

北京大学百年化学经典



中国科学技术
经·典·文·库

电分析化学导论

高小霞 等 编著



科学出版社
www.sciencep.com

中国科学技术经典文库
北京大学百年化学经典

电分析化学导论

高小霞 等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书对电分析化学作一概括的描述,从电导分析,电解和库仑分析开始到电位分析,包括离子选择电极的电位分析,电流分析,然后是电双层,电极过程动力学,极谱分析,交流示波极谱,单扫极谱,溶出伏安法以及交流极谱,方波极谱,脉冲极谱和内容新颖的多孔气体扩散电极,共十章。

本书由北京大学、南京大学化学系的教师在总结自己教学、科研工作的基础上编写而成,阐明了各种电化学分析方法的基本原理、实验技术,评述了方法的应用和国内外新的科学研究成果,是大专院校有关专业师生、研究生及科研、生产部门从事电分析化学的科技人员很有价值的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电分析化学导论/高小霞等编著. —北京: 科学出版社, 2010
(中国科学技术经典文库·北京大学百年化学经典)

ISBN 978-7-03-002066-6

I. 电… II. 高… III. 电分析化学 IV. O657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 074135 号

责任编辑: 操时杰 杨 震 刘 冉 / 责任校对: 赵桂芬
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

陈海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1986 年 10 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 5 月第三次印刷 印张: 30 1/2

印数: 3 801—5 300 字数: 393 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《北京大学百年化学经典》序

——传承与创造

大学是继承、传播、探求和创造知识的主要场所，通过知识的传承与发现来教育和培养人才，推动社会的发展与进步。图书是知识传承和发展的重要媒介。在北京大学纪念化学学科创立一百周年之际，科学出版社隆重推出《北京大学百年化学经典》系列丛书，以示庆贺与纪念。

北京大学化学与分子工程学院（以下简称化学学院）的前身系1910年成立的京师大学堂格致科化学门，是时满清当局正尝试维新、推行癸卯新学制。1910年4月30日，化学门招收了7名首届学生；1917年开始招收研究生，首批共14人。1919年，化学门正式更名为化学系。1952年全国院系调整中，清华大学和燕京大学的化学系正式并入北京大学，成立新的北京大学化学系。1994年更名为化学与分子工程学院。2001年，原北京大学技术物理系的应用化学专业也融入到化学学院。

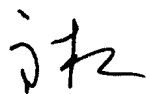
百年以来，北京大学化学学科走过了风风雨雨，始终站在中国化学教育和科学研究的前列，肩负着培养化学人才的重任。历经民国时期的初奠基石，抗战时期的艰苦奋斗，建国初期的调整发展和改革开放后的华章新谱，一代又一代的北大化学人默默耕耘，取得了累累硕果。北京大学化学学科在过去的一个世纪里培养了近15 000名专业人才，其中本科生约12 000名，硕士生约1600名，博士生1000余名。他们在国内外各行各业中为科学进步和社会发展做出了自己的贡献。

这套《北京大学百年化学经典》选编了北大化学前辈和同仁新中国成立以来在科学出版社出版的十部著作进行再版。按照出版顺序，它们分别为：傅鹰编著《化学热力学导论》，唐有祺著《统计力学及其在物理化学中的应用》和《对称性原理》，冯新德著《高分子合成化学》，黄子卿著《电解质溶液理论导论》，高小霞等编著《电分析化学导论》，刘元方等著《放射化学》，张锡瑜等编著《化学分析原理》，徐光宪等著《稀土的溶剂萃取》，以及周其凤等著《液晶高分子》。

这些著述堪称经典，从一个侧面反映了北京大学化学学科发展历程，以及教学与科研相长、理论与实验并重、基础与应用并举的学术传统，也反映出前辈们潜心学术、一丝不苟和追求卓越的科学精神。如今是知识爆炸的时代，知识的更新日新月异，然而经过时间与学术考验的经典知识依然是我们创新知识的根基与出发点。阅读这些经典著作，我们可以领略到北大化学前辈与同仁们对于化学这一基础学科基本原理的系统归纳、分析梳理和深刻理解。

