

DIANHUAXUE YU DIANFENXI HUAXUE

电化学与电分析化学

——李启隆学术评论选

李启隆 等◎著



北京师范大学出版集团

BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP

北京师范大学出版社

DIANHUAXUE YU DIANFENXI HUAXUE

电化学与电分析化学

——李启隆学术评论选

李启隆 等◎著



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学与电分析化学——李启隆学术评论选 / 李启隆等著. —北京: 北京师范大学出版社, 2012.9
ISBN 978-7-303-14781-6

I. ①电… II. ①李… III. ①电化学—文集②电化
学分析—文集 IV. ①O646-53②O657.1-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 128328 号

营销中心电话 010-58802181 58805532
北师大出版社高等教育分社网 <http://gaojiao.bnup.com.cn>
电子信箱 beishida168@126.com

出版发行: 北京师范大学出版社 www.bnup.com.cn
北京新街口外大街 19 号
邮政编码: 100875

印刷: 北京联兴盛业印刷股份有限公司
经销: 全国新华书店
开本: 184 mm × 260 mm
印张: 14
插页: 2
字数: 323 千字
版次: 2012 年 9 月第 1 版
印次: 2012 年 9 月第 1 次印刷
定 价: 48.00 元

策划编辑: 范 林	责任编辑: 范 林
美术编辑: 毛 佳	装帧设计: 天泽润
责任校对: 李 菡	责任印制: 李 啸

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话: 010-58800697

北京读者服务部电话: 010-58808104

外埠邮购电话: 010-58808083

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

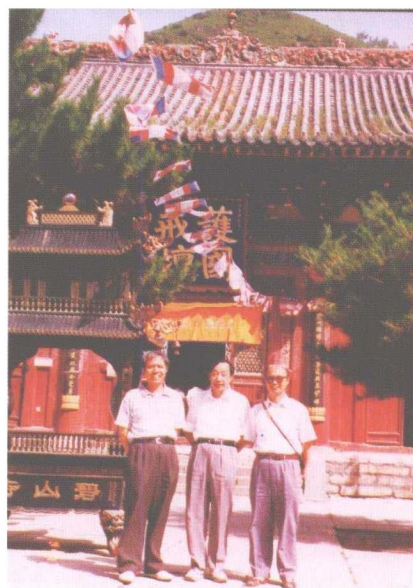
印制管理部电话: 010-58800825



参加全国学术会后合影。从左起：叶宪曾教授、李启隆教授、汪尔康院士、李南强教授、邓勃教授、倪永年教授(1997)



与来访的日本专家在化学楼前(1994)



与袁倬斌教授(左)和邓勃教授(中)在一起

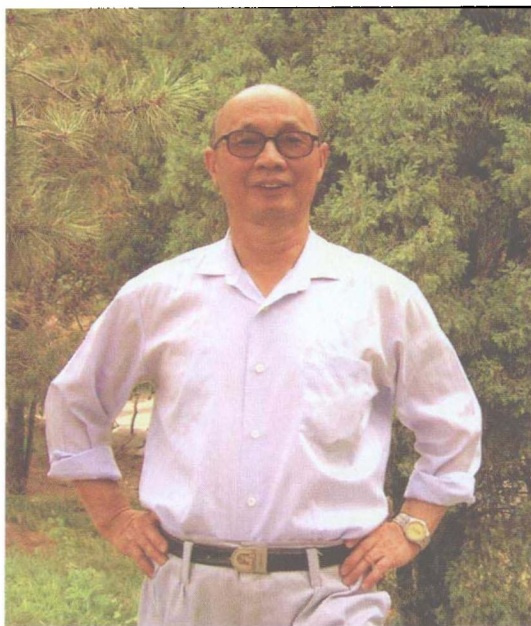


与金利通教授(右)和袁倬斌教授(中)合影



在全国学术会上作专题报告(1999)

