

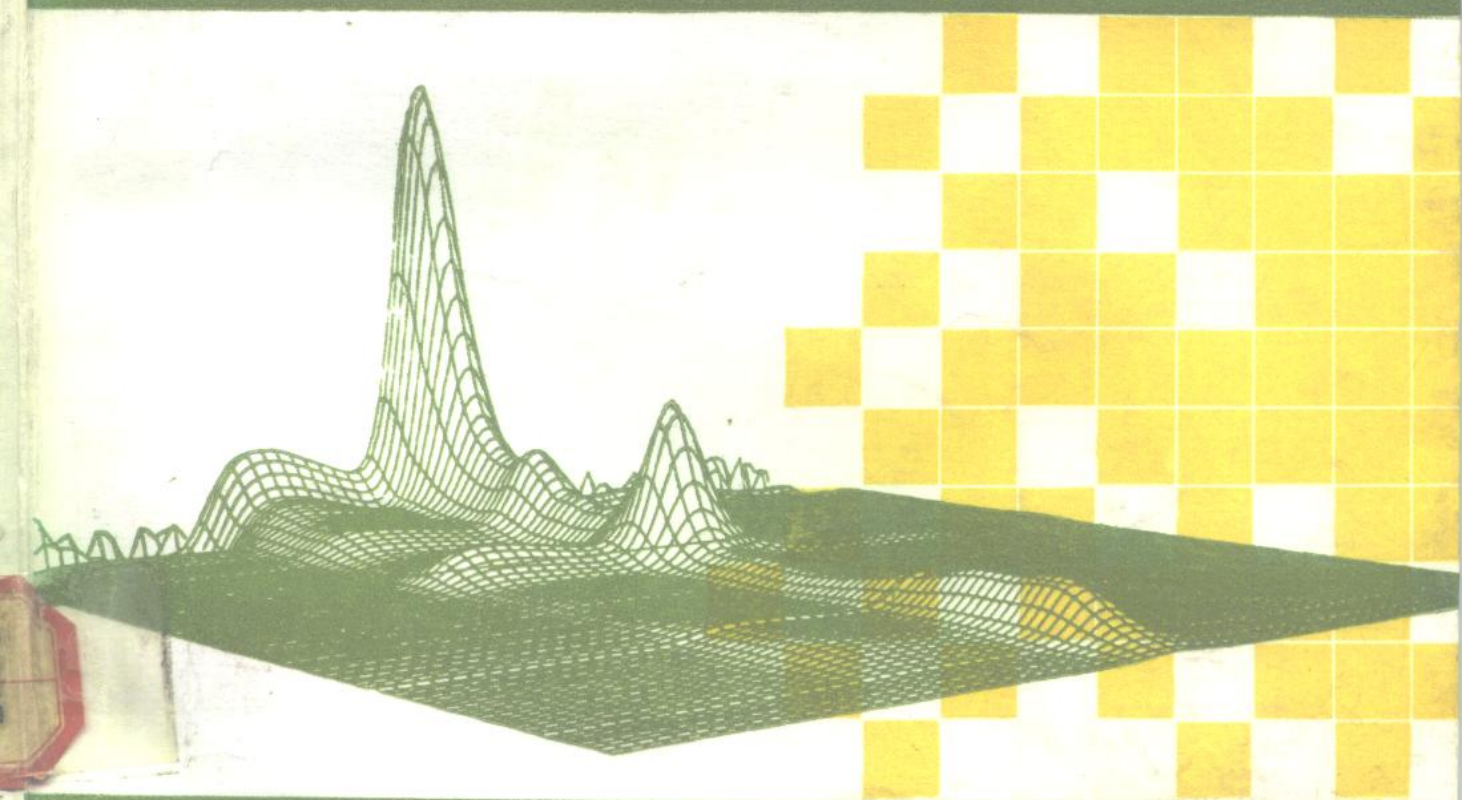
仪·器·分·析

[美] G. D. CHRISTIAN
J. E. O'REILLY

主编

王镇浦 王镇棣 译

北京大学出版社



0657
K46

354052

仪 器 分 析

克里斯修
[美] G. D. Christian 主编
J. E. O'Reilly

王镇浦 王镇棣 译



北京大学出版社



仪 器 分 析

[美] G. D. Christian J. E. O'Reilly 主编

王镇浦 王镇楠 译

责任编辑 黄

Silicon

北京大学出版

(北京大学校内)

——善印刷厂电脑排版

5.94

——印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092 毫米 16开本 29.875印张 960千字

