电解产物 Cr^{2+} 会被溶液中的 H^+ 氧化又生成 Cr^{3+} 。

再如 I^- 在Pt阳极上电解产生 I_2 时,如果不采取措施将阴极与阳极隔开,则阳极上的产物会扩散到阴极而在阴极上发生再反应:



10.2.4.5 试剂中或溶剂中的少量杂质在电极上发生电极反应

析出电位相近的物质或较被测物质易于还原（对阴极反应）、易于氧化（对阳极反应）的杂质先于被测物质在电极上发生电极反应因而干扰测定。

如溶液中杂质 Cu^{2+} 的电解反应：



要使电极（工作电极）上只发生单一的电极反应，且电流效率为100%，则要采用一定的办法，除选用合适的电极，介质等条件外，最常用的方法有一控制电位库仑分析和恒电流库仑滴定法。

10.2.5 控制电位库仑分析法

10.2.5.1 方法原理

控制电位库仑法是直接根据被测物质在控制电位电解电程中所消耗的电量来求其含量的方法。在电解过程中，控制工作电极电位保持恒定值，使被测物质以100%的电流效率进行电解，当电解电流趋近于零时，指示该物质已被电解完全。如果用与之串联的库仑计，精确测量使该物质被全部电解时所需的电量，即可由法拉第定律计算其含量。

2. 基本装置:

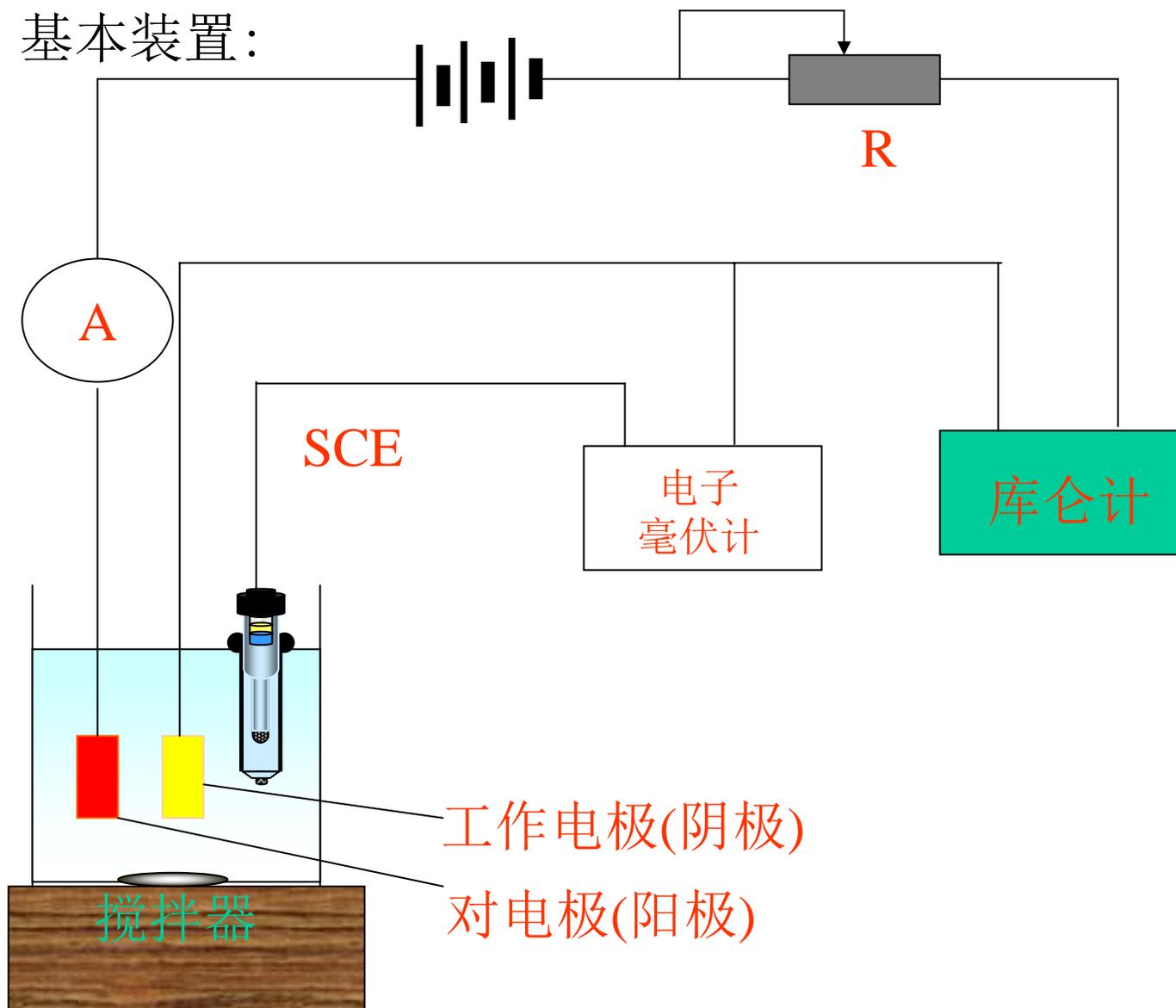


图10-6 控制阴极电位库仑法的基本装置

3. 电位选择（参见第一章）

4. 电解完全的判断（参见第一章）

例如：

用控制电位库仑法测定铜时，是将 Cu^{2+} 溶液与 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸钠、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酒石酸氢钠及 $0.1\sim 0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液，置于汞阴极电解池中进行电解。控制电解时的阴极电位为 $-0.24 \pm 0.02\text{V}$ （均对SCE），即可保证其电解完全。电解前，通入氮气来驱除溶液中的氧、防止氧在电极上还原，以保证电解铜时有100%的电流效率。电解40-60min后，当电解电流降低至1mA以下时，即可认为电解已经完全。根据库仑计所测得的电量值，即可计算出铜的含量。

§ 10.2.6 库仑滴定法(恒电流库仑分析法)

10.2.6.1 方法原理

库仑滴定法是用恒定的电流，以100%的电流效率进行电解，使在电解池中产生一种物质，然后该物质与被分析物质进行定量的化学反应，反应的化学计量点可藉助于指示剂或其它（电化学）方法来指示。此法与容量分析有相似之处，不过滴定剂不是由滴定管加入的，而是电解产生的，产生滴定剂的量是依据电量计算的，所以称为库仑滴定法。由于滴定剂的产生常常是采用恒定的电流进行电解，因此又称为控制电流库仑分析法。

在库仑滴定法中，由于一定量的被分析物质需要一定量的由电解产生的试剂与之作用，而此一定量的试剂又是被一定量的电量所电解产生的，所以被分析物质与产生试剂所消耗的电量之间符合法拉第定律的关系。实际上该方法就是一种电生滴定剂的容量分析法。