作者简介



李启隆，教授，博士，博士生导师。1937 年生于广东省大埔县湖寮区岭下乡。1956 年考上北京师范大学化学系本科，1960 年毕业留校任教。同年在北京大学化学系进修，师从高小霞教授，1962 年回到北京师范大学。1979 年在布加勒斯特工学院化学系当访问学者，后在导师 C. Luca 教授和 A. Calusaru 教授的鼓励和支持下，经双方教育部批准，转为博士生，并于 1982 年获化学博士学位后回国。讲授基础课《仪器分析》、《分析化学》、《食品分析》和研究生专业基础课《电分析化学》、《化学文献》等课程。从事电化学和电分析化学、药物和生物电分析化学等领域研究，获国家自然科学基金和博士点基金等资助。在《Anal. Chim. Acta》、《Analyst》、《Anal. Biochem》、《J. Electroanal. Chem》、《化学学报》、《高等学校化学学报》、《科学通报》等国内外重要杂志上发表学术论文 170 多篇。出版编著《电分析化学》，合编《仪器分析》和《食品分析科学》等。



与研究生纪纲(左1)、郭旭明(左2)合影(1988)



与研究生谭学才摄于南京(1994)



在魏翠梅硕士论文答辩会上



与龚兰新教授(左)、胡劲波教授(右)在新疆师范大学门前合影(2007)



在香港太空馆前(2006)



在新疆师范大学学术交流后与老师们在喀纳斯湖公园合影(2007)



与曹伟在硕士论文答辩后合影



在厦门海滩上(2010)



与毕业多年的研究生在一起。左起：毛燕宁、支瑶、胡劲波；右起：于泳、马晓梅(2011)



与合作者尚军、于泳在一起

自序

《电化学与电分析化学——李启隆学术论文选》自正式出版以来，得到同行、同事和朋友的关注和好评，并鼓励我再出选集。经一番考虑，于是出了这本学术评论选。这与已出版的论文选互相补充，作为姐妹篇吧。

这本评论选选录了 19 篇评论文章。这些评论，有的是由全国学术会议邀请作的专题报告后整理发表的，有的是应杂志编辑部邀请撰述的。由于对这些研究的专题进行了介绍、总结、综述和评论，可以让人直接、快速地了解其概貌，我想这对于从事有关科研和教学的人来说，是有帮助的。

在此，我诚挚地感谢我的老师的教导，国家自然科学基金和博士点基金等的资助，同行专家的支持，同事、朋友和亲人的关心和合作者的帮助。可以说，没有他们的支持与帮助，就没有这些成果。

李启隆

2012 年 4 月 6 日

目 录

1. 络合吸附波及其研究	(1)
2. 络合吸附体系吸附性的研究	(8)
3. 有机试剂在络合吸附波中的应用	(17)
4. 铜铁试剂在络合吸附波中的应用	(34)
5. 表面活性剂在极谱伏安分析中的应用	(41)
6. 极谱电流与汞柱高的关系	(48)
7. 有机药物分析与吸附伏安法	(53)
8. 离子注入修饰电极及其在药物分析中的应用	(59)
9. 离子注入修饰电极的研制及其在分析化学中的应用	(64)
10. 离子注入修饰超微电极及其应用	(74)
11. 纳米—有机功能修饰电极的研制及其应用	(79)
12. 电化学分析(1993~1994)	(85)
13. 电化学分析(1995~1996)	(113)
14. 电化学分析的发展及应用	(154)
15. 蛋白质的电分析化学研究	(187)
16. pH 及其测定	(200)
17. 电导法及其应用	(206)
18. 分析科学在发展	(214)
19. 水度与酸度——与同行商榷	(216)

1. 络合吸附波及其研究

李启隆

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

1950 年 Willard 和 Dean^[1]发现煤染紫 S 的极谱还原波在加入铝离子后分裂成两个波, 第二个波的电位比第一个波负移 200 mV, 而波高与铝离子浓度成正比, 并用于 Al(Ⅲ)的测定。此后用此类极谱波测定了 Fe(Ⅲ)、Mg(Ⅱ)、Ga(Ⅲ)、Ni(Ⅱ)、U(VI)、Zr(Ⅳ)、Cr(Ⅲ)及某些稀土元素, 其中测定 Al(Ⅲ)、Ga(Ⅲ)、Zr(Ⅳ)和稀土元素最有意义^[2]。但总的说来, 此类极谱波国外文献并不多, 应用也很少。近十多年来, 国内电分析化学工作者进行了广泛而深入的研究, 提出许多灵敏的络合吸附体系, 并应用于地质部门、环境保护等领域的有关物质的分析, 取得了可喜的成绩。特别是以高小霞和姚修仁等为代表的对稀土离子络合吸附波的系统研究, 形成了颇具特色的电分析方法, 受到了国内外的关注。