1991年5月第一版 1991年5月第一次印刷

印数: 0001—5000册

ISBN7-301-01586-1/O·256

定价: 24.95元

0V47/3000
内 容 简 介

本书系由 29 位著名教授和专家撰写的仪器分析教科书，较全面地阐述了用于成分分析、结构分析、表面分析、物相分析和组分分离的各种现代仪器分析方法，从基本原理、仪器结构、实验方法直到具体应用都作了较详尽的阐述。全书共二十五章，包括：电分析化学法、分子光谱法、原子光谱法、波谱法、色谱法和萃取法、电子能谱法、热分析法、动力学法、放射化学分析法等，还包括模拟电路和设备、数字电子仪器 and 微机以及分析化学中的自动化等。章末列有精选书目和参考文献以及习题。书末附习题答案。

本书的特点正如作者所述：便于学生阅读。学后，明了各种仪器方法在解决一个问题或进行一次测量中能起什么作用——选择正确的工具来解决手边问题。

此书既可作为高等院校本科生和研究生的仪器分析课程教科书或教学参考书，也可供从事仪器分析工作的科技人员和分析工作者参考。



G. D. Christian J. E. O'Reilly
INSTRUMENTAL ANALYSIS

2nd ed., 1986

Allyn and Bacon, Inc., Boston

译 者 序

本书译自 G. D. Christian 和 J. E. O'Reilly 二位教授主编的 “Instrumental Analysis” 第二版 (1986)。该书由活跃在仪器分析各个领域的 29 位著名教授、专家分头执笔撰写而成, 内容广博、取材新颖、编排合理、阐述深入浅出。原著第一版自 1978 年在美国出版以来, 很受欢迎, 第二版增加了若干反映仪器分析最新进展的内容。

本书着重介绍各种仪器分析方法的理论基础及其在实际工作中的应用, 而对仪器装置只进行原理性的讨论。至于对仪器结构的细节、电子线路及操作程序则尽量避免过多的论述, 以使全书的重点更为突出。原书各章都附有分类精选的书目及参考文献, 便于需进一步了解各种仪器分析方法细节的读者查阅。

本书的翻译工作得到了原著主编 G. D. Christian 教授 J. E. O'Reilly 教授和作者之一 K. L. Cheng 教授的鼓励和支持。在此, 谨致以诚挚地感谢。

全书由王镇浦教授和王镇棣合译, 并由王镇浦统一整理。李彦奇、孙德中、孟广政、郑月仙、李述信、王振君、李树人、毛玉丰、刘惠芬、段晓青、鲁连胜、方荣、郝琳等同志分别参加了本书的部分校译、校对等工作。

对原书某些地方采用的非我国法定计量单位均在该单位的右上角加 “*” (一页或一章中只加在相同单位的一个上), 并按我国法定计量单位对附录 A 作补充。原书附录 A 列举了 SI 单位制的基本单位和导出单位。

限于译者水平, 不妥之处在所难免, 恳请读者指正。

译者

1989 年 1 月

第一版序言

鉴于下面的几点原因,主编们决心着手编辑一本化学分析中的仪器方法的教科书。在现有的教科书中似乎没有一本如我们所期望的那样能很好地适应该领域中通常开出的各类型课程;各种类型技术的篇幅在深度、重点和现代化方面是参差不齐的;特别是这些技术在实践中的应用似乎未予足够的重视。我们认为,如果每种方法能由活跃在该特定领域中的专家们来撰写,这些缺点也许可以减少到最低的程度。

我们要求各位作者在尽可能简洁而定性地阐述每种方法理论基础的同时,而又不失其条理性和准确性,对仪器装置尽可能只作一般原理的讨论(即不讨论市售仪器的操作细节),而是着重每种方法的效益和实际应用。

一些持怀疑态度的人,特别是学术界的某些人,坚持认为靠委员会而能胜利办成的唯一一件事是“钦译圣经”(King James Version of the Bible)。在某种意义上讲,本书也是由一个委员会所编写的。作为主编,我们试图使论述的深度大体一致,同时也与我们的想法(具体方法在定量应用上的重要性)相协调;还试图保证思维和表达方式的连续性,这在教科书中是非常重要的。对于本书各部分的质量若有任何可取之处,理当归功于作者;而作为主编则应对所有的缺点承担责任。

对于作者们的努力,他们撰写的质量,在凡易其稿中他们对各种改变和要求所持的耐心,特别是对我们随意规定他们的文体和表达方式所持的宽厚态度,我们深表谢意。

在这里详尽阐述我们选定要做和不做的几件事是适当的。我们的选定特别着重于,依照我们的看法对于定量分析测量非常有用的某些方法及其应用——并非因为这些方法在本质上比其它物理测量方法更重要,而只是由于篇幅的限制。例如,我们没有讨论旋光色散,这无疑是一种重要的仪器方法,但它目前作为一种定量方法还没有实际的应用。

