

PRINCIPLE OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

电分析化学原理

第2版

吴守国 袁倬斌 编著

中国科学技术大学出版社



中国科学技术大学研究生教材

ZHONGGUO KEXUE JISHU DAXUE YANJIUSHENG JIAOCAI





中国科学技术大学研究生教材

PRINCIPLE OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

第 2 版

吴守国 袁倬斌 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了电分析化学的基本理论和实验方法。基本理论包括界面电势理论、扩散电流理论和非扩散控制的极谱电流理论等;实验方法包括离子选择性电极和电势分析法、极谱伏安分析法、暂态分析技术、交流技术、流体动力学方法以及化学修饰电极和超微电极技术等。本书同时介绍了现代发展起来的液/液界面电化学方法、光谱电化学方法、色谱电化学联用技术以及生物电分析方法等。另外,本书还对电化学数值模拟技术以及电分析仪器的基本原理进行了详细讨论,并融入了作者的部分科研成果和教学心得。各章编配的习题指明了学生在学习要掌握的知识点以及在实际应用中需要注意的问题。

本书适合用作化学和相关专业研究生的教材以及化学专业高年级本科生的教材,同时对于从事电化学和电分析化学研究工作的科技人员亦有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

电分析化学原理/吴守国,袁倬斌编著. —2版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2012.3

ISBN 978-7-312-02963-9

I. 电… II. ①吴… ②袁… III. 电化学分析 IV. O657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 018104 号

出版 中国科学技术大学出版社

地址:安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

网址: <http://press.ustc.edu.cn>

印刷 合肥华星印务有限责任公司

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×960 mm 1/16

印张 24.75

字数 513 千

版次 2006 年 4 月第 1 版 2012 年 3 月第 2 版

印次 2012 年 3 月第 2 次印刷

定价 39.00 元

第2版前言

本书是在2006年版《电分析化学原理》一书的基础上修订而成的。修订中,考虑到本书主要是研究生课程的参考教材,而电解分析与库仑分析法在大学本科《仪器分析》教材中已经有充分体现,故而删去了原书中第10章“电重量分析与库仑分析”的内容,取而代之的是“化学修饰电极与超微电极”的相关知识。

化学修饰电极概念的提出以及目前各种化学修饰电极的实现,使电化学与电分析化学学科获得了很大的进步,它改变了人们关于电化学电极的传统观念,从而在电极材料、电子交换反应机理以及电化学理论等方面都取得了很有意义的进展。化学修饰是通过电极表面的分子裁剪,按意图赋予电极预定的功能,以便使其有选择地进行所期望的反应,在分子水平上实现对电极功能的设计。这种修饰是对电极界面区的化学改变,因此它所呈现的性质与基电极材料本身的性质完全不同。化学修饰电极可以具有独特的光电催化、电色效应、表面配合、富集和分离、开关和整流、分子识别、立体有机合成、掺杂和释放等功能。研究修饰电极表面膜的微结构及其界面反应,大大推动了电极过程动力学理论的发展,并为化学和相关边缘学科开拓了一个充满希望的研究领域。

超微电极是指电极的一维尺寸为微米级或纳米级的一类电极。当电极的一维尺寸从毫米级降至微米级甚至纳米级时,表现出许多不同于常规电极的优良电化学特性。超微电极具有很小的 RC 时间常数,使之可以用来对快速、暂态电化学反应进行研究;超微电极上极小的极化电流降低了体系的欧姆压降,使之可以应用于高电阻的电化学体系中,包括低支持电解质浓度甚至无支持电解质溶液、气相体系、半固态和全固态体系;超微电极上的物质扩散速率极快,可以用稳态伏安法测定快速异相反应速率常数;另外,超微电极的极小尺寸可以确保在实验过程中不会改变或破

坏被测物体,使超微电极可以应用于生物活体检测。因此,超微电极电化学为人们探索物质的微观结构提供了一种有力手段。

化学修饰电极与超微电极技术是目前电化学与电分析化学领域的研究热点,本书只是对其基本原理与制作方法等入门知识进行初步介绍,更深入的研究进展在本书中未予讨论。由于作者的水平所限,疏漏之处在所难免,诚恳希望读者批评指正。