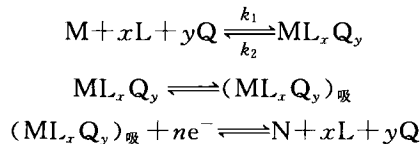
络合吸附波

某些金属络合物能吸附在电极表面, 并产生灵敏度较高的极谱波, 过去在文献上叫法很不统一, 现统称为络合吸附波^[3]。它既不同于一般的络合物波和单纯的吸附波, 也不同于平行催化波和催化氢波。这类极谱波一般具有“三性”: (1)络合性, 即金属离子在溶液中或电极表面上与具有吸附性的配位体形成较稳定的活性络合物; (2)吸附性, 即形成的络合物能吸附在电极上, 起富集的作用; (3)电活性, 即吸附在电极上的络合物中的金属离子或配位体能在电极上还原或氧化, 产生灵敏的极谱电流。

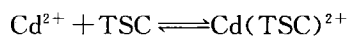
一、络合吸附波的分类

络合吸附波的机理相当复杂, 人们对其至今仍不甚清楚。为便于研究, 可按其机理初步分为以下四种类型。

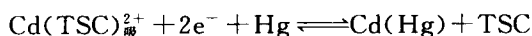
1. 活性络合物中金属离子的还原(CAEM), 其电极过程, 包括化学反应可用下式表示^[4]:



式中, M 为金属离子, L、Q 为配位体, N 为金属离子的还原产物。例如镉(Ⅱ)-硫代氨基脲(TSC)体系^[5]:



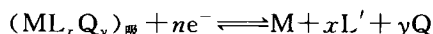
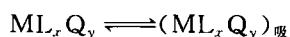
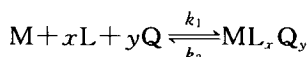
原刊于分析测试通报, 1988, 7(5): 60—66。1987 年全国金属学会理化检验学会第二届痕量分析学术会议专题报告(成都)。



属于此类型的还有铜(Ⅱ)-丁二酮肟^[6]、铜(Ⅱ)-α-糠偶酰肟^[7]、镉(Ⅱ)-KI-六次甲基四胺^[8]、镉(Ⅱ)-硫脲-NH₄SCN^[9]、铅(Ⅱ)-邻菲罗啉^[10]、锌(Ⅱ)-组氨酸^[11]和铋(Ⅲ)-PAR-甘露醇^[12]等,其中金属离子通常为可逆还原的体系。

此类极谱波由于测定的是原电活性的金属离子,因而主要用于提高测定的灵敏度。一般可提高1~2个数量级。用于测定血清中的铜和锌^[13]、矿石中的铅^[14]、水和人发中的锌^[15]等。

2. 活性络合物中配位体的还原(CAEL),其电极过程可表示为^[16]:

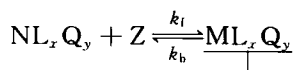
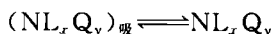
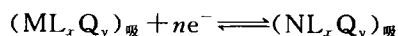
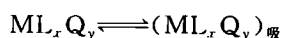
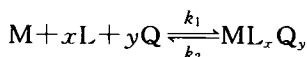


式中, L'为L的还原产物。

属于此类极谱波的络合吸附体系相当多,如钪(Ⅲ)-铜铁试剂-二苯胍^[17]、铝(Ⅲ)^[18]、镓(Ⅲ)^[19]、钆(Ⅲ)钐(Ⅲ)^[20]-邻苯二酚紫、镧(Ⅲ)-邻甲酚酞^[21]、铈(Ⅲ)-茜素络合剂^[22]和镁(Ⅱ)-铬黑T^[28]等,其中金属离子通常为难以还原的体系。

此类极谱波很有实用意义。可通过络合物中配位体的还原测定原难以测定或不能测定的金属离子,大大扩大了极谱分析的应用范围。被用于测定BaSO₄的溶度积^[24]、血清中的钙^[25]、水和SiO₂中的铝^[26]、矿石^[27]和黄瓜^[28]中的稀土元素。

3. 络合吸附催化波(CAEMCE),其电极过程可表示为^[29]:

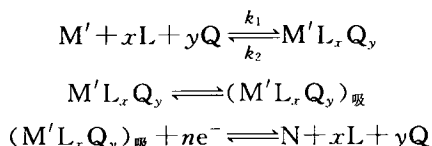


即活性络合物中金属离子还原后,与共存于溶液中的氧化剂Z反应,再生活性络合物,形成催化循环,产生催化电流。钒(V)-磷酸盐-H₂O₂^[30]、铈(VI)-铜铁试剂-SeSO₃²⁻^[31]、钛(IV)-铜铁试剂^[32]、钼(VI)-8-羟基喹啉-5-磺酸-氯酸钠^[33]和铈(Ⅲ)-二甲酚橙^[34]等体系属于此类型。铈(Ⅲ)-二甲酚橙体系中氧化电极反应产物铈(Ⅱ)的氧化剂是二甲酚橙的还原产物自由基。

此类极谱波不仅有吸附富集的作用,而且有催化循环,因此灵敏度很高,对于痕量物质的分析具有重要意义。被用于测定水中痕量钛(IV)^[35]、水中的Mo(VI)^[33]和发光材料中的铈^[34]等。

4. 金属离子催化前波(CAEM')。某些配位体(卤素离子、SCN⁻和有机试剂)在溶液或电极上以吸附形态与通常为不可逆还原的金属离子形成活性络合物,后者在电极上吸附后在金属水合离子还原波之前(电位较正)还原,出现一“前波”,因还原电位前移,

即降低了超电压或活化能, 所以称为催化波, 是配位体催化了金属离子的还原。可用下式表示:



式中, M' 为金属离子, 其水合离子通常是不可逆还原的, 如 Co(II) 、 Ni(II) 、 Ti(IV) 、 Ga(III) 、 In(III) 、 Ge(IV) 等离子。N 为金属离子还原产物。这是它与第一类络合吸附波不同之处。

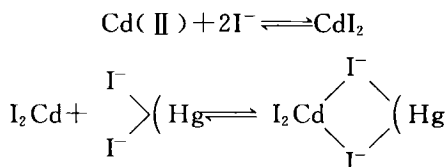
Турьян 对此类极谱波做了较多的工作^[36], 并在其专著中进行了系统的总结^[37]。 Ni(II) -吡啶^[38]、 Ni(II) -邻苯二胺^[39]、 Co(II) - SCN^- ^[40]、 Co(II) 或 Ni(II) -邻菲罗啉^[41]、 Ni(II) -硫代氨基脲^[42] 等体系属于此类型。

此类极谱波灵敏度不高, 一般为 10^{-5} mol/L。如整个电极过程还包括催化循环, 则极谱电流可超过金属水合离子的扩散电流从而提高测定的灵敏度。作为分析应用, 一般不是用于测定金属离子而是测定用其他方法难以测定的配位体。上述体系均可用于测定相应的配位体。

二、配位体的选择

研究和应用络合吸附波, 首先遇到络合吸附体系的选择问题, 其中选择合适的配位体更为重要。对于上述的第 1 类和第 3 类极谱波, 因为通常是测定活性络合物中电活性的金属离子, 所以要求配位体具有络合性和吸附性。对于第 4 类, 无论要求测定配位体和金属离子, 选择的配位体也必须具有这两种性质。但络合性要适当, 太弱, 不能形成一定量的络合物; 太强, 则使络合物还原电位负移太多, 特别是对于金属离子催化前波不利。吸附性也要适当, 太弱, 不起吸附富集的作用; 太强, 则产生波的分裂, 形成吸附前波或吸附后波, 对测定也不利。对于第 2 类络合吸附波, 因为是通过络合物中配位体的还原测定难还原的金属离子, 所以选择的配位体除具有上述的络合性和吸附性外, 还必须具有电活性。配位体分无机试剂和有机试剂两类。

1. 无机试剂 有 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 和 S^{2-} 等, 种类并不多, 而且这些配位体不能在电极上还原。通常用于第 1、3、4 类络合吸附体系。例如 Cd(II) -KI 体系^[43]:



Cd(II) 与预先吸附在电极表面上的 I^- 形成吸附键而吸附在电极上。这种吸附称为“诱导吸附”。 Cu(II) 和 Pb(II) 离子在此条件下也能形成类似的络合吸附波。但 Zn(II) 则不能, 因为 Zn(II) 与 I^- 络合作用太弱。因此要形成这种诱导吸附的络合吸附波必须具备两个先决条件: ① 阴离子本身能在电极上吸附; ② 阴离子能与金属阳离子形成络合物而被吸附。