除在有关电子计算机一章中对数字电子学作了一些讨论外,本书未阐述基础和高等电子学。对于仪器分析大概有两种截然不同的处理途径:一是通过仪器测试和仪器设计,二是通过分析仪器方法。我们选择了后一种途径,因为首先我们认为,在一门这种性质的课程里,这是对于大多数学生更有益的途径;其次,因为现代科学电子学与仪器方法两者的素材简直不可胜数,在一学期内难以面面俱到和公平对待。目前市场上有几本专门阐述科学电子学的极好教科书和几套电子学实验讲义;并且许多大学和学院现在开设了有关该领域的专门课程。我们决定将电子学这个主题留给这些课程,由教员个人斟酌处理。

我们也将一套配合教材用的实验编入书中。有几本极好的仪器分析实验提纲可购得;一些定量分析实验,特别是包括“真实”试样分析的那些实验,每月发表在 *Journal of Chemical Education* (美国的化学教育杂志)上。此外,由于现代仪器的价格和复杂性,许多教员面临很有限的几组仪器,不得不针对他们的具体仪器或式样想方设法重新设计实验。我们决定将仪器实验课留给有才能的教员个人去完成。

许多人以各种形式帮助我们,在此向他们深表谢意。应特别提及的有如下几位——与我们分享了其卓越极谱技术实践经验的 Petr Zuman;解决了一整套 NMR(核磁共振)难题的 Stan Smith;一次又一次耐心地为全部原稿打字的 Regina Palomo 和 Ellen Swank;以及在整个编辑出版阶段和我们一起工作的同事们。主编之一(J.E.O'Reilly)对化学会所属石油研究基金会(The Petroleum Research Fund)的捐款人对本研究工作的部分支持致以谢意。

我们真诚地希望,教师们将发现本书对教学有所帮助。我们衷心欢迎对本书缺点和错误的批评,要是有机会再版,我们当加以纠正。

我们十二万分地希望(但愿能够实现!),学生们阅读本书,并会感到有所教益。我们试图用与学生正面谈话的表达方式来阐述问题,而不着眼于用内容深奥或诡辩来塞给教员。我们希望,在一学期结束时,学生能够有这样一个概念,即明了各种仪器方法在解决一个问题或进行一次测量中能起什么作用。我们希望表达真正分析化学家的总的看法——选择正确的工具来解决手边问题。或许这能用一段圣经语录来表达:

你囊中不可有一大一小、两样的法码。你家里不可有一大一小、两样的升斗。当用对准公平的法码、公平的升斗,……

——(“圣经·旧约全书”中)申命记 25:13-15

第二版序言

《仪器分析》第二版终于和大家见面了。自本书第一版问世后的八年多来,作为化学测量的科学——分析化学又有了许多新进展。由于本书第一版的成功,我们接连不断地收到读者请求再版的信函,故而我们又不容辞地承担了修订本书的重任。

有的参加编著本书第一版的作者没有参加第二版的工作,但我们感谢他们为此所奠定的基础。不幸的是新奥尔良大学的D. Davis教授永远地离开了我们。他的去世,无疑是我们这一学科的一大损失。

令人感到欣慰的是许多新的作者加入了我们的行列。这些富有活力、富有才智、前程远大的专家不仅对本书作了必要的修改,而且充实了新的内容,从而使本书得到了进一步的完善。在第一版的编著过程中,作者们对全书的宗旨所知甚少,而这次作者们不再是漫无目的的写作。他们清楚地了解本书的纲要、范围和所要达到的目标。我们深感《仪器分析》第一版是一本水准较高的教科书,而第二版则质量更佳。本版如能因其高质量而赢得赞誉,理应归功于作者们,我们衷心感谢他们的努力和艰苦工作。此处需要再次强调指出的是,作为主编,愿对书中所有的缺点承担责任。

和第一版相比,第二版的处理方法并无明显改变,我们的重点依然放在对定量分析非常有用的那些方法及其应用上。我们的教学风格依然是强调仪器方法,而不是仪器本身。书中各章的范围、编排顺序及深浅程度等与第一版大致相同。第一版所获得的成功和引起的热烈反响不容许我们对这些基本方面作大的变动。

本版的一个重要修订是第二十三章和二十四章。这两章专门讨论模拟和数字电路、微电子计算机和接口。它将有助于大大扩展我们的电子学知识。如果对第一版能提出什么批评的话,那就是它涉及电子学太少,我们赞同这一看法。F. J. Holler教授在这两章中向我们系统地介绍了电子学这门课程,当然是极为精练和有选择的。

除了总体上的修订外,在此有必要把某些章节的改动加以说明。J. Cox教授和G. Horlick教授承担了编写电位分析法、极谱法和火焰光谱法的任务。毫无疑问,他们杰出的工作极大地改进了对这些方面的论述。D. Carran教授和K. Fletcher博士极为出色地完成了原来由已故的D. Davis教授编写的电重量分析法和库仑分析法的修订任务。J. W. Loveland博士在电导分析法一章中增加了脉冲分析的内容。