需要说明的是，该系列丛书选编的只是科学出版社出版过的部分经典著作，不包括新出版的若干重要著作和由其他出版社出版的著述。事实上，北京大学化学同仁百年来出版了许多教材与专著，在国内外形成了重要影响。在北京大学化学学科创立初期的1914年，第一任系主任俞同奎先生就主持编写了系列教材，包含《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》和《应用化学》，由北京大学出版部出版，是中国首批大学化学教材。20世纪50年代以来，徐光宪先生的《物质结构》和邢其毅先生的《有机化学》等各种经典教材也影响了我国几代化学学子。

《北京大学百年化学经典》系列丛书的筹划出版得到了科学出版社的大力支持，我们衷心感谢参与丛书编辑出版工作的全体编辑人员为此付出的辛勤工作，同时祝愿北京大学化学学院在新的世纪里继往开来、再创辉煌！



北京大学化学与分子工程学院 院长

中国科学院院士

2010年4月

序 言

电分析化学导论是《分析化学丛书》第五卷的第一分册,内容是对电分析化学作一总的简要介绍。本卷原定六分册:离子选择性电极,电解与库仑分析,极谱电流理论,极谱催化波,方波和脉冲极谱,溶出伏安法;因为不能包括丰富多采的电分析化学的所有内容,因此编写这册“导论”,比较全面地概述电化学的各种分析方法,故本卷共为七分册。本分册由北京大学化学系高小霞(第一、五章),江子伟(第二章),黄慰曾(第三章),华惠珍(第四章),李南强(第六、七章),叶宪曾(第八章),张曼平、焦奎(第九章),南京大学化学系彭慈贞(第十章)合写,由高小霞统编。虽然作者们在各个方面都进行过一些工作,但毕竟经验不多,书中错误和不当之处,还望读者多加指正。

作者

符 号 表

E	电极电位, 电池电动势, 电压
E°	标准电极电位
E_z	零电荷电位
$E_{1/2}$	半波电位
E_p	峰电位
E_l	液接电位
E_D	Donnan 电位
$E_{p/2}$	半峰电位
ψ, ϕ	相内电位
ψ_1	IHP (内 Helmholtz 面) 上相对于体溶液的电位
ψ_2	OHP (外 Helmholtz 面) 上相对于体溶液的电位
η	超电压(位), 介质粘度
I	电流强度, 离子强度
i	电流强度, 电流密度
i_c	阴极电流强度(或密度), 电容电流
i_a	阳极电流强度(或密度)
i_0	交换电流密度
i_s, i_1, i_L	极限电流
i_p	峰电流
$\bar{i}_d$	平均极限扩散电流
i_k	动力电流
i_m	迁移电流
c	浓度, 电容
c^b	本体浓度
c^0	本体浓度, 起始浓度
c^s	表面浓度
a	活度
$\gamma_{\pm}$	平均活度系数
$F(\mathcal{F})$	法拉第常数
R	气体常数, 电阻,
T	绝对温度
P_g, P	气体压力
P_c	毛细管压力

μ	化学势
$\bar{\mu}$	电化学势
ΔG	摩尔自由能变化
ΔG°	摩尔标准自由能变化
ΔH_{ad}	吸附热
u_0	绝对离子淌度
u	离子淌度
D	扩散系数
λ	当量电导
λ°	无限稀释当量电导
v	离子移动速率, 扫描速率
t_1	离子迁移数
t	离子迁移数, 时间
τ	过渡时间, 电位或电流反向时间, 脉冲持续时间
t_d	滴下时间
σ_t	取样时间宽度
ϵ, D	介电常数
ρ	空间电荷密度, 介质粘度, 运动粘度
q	电量, 表面电荷密度
Q	电量
h	汞柱高
m	汞流速, 质量摩尔浓度
δ	扩散层厚度
δ_μ	Prandtl 边界层厚度
f	频率
ω	圆频率, 角速度
θ	覆盖度, 接触角
Γ	吸附量
Γ_∞	饱和吸附量
β	吸附系数, 络合物累积稳定常数
α	转移系数, 电离度
γ, σ	界面张力, 表面张力
g	重力加速度
r	毛细管口半径, 球形、柱形及滴电极中心的距离
r_0	球形、柱形及生长滴电极的半径
A	电极面积
k_f, k_b	正、反方向电极反应速率常数
k_0	标准电极反应速率常数
$k, k_1, k_2, \dots$	化学反应速率常数