2. 有机试剂 这种试剂种类繁多,而且灵敏度较高、选择性较好,其应用比无机试剂广泛得多。有机试剂分子中一般含有氧、氮或硫原子等配位基团,如羟基、羧基或巯基等,有利于与金属离子形成一定稳定性的络合物。有机试剂分子一般比较大,含有苯环等具有共轭双键的结构, π 电子云易于在汞电极上交叠,有利于吸附。许多有机试剂,如偶氮类染料、三苯甲烷类染料、蒽醌类染料及其他不饱和基团的试剂都能在电极上氧化或还原,具有电活性。这些都能满足络合吸附波对配位体的要求。现举例说明。

①铬黑 T 属于偶氮类染料。从其结构式中得知,络合基团为邻位的两个羟基和偶氮基团,与金属离子如 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 形成环状螯合物。电活性基团为偶氮基团 $-N=N-$,一般为两电子还原,生成氢化偶氮化合物。过去认为它与 Mg^{2+} 络合后,不形成络合物还原的新波^[2,44]。近年来,文献^[23]介绍,发现在乙二醇和 KOH 缓冲溶液中镁-铬黑 T 络合物的还原波, $E_p = -0.94$ V(*vs.* SCE),检测限为 1.5 ng/mL,峰高与镁离子浓度在 0~400 ng/mL 范围成正比,并用于蒸馏水和分析试剂中痕量镁的测定。这项工作给我们一个启示,即金属离子与配位体生成络合物后,并不一定不能形成络合物还原的新波,关键在于实验条件的选择是否恰当。

②邻苯二酚紫 属于三苯甲烷类染料。从其结构的研究中得知,苯环上相邻的两个羟基和羰基及其相邻的羟基均能与金属离子键合。苯环上有不饱和基团,易形成碳正离子,在电极上能还原。一般为两电子过程,也可能为两步一电子还原,第一步还原的中间产物往往是自由基。

邻苯二酚紫及其铜络合物的 dc 极谱行为^[45],邻苯二酚紫与钐(Ⅲ)^[20]、铝(Ⅲ)^[18]和镓(Ⅲ)^[19]的络合吸附波均已研究过。

③茜素红 S 属于蒽醌类染料。Perrin^[46]认为茜素红 S 以羟基上的氧与金属离子键合,也有的认为醌基上的氧参与键合。电活性基团为醌基,它能在电极上得 2 个电子可逆地还原为氢醌。茜素红 S 能与铝、镓、铟^[26]和钪^[47]、铈^[48]等形成络合吸附波,并分别应用于水和矿石中有关物质的测定。

④铜铁试剂 不属于染料类,属于其他不饱和基团的有机试剂。其分子中羟胺上的氧和亚硝基能与金属离子键合,其中不饱和基团能在电极上分三步两电子还原,最后产物为苯肼。

铜铁试剂能与镓、铟、铋、铊、铈、钒、钽、钛、锆、铀、钍及稀土等多种金属离子形成灵敏度较高的络合吸附波。例如,测定钛的检测限可达 $0.0002 \mu\text{g/mL}$ 。经研究表明,它属于络合吸附催化波^[32]。吸附于电极上的钛(Ⅳ)-铜铁试剂络合物还原后,其产物钛(Ⅲ)被共存于溶液中的过量的铜铁试剂氧化,再生电极反应物,形成催化循环,产生极谱催化电流。在此体系中,铜铁试剂既是配位体,又是氧化剂。