在光谱学部分,K. L. Cheng教授和V. Young教授在紫外可见吸收光谱一章中增加了光声光谱的内容。新作者J. Kincaid教授(红外和拉曼光谱),I. Warner教授(分子荧光和磷光)和P. Pella博士(X-射线)向我们提供了这几个领域的最新观点和见解。在化学家认识和改造世界的武器库中, ^{13}C 和FT核磁共振谱的重要性与日俱增,S. Sternhell教授在核磁共振谱一章中及时地增加了这方面的大量内容。

H. Mottoala教授和H. Mark教授增写了有关动力学方法实际应用的内容,从而使其与该章中杰出的理论处理相得益彰。由H. Freiser教授、R. Majors博士和C. Lochmüller教授撰写的溶剂萃取,固相和液相色谱法,气相色谱法三章中也增加了有关分离方法的新内容。其它一些曾参加第一版编写并继续参加第二版修订工作的作者们都对他们各自负责的章节作了认真而出色的修订。

正如第一版序言所述,我们的愿望是出版一本学生愿意读、能理解甚至喜爱的教科书。在此类性质的教科书中常常向读者奉献上一段献辞,如果这本书也需要写上一段献辞的话,那就请将使用并从中得到教益和收获的学生们和在本书出版过程中一直给予我们热忱帮助的许许多多的朋友们来共同撰写吧!

G. D. C.
J. E. O.

目 录

第一章 电化学法概论	1
H. H. Bauer; J. E. O'Reilly	
1.1 电化学法概论	1
1.2 电化学的定义和术语	2
精选书目	5
参考文献	5
习题	5
第二章 电位分析法	6
J. A. Cox; J. E. O'Reilly	
2.1 电化学电池	6
2.2 Nernst 方程式	7
2.3 参比电极	9
2.4 pH 的定义和测量	11
2.5 离子选择性电极	13
2.6 电位滴定	21
精选书目	23
参考文献	23
习题	23
第三章 极谱法和伏安法	26
J. A. Cox; J. E. O'Reilly	
3.1 导论和理论基础	26
3.2 仪器设备	31
3.3 应用	32
3.4 现代极谱法	36
3.5 电流滴定法(安培滴定法)	42
精选书目	44
参考文献	44
习题	45
第四章 库仑分析法和电重量分析法	47
D. J. Curran; K. S. Fletcher III	
4.1 库仑分析	47
4.2 恒电流库仑滴定	48
4.3 控制电位库仑分析法	51
4.4 电重量分析法	56
精选书目	57
参考文献	57
习题	58

第五章 电导分析法和高频分析法	60
J. W. Loveland	
5.1 定义和单位	60
5.2 原理	61
5.3 电导分析仪器	62
5.4 电导滴定及其它应用	64
5.5 高频分析法	67
精选书目	68
参考文献	68
习题	68
第六章 波谱法概论	70
E. B. Bradley	
6.1 理论	70
6.2 量子理论应用于波谱学	72
6.3 仪器	72
6.4 应用	76
参考文献	77
习题	77
第七章 紫外和可见吸收光谱法	78
K. L. Cheng; V. Y. Young	
7.1 分子对辐射的吸收: 电子光谱	78
7.2 分子结构对吸收的影响	80
7.3 辐射吸收的量度	84
7.4 定量吸收光谱法	87
7.5 分光光度法的应用	89
7.6 设备和仪器	92
精选书目	99
参考文献	99
习题	100
第八章 红外和拉曼光谱法	103
J. R. Kincaid	
8.1 分子的振动	103
8.2 用于拉曼光谱法的仪器	107
8.3 用于红外光谱法的仪器	110
8.4 红外光谱法的进样系统	113
8.5 定性分析	115
8.6 定量分析	118
精选书目	120
参考文献	120
习题	121
第九章 分子荧光和磷光	122
I. M. Warner	
9.1 光致发光的原理	122

9.2 荧光和磷光的仪器	126
9.3 荧光法和磷光法的应用	129
精选书目	134
参考文献	134
习题	136
第十章 火焰发射光谱法、原子吸收光谱法和原子荧光光谱法	138
G. Horlick	
10.1 用作原子蒸气源的火焰	139
10.2 火焰发射光谱法	143
10.3 原子吸收光谱法	145
10.4 原子吸收测定	147
10.5 电热原子化	149
10.6 应用	152
10.7 原子荧光光谱法	154
精选书目	155
参考文献	156
习题	156
第十一章 发射光谱法	158
R. M. Barnes	
11.1 原理和理论	158
11.2 仪器	159
11.3 定性和定量分析	166
11.4 应用	170
精选书目	172
参考文献	173
习题	174
第十二章 核磁共振谱法	176
S. Sternhell	
12.1 理论和仪器	176
12.2 化学位移	179
12.3 核磁共振现象的时间依赖性	183
12.4 自旋-自旋耦合	184
12.5 除氢核外其它核的核磁共振谱	188
12.6 专论	189
12.7 分析应用	190
精选书目	191
习题	192
第十三章 电子自旋共振谱法	197
J. R. Wasson	
13.1 共振条件	197
13.2 ESR 仪器	199
13.3 热平衡和自旋弛豫	199
13.4 溶液中自由基的电子自旋共振谱	200
13.5 分析应用	202