另外,有不少读者来信询问关于作者的另一部教材《电极过程动力学分析与电化学表征》是否出版等,在这里对读者的厚爱与关心表示衷心感谢。由于时间问题,该书仍在编撰中,尚未出版。作者将争取尽快付梓,以飨读者,期不负厚望。

作 者
2012 年 1 月

前 言

极谱电流理论的不断完善,极大地促进了电分析化学学科的发展。无论是从理论体系方面还是从实验技术的角度来看,电分析化学既是一门成熟的学科,又是一个极具挑战性的研究领域。传统的极谱伏安法越来越成为配角,研究内容正从测量转向表征,从溶液转向界面,从定量分析转向动力学分析和机理研究。并且,电分析方法越来越深入到生物(生命)科学、材料科学和环境科学的研究领域。

本书是在 1993 年版《电分析化学》一书的基础上修订而成的。和 1993 版一样,在编写中着重系统阐述电分析化学的基本理论和方法,紧密结合电分析化学学科的最新进展,力求概念明确、理论贯通、推导清楚,实想为读者提供一本内容丰富新颖、理论系统完整,能够反映现代电分析化学整体面貌的作品。由于作者的水平所限,疏漏在所难免,诚恳希望读者批评指正。

本书包括离子选择性电极和电势分析法、扩散电流理论和非扩散控制的电流理论、暂态分析技术、交流技术、流体动力学方法以及电重量分析和库仑分析法等基本电分析化学的内容,也介绍了包括吸附伏安法、液/液界面电化学、光谱电化学、色谱电化学联用技术以及生物电分析化学等近十几年发展起来的新技术。另外,也讨论了电化学数值模拟技术和电分析仪器原理,并融入了作者的部分科研成果和教学心得。

全书共 14 章,前 12 章是在 1993 年版《电分析化学》的基础上,经过增删合并,加工整理,修订而成,并改名为《电分析化学原理》。其中绪论部分单独列为第 1 章,原第 4 章“差分脉冲极谱”与第 5 章“有机极谱分析”合并为一章,原第 9 章“溶出伏安法”与第 10 章“吸附伏安法”合并为一章,原第 12 章“液/液界面电化学”进行了较大的改动,增加了界面电势、界面平衡、界面极化等内容。另外,根据教学需要增加了第 13 章“电化学数值模拟技术”和第 14 章“电分析仪器原理”两章新内容。需要说明的是,由

于“扫描电化学显微镜”、“电化学石英微天平”以及“电化学阻抗谱”等内容已经纳入另一本教材《电极过程动力学分析与电化学表征》中,故在本书未予讨论。

1993年版《电分析化学》的主要作者蒲国刚先生逝世已近20年,在此,谨以此书的出版作为纪念。

韩晓刚同志为本书的出版做了许多有益的工作,在此表示谢意。

作 者

2005年6月

目 录

第2版前言	(i)
前言	(iii)
1 绪论	(1)
1.1 电分析化学与电化学分析法	(1)
1.2 电分析化学的内容	(1)
1.2.1 电分析化学的研究领域	(1)
1.2.2 电分析化学的理论基础	(2)
1.2.3 电分析化学方法的分类	(3)
1.3 几个基本概念	(4)
1.3.1 “电位”与“电势”	(4)
1.3.2 “极谱法”和“伏安法”	(4)
1.3.3 “热力学分析法”和“动力学分析法”	(4)
1.4 本书的结构特点	(5)
1.5 参考书籍	(6)
2 离子选择性电极和电势分析法	(8)
2.1 界面电势	(8)
2.1.1 内电位和外电位	(8)
2.1.2 电化学位和电极电势	(9)
2.1.3 液体接界电势	(11)
2.2 离子选择性电极的电极电势	(16)
2.2.1 膜电势	(16)
2.2.2 离子选择性电极的电极电势	(17)
2.3 离子选择性电极的一般特性	(18)
2.3.1 能斯特响应	(18)
2.3.2 电势选择性系数	(19)
2.3.3 响应时间	(23)
2.3.4 膜电阻	(23)