络合吸附波的发展趋势

一、寻找灵敏度高、选择性好的络合吸附波体系

1. 寻找络合吸附催化体系,即既有吸附富集,又有催化循环的体系。除寻找 CEAMCE 型外,还寻找 CEALCE 型。这对于测定那些难还原的痕量金属离子,如

Al(Ⅲ)、Ca(Ⅱ)、Mg(Ⅱ)及稀土元素具有重要意义。

2. 寻找形成三元或多元络合物的体系。姚修仁等为提高极谱测定的灵敏度,对于表面活性剂对络合吸附波的增敏作用做了大量的工作。在一些测定稀土元素的底液中,分别加入阳离子、阴离子、非离子型及两性表面活性剂,结果发现大多数表面活性剂均能提高灵敏度几倍至几十倍。例如钪^[17]和钽^[49]-铜铁试剂-二苯胍体系产生一个较灵敏的极谱波,可测定 $0.0065\text{ }\mu\text{g/mL}$ 钪和 $0.0005\text{ }\mu\text{g/mL}$ 钽;钪-铜铁试剂-苄基十四烷基二甲基氯化铵体系增敏 40 多倍,可测定 $1.2\times 10^{-9}\text{ mol/L}$ 钪^[50];钪-铜铁试剂-乳化剂 OP 体系测定钪的检测限达 $0.0008\text{ }\mu\text{g/mL}$ ^[51]。灵敏度比光度法和原子吸收法高得多。表面活性剂的增敏原因,是否形成了离子缔合型络合物,还不清楚。根据对钪-铜铁试剂-二苯胍体系的研究,表面活性剂二苯胍参与了络合反应^[17]。这是提高络合吸附波灵敏度的重要途径之一。寻找异多核络合吸附体系也是一项很有意义的工作。例如钡-钙-茜素络合剂体系,形成 Ba:Ca:茜素络合剂=1:2:5 三元络合物,测定钡的检测限达 $2\times 10^{-8}\text{ mol/L}$ ^[52];钽-镧-茜素 S 体系,形成异多核络合物,用以测定钽,检测限达 $1\times 10^{-8}\text{ mol/L}$ ^[53]。

3. 与吸附溶出伏安法(Adsorptive stripping voltammetry)^[54]结合起来,进一步提高络合吸附波的灵敏度。这对于吸附平衡建立较慢的体系,效果更明显。适当延长扫描前静止时间,最好再加以搅拌,使活性络合物在电极上充分吸附富集,以提高测定的灵敏度。Co(Ⅱ)或 Ni(Ⅱ)-丁二酮肟体系^[55,56]在搅拌下富集 120 s,再静止 30 s 后扫描,灵敏度可达 $10^{-9}\sim 10^{-10}\text{ mol/L}$,并已用于发中微量钴和镍的测定。

二、深入研究络合吸附波的性质及其机理

研究络合吸附波的性质及其机理,应围绕其络合性、吸附性和电活性进行。研究络合性,可采用摩尔比率法和等摩尔系列法,Ядимирский 法和直线法^[30,57]测定络合物的络合比及其稳定常数。摩尔比率法和等摩尔系列法是从光度法移植过来的,简便可靠。适用于能产生络合物新波的体系。对于络合物波与配位体波重叠的体系和诱导吸附的络合吸附体系,则往往效果不好,甚至不能应用。Ядимирский 法可求出共存于溶液中络合比不同的多种络合物的组成和稳定常数,但比较麻烦,而且只适用于金属离子与一种配位体形成的络合物。直线法较简单,能用于多元络合物的测定,但只能用于溶液中仅生成一种络合物的体系。研究吸附性,通常用电毛细管曲线法、微分电容曲线法、汞柱高法、温度系数法、表面活性物质影响的方法、线性扫描和循环伏安法、脉冲极谱法、交流极谱法和计时电量法,等等。不仅从定性方面,也努力从定量方面开展工作。只有测定体系的吸附量,才能确定体系的吸附等温线、吸附系数 β 、吸引因素 α 、吸附自由能 ΔG 和吸附粒子的大小;才能确定体系的吸附形体和吸附模式。研究电活性或体系的电极反应性是相当复杂的。它不仅涉及电极过程的可逆性、动力性和吸附性,还往往涉及络合物中有机配位体的还原。有机物质的还原比无机离子复杂得多,往往是多步骤的,而中间产物也往往有自由基和发生歧化或双聚反应。因此除采用多种电分析化学测试手段,如线性扫描和循环伏安法、电解法和库仑法、计时电量法、交流极谱和脉冲极谱法外,还必须采用其他手段,如紫外-可见光谱、红外光谱、顺磁共振光谱(ESR)等,研究体系的电极产物、自由基性质和催化方式等。逐步认识和掌握络合吸附波的规律性,以便有目