2. 库仑滴定的基本装置

库仑滴定的基本装置见图10—7。

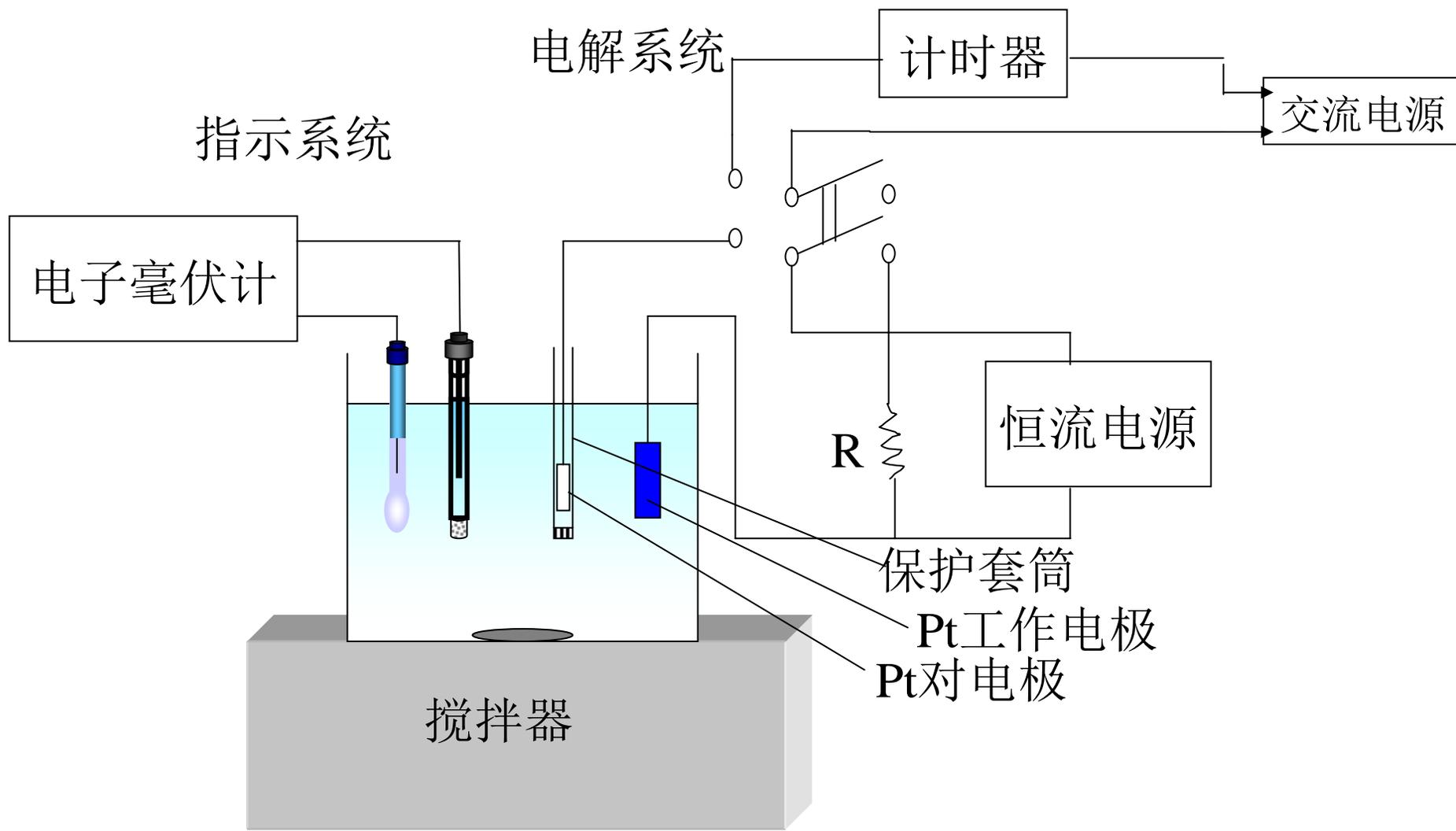


图10-7 库仑滴定基本装置

3. 电量计算

在恒电流库仑滴定中，恒电流电解过程中所消耗的电量，可以简单地由电流与时间的乘积求得。

10.2.6.2 指示滴定终点的方法

指示剂法

电位法

电流法

电导法及光度法

1) 指示剂法

与普通容量分析一样，库仑滴定可以用指示剂来确定滴定终点。

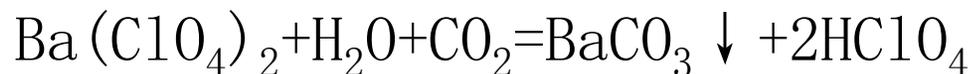
例如，在碳酸氢钠缓冲溶液中，电解碘化钾使在铂阳极产生碘作为滴定剂，与被测物质三价砷反应，可用淀粉做指示剂。当三价砷全部被碘氧化为五价砷后，过量的碘将使淀粉溶液变为蓝紫色，指示反应终点。

2) 电位法

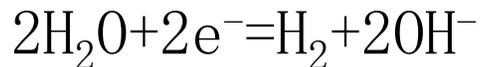
与电位滴定法相同，库仑滴定也可用电位法来指示滴定终点。此时，在电解池中另外配置指示电极与参比电极作为指示系统。