2.3.5	不对称电势	(24)
2.3.6	温度系数	(24)
2.4	离子选择性电极的类型	(25)
2.4.1	晶体膜电极	(25)
2.4.2	非晶体膜电极	(29)
2.4.3	敏化离子电极	(32)
2.4.4	离子敏感场效应晶体管	(34)
2.5	分析方法	(35)
2.5.1	工作曲线法	(35)
2.5.2	离子计直读法	(36)
2.5.3	已知电极响应斜率的添加法	(38)
2.5.4	未知电极响应斜率的添加法	(38)
2.5.5	多标准添加法	(40)
2.5.6	电势滴定法	(42)
2.6	离子选择性电极分析的特点	(45)
	习题	(48)
3	扩散电流理论与极谱分析	(51)
3.1	基本概念	(51)
3.1.1	电极反应的速度	(51)
3.1.2	极化电极和去极化电极	(52)
3.1.3	溶液电阻的影响	(53)
3.1.4	双电层和充电电流	(53)
3.2	传质过程——电迁移和扩散	(54)
3.2.1	液相传质流量方程	(54)
3.2.2	无对流的传质过程	(55)
3.2.3	电迁移传质过程	(56)
3.2.4	扩散传质过程	(56)
3.3	极限扩散电流	(57)
3.3.1	平面电极上的线性扩散	(59)
3.3.2	向静止的球形电极的扩散	(60)
3.3.3	向生长的滴汞电极的扩散	(60)
3.3.4	Ilkovič 方程的球形校正	(62)
3.3.5	影响极限扩散电流的因素	(63)
3.4	可逆极谱波	(64)

3.4.1	平面电极	(64)
3.4.2	可逆极谱波方程式	(67)
3.4.3	络合物的可逆还原	(67)
3.5	普通直流极谱的应用和限制	(69)
3.6	普通直流极谱的改进	(71)
	习题	(73)
4	非扩散控制的极谱电流	(76)
4.1	引言	(76)
4.2	异相电荷传递动力学	(78)
4.2.1	一般的 i - E 方程式	(78)
4.2.2	能斯特方程式	(80)
4.2.3	i - η 关系式	(81)
4.3	不可逆极谱波	(83)
4.3.1	线性扩散	(83)
4.3.2	不可逆极谱波方程式	(85)
4.4	动力学反应控制的极限电流	(87)
4.5	吸附或其他表面过程控制的极限电流	(89)
	习题	(91)
5	脉冲极谱法	(93)
5.1	常规脉冲极谱	(93)
5.1.1	概述	(93)
5.1.2	充电电流和毛细管噪声电流	(94)
5.1.3	常规脉冲极谱电流方程式	(95)
5.1.4	常规脉冲极谱波方程式	(96)
5.2	差分(微分)脉冲极谱	(97)
5.2.1	电流方程式	(98)
5.2.2	灵敏度	(100)
5.3	脉冲伏安法	(103)
5.3.1	常规脉冲伏安法	(103)
5.3.2	差分脉冲伏安法	(103)
5.3.3	旋转电极脉冲伏安法	(104)
5.4	脉冲新技术	(104)
5.5	有机极谱分析	(107)
5.5.1	极谱法测定的有机物范围	(108)

5.5.2 有机极谱分析的一般特点	(109)
5.5.3 有机极谱分析的应用	(113)
习题	(113)
6 暂态分析技术	(114)
6.1 引言	(114)
6.1.1 稳态与暂态	(114)
6.1.2 稳态电流与暂态电流	(114)
6.1.3 暂态分析法	(115)
6.2 计时电流法和计时库仑法	(116)
6.3 计时电势法	(117)
6.3.1 一般理论	(118)
6.3.2 恒电流电解的 $E-t$ 曲线	(120)
6.3.3 双层电容的影响	(122)
6.3.4 循环计时电势法	(122)
6.3.5 导数计时电势法	(123)
6.4 线性扫描伏安法	(123)
6.4.1 线性扩散问题的求解	(124)
6.4.2 可逆体系	(125)
6.4.3 不可逆体系	(128)
6.5 循环伏安法	(132)
6.5.1 可逆体系	(132)
6.5.2 准可逆体系	(134)
习题	(135)
7 交流技术	(137)
7.1 引言	(137)
7.1.1 交流电路的复矢量	(137)
7.1.2 电化学池的等效电路	(139)
7.2 法拉第阻抗	(140)
7.2.1 化学体系的性质	(141)
7.2.2 由阻抗求动力学参数	(143)
7.3 交流极谱法	(145)
7.3.1 完全可逆电极过程	(145)
7.3.2 准可逆和不可逆过程	(147)
7.4 交流伏安法	(149)