的地寻找新的络合吸附体系或络合吸附催化体系,制定出更多更好的分析方法,在地质部门矿物岩石的分析,环境保护水、土、生物体中有关物质的测定和其他领域发挥更大的作用。

参考文献

- [1] H. H. Willard and J. H. Dean, *Anal. Chem.*, 22, 1264(1950)
- [2] W. George and J. R. Lalimer, *Talanta*, 15, 1(1968)
- [3] 高小霞等,《电分析化学导论》,北京:科学出版社,342,1986
- [4] 张祖训,《电分析化学学术会议论文集》上册,248,1981
- [5] 胡乃非,李启隆,林树昌,《高等学校化学学报》,12,1085(1986)
- [6] 李启隆,刘京鹏,《应用化学》,4(4),61(1987)
- [7] 李启隆,李松梅,《电分析化学学术会议论文集》上册,C69,1987
- [8] 胡忠,肖文达,《分析化学》,8,103(1980)
- [9] R. Kolvada, et al., *Anal. Chim. Acta*, 50, 93(1970)
- [10] 曾泳淮,《高等学校化学学报》,8(9),797(1987)
- [11] 刘晓华,林树昌,李启隆,《痕量分析》,2(3),37(1986)
- [12] 谭政文,《分析化学》,9,274(1981);张曼平,高小霞,《分析化学》,1,25(1984)
- [13] 安镜如等,同上,14(1),62(1986)
- [14] 石长海,孙兰生,《分析试验室》,4,22(1983)
- [15] 罗登柏,赵藻藩,《武汉大学学报》,1,38(1982)
- [16] 张祖训,朱延宁,《第三届全国分析化学年会文集》,330,1983
- [17] 高小霞,焦奎,《化学学报》,40,612(1982);姚修仁等,《分析化学》,9(1),23(1981)
- [18] 李启隆,邢京娜,《高等学校化学学报》,1,15(1986)
- [19] 李启隆,刘红,胡涛,《分析试验室》,6(9),6(1987);Li Qilong(李启隆)and Liu Hong, *Proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. On Instrum. Analysis*, 1203, 1987
- [20] 张曼平,高小霞,《化学学报》,41,342(1983)
- [21] Gao Xiaoxia(高小霞),Zhang Manping(张曼平),*Anal. Chem.*, 56, 1912(1984)
- [22] 李南强,赵燕南,高小霞,《化学学报》,42,1062(1985)
- [23] 孟凡昌,《分析化学》,2,89(1985)
- [24] 安镜如,周金魁,《化学学报》,44(2),145(1986)
- [25] 同上,43(6),524(1985)
- [26] 莫茂生,《理化检验(化)》,19(6),35(1983)
- [27] 姚修仁等,《分析化学》,14(6),419(1986)
- [28] 焦奎,高小霞,《中国科学(B)》,1,28(1986)
- [29] 张祖训,《电分析化学学术会议论文集》上册,241,1981
- [30] 李南强,高小霞,《分析化学》,1(4),40(1973)
- [31] 肖铨盛,同上,1(3),23(1973)
- [32] 李启隆,朱慧卿,汪正浩,《北京师范大学学报(自然科学版)》,1,56(1987)
- [33] 郑小玲,林树昌,李启隆,《电分析化学学术会议论文集》上册,C82,1987
- [34] 高小霞,张曼平,《中国科学(B)》,5,398(1982)
- [35] 蹇崇理,《理化检验(化)》,20(6),22(1984)
- [36] Я. И. Турьян, *Успех Химии*, 42, 969(1973)