例如，测定钢铁中的碳，可以采用库仑滴定的方法，用电位法确定终点，其方法原理如下：

钢样在1200℃左右通氧灼烧，试样中的碳经氧化反应二氧化碳气体，导入置有高氯酸钡溶液的电解池中，二氧化碳被吸收，产生下列反应：



由于生成高氯酸，而使溶液的酸度发生变化。在电解池中，用一对铂电极作为工作电极及对电极，电解时阴极上产生氢氧离子：



氢氧离子与高氯酸反应，中和溶液使复到原来的酸度为止。根据消耗的电量可求得碳的含量。

指示电极：玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极。

3) 电流法——双铂电极始停终点法

A. 装置

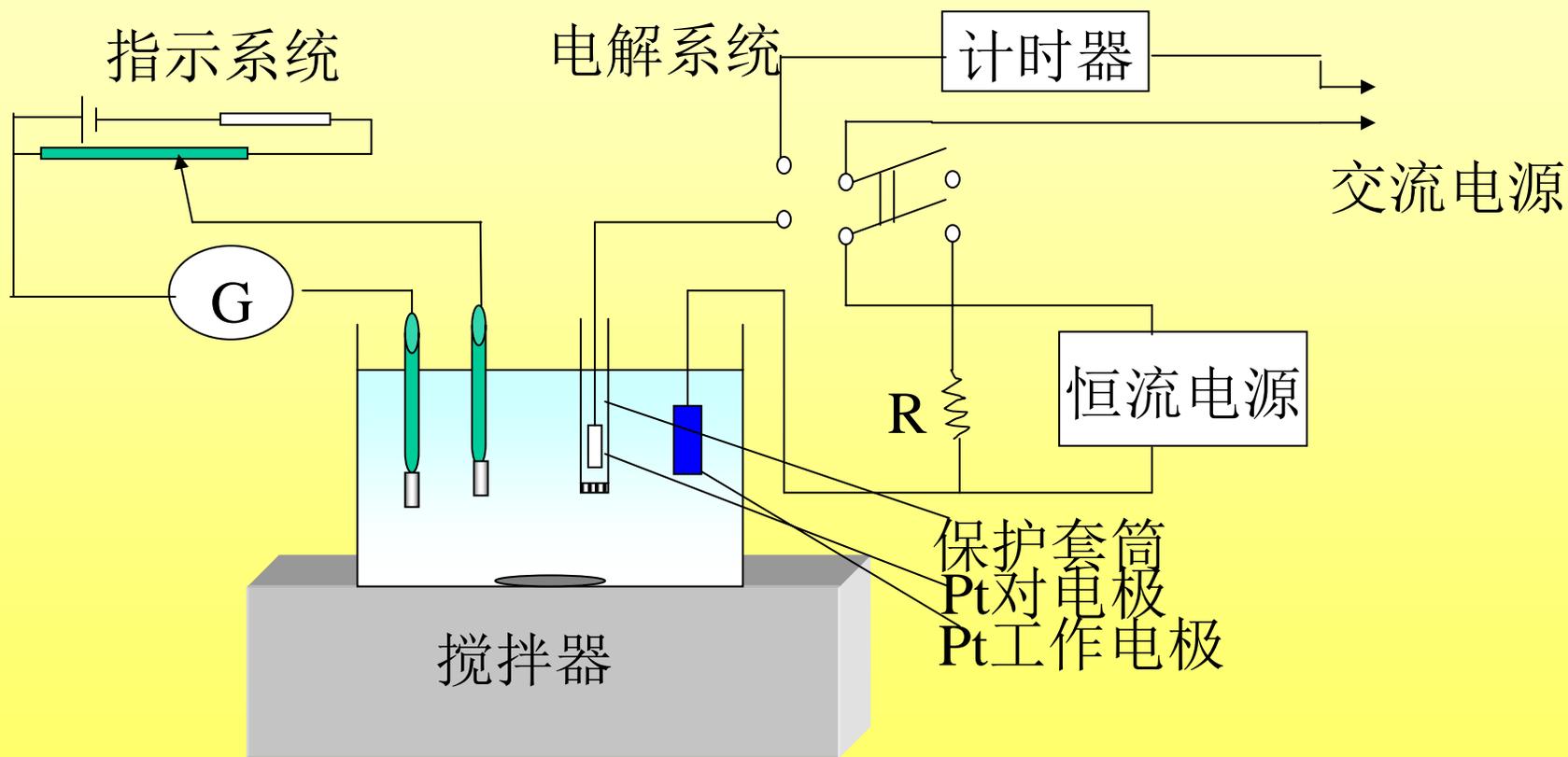


图10-8 始停终点法基本装置

B. 原理

终点前体系中存在的电对：



终点时体系中不存在电对

当少量 I_2 过量时，体系中存在的电对：



可逆电对和不可逆电对的特点：

对可逆电对当，在两指示电极上加一小电压 ($<300\text{mV}$) 时，电路中有电流通过。

而对不可逆电对，当在两指示电极上加一小电压 ($<300\text{mV}$) 时，电路中无电流通过。

10.2.6.3 特点及应用

- 1) 不稳定的滴定剂，如 Cl_2 、 Br_2 、 Cu^+ 等。这就扩大了容量分析的应用范围。
- 2) 对于那些不能直接在电极上发生电解反应的物质，可利用库仑滴定。
- 3) 能用于常量组份及微量物质的分析，方法的相对误差约为0.5%。如采用精密库仑滴定法，由计算机程控确定滴定终点，准确度可达0.01%以下，能用作标准方法。
- 4) 控制电位的方法也能用于库仑滴定，以提高选择性，扩大应用范围。

表10-1 应用酸碱、沉淀及络合反应的库仑滴定法

被测物质	产生滴定剂的电极反应	滴定反应
酸	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$
碱	$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
卤离子	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \text{AgX}$
硫醇	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	$\text{Ag}^+ + \text{RSH}^- = \text{AgSR} + \text{H}^+$
卤离子	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{X}^- = \text{Hg}_2\text{X}_2$
Zn^{2+}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ = \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{HgNH}_3\text{Y}^{2-} + \text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{NH}_3 + \text{HY}^{3-}$ (Y^{2-} 为EDTA离子)	$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$