7.4.1 线性扫描交流伏安法	(149)
7.4.2 循环交流伏安法	(150)
7.5 充电电流的区分——锁相技术	(152)
7.6 方波极谱	(154)
习题	(155)
8 流体动力学法	(156)
8.1 对流体系的理论处理	(156)
8.1.1 对流-扩散方程	(156)
8.1.2 流速的表示式	(157)
8.2 旋转盘电极	(158)
8.2.1 流速剖面	(159)
8.2.2 Levich 方程式	(160)
8.2.3 i - E 曲线	(162)
8.2.4 电极的旋转速度	(164)
8.3 旋转环和旋转环-盘电极	(165)
8.3.1 旋转环电极	(166)
8.3.2 旋转环-盘电极	(166)
习题	(169)
9 溶出伏安法	(171)
9.1 引言	(171)
9.2 溶出伏安法的电极	(172)
9.2.1 汞电极类	(172)
9.2.2 固体电极类	(173)
9.3 基本理论	(175)
9.3.1 阳极溶出伏安法	(175)
9.3.2 阴极溶出伏安法	(178)
9.4 实验技术	(180)
9.5 应用和限制	(182)
9.6 电势溶出法	(184)
9.6.1 概述	(184)
9.6.2 电势溶出法的基本原理	(185)
9.6.3 分析条件的选择	(186)
9.6.4 电势溶出分析的应用及特点	(187)
9.7 吸附伏安法	(188)

9.7.1	原理	(188)
9.7.2	实验方法	(189)
9.7.3	吸附伏安法的应用	(191)
习题		(195)
10	化学修饰电极与超微电极	(197)
10.1	引言	(197)
10.2	化学修饰电极	(198)
10.2.1	化学修饰电极的制备	(198)
10.2.2	化学修饰电极的表征方法	(204)
10.2.3	化学修饰电极的应用	(205)
10.3	超微电极	(205)
10.3.1	超微电极的基本原理	(205)
10.3.2	超微电极的制备	(208)
10.3.3	超微电极的应用	(209)
10.4	超微修饰电极	(211)
习题		(212)
11	液/液界面电化学	(213)
11.1	引言	(213)
11.2	液/液界面平衡	(214)
11.2.1	离子在两相中的分配平衡	(214)
11.2.2	离子的界面电势	(215)
11.2.3	吉布斯转移能与分布电势	(216)
11.3	液/液界面的极化	(218)
11.3.1	理想极化的液/液界面	(218)
11.3.2	界面的氧化还原平衡	(219)
11.4	流过界面的电流	(220)
11.4.1	界面超电势	(220)
11.4.2	电流表达式	(221)
11.4.3	离子的转移速率常数	(222)
11.4.4	界面电荷转移系数	(223)
11.4.5	界面双电层	(223)
11.5	实验技术	(225)
11.5.1	电极系统	(225)
11.5.2	电解液滴电极	(226)

11.5.3 参比电极	(227)
11.5.4 稳态界面	(228)
11.5.5 计时电势法	(230)
11.5.6 循环伏安法	(232)
11.6 某些物质的液/液界面电化学	(233)
11.7 液/液界面电化学在分析化学中的应用	(240)
习题	(241)
12 联用技术	(242)
12.1 光谱电化学	(242)
12.1.1 薄层光谱电化学	(242)
12.1.2 表面增强的拉曼光谱(SERS)	(253)
12.1.3 电致化学发光(ECL)	(254)
12.2 色谱电化学	(254)
12.3 生物电分析化学	(260)
12.3.1 活体伏安法	(261)
12.3.2 伏安免疫法	(262)
12.3.3 生物电化学传感器	(264)
12.4 电泳法及其他	(267)
12.4.1 电泳法	(267)
12.4.2 等速电泳	(269)
12.4.3 毛细管区带电泳	(270)
12.4.4 胶束电动毛细管色谱	(271)
习题	(272)
13 电化学数值模拟技术	(273)
13.1 引言	(273)
13.1.1 电化学数值模拟的内容	(273)
13.1.2 数学方程的规范化处理	(274)
13.1.3 导数的有限差分表达式	(274)
13.1.4 数值模拟的意义	(275)
13.2 Box 方法和 Point 方法	(276)
13.2.1 Box 方法	(276)
13.2.2 Point 方法	(277)
13.2.3 λ 因子与模拟稳定性	(279)
13.2.4 数值模拟编程	(280)