- [37] Я. И. Турьян, Химические Реакции в Полярографии, Москва, 1980
- [38] H. B. Mark and C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 4, 189(1962)
- [39] 同上, 7, 276(1964)
- [40] Я. И. Турьян, О. Н. Малявиская, Электрохимия, 7(2), 181(1971)
- [41] 胡涛, 高小霞, 《电分析化学学术会议论文摘要集》, 47, 1984
- [42] 胡乃非, 王金富, 李启隆, 应用化学, 4(4), 77(1987)
- [43] F. Anson, 黄慰曾, 等编译, 《电化学和电分析化学》, 北京: 北京大学出版社, 77, 1983
- [44] T. M. Florence, Anal. Chem., 34, 476(1962)
- [45] 汪尔康, 宋惠琴, 中国科学院应用化学研究所集刊, 第13集, 北京: 科学出版社, 18, 1965;
汪尔康, 侯惠田, 同上, 第15集, 31, 1966
- [46] D. D. Perrin, *Organic Complexing Reagents*, New York Interscience, 111, 1964
- [47] 李南强, 张力, 高小霞, 化学学报, 41(4), 351(1983)
- [48] 黎拒难, 赵藻藩, 分析化学, 12(8), 669(1984)
- [49] 姚修仁, 周继兴, 李春芳, 分析化学, 12(8), 671(1984)
- [50] 姚修仁等, 同上, 14(6), 419(1986)
- [51] 姚修仁等, 同上, 13(1), 801(1985)
- [52] 安镜如, 周金魁, 化学学报, 44, 145(1986)
- [53] 黎拒难, 赵藻藩, 分析化学, 12(5), 347(1984)
- [54] Joseph Wang, American Lab., 17(5), 41(1985)
- [55] 金文睿等, 分析化学, 14, 253(1986)
- [56] 同上, 应用化学, 2, 1(1985)
- [57] 李启隆等, 分析化学, 12(2), 105(1984)

Adsorptive Complex Wave and Its Studies

Li Qilong

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing, 100875)

Abstract The characteristics and classification of adsorptive complex wave, as well as the selection of ligands, methods of study and the trend of development have been discussed in detail. 57 Refs.

2. 络合吸附体系吸附性的研究

李启隆

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 本文论述了研究络合吸附体系吸附性的重要意义, 较详细地讨论了各种方法, 包括微分电容曲线法、交流极谱法和计时电量法等, 在吸附性研究和吸附量测定中的应用。

关键词 络合吸附波; 极谱法

络合吸附体系通常包括络合物吸附波和形成络合物的吸附(溶出)伏安法。络合吸附体系一般具有络合性、吸附性和电活性^[1]。其中吸附性的研究, 包括定性和定量两个方面, 具有重要意义。定量测定体系的吸附量比定性研究其吸附性要困难得多。不测定体系的吸附量, 就不能获得体系吸附的重要信息, 比如吸附等温线、吸附系数 β 、吸引因素 α 、吸附自由能 ΔG 和吸附粒子的大小等, 就不能确定体系的吸附形体和吸附模式。

研究体系吸附性的方法很多, 常用的方法有:

一、一般的方法

1. 电毛细管曲线法 与电解质溶液接触的电极界面张力 σ 与电极电位 E 的关系曲线, 称为电毛细管曲线。当溶液中某些组分吸附在电极表面上时, 其界面张力 σ 会发生变化, 通常使其降低, 如图 1 所示。

在 0.12 mol/L NaOH 和 2.5% 丙三醇溶液中, 加入 PAR 和 PAR+Cu(II) 后, 均使 σ 下降, 而后者下降多一些。表明 PAR 和 Cu(II)-PAR 都有吸附性。这只是定性的说明。此法可根据 Gibbs 公式:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right)_E = -\Gamma$$

测得吸附量 Γ ^[3]。即在一定电位下, 不同反应物浓度 c 时, 测量对应的表面张力 σ , 就可得到 Γ 。由 $\sigma = Kt$ 求得 σ , 其中 t 为滴汞滴落时间; K 为常数, 可用已知 σ 的溶液先测得。此法烦琐费时, 灵敏度不高。

2. 微分电容曲线法^[4] 根据 Lippmann 方程:

$$\text{电荷 } q = -\frac{d\sigma}{dE}$$

$$\text{微分电容 } C_d = \frac{dq}{dE} = -\frac{d^2\sigma}{dE^2}$$

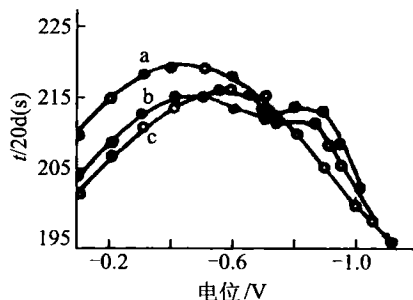


图 1 电毛细管曲线

a—0.12 mol/L NaOH+2.5% 丙三醇;
b— a+ 2×10^{-5} mol/L PAR;
c— b+ 1×10^{-6} mol/L Cu(II)

原刊于分析试验室, 1991, 10(1): 55—60, 67。1987 年第三届全国电分析化学学术会议专题报告(广州)。