表10-2 应用氧化还原反应的库仑滴定法

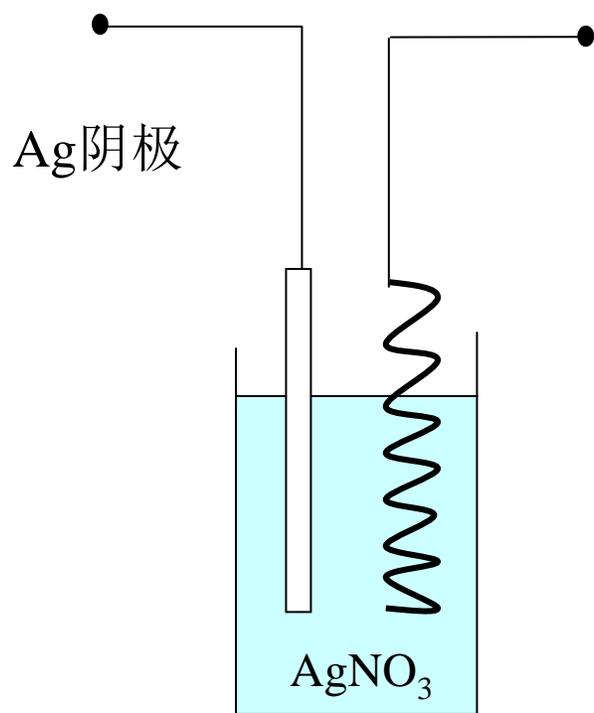
被测物质	产生滴定剂的电极反应	被测物质
Br ₂	$2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), U(IV), Tl(I), I ⁻ , SCN ⁻ , NH ₃ , N ₂ H ₄ , NH ₂ OH, 苯酚, 苯胺, 8-羟基喹啉, 芥子气
Cl ₂	$2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), I ⁻ ,
I ₂	$2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	As(III), Sb(III), S ₂ O ₃ ²⁻ , H ₂ S
Ce ⁴⁺	$\text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	Fe(II), Ti(III), U(IV), As(III), I ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻
Mn ³⁺	$\text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	H ₂ C ₂ O ₄ , Fe(II), As(III),
Ag ²⁺	$\text{Ag}^+ = \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	Ce(III), V(IV), H ₂ C ₂ O ₄ , As(III)
Fe ²⁺	$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{e}^-$	Cr(VI), Mn(VII), V(V), Ce(IV)
Ti ³⁺	$\text{TiO}^{2+} + \text{H}^+ = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	Fe(III), V(V), Ce(IV), U(VI)
CuCl ₃ ²⁻	$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^{2-} + \text{e}^-$	V(V), Cr(VI), IO ₃ ⁻
U ⁴⁺	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Cr(VI), Ce(IV)

10.2.6.4 电量的测定

在控制电位电解时，电流随时间而变化，并为时间的复杂函数，所以电解过程中消耗的电量不能简单地根据电流与时间的乘积来计算，而要采用库仑计或电流一时间积分仪进行测量。

1. 银库仑计（重量库仑计）：

利用电解 AgNO_3 溶液时，银阴极上析出的金属银的质量来测量电量。其装置如图3-12所示。



电解质： AgNO_3

电极： Ag

阳极反应： $\text{Ag} - e = \text{Ag}^+$

阴极反应： $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$

电量计算：

$$Q = nF \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}}$$

图10-9 银库仑计

2. 滴定库仑计:

滴定库仑计其装置如图10-13所示。

电解反应:



用标准酸溶液滴定生成的 OH^- 离子
(用pH计指示终点) 根据消耗的标准酸量可以计算电量。

$$Q = nF \cdot C_{\text{酸}} \cdot V_{\text{酸}}$$

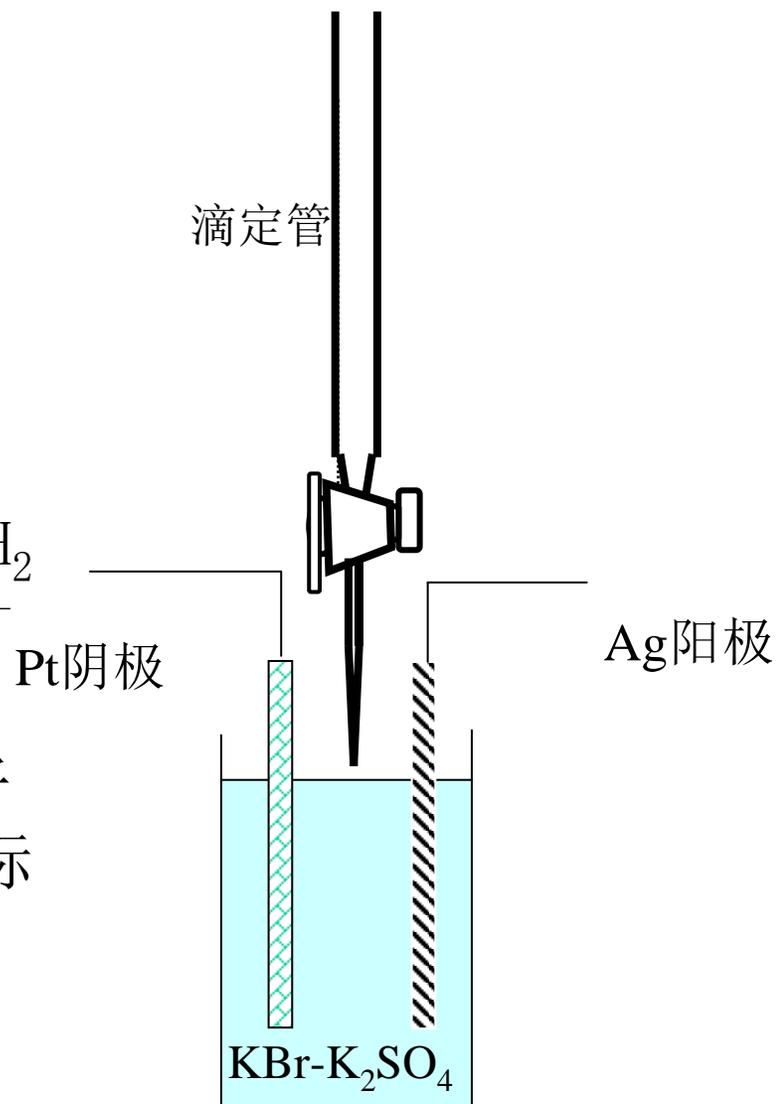


图10-10 滴定库仑计

3. 氢氧气体库仑计

气体库仑计的构造见图10-14。

原理：根据水的电极反应及
法拉第定律：标准状态

（273K，101325Pa）下，
96487C的电量可以产生
11200mL的氢气、5600mL的
氧气，共16800mL的氢氧混
合气体，即每库仑电量析出
0.1741mL的混合气体。

标准状态（273K，101325Pa）下：

$$Q = \frac{V_{\text{混合气体}} \text{ (mL)}}{0.1741}$$

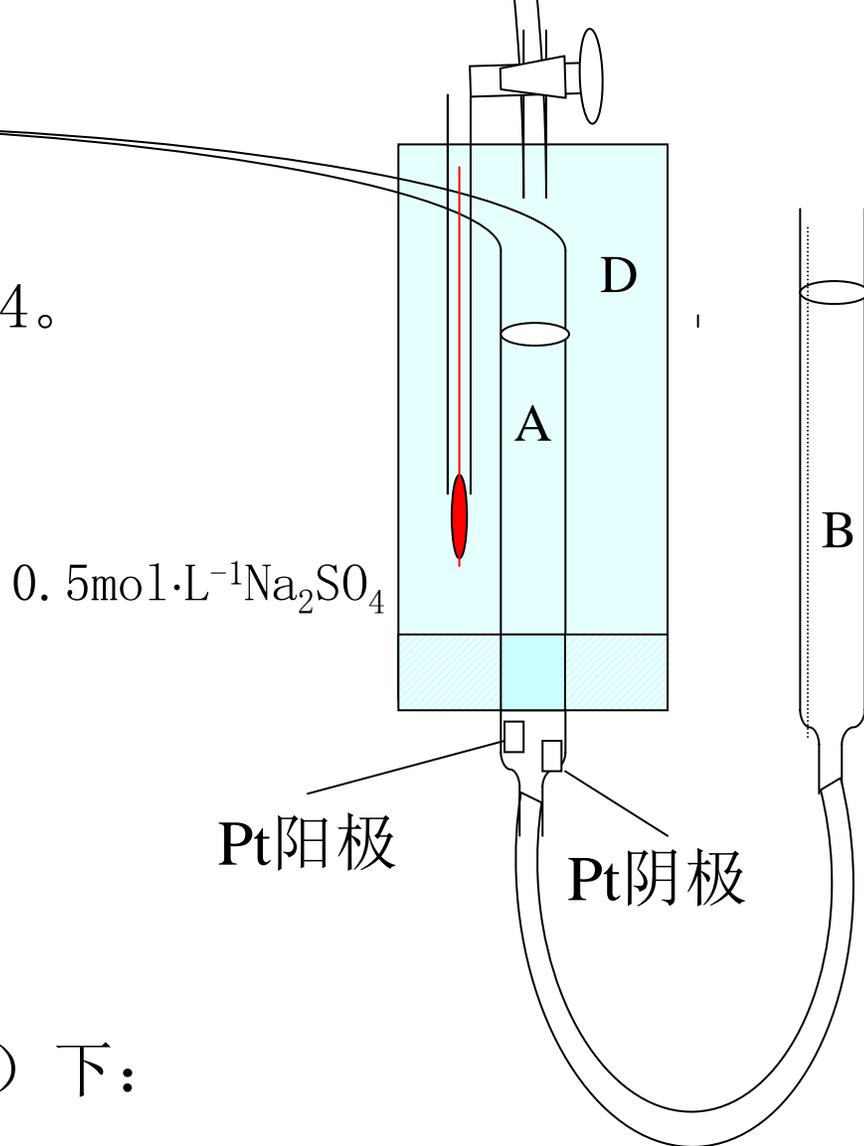
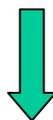