n	电子转移数
$K_{ij}^{p.o.}$	电极选择性系数
z	离子电荷数, 阻抗
r	距离, 电抗

目 录

第一章 电分析化学的历史发展和分析方法分类	1
一、电分析化学的历史发展	1
§ 1.1 电解分析	1
§ 1.2 库仑分析	2
§ 1.3 电位分析	3
§ 1.3.1 电位滴定法	3
§ 1.3.2 直接电位法——离子选择电极	4
§ 1.4 电导和高频电导分析	6
§ 1.5 极谱分析	6
§ 1.5.1 方法和仪器	7
§ 1.5.2 基础理论	8
§ 1.5.3 灵敏的极谱分析方法	10
§ 1.6 各种新型电极	12
§ 1.6.1 静止和固体电极	12
§ 1.6.2 多孔透气膜电极	13
§ 1.6.3 半导体电极	13
§ 1.6.4 修饰电极	13
§ 1.7 其它电化学分析法	14
§ 1.7.1 固体电解质电池	14
§ 1.7.2 压电监测器	14
§ 1.7.3 等速电泳	14
二、电化学分析方法的分类	15
§ 1.8 1960 年的分类法	16
§ 1.9 1963 年的分类法	17
§ 1.10 1976 年的分类	18
第二章 电导分析	21
§ 2.1 引言	21

§ 2.2 电解质溶液的电导·····	22
§ 2.2.1 电导、电导率和当量电导·····	22
§ 2.2.2 离子电导、离子淌度和离子迁移数·····	25
§ 2.2.3 Debye-Hückel-Onsager 理论和电解质溶液的电导 与其浓度的关系·····	29
§ 2.2.4 温度和溶剂的某些性质对电导的影响·····	30
§ 2.3 溶液电导的测定·····	32
§ 2.3.1 电极和电导池·····	32
§ 2.3.2 电导仪·····	36
§ 2.3.3 溶剂的纯化·····	40
§ 2.3.4 温度的影响·····	42
§ 2.3.5 用直流电源测定电导·····	42
§ 2.3.6 四电极的电导测量法·····	43
§ 2.3.7 无电极的电导测量法·····	43
§ 2.4 电导分析法的应用·····	44
§ 2.4.1 电导滴定·····	44
§ 2.4.2 自动连续的监测·····	49
§ 2.4.3 某些物理化学常数的测定·····	52
§ 2.5 高频滴定·····	55
§ 2.5.1 原理简述·····	55
§ 2.5.2 电池的构造和等效电路·····	57
§ 2.5.3 滴定曲线·····	60
§ 2.5.4 应用·····	61
§ 2.6 介电常数的测量·····	63
参考文献·····	66
第三章 电解分析和库仑分析·····	68
§ 3.1 电解分析·····	68
§ 3.1.1 基本原理·····	68
§ 3.1.2 电重量分析法·····	76
§ 3.1.3 汞阴极电解分离法·····	82
§ 3.1.4 内电解·····	84
§ 3.1.5 电移谱 (Electrography)·····	85

§ 3.2 库仑分析	86
§ 3.2.1 基本原理	86
§ 3.2.2 控制电位库仑分析	91
§ 3.2.3 控制电流库仑分析(库仑滴定)	96
§ 3.2.4 精密库仑滴定分析	107
§ 3.2.5 库仑分析的发展	108
参考文献	110
第四章 电位分析	113
§ 4.1 基本原理	113
§ 4.1.1 电极电位的产生和能斯特方程式	113
§ 4.1.2 Donnan 电位和液体接界电位	117
§ 4.1.3 活度系数 γ	118
§ 4.1.4 电位分析用的电池	121
§ 4.2 离子选择电极	122
§ 4.2.1 离子选择电极的分类	122
§ 4.2.2 各种类型离子选择电极及其响应机理	123
§ 4.2.3 离子选择电极的性能	132
§ 4.3 直接电位法	135
§ 4.3.1 pH 的测定	135
§ 4.3.2 其他离子的测定	139
§ 4.4 电位滴定及其他间接测定	144
§ 4.4.1 等当点的确定	144
§ 4.4.2 单点滴定	149
§ 4.4.3 电位滴定的应用	149
§ 4.4.4 电位溶出及其他间接测定	155
§ 4.5 电位法测平衡常数	156
§ 4.5.1 弱碱的质子化常数的测定	156
§ 4.5.2 络合物稳定常数的测定	159
§ 4.5.3 活度系数的测定	165
§ 4.5.4 溶度积的测定	165
参考文献	165
第五章 电流分析	169

