



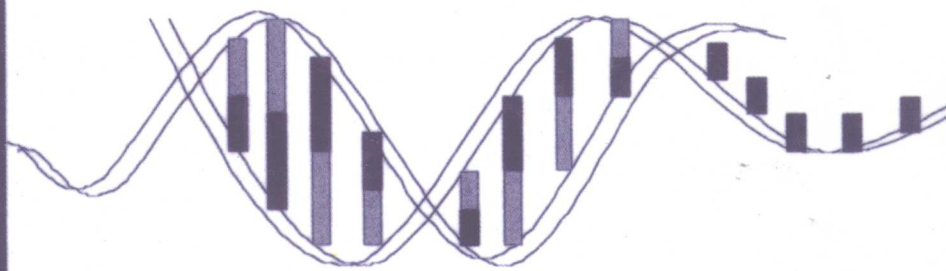
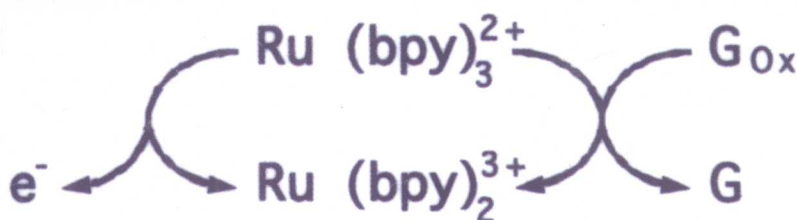
分析电化学

ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY

(原著第三版)

[美] 约瑟夫·王 著
(Joseph Wang)

朱永春 张玲 译



化学工业出版社



分析电化学

ANALYTICAL
ELECTROCHEMISTRY



[美] 约瑟夫·王 著
(Joseph Wang)

朱永春 张玲 译



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书尽可能全面地覆盖现代电分析技术领域的最新进展,包括新的方法学、传感器、检测器及各种微体系。侧重点在于分析电化学而不是物理电化学。内容上分为分量相当的6章,第1章为电极反应基础以及界面结构基础;第2章讨论电极反应和电极表面高分辨率的表征;第3章概括了极限电流-电位控制技术;第4章描述了电化学仪器与电极材料(包括修饰电极和微电极技术);第5章是关于电位测量原理和各种离子选择性电极;第6章概括了化学传感器新的发展领域(包括现代的生物传感器、气体传感器、微芯片装置以及传感器阵列)。在每章之后,尽可能列出大量的参考文献以跟踪发展的前沿。书后新增加了“专业词汇英汉对照表”,以方便读者查阅和学习。

本书可作为研究生学习分析电化学的教材,也可作为本科高年级学生的仪器分析课程教材,对于从事分析电化学的实验室人员也是有用的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

分析电化学/[美]王(Wang J.)著:朱永春,张玲译. —北京:
化学工业出版社,2008.6

书名原文:Analytical Electrochemistry

ISBN 978-7-122-03352-9

I. 分… II. ①王…②朱…③张… III. 电化学分析 IV. 0657.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第102187号

Analytical Electrochemistry, 3rd edition/by Joseph Wang

ISBN 978-0-471-67879-3

Copyright© 2006 by John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by
John Wiley & Sons, Inc.

本书中文简体字版由 John Wiley & Sons, Inc. 授权化学工业出版社独家
出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2008-1686

责任编辑:成荣霞

文字编辑:刘志茹

责任校对:宋夏

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张15 $\frac{3}{4}$ 字数265千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

译者前言

本书作者约瑟夫·王 (Joseph Wang) 教授是当代著名的分析化学家和电化学家, 是《分析电化学》(*Electroanalysis*) 杂志的主编。他多年从事分析化学及分析电化学的研究和教学, 对现代电分析化学领域中的许多方面具有卓越的贡献。他编写的著作有《溶出分析》、《在临床化学和医药实验室中的电分析技术》、《生物传感器和化学传感器》、《环境污染物直接监测的生物传感器》和本书《分析电化学》等。其中《分析电化学》从内容到形式, 应该是为研究生教学编写的前几本著作的精简综合本, 涵盖了 20 世纪末到 21 世纪初分析电化学快速发展的全貌, 并为每个方向的未来发展提供了建设性、有意义的指导。

译者在从事分析电化学的研究生教学中发现, 国内外有关电化学和分析电化学的著作和教科书很多, 如巴德的《电化学方法、原理和应用》, 巴德主编的《分析电化学丛书》(近 30 卷), 国内的教材有《电化学》、《电分析化学》等。由于研究生教学学时较少, 作为研究生使用的教材, 这些巨著和教材有的过于简单, 不能反映分析电化学的最新发展的全貌, 有的又过厚、过细, 没有时间讲完全部内容, 无法让学生在较短的时间内把握分析电化学的全貌。当我认真读了约瑟夫·王的这本《分析电化学》后, 感到此书非常适合作为研究生和高年级本科生的分析电化学以及高等仪器分析教材, 也非常适合从事分析电化学研究的学者们作为参考书。因此, 认真翻译了此书, 并奉献给分析电化学的同行们, 共同享受约瑟夫·王教授带给我们的分析电化学的营养大餐。为了方便中国读者查阅和学习, 译者新增了“专业词汇英汉对照表”列于书后。