精选书目	203
参考文献	204
习题	204
第十四章 X射线光谱法	205
P. A. Pella	
14.1 导 论	205
14.2 仪 器	206
14.3 X射线荧光分析中试样的制备	213
14.4 定量X射线荧光分析	214
14.5 专论及其它X射线法	217
精选书目	221
参考文献	222
习题	222
第十五章 电子能谱法	224
L. I. Yin; I. Adler	
15.1 电子能谱法的原理	224
15.2 仪 器	228
15.3 应 用	231
精选书目	235
参考文献	235
习题	236
第十六章 质谱法	238
M. L. Gross	
16.1 质谱仪器	238
16.2 质谱的解释	245
16.3 电子轰击质谱法的分析应用	252
16.4 其它气化和电离方法	254
16.5 其它仪器进展	258
精选书目	259
参考文献	260
习题	260
第十七章 热分析法和量热法	264
N. Jespersen	
17.1 热分析法的一般特征	264
17.2 热重量分析法	265
17.3 差热分析法	268
17.4 差示扫描量热法	272
17.5 测温滴定法和直接注入量热法	273
精选书目	278
参考文献	278
习题	278
第十八章 动力学法	281
H. A. Mottola; Harry B. Mark, Jr.	

18.1 动力学法的类型	281
18.2 反应速度的测量	282
18.3 动力学法的数学基础	284
18.4 单个型体测定的速度原理	285
18.5 差示反应速度法的速度原理	288
18.6 仪器	290
18.7 动力学法的分析应用	292
精选书目	296
参考文献	296
习题	296
第十九章 放射化学分析法	299
W. D. Ehmann; Morteza Janghorbani	
19.1 放射性基础	299
19.2 核反应和放射性衰变的类型	301
19.3 核辐射的探测	303
19.4 活化分析	308
19.5 加入放射性核素的方法	315
19.6 放射化学分析中的统计原理	317
精选书目	318
习题	319
第二十章 分离过程: 溶剂萃取	321
H. Freiser	
20.1 相过程	321
20.2 溶剂萃取的一般原理和术语	321
20.3 实验技术	323
20.4 重要的实验变量	325
20.5 萃取体系及实例	327
精选书目	328
参考文献	329
习题	329
第二十一章 液相色谱法	330
R. E. Majors	
21.1 引言	330
21.2 液相色谱法的基本原理	330
21.3 与操作有关的理论	333
21.4 纸色谱法和薄层色谱法	338
21.5 柱液相色谱法	341
21.6 吸附色谱法的用途和应用	347
21.7 分配色谱法和键合相色谱法的用途和应用	350
21.8 离子交换色谱法	354
21.9 空间排阻色谱法	357
21.10 与液相色谱法相关的技术	358
精选书目	360
参考文献	360
习题	360

第二十二章 气相色谱法	363
C. H. Lochmüller	
22.1 气相色谱热力学	363
22.2 气相色谱动力学	365
22.3 气相色谱仪器	368
22.4 定性分析和定量分析	374
22.5 气相色谱法的应用	375
精选书目	378
参考文献	379
习题	379
第二十三章 模拟电路和设备概论	381
F. J. Holler	
23.1 数据域	381
23.2 电学参量和基本电路	384
23.3 AC参量及测定	388
23.4 半导体元件和电源控制	391
23.5 运算放大器：工作原理和应用	397
23.6 真正运算放大器的特性	402
精选书目	403
参考文献	403
习题	403
第二十四章 数字电子仪器、数据域转换器和微型电子计算机	405
F. J. Holler	
24.1 数字逻辑和门	405
24.2 开关	410
24.3 RC电路和多谐振荡器	412
24.4 计数和时间域测量	413
24.5 数据域转换	416
24.6 微型电子计算机	419
24.7 数据处理和信噪比的提高	422
精选书目	424
参考文献	424
习题	424
第二十五章 分析化学中的自动化	426
K. S. Fletcher III; N. L. Alpert	
25.1 自动化仪器的仪器参数	426
25.2 试样加工	428
25.3 自动化过程控制	429
25.4 过程控制系统的自动化仪器	433
25.5 临床化学中的自动化	437
精选书目	445
参考文献	446
习题	446
附录 A：单位、符号和词头	448

附录 B: 基本物理常数选辑	450
附录 C: 某些标准电极电位	451
附录 D: 习题答案选辑	454
附录 E: 国际原子量表 ($^{12}_6\text{C} = 12.00000$)	460