一、各种电流分析法	169
§ 5.1 原电池	169
§ 5.1.1 可逆和不可逆原电池	169
§ 5.1.2 浓差电池	170
§ 5.1.3 燃料电池	171
§ 5.2 原电池型的电化分析法	172
§ 5.2.1 内电解电池	172
§ 5.2.2 浓差电池和固体电解质电池	173
§ 5.2.3 多孔透气膜和催化膜电极的电池	175
§ 5.3 原电池库仑分析法	177
§ 5.3.1 臭氧和过氧化物的分析	177
§ 5.3.2 氮氧化物的分析	178
§ 5.3.3 二氧化硫的分析	179
§ 5.4 电解电池型的电化分析法	181
§ 5.4.1 固定电位和控制电位的电解分析	181
§ 5.4.2 电解池型的各种测试方法	182
二、电流滴定法	185
§ 5.5 各种电流滴定法	185
§ 5.5.1 一个指示电极的电流滴定	187
§ 5.5.2 电流滴定中等当点的确定(定位)	189
§ 5.5.3 两个指示电极的双电流滴定	193
§ 5.5.4 线路电阻与滴定终点指示	197
§ 5.6 各种电流滴定法的应用	202
§ 5.6.1 酸碱滴定	202
§ 5.6.2 沉淀和络合滴定	205
§ 5.6.3 氧化-还原滴定	215
参考文献	218
第六章 电双层和吸附	221
§ 6.1 理想极化电极的热力学性质	222
§ 6.1.1 理想极化电极的热力学分析	222
§ 6.1.2 电毛细管曲线	225
§ 6.1.3 双层电容	227

§ 6.1.4 相对表面过量·····	228
§ 6.2 没有特性吸附的电双层结构·····	231
§ 6.2.1 电双层结构的模型·····	231
§ 6.2.2 分散层的理论·····	233
§ 6.2.3 Stern 模型的实验验证 ·····	235
§ 6.2.4 分散层中电位的分布·····	237
§ 6.3 存在特性吸附时的电双层结构·····	239
§ 6.3.1 电极上离子、分子吸附的分类 ·····	239
§ 6.3.2 离子的特性吸附对电双层结构的影响·····	245
§ 6.3.3 中性分子的吸附·····	252
§ 6.4 研究电双层和吸附的实验方法·····	255
§ 6.4.1 测量电毛细管曲线法·····	255
§ 6.4.2 测量微分电容的方法·····	258
§ 6.4.3 张力电流法·····	259
参考文献·····	260
第七章 电极过程动力学 ·····	262
§ 7.1 电极过程的步骤·····	262
§ 7.2 电荷转移反应速率与电极电位的关系·····	263
§ 7.3 电极溶液界面的质量传递·····	270
§ 7.3.1 离子的电迁移·····	271
§ 7.3.2 扩散·····	272
§ 7.3.3 对流扩散·····	274
§ 7.4 传质过程对电流-电位曲线的影响 ·····	278
§ 7.5 电双层结构和吸附对电极过程动力学的影响·····	280
§ 7.5.1 没有特性吸附的情形·····	280
§ 7.5.2 吸附的影响·····	286
§ 7.6 偶合化学反应的电极过程·····	294
§ 7.7 电极过程动力学的研究方法·····	298
§ 7.7.1 计时电流法和计时库仑法·····	299
§ 7.7.2 计时电位法·····	306
§ 7.7.3 单扫伏安法和循环伏安法·····	309
§ 7.7.4 各类极谱法·····	313