本书在翻译过程中, 得到化学工业出版社本书责任编辑的热情鼓励和支持, 特此表示衷心的感谢。我们希望本书的问世, 对我国分析电化学事业的发展起到一定的促进作用, 我们将为此而感到高兴。

本书由朱永春翻译初稿, 由张玲对文字及图表进行编辑修改, 最后, 由

朱永春对全书进行了统稿和定稿。

由于译者水平所限，不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

朱永春

2008年9月于沈阳

前 言

本书尽可能全面地覆盖现代电分析技术及其设备,侧重点在于分析电化学而不是物理化学中的电化学。目的在于对电极反应以及电化学方法和原理给出一个较为清晰的基础性的理解;并展示分析电化学在解决实际分析问题中所表现出来的巨大潜力。高性能、小尺寸和低成本的电化学仪器已引发很多重要的检测体系。感悟分析电化学的长足发展以及她的发展对分析化学的深远影响,本书与时俱进且简洁而通俗地描述了该领域的最新进展,包括新的方法学、传感器、检测器及各种微体系。本书是一本适合于研究生水平的分析电化学教材,也可作为本科高年级学生的仪器分析辅助教材,对于那些从事电分析化学的实验室人员也是有用的参考书。

本书的内容分为分量相当的6章,第1章为电极反应基础以及界面结构基础;第2章讨论电极反应和电极表面高分辨率的表征;第3章概括了极限电流-电位控制技术;第4章描述了电化学仪器与电极材料(包括修饰电极和微电极技术);第5章是关于电位测量原理和各种离子选择性电极;第6章概括了化学传感器新的发展领域(包括现代的生物传感器、气体传感器、微芯片装置以及传感器阵列)。在每章之后,尽可能列出大量的参考文献以跟踪发展的前沿。希望能够在最新研究结果的文献与教科书之间建立一个桥梁,以弥补二者之间常见的沟壑。

本书是《分析电化学》第三版,书中进行了较大程度的修改、扩展和更新。并力争反映20世纪电分析化学的迅速发展,包括了大量的新课题,如DNA生物传感器、阻抗光谱、毛细管电泳的检测、金刚石电极、基于纳米碳管及纳米粒子的检测和装置、大振幅AC伏安法、微流动装置(芯片上的实验室)及分子印迹的聚合物传感器。其他方面有:电位测量原理、光谱电化学、电化学发光、修饰电极与微电极、扫描电子显微镜、原子力显微镜、氧化还原酶与电极间的电子信息通讯、爆炸物检测、酶及免疫电极等方面已经有较大程度的扩展。全书尽可能地更新并涵盖分析电化学各领域的最新进展(至2005年8月)。对书后的例题和思考题也进行了大量的补充和更新。

并对原有的图进行了重画或改进。在本书第二版发行后的五年中，我收到了大量的建议，许多建议都在新版中采纳。

最后，我要感谢我的妻子 Ruth 和女儿 Sharan 的爱和耐心等待；感谢 Vairavan Subramanian 和 Daphne Hu 的技术支持；感谢 John Wiley & Sons 编辑和出版公司的帮助和支持；感谢全世界的电化学家们的出色工作为本书提供素材。感谢各位。

Joseph Wang
Tempe, AZ

缩写与符号

a	活度
A	电极面积
Ab	抗体
AC	交流电
AdSV	吸附-溶出伏安法
AE	辅助电极
AES	俄歇电子能谱
AFM	原子力显微镜
Ag	抗原
ASV	阳极溶出伏安法
B	吸附系数
BDD	硼掺杂金刚石电极
C	浓度
C_{dl}	微分电容
CE	对电极
CME	化学修饰电极
CNT	碳纳米管
CSV	阴极溶出伏安法
CV	循环伏安法
CWE	涂层丝电极
CZE	毛细管区带电泳
D	扩散系数
DC	直流电
DME	滴汞电极
DNA	脱氧核糖核酸
DP	微分（示差）脉冲