第一章 电化学法概论

Henry H. Bauer James E. O'Reilly

电化学是一门具有完善的理论体系和定量关系的学科。它广泛地应用于基础化学和应用化学领域。例如,研究腐蚀现象的电化学机理及其动力学;作为电合成有机化合物和无机化合物的一种手段;以及解决定量分析中的问题。下面四章将着重论述后一领域所涉及的内容。

1.1 电化学法概论

确切地说,除了用于电位测定的pH计具有通用性外,电化学法在定量分析中的应用一般不如光谱化学或色谱法那样普遍。“工业研究与进展”(Industrial Research & Development)^[1]杂志最近发表的一篇非正式的读者述评指出,约有63%的实验室使用了pH计,在用途上仅次于分析天平、通风橱、烘箱和长图纸记录仪而名列第五。而在这些实验室中,迄今约有一半使用了可见、紫外和红外分光光度计,约30%使用了原子吸收光谱,只有8%使用了极谱仪,35%使用了离子选择性电极。总的看来,在欧洲和日本,电化学法的应用比美国普遍。

电化学法之所以不如色谱法或光学法那样“普及”,可能有以下几个原因。第一,在典型的大学课程中不大重视电化学和电分析法。基础电化学几乎普遍从低年级的普通化学和物理化学课程中消失了,而电磁辐射与物质及其能级的相互作用的内容却包括在许多一年级的课程中。电化学理论实际上并不复杂或深奥,只不过在目前可能不如光谱化学理论那样统一。

第二个原因是,电化学法似乎不像光谱化学法那样更适合于自动化和机械化。在临床分析化验室可见到这样极个别的实例。例如,在1971年,某专门医院曾作了五十万次化验,其中91%是用光谱化学的方法和仪器进行的^[2]。当然,这是由于使用了主要是光学方法的自动化分析仪器的缘故。近年来自动电化学仪器取得巨大发展。可以购买到如下用途的商品临床仪器:电位分析法测定血浆等生物流体的pH和其中的电解质离子,或“气敏”电极法测定CO₂和O₂之类的气体。

在很多情况下,电化学法能提供与用其它方法获得的基本上相同的数据,这样就提供了两种可供选择的方法。而有时,则只有用电化学法才能提供解决手头问题的方法或最好的方法。近年来特别重

要的进展是将电化学检测器用于色谱法,例如将伏安检测器用于液相色谱法,将电导检测器用于气相色谱法和液相色谱法。

电化学法的优点

虽然我们难于将电化学法与其它方法笼统地进行比较,但电化学法确实具有某些优点。首先,电化学仪器比较便宜。常规的电化学仪器中,最贵的仅为一万五千美元左右,大部分商品仪器则低于四千美元。相反,某些高级的非电化学仪器,如核磁共振仪或质谱仪,其售价却可能超过二十五万美元。

其次,对于元素的某一特定的化学存在形式来说,电化学分析往往是特效的。例如,对Fe²⁺和Fe³⁺的混合物进行电化学分析,即可获悉其中每种存在形式的含量。而大多数初级光谱化学法或放射化学法,却只能给出几乎与铁的化学存在形式无关的总铁量。根据所要解决的问题不同,而选用某种特定的方法可能更好些。例如,汞是一种严重污染环境的物质,元素汞或无机汞(Hg⁰, Hg²⁺, Hg₂Cl₂ ……)固然造成污染,而有机汞[CH₃Hg⁺, (CH₃)₂Hg ……]的污染则要严重得多。在给定的情况下,知道总汞量及汞的各种存在形式可能都是重要的。

很多电化学法的另一个优点(也可能是缺点,视所要解决的问题而定)是,它们测得的是一种化学型体的活度而不是其浓度。可能具有重要性的一个例子是血液中钙含量的测定。离子选择性电极测得的是游离的水合Ca²⁺离子的含量。而测定血液中钙含量的常规临床分析方法是火焰光度法,该法测定的是包括大量蛋白质键合钙在内的总钙量。而较为重要的生理参数,即实际参与各种酶反应的有效钙含量,可能是游离Ca²⁺的含量。另举一例,铅是累积性毒物,生长于富铅土壤中的植物可能积累高含量的铅,如果人们食用了这些植物,有可能达到引起铅中毒的水平。然而,植物从重粘土中吸收铅比从沙土中吸收铅要少得多。测定被痕量金属所污染的可耕地土壤中金属离子的活度,可能比测定其总金属浓度更为有用。

近年来,定量电化学法重新又得到了较大的发展。这主要是由以下两个因素引起的:离子选择性电极的发展,它可以定量监测溶液中大部分常见离子型体(第二章);新一代廉价商品脉冲伏安仪器的引用(第三章),从而使电化学法的灵敏度提高了几个数量级。