参考文献·····	313
第八章 直流、单扫、交流示波极谱分析和溶出伏安分析·····	317
一、经典(直流)极谱分析·····	317
§ 8.1 可逆极谱波·····	318
§ 8.1.1 滴汞电极·····	318
§ 8.1.2 各种极谱电流·····	320
§ 8.1.3 扩散电流理论——Ilkovic 方程式·····	322
§ 8.1.4 Ilkovic 方程式中各项的意义·····	327
§ 8.1.5 极谱波方程式·····	328
§ 8.2 不可逆极谱波·····	329
§ 8.2.1 电流方程式·····	330
§ 8.2.2 极谱波方程式·····	331
§ 8.2.3 可逆波与不可逆波的区别·····	331
§ 8.3 络合物极谱波·····	332
§ 8.3.1 络合物的可逆还原·····	332
§ 8.3.2 络合物的不可逆还原·····	335
§ 8.4 极谱动力波、催化波和络合吸附波·····	336
§ 8.4.1 前行动力波·····	336
§ 8.4.2 随后动力波·····	337
§ 8.4.3 催化波·····	337
§ 8.4.4 吸附波和络合吸附波·····	341
§ 8.5 直流极谱技术的一些新发展·····	343
§ 8.5.1 控制短滴汞时间的快速直流极谱·····	343
§ 8.5.2 电流取样直流极谱·····	344
§ 8.5.3 静态汞滴电极 SMDE·····	345
§ 8.5.4 微分直流极谱·····	346
§ 8.5.5 用附加的交流信号来补偿电容电流·····	348
二、交流示波极谱法·····	348
§ 8.6 三种交流示波极谱·····	349
§ 8.6.1 $E-t$ 曲线·····	349
§ 8.6.2 $\frac{dE}{dt}-f(t)$ 曲线·····	350

§ 8.6.3 $\frac{dE}{dt}-f(E)$ 曲线	351
§ 8.7 分析中的应用	352
三、单扫描极谱法	352
§ 8.8 单扫示波极谱	352
§ 8.9 导数示波极谱	357
§ 8.10 循环伏安法	358
四、溶出伏安法	361
§ 8.11 汞电极的阳极溶出伏安法	363
§ 8.11.1 电积	363
§ 8.11.2 溶出	364
§ 8.12 工作电极	366
§ 8.12.1 汞电极	366
§ 8.12.2 固体电极	367
§ 8.13 阴极溶出伏安法	368
§ 8.14 电位溶出分析法	369
参考文献	370
第九章 交流、方波、脉冲极谱和伏安分析	373
§ 9.1 交流极谱法	373
§ 9.1.1 交流极谱的基本原理	373
§ 9.1.2 基波交流极谱的基本理论	375
§ 9.1.3 相敏交流极谱法	380
§ 9.1.4 二次谐波交流 (2f) 极谱法	381
§ 9.1.5 张力电流法	382
§ 9.2 方波极谱法	385
§ 9.2.1 方波极谱的基本原理	385
§ 9.2.2 方波极谱电流理论公式	388
§ 9.2.3 方波极谱技术的新进展	391
§ 9.3 脉冲极谱法	392
§ 9.3.1 脉冲极谱法的提出	392
§ 9.3.2 脉冲极谱的两种形式	394
§ 9.3.3 脉冲极谱的仪器	396

§ 9.3.4 脉冲极谱的基本理论	398
§ 9.3.5 脉冲极谱在电极过程研究中的应用	403
§ 9.4 固体电极的脉冲伏安法	405
§ 9.5 脉冲极谱及脉冲伏安法在分析化学中的应用	407
§ 9.6 变异的脉冲极谱法	410
§ 9.6.1 准导数脉冲极谱	410
§ 9.6.2 微分双脉冲伏安法	410
§ 9.6.3 隔滴脉冲极谱	411
§ 9.6.4 恒电位脉冲极谱	411
§ 9.7 计算机在极谱技术中的应用	412
参考文献	416
第十章 多孔气体扩散电极	419
§ 10.1 引言	419
§ 10.2 多孔气体扩散电极的制备	420
§ 10.2.1 喷涂法	421
§ 10.2.2 碾压法	421
§ 10.2.3 焙烧法	422
§ 10.2.4 制备电极的要求	423
§ 10.3 多孔气体扩散电极理论	424
§ 10.3.1 薄液膜理论	425
§ 10.3.2 单孔模拟理论	427
§ 10.3.3 三相界面反应理论	428
§ 10.4 多孔气体扩散电极电化池的特性	429
§ 10.4.1 响应电流与时间和流速的关系	429
§ 10.4.2 电流-电压曲线	434
§ 10.4.3 响应电流和衰减电流的关系	436
§ 10.5 多孔气体扩散电极的应用	437
§ 10.5.1 一氧化碳的测定	438
§ 10.5.2 一氧化氮和二氧化氮的测定	441
§ 10.5.3 硫化氢的测定	444
§ 10.5.4 肼蒸气的测定	447
§ 10.5.5 血液中醇的测定	449