DPV	微分 (示差) 脉冲伏安法
E	电势 (V)
ΔE	脉冲振幅 (脉冲高度)
$E^\ominus$	标准电位
$E_{1/2}$	半波电势
E_p	峰电势
E_{pzc}	零电荷电势
EC	随后均相化学反应中的电化学电极过程
ECL	电致化学发光
EQCM	电化学石英晶体微天平
ESCA	化学分析电子光谱
EXAFS	X 射线吸收精细结构
F	法拉第常数
FET	场效应晶体管
FIA	流动注射分析
f_i	活度系数
f_0	基极共振频率
FTIR	傅里叶变换红外光谱
$\Delta G^\ddagger$	活化自由能
HMDE	悬汞电极
i	电极电流
i_c	充电电流
i_t	隧道电流
IHP	内海姆荷茨平面
IRS	内反射光谱法
ISE	离子选择性电极
ISFET	离子选择性场效应晶体管
J	流量
k_{ij}	电位选择性系数
k^0	标准速率常数
K_m	(1) 米氏常数; (2) 质量传递系数
LB	Langmuir-Blodgett
LCEC	液相色谱/电化学

LEED	低能电子衍射
m	汞流动速率 (极谱法中)
Δm	质量变化 (电化学石英晶体微天平)
MFE	汞膜电极
μ TAS	微-整体分析体系
MIP	分子印迹聚合物
MLR	多次线性回归
MWCNT	多壁碳纳米管
N	收集效率
n	电子转移数
NP	正常脉冲
O	氧化物
OHP	外海姆荷茨平面
OTE	光学透明电极
PAD	脉冲安培检测
PCR	主要成分回归
PLS	部分最小二乘方
PSA	恒电位溶出分析
PVC	聚氯乙烯
q	电量
QCM	石英晶体微天平
R	①电阻; ②气体常数
R_p	电子传递电阻
R_s	电解质溶液电阻
RDE	旋转圆盘电极
Re	雷诺数
RE	参比电极
RRDE	旋转圆环-盘电极
RVC	网状玻碳
S	①势垒宽度 (扫描隧道显微镜); ②底物 (基底)
SAM	自组装单层
SECM	扫描电化学显微镜

SEM	扫描电子显微镜
SERS	表面增强拉曼光谱
SPM	扫描探针显微镜
STM	扫描隧道显微镜
SW	方波
SWCNT	单壁碳纳米管
SWV	方波伏安法
T	温度
t	时间
t_m	过渡时间 (恒电位溶出分析)
U	流动速率
UHV	超高真空
v	电位扫描速率
V_{Hg}	汞电极体积
W	峰宽 (于半峰高处)
WE	工作电极
WJD	对壁喷射式检测器
XPS	X 射线光电电子光谱
α	转移系数
Γ	表面覆盖率
γ	表面张力
δ	扩散层厚度
δ_H	流体动力学层的厚度
ϵ	介电常数
η	过电位
μ	离子强度
ν	动力学黏度
ω	角速度

目 录

1 基本概念	1
1.1 什么是电分析	1
1.2 法拉第过程	3
1.2.1 传质控制的反应	4
1.2.1.1 电位阶跃实验	6
1.2.1.2 电位扫描实验	8
1.2.2 电子转移速率控制的反应	10
1.2.2.1 电子转移速率理论	10
1.2.2.2 活化络合物理论	13
1.3 双电层	16
1.4 电毛细管效应	20
1.5 附加阅读材料	22
思考题与习题	24
参考文献	24
2 电极反应研究	26
2.1 循环伏安法	26
2.1.1 数据的解释	28
2.1.1.1 可逆体系	28
2.1.1.2 不可逆和准可逆体系	29
2.1.2 反应机理研究	31
2.1.3 吸附过程研究	34
2.1.4 定量应用	37

2.2 光谱电化学	38
2.2.1 实验装置	38
2.2.2 原理与应用	39
2.2.3 电化学发光	42
2.2.4 电极-溶液界面上的光学探测	43
2.3 扫描探针显微镜	44
2.3.1 扫描隧道显微镜	44
2.3.2 原子力显微镜	47
2.3.3 扫描电化学显微镜	48
2.4 电化学石英晶体微天平	51
2.5 阻抗谱	53
例题	54
思考题与习题	56
参考文献	57
3 控制电位技术	61
3.1 计时电流法	61
3.2 极谱法	64
3.3 脉冲伏安法	68
3.3.1 常规脉冲伏安法	69
3.3.2 微分脉冲伏安法	70
3.3.3 方波伏安法	73
3.3.4 阶梯伏安法	75
3.4 交流伏安法	76
3.5 溶出分析技术	77
3.5.1 阳极溶出伏安法	77
3.5.2 电位溶出分析	81
3.5.3 吸附溶出伏安和吸附溶出电位法	82
3.5.4 阴极溶出伏安法	85
3.5.5 研磨溶出伏安法	86
3.5.6 应用	86
3.6 流动分析	89
3.6.1 原理	89