图10-11 气体库仑计

4. 电流—时间电子积分仪：

从图10—9控制电位电解过程中，只要电极上只发生单一的电极反应，电流—时间曲线可知，电解过程中所消耗的电量为：

$$Q = \int_0^t i_t dt \quad \longrightarrow \quad Q = \int_0^t i_0 10^{-kt} dt$$



$$Q = \frac{i_0}{2.303k} (1 - 10^{-kt})$$

当 $t \rightarrow \infty$ (电解完全时)

$$Q = \frac{i_0}{2.303k}$$

i_0 与 k 如何求?

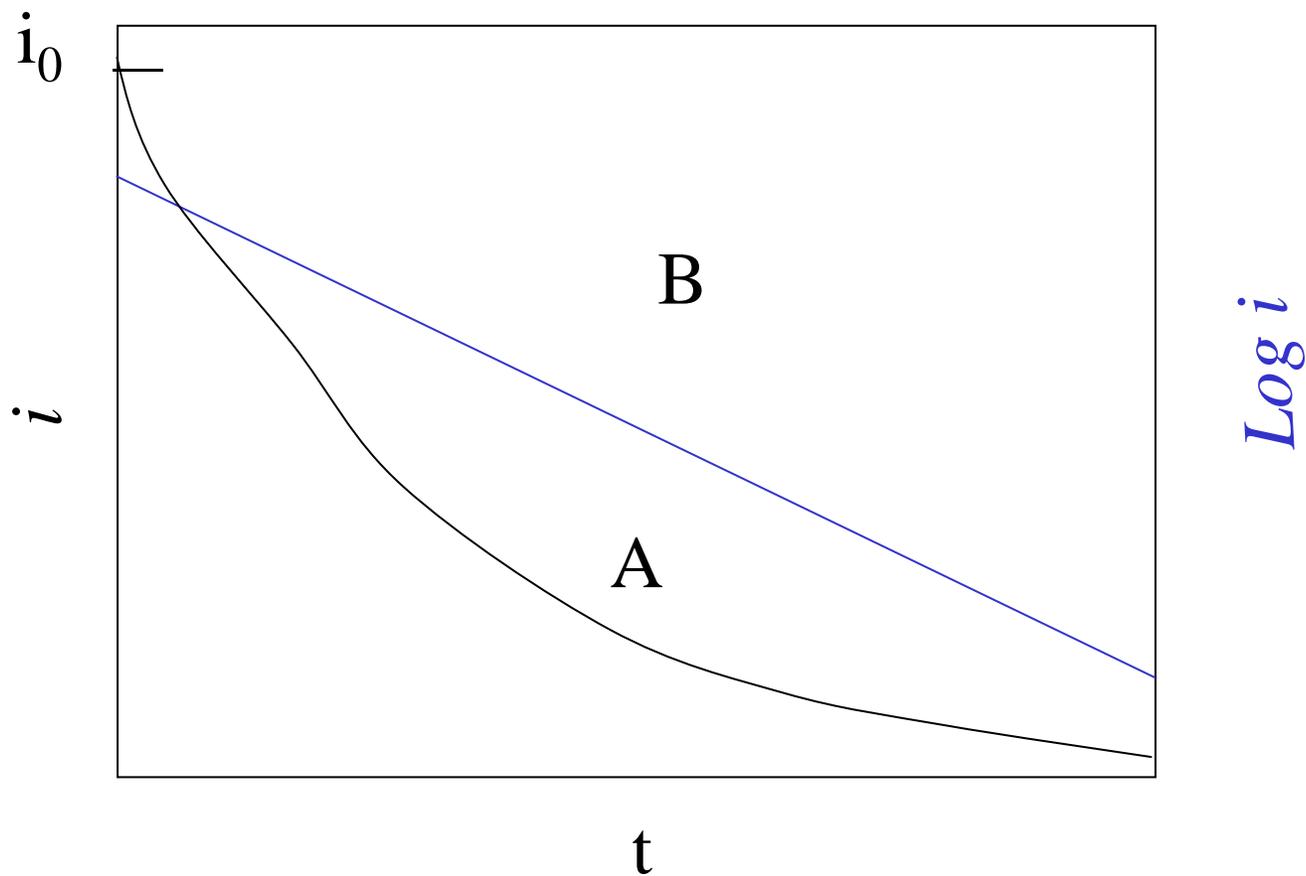


图10-3 电流与时间的关系

习 题

1. 计算 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银在 $\text{pH}=1$ 的溶液中的分解电压。

$$\eta_{\text{Ag}}=0, \eta_{\text{O}_2}=+0.40\text{V}.$$

2. 在电解中，如阴极析出电位为 $+0.281\text{V}$ ，阳极析出电位为 $+1.513\text{V}$ ，电解池的电阻为 $1.5\ \Omega$ 。欲使 500mA 的电流通过电解池，应施加多大的外加电压？