电化学法的分类

就现有用途而言,可以将凡是测量化学体系或试样的电响应的这样一类方法称之为电化学法。实验体系可分为:电解质——能导电的化学体系;测量电路或外电路——用于提供和测量电信号(电流、电压);以及电极——用以连接测量系统和电解质的导体。

电极分为阳极和阴极。在阳极,发生氧化反应——电子来自电解质,并且流过测量电路;在阴极,发生还原反应——电子从阴极流入电解质。此外,所谓工作电极或指示电极,是指在此电极上进行着所研究的反应;参比电极,是指不管电流如何变化,始终保持电位恒定的电极;反电极,是指允许电流流过电解质,但其特性却不影响测量行为的电极(测量行为只取决于工作电极上所发生的反应)。

流过电化学体系的电流的大小取决于整个电路的总电阻。良好的实验设计,可以确保电流的大小不受测量电路的影响。这样,便可以分为两类方法:一类是电极的电阻可忽略不计,测量电解质的电导(第五章);另一类是电解质的电阻可忽略不计,研究在电极上发生的现象(第三、四章)。

基于电极过程的电化学方法很多,然而只有为数不多的几种方法对分析化学工作者来说具有实际的重要性。表 1.1 列出了这些方法的某些主要特性。

表 1.1 具有分析用途的电化学法

方 法	控制的电 变量	测量的响 应值	分析的相对 时间标度
电位测定法	$i(=0)$	E	短
电位滴定	$i(=0)$	E 对试剂体积	长
伏安法	E	i 对 E	中
极谱法	E	i 对 E	中
线性扫描或 循环伏安法	E	i 对 E	短
脉冲法	E	i 对 E	中
提溶极谱法	E	i 对 E	中
电重量测定法	i 或 E	沉淀物重量	长
库仑测定法	i 或 E	消耗的电量 (积分电流)	长
库仑滴定	i	时间	中
电导法	V (交流)	i (交流)	短

电化学法可以分为两类:无净电流流动的(“电位分析的”)电化学法及其它的所有电化学法。在电位分析法中,测量的是基本上不引起电解或无电流流过的体系的热力学平衡电位——因为电解或电流流动将会影响平衡的存在。在其它所有的方法中,施加电压或电流于电极,并监测流过体系的总电流或电压的变化。这里所用的波形往往相当复杂。虽然这类方法比电位测定法中的情况可能更

为复杂,但其优点是不必涉及体系特定的平衡特性。通过使体系对激励源产生电化学响应的方法,即可完成对体系的许多分析检验。

1.2 电化学的定义和术语

如同其它所有的学科一样,电化学也有其本身的术语。在学习特定的电化学法以前,有必要先熟悉这些术语。

法拉第(Faraday)过程和非法拉第过程

电极上发生两种类型的过程。一种是电荷(例如电子)转移通过电极—溶液界面的过程,在这些过程中发生了实际的氧化或还原作用,它们受法拉第定律所制约,因此称为法拉第过程。

在某些条件下,由于电荷转移反应在热力学或动力学上是不利的,电极可能处于不发生电荷转移的潜在区。然而,却可能发生诸如吸附之类的过程,并且电极—溶液界面的结构也可能发生变化,这将引起电流或电位的瞬时变化。这种过程称为非法拉第过程。

充电电流 非法拉第过程的一个重要实例是电极充电过程(见图 1.1)。在某电位 E_A (图 1.1A)时,单位面积的金属电极上带有一定量的电荷,而在紧靠电极的溶液中则出现等量的反号电荷(形成所谓的双电层)。如果电位变为 E_B ,单位面积电极上的电荷量变大,则电流必须流动以把这些额外的电荷带到界面上,这就是充电电流。它只是一种瞬时电流,当新的电荷平衡建立时即停止流动。因为没有氧化还原反应,也就没有使电流流过界面的动力源泉,于是电流中断。所以,充电过程是非法拉第过程,充电电流是非法拉第电流。

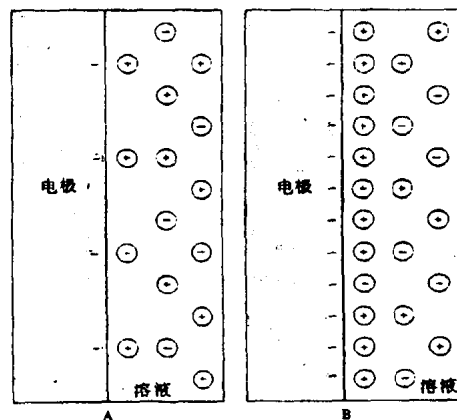


图 1.1 电极—溶液界面上的电荷分布
B 图中的电极电位较 A 图中的电极电位更负,所以
B 中电极表面所带的负电荷量也就更大

无论外加电源施加的电压是多少,在电极—溶液界面均不发生任何电荷转移的这种电极称为理想极化电极。当然,并不存在一个所有的电压范围内都遵循这种行为方式的实际电极。但在有限的电压范围内,某些体系却可能接近这种行为。例如,与NaCl溶液(去氧的)接触的汞电极,在近2V的范围内,其作用就类似于理想极化电极。如电位差不在2V左右,就可能发生两个法拉第过程—— Na^+ 还原为钠汞齐,电极氧化为 Hg_2Cl_2 。