3.6.2	电解池设计	91
3.6.3	传质与电流响应	94
3.6.4	检测模式	95
例题		98
思考题与习题		100
参考文献		102
4	实际应用	105
4.1	电化学池	105
4.2	溶剂与支持电解质	107
4.3	除氧	108
4.4	仪器设备	108
4.5	工作电极	112
4.5.1	汞电极	112
4.5.2	固态电极	115
4.5.2.1	旋转圆盘电极和旋转环盘电极	116
4.5.2.2	碳电极	118
(1)	玻碳电极	119
(2)	碳糊电极	119
(3)	碳纤维电极	120
(4)	金刚石电极	121
4.5.2.3	金属电极	122
4.5.3	化学修饰电极	123
4.5.3.1	自组装单层膜	124
4.5.3.2	碳纳米管修饰电极	126
4.5.3.3	反应活性组分的溶胶-凝胶包埋	127
4.5.3.4	电催化修饰电极	128
4.5.3.5	预富集电极	128
4.5.3.6	选择性渗透涂层	130
4.5.3.7	导电聚合物	133
4.5.4	微电极	135
4.5.4.1	微电极上的扩散	137
4.5.4.2	微电极的构型	138

4.5.4.3 复合电极	140
例题	143
思考题与习题	144
参考文献	144
5 电位测量法	149
5.1 电位测量法的原理	149
5.2 离子选择性电极	156
5.2.1 玻璃电极	156
5.2.1.1 pH 电极	156
5.2.1.2 用于其他阳离子的玻璃电极	160
5.2.2 液膜电极	160
5.2.2.1 离子交换质电极	162
5.2.2.2 中性载体电极	163
5.2.3 固态电极	168
5.2.4 无内充液的涂层丝电极和固态电极	170
5.3 在线、在场和活体电位测量	171
例题	175
思考题与习题	177
参考文献	177
6 电化学传感器	181
6.1 电化学生物传感器	181
6.1.1 酶电极	182
6.1.1.1 实践与理论考虑	182
6.1.1.2 分析上有意义的酶电极	186
(1) 葡萄糖传感器	186
(2) 乙醇电极	190
(3) 尿电极	192
(4) 毒素(酶抑制)生物传感器	193
6.1.1.3 组织和微生物传感器	193
6.1.2 亲和型生物传感器	194

6.1.2.1 免疫传感器	194
6.1.2.2 DNA 杂交生物传感器.....	196
(1) 背景与原理.....	196
(2) DNA 杂化的电学转换器	197
(3) 其他类型的 DNA 电化学生物传感器	199
6.1.2.3 基于受体的传感器	199
6.1.2.4 基于分子印迹聚合物的电化学传感器	201
6.2 气体传感器	202
6.2.1 二氧化碳传感器	202
6.2.2 氧电极	203
6.3 固态传感器	205
6.3.1 离子选择性场效应管	205
6.3.2 固态传感器集成的微加工	206
6.3.3 微加工技术	206
6.3.4 微机械化的分析微系统	209
6.4 传感器阵列	211
例题.....	213
思考题与习题.....	215
参考文献.....	215
专业词汇英汉对照表.....	221

1

基本概念

1.1 什么是电分析

电分析技术是研究电与化学之间的相互作用，即是研究电学测量量如电流、电位、电荷及其与化学参数之间的关系。这样，将电学测量用于分析目的具有广泛的应用，包括环境监测、工业质量控制、生物医学分析。自 20 世纪 80 年代中期以来，电分析技术的进展，包括超微电极的发展，界面剪裁和单分子层的设计，生物组分与电化学转换器之间的耦合，离子载体和受体包括分子尺寸孔道的合成，超痕量伏安技术和高分辨扫描探针显微镜的发展，分子器件和高效液流检测器的微加工技术的发展，已经使分析电化学得到更大程度的普及，并在应用的领域和环境上有了进一步的扩展。事实上，电化学探针在化学传感器的发展中正引起人们极大的关注。

与许多建立在均相溶液体系中的化学检测方法相比，电化学过程发生在电极/溶液界面上。各种电分析技术的区别在于定量的信号的类型不同。从原理上看，电分析可分为两类检测：电位检测和恒电位检测。这两种类型检测至少要求两个电极（导体），并与一样品溶液接触（电解质），从而构成电化学池。电极表面是离子导体和电子导体的接界面。在两个电极中，一个电极对目标被分析物质进行响应，称为指示（工作）电极。另一个电极称为参比电极，是具有固定电位的电极（与溶液性质无关）。电化学池分为两类：电解池（消耗外部电源的电量）和原电池（用于产生电能）。

电位测量法（见第 5 章），具有较大的实际应用重要性（非常重要的现实性），是一种静态（零电流）技术，有关样品组成的信息可通过测量膜两侧建立起的电位差获得。不同类型的膜材料具有不同的离子识别过程，已经开发出具有高选择性的测量电极。这种电位探针已经广泛地使用了几十年，