3. 电解硝酸铜时，溶液中其起始浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，电解结束时降低到 $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。试计算在电解过程中阴极电位的变化值。

4. 在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸介质中，电解 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}^{2+}$ 以 PbO_2 析出时，如以电解至尚留下 0.01% 视为已电解完全，此时工作电极电位的变化值为多大？

习 题

5. 用电重量法测定铜合金（含Cu约80%，含Pb约5%）中的铜和铅。取试样1g，用硝酸溶解后，稀释至100mL，调整硝酸浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。电解时， Cu^{2+} 在阴极上以金属Cu形式析出， Pb^{2+} 在阳极上以 PbO_2 形式析出，试计算此溶液的分解电压。
6. 电解 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸锌溶液。试问：在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中，金属Zn是否能在铂阴极上析出？如溶液的pH为6，能否析出？（在锌电极上， $\eta_{\text{H}_2}=-0.7\text{V}$ 。）
7. 用镀铜的铂网电极作阴极，电解 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}^{2+}$ 溶液，试计算金属锌析出的最低pH值，在铜电极上 $\eta_{\text{H}_2}=-0.4\text{V}$ 。
8. 用汞阴极恒电流电解pH为1的 Zn^{2+} 溶液，在汞电极上， $\eta_{\text{H}_2}=-1.0\text{V}$ 。试计算在氢析出前，试液中残留的 Zn^{2+} 浓度。

习 题

9. 在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸介质中，电解 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸锌与 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸镉混合溶液，试问：电解时，锌与镉何者先析出？能不能用电解法完全分离锌和镉？电解时，应采用电极？
 η_{H_2} （铂电极上）= -0.2V ， η_{H_2} （汞电极上）= -1.0V
 $\eta_{\text{Cd}} \approx 0$ ， $\eta_{\text{Zn}} = 0$
10. 用控制电位电解法电解 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铜溶液，如控制电解时的阴极电位为 -0.10V （对SCE），使电解完成，试计算铜离子被电解析出的百分数。
11. 在 100mL 试液中，使用表面积为 10cm^2 的电极进行控制电位电解，被测物质的扩散系数为 $5 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ，扩散层厚度为 $2 \times 10^{-3}\text{cm}$ 。如以电流降至起始值的 0.1% 时视作电解完全，需要多长时间？

习 题

12. 用控制电位法电解某物质，初始电流为2.20A，电解8min后，电流降至 0.29A，估计该物质析出99.9%时所需的时间为多少？

13. 用控制电位库仑法测定 In^{3+} ，在汞阴极上还原成金属铟析出，初始电流为150mA，以 $k=0.0058\text{min}^{-1}$ 的指数方程衰减，20min后降到接近于零。试计算试液中铟的含量。

14. 用控制电位库仑法测定 Br^- 。在100.0mL酸性试液中进行电解， Br^- 在铂阳极上氧化为 Br_2 ，当电解电流降至接近于零时，测得所消耗的电量为105.5C。试计算试液中 Br^- 的浓度。

15. 在库仑滴定中， $1\text{mA}\cdot\text{s}^{-1}$ 相当于多少 OH^- 的量？

习 题

16. 某含氯试样2.000g，溶解后在酸性溶液中进行电解。用银作阳极并控制其电位为 +0.25V（对SCE），Cl⁻在银阳极上进行反应，生成AgCl。当电解完全后，与电解池串联的氢氧库仑计中产生48.5mL混合气体（25℃，101325Pa）。试计算该试样中氯的百分含量。

17. 某含砷试样5.000g经处理溶解后，将试液中的砷用肼还原为三价砷，除去过量还原剂，加碳酸氢钠缓冲液置电解池中，在120mA的恒定电流下，用电解产生的I₂来进行库仑滴定HAsO₃，经9min20s到达滴定终点，试计算试样中As₂O₃的百分含量。

习 题

18. 用库仑滴定法测定水中的酚。取100mL水样经微酸化后加入溴化钾，电解氧化产生的溴与酚反应：



通过的恒定电流为15.0mA，经8min20s到达终点，计算水中的酚含量（以mg/L表示）为多少？