在理想极化电极上发生的只是非法拉第过程。

电极电容 当电位变化时,由于理想极化电极上的电荷不能通过界面,因此这种界面的行为很象一个电容器(图1.1)。当向电容器施加电位时,电容器将充电,直至满足下列关系式为止:

$$C = q/V \quad (1.1)$$

式中 C ——电容(单位:F)

q ——电荷(单位:C)

V ——电容器的电压(单位:V)

充电电流或电容器电流流动的时间与电极电容及溶液的电阻成正比。对浸没于电阻相当低的溶液中恒面积的电极,当充电电流具相当量时,所需充电时间很短仅为零点几秒。对于面积随时间而增大的电极,例如滴汞电极,其充电电流则下降得更缓慢——基本上与新鲜表面出现的速率成正比。就分析应用而论,充电电流往往是明显的不利因素,因为它常常是电化学法灵敏度的限制因素。要区分由于双电层充电而产生的电流,以及由于待测物质的法拉第反应而产生的电流,必须用特殊的技术。一般说来,可根据下列现象加以判别:充电电流随时间迅速减小,而在典型的实验中,法拉第电流随时间的变化则要缓慢得多。

法拉第过程 对于一个理想极化电极,只有非法拉第过程发生,而没有电荷穿过界面,也没有连续电流流动。在某一特定的电位差时,随着能被氧化或还原的物质的加入,便可产生电流;电极被去极化,所加入的物质则称为去极化剂。

法拉第过程可在广阔的速率范围内以各种不同的速率进行。如果该过程进行得非常迅速,以至于物质的氧化态与还原态始终处于平衡状态,那么反应称为可逆反应。能斯特(Nernst)方程(1.3)可适用于此种过程。

可逆性取决于电极过程的相对速率和电化学测量的速率:当测量缓慢进行时,其特定体系的行为可能具有可逆性,但如果测量的时间很短(脉冲电流或电压,或高频交变电信号),则具有不可逆性。因此,在现代的应用中,人们喜欢谈论电极过程是慢还是快,以及其行为可逆或不可逆(而不是像经典

应用中那样谈论体系是可逆或不可逆的)。

只要有法拉第电流流动,氧化与还原态之间的平衡即被破坏。只有当与电极过程有关的所有步骤都进行得足够快时,平衡才能连续不断地建立起来。[这些步骤中包括电荷转移、去极化剂移向电极和产物离开电极(质量传递),以及可能的吸附作用或化学反应]。如果有滞后现象,电极电位将偏离平衡值,该偏离值便称为超电位或超电压。

大多数体系均可呈现超电压,也就是说它们可以被极化。在极化电极上,有电流流过,但其电流值比电极行为可逆体系的电流值要小。电流受电极过程中某一步(或几步)的速度所限制。如果电荷转移是最慢的一步(限制步),则该效应称为活化极化;如果去极化剂或产物的缓慢移动是限制步,则称为浓差极化。

如果电极过程无限快,那么电流就可能流动而不产生超电压,这种电极称为非极化电极。实际上,某些电极体系可允许相当大的电流流过,而其超电位却可以忽略不计,这类电极可用作参比电极。

惯用符号和能斯特方程

多年来,电化学的惯用符号给学生和研究工作者造成了很多争执和误解。所有的电化学电池都可以看成是两个半电池的组——一个用于还原反应,另一个用于氧化反应。在任一电化学体系中,为使电流流动,必须同时发生氧化还原反应。因为电子必须有处可去,它们既不会简单地出现,也不会简单地消失。

任一半电池反应,既可用氧化形式表示,也可用还原形式表示,按照惯例,将其写成还原形式:



式中 Ox 为平衡半反应氧化形的表示符号, Red 为平衡半反应还原形的表示符号, n 为半反应中转移的电子数。

根据电动势表或标准还原电位(E^0 值)表,每一个半反应的电位都可以通过能斯特方程进行计算:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Red})}{(\text{Ox})} \quad (1.3)$$

式中 R ——摩尔气体常数(8.314J/mol·K)

T ——绝对温度(单位:K)

F ——法拉第常数(96487 C/mol)

(Red) ——还原形的活度

(Ox) ——氧化形的活度

如果将 $\ln$ 项转换成以10为底的对数 $\lg$ 项,则25℃时,常数项 $2.303RT/nF$ 之值为0.05916/nV,而对数项 $(\text{Red})/(\text{Ox})$ 则写成还原形式的电化学的热力学平衡表达式。像其它任何平衡表达式一样,它受