13.2.5	模拟的距离	(281)
13.2.6	边界问题的处理	(281)
13.3	Crank-Nicholson 方法与不等间隔技术	(284)
13.3.1	对称性问题	(284)
13.3.2	隐含度的概念	(285)
13.3.3	Crank-Nicholson 方法	(287)
13.3.4	不等间隔技术	(288)
13.4	Runge-Kutta 积分法与正交多项式配置法	(291)
13.4.1	Runge-Kutta 积分法	(291)
13.4.2	正交多项式配置法	(293)
13.5	其他相关问题	(296)
13.5.1	伴随均相化学反应的问题	(296)
13.5.2	吸附动力学问题	(298)
13.5.3	对流传质问题	(300)
13.5.4	电流的近似计算问题	(301)
	习题	(303)
14	电分析仪器原理	(304)
14.1	运算放大器	(304)
14.1.1	理想运算放大器	(304)
14.1.2	实际运算放大器	(305)
14.2	放大器的运算功能	(306)
14.2.1	电流/电压转换器	(307)
14.2.2	电压比例器	(307)
14.2.3	加法器	(308)
14.2.4	积分器	(308)
14.2.5	微分器	(309)
14.2.6	对数和指数放大器	(310)
14.2.7	电压跟随器	(311)
14.3	放大器的放大功能	(312)
14.3.1	反相型放大器	(312)
14.3.2	同相型放大器	(313)
14.3.3	差动型放大器	(314)
14.4	放大器的控制功能	(315)
14.5	恒电势仪	(316)

14.5.1 基本原理.....	(316)
14.5.2 加法式恒电势仪.....	(317)
14.5.3 加法式恒电势仪的改进.....	(318)
14.5.4 双恒电势仪.....	(320)
14.6 恒电流仪.....	(321)
14.7 电势控制的难点.....	(322)
14.7.1 溶液电阻的影响.....	(323)
14.7.2 电解池的设计.....	(324)
14.7.3 高阻介质和高阻电极的问题.....	(325)
14.7.4 电阻的补偿电路.....	(325)
14.7.5 恒电势仪的功率扩展.....	(326)
14.8 电化学分析系统.....	(328)
习题.....	(332)
附录.....	(334)
I 标准还原电势表(25 °C)	(334)
II 半波电势表.....	(346)
表 A 的排列	(346)
表 B 的排列	(346)
符号和缩写的意义.....	(347)
III 常用函数的拉普拉斯变换表.....	(379)

1 绪 论

1.1 电分析化学与电化学分析法

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学科的重要组成部分,与其他学科,如物理学、电子学、计算机科学、材料科学以及生物学等有着密切的关系。

有人认为,电分析化学就是电化学分析法,就是应用电化学的基本原理和实验技术来进行分析。笔者以为,电分析化学和电化学分析法,二者在概念上是存在显著区别的,不能简单划等号。前者表示电分析化学是一门独立学科,而后者则表示是一专门实验技术。从 20 世纪 80 年代以来,由于各种伏安技术的发展,各种极谱电流理论的不完善,使得电化学分析法从一门实验技术逐渐发展成为一门具有较强独立性的学科——电分析化学(Electroanalytical Chemistry)。目前,电分析化学已经建立了比较完整的理论体系。电分析化学既是现代分析化学的一个重要分支,又是一门表面科学,在研究表面现象和相界面过程中发挥着越来越重要的作用。

1.2 电分析化学的内容

1.2.1 电分析化学的研究领域

从现代意义上讲,电分析化学的研究领域至少应包括成分和形态分析,动力学和机理分析,表面和界面分析等方面的内容。

在化学成分分析中,电分析化学方法是一种公认的快速、灵敏、准确的微量和痕量分析方法。溶出伏安法测定重金属离子的浓度可以低至 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,结合催化方法,测定灵敏度可以达到 $10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,如果结合生物酶的专一催化反应,检测限可以达到 $10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Myung-zoon Czae, Joseph Wang. Talanta, 1999, 50:921~928)。电分析仪器简单,价格低廉,特别是在有机、生物和药物、环境分析中