

分析化学丛书

第五卷 第四册

极谱电流理论

高 鸿 张祖训 著

科学出版社

1986

内 容 简 介

本书较系统地介绍了各种极谱电流理论, 涉及各种极谱方法(经典、交流、示波、方波、脉冲及计时电位法等)、各种电极(悬汞、滴汞、转动圆盘电极、管状电极等)和各种极谱波(可逆波、不可逆波、动力波和催化波等), 同时还总结了国内极谱分析理论研究方面的部分成果。在叙述上力求深入浅出, 通俗易懂, 为读者提供近代电分析化学的基础理论知识, 以增进对近代极谱分析方法的了解。

本书可供电化学分析工作者、青年教师、研究生和大学高年级学生参考。

分析化学丛书

第五卷 第四册

极 谱 电 流 理 论

高 鸿 张祖训 著

责任编辑 操时杰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 5 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1986 年 5 月第一次印刷 印张: 11 1/4

印数: 精 1—1,600 插页: 精 4 平 2

平 1—1,900 字数: 289,000

统一书号: 13031·4127

本社书号: 4220·13-4

布脊精装 4.00 元

定 价: 平 装 3.25 元

前 言

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用。新方法、新技术层出不穷,日新月异。为了更好地适应我国生产、教学和科学研究工作的需要,充分发挥分析化学界从事编著的积极性,科学出版社于1979年4月在北京召开了《分析化学丛书》筹备会议,酝酿编辑、出版一套比较系统、完整的《分析化学丛书》,并成立了编委会。同年10月在武昌召开了编委扩大会议,确定了编写这套丛书的方针和任务。内容分化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析等六卷共二十九册,由有关高等院校和科学研究单位从事分析化学工作的同志分头编写,由科学出版社陆续出版。

本丛书着重阐述分析方法的基本原理,评述这些方法的应用及国内外的最新研究成果和发展趋向,力求做到立论严谨,叙述深入浅出,使在教学、科研和生产岗位上从事分析化学工作的广大读者,都能从中获得比较系统的理论和实践知识,对工作有所帮助,进而推动我国分析化学的进一步发展。

由于作者水平所限,经验不足,本丛书中难免会有缺点和错误,诚恳欢迎读者批评指正。

《分析化学丛书》

编委会

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 极谱法与伏安法	1
§ 1.2 电解过程的分类	1
§ 1.3 极谱方法的分类	3
§ 1.4 极谱电流的分类	4
§ 1.5 基本假定	6
参考文献	6
第二章 平面电极上的扩散电流	7
§ 2.1 测量平面电极扩散电流的实验方法	7
§ 2.1.1 仪器装置	7
§ 2.1.2 测量方法	8
§ 2.1.3 典型实验结果	8
§ 2.2 平面电极扩散电流公式的理论推导	9
§ 2.2.1 推导扩散电流公式的一般步骤	9
§ 2.2.2 平面电极 Fick 第一定律表达方式	9
§ 2.2.3 平面电极 Fick 第二定律表达方式	11
§ 2.2.4 极限扩散电流公式	12
§ 2.2.5 一般扩散电流公式	13
§ 2.3 平面电极上的极谱波方程式	16
§ 2.4 平面电极上的扩散层	16
§ 2.5 极限扩散电流公式的验证	18
参考文献	19
第三章 球面电极和柱面电极上的扩散电流	20
§ 3.1 公式(3-1)及(3-2)的理论推导	21
§ 3.1.1 Fick 第一定律表达方式	21
§ 3.1.2 Fick 第二定律表达方式	22
§ 3.1.3 球面电极上的极限扩散电流公式	23

§ 3.1.4 一般扩散电流公式	25
§ 3.1.5 极谱波方程式	26
§ 3.2 公式(3-1)及(3-2)的实验验证	26
§ 3.3 公式(3-3)的理论推导	32
§ 3.4 恒电位伏安法球形汞齐电极扩散电流理论	36
§ 3.4.1 球形汞齐电极扩散电流公式的推导	36
§ 3.4.2 球形汞齐电极极限扩散电流公式的实验验证	38
§ 3.4.3 球形汞齐电极极限扩散电流公式的实际应用——金 属在汞中扩散系数的测定	39
§ 3.5 球面电极扩散电流的特点	57
§ 3.6 柱面电极上的扩散电流	59
§ 3.6.1 对称柱面扩散	59
§ 3.6.2 Fick 定律的表达式	60
§ 3.6.3 柱面电极上的扩散电流	61
参考文献	62
第四章 滴汞电极上的扩散电流	64
§ 4.1 滴汞电极上扩散过程的特点	64
§ 4.1.1 一个面积不断增长的球面电极上的扩散运动	64
§ 4.1.2 滴汞电极上的扩散是具有对流性质的扩散	65
§ 4.1.3 滴汞电极上的电流容易纪录, 再现性好	66
§ 4.2 Ilkovič 方程式	67
§ 4.3 Ilkovič 方程式的修正	69
§ 4.3.1 电极曲率的修正	69
§ 4.3.2 汞滴表面非对称性扩张的影响	70
§ 4.3.3 其它因素的影响	74
参考文献	75
第五章 可逆波	77
§ 5.1 简单金属离子的极谱波	77
§ 5.1.1 金属离子在滴汞电极上还原为金属溶于汞生成汞齐	77
§ 5.1.2 金属离子还原至金属不溶于汞	77
§ 5.1.3 金属离子由一种溶解状态到另一种溶解状态	80

§ 5.2 络离子的极谱波	81
§ 5.2.1 一种金属络离子还原为汞齐	81
§ 5.2.2 一种金属和一种配位体生成不同的络离子, 在滴汞 电极上都还原为汞齐——De Ford-Hume 法	83
§ 5.2.3 一种金属络离子由高价还原为低价	87
§ 5.2.4 测定稳定常数的通用方法——徐光宪法	88
参考文献	92
第六章 受电极反应速率控制的极谱电流	93
§ 6.1 电极电位对电极反应速率的影响	93
§ 6.2 受电极反应和扩散同时控制的极谱电流	100
§ 6.3 不可逆波的性质	104
§ 6.3.1 不可逆波的方程式	104
§ 6.3.2 不可逆波的半波电位	106
参考文献	107
第七章 受化学反应速度控制的极谱电流	108
§ 7.1 化学反应超前的电极反应	108
§ 7.1.1 实例	108
§ 7.1.2 处理动力电流的方法	109
§ 7.1.3 化学反应对极谱波的影响与反应速度的关系	114
§ 7.2 与化学反应平行的电极反应	115
§ 7.2.1 实例	115
§ 7.2.2 准确法求催化电流	116
§ 7.2.3 近似法求催化电流	119
§ 7.3 受扩散、电极反应和化学反应同时控制的电流	122
参考文献	124
第八章 对流扩散电流	126
§ 8.1 对流扩散的基本概念	126
§ 8.1.1 流体动力学的几个基本概念	126
§ 8.1.2 对流扩散方程式	132
§ 8.1.3 Nernst 扩散层和扩散边界层的概念	133
§ 8.2 旋转圆盘电极	136

§ 8.2.1 极限电流和可逆波方程式	136
§ 8.2.2 不可逆波方程式	139
§ 8.2.3 受化学反应控制的电流	143
§ 8.3 旋转球形电极	145
§ 8.4 管状电极	147
§ 8.5 其它电极	151
§ 8.5.1 片状电极	151
§ 8.5.2 柱状电极	151
§ 8.5.3 旋转环-盘电极	152
参考文献	157
第九章 线性变电位极谱法(单扫描极谱法)	159
§ 9.1 引言	159
§ 9.1.1 线性变电位极谱法的特点	159
§ 9.1.2 线性变位示波极谱法的分类	159
§ 9.2 受扩散控制的极谱电流 Randles-Ševčík 方程式	160
§ 9.3 受电极反应控制的极谱电流	164
§ 9.4 催化电流理论	166
参考文献	169
第十章 交流极谱法	171
§ 10.1 引言	171
§ 10.1.1 交流极谱的定义	171
§ 10.1.2 交流极谱的研究方法和仪器装置	171
§ 10.2 扩散电流理论	174
§ 10.2.1 交流极谱波的特点	174
§ 10.2.2 可逆波峰电流方程式(电桥法)	175
§ 10.2.3 可逆波峰电流方程式(电流法)	181
§ 10.2.4 可逆波电流公式的实验验证	186
§ 10.3 催化电流理论	187
§ 10.4 交流极谱的应用	191
参考文献	193
第十一章 方波极谱法	194

§ 11.1 引言	194
§ 11.2 方波极谱仪	195
§ 11.2.1 振动物方波极谱仪	195
§ 11.2.2 895 型机械方波极谱仪	198
§ 11.2.3 电子管方波极谱仪	200
§ 11.3 可逆波理论 (Barker 方程式)	201
§ 11.3.1 电极电位的突变对扩散电流的影响	201
§ 11.3.2 Barker 方程式的推导	204
§ 11.3.3 振动物方波极谱仪上的可逆波方程式	206
§ 11.4 催化电流理论	211
§ 11.4.1 方波极谱催化电流方程式的推导	211
§ 11.4.2 方波极谱催化电流理论的验证	215
§ 11.5 方波极谱阳极溶出电流理论	217
§ 11.5.1 溶出电流方程式	217
§ 11.5.2 溶出电流方程式的验证	219
§ 11.6 受电极反应速率控制的方波极谱电流	221
§ 11.7 快扫描方波极谱法	222
§ 11.8 方波极谱的应用	223
参考文献	225
第十二章 脉冲极谱法	226
§ 12.1 引言	226
§ 12.2 脉冲极谱扩散电流理论	229
§ 12.2.1 常规脉冲极谱	229
§ 12.2.2 示差脉冲极谱	231
§ 12.2.3 悬汞电极上的示差脉冲极谱阳极溶出电流	242
§ 12.2.4 汞膜电极上示差脉冲极谱阳极溶出电流	244
§ 12.3 脉冲极谱仪	245
§ 12.4 脉冲极谱法的应用	246
参考文献	247
第十三章 半积分和半微分极谱法	249
§ 13.1 半积分和半微分算符的定义	250

§ 13.2 半积分极谱法理论	252
§ 13.2.1 可逆波	252
§ 13.2.2 不可逆波	256
§ 13.3 半微分极谱法	257
§ 13.3.1 可逆波	257
§ 13.3.2 不可逆波	260
§ 13.4 半微分极谱阳极溶出法	260
§ 13.4.1 悬汞电极阳极溶出波	261
§ 13.4.2 汞膜电极阳极溶出波	262
§ 13.5 2.5次微分极谱法	263
§ 13.5.1 基本原理	263
§ 13.5.2 2.5次微分极谱法的优点	267
§ 13.6 半积分、半微分及 2.5 次微分极谱仪	270
§ 13.6.1 测量电流半积分量方法的原理	270
§ 13.6.2 半积分、半微分电路	272
§ 13.6.3 半积分、半微分极谱仪	273
§ 13.6.4 阳极溶出法半微分极谱仪	274
§ 13.6.5 2.5次微分极谱仪	277
参考文献	277
第十四章 阳极溶出伏安法	279
§ 14.1 引言	279
§ 14.2 预电解	281
§ 14.2.1 预电解后金属在汞电极中的浓度	281
§ 14.2.2 不同电极上 t_i 的计算方法	282
§ 14.2.3 预电解的条件对峰电流的影响	283
§ 14.3 线性变电位溶出峰电流理论	286
§ 14.3.1 从悬汞电极溶出金属(可逆波)	286
§ 14.3.2 从汞膜电极溶出金属(可逆波)	287
§ 14.3.3 在静止溶液中从惰性平面电极溶出金属淀积	288
§ 14.3.4 在对流扩散条件下从旋转圆盘电极溶出金属膜	289
§ 14.4 阳极溶出伏安法在鉴定金属化学状态中的应用	290
§ 14.4.1 阳极溶出滴定 (ASV titration)	291

§ 14.4.2	ASV 滴定曲线和络合物生成常数的测定	292
§ 14.4.3	从 ASV 溶出峰电位 E_p 的变化求络合物稳定常数 ...	298
参考文献		302
第十五章 控制电流极谱法		303
§ 15.1	引言	303
§ 15.2	计时电位法	303
§ 15.2.1	仪器装置简介	303
§ 15.2.2	计时电位曲线	304
§ 15.2.3	可逆波方程式的推导	305
§ 15.3	交流示波极谱法	309
§ 15.3.1	$E-t$ 曲线	309
§ 15.3.2	$\frac{dE}{dt}-t$ 曲线	313
§ 15.3.3	$\frac{dE}{dt}-E$ 曲线	315
§ 15.4	阳极溶出示波极谱法	318
§ 15.5	示波极谱滴定法	321
§ 15.5.1	引言	321
§ 15.5.2	EDTA 滴定法	322
§ 15.5.3	Pb^{2+} 滴定法	330
§ 15.5.4	$Zn^{2+}-K_4Fe(CN)_6$ 滴定法	333
§ 15.5.5	丁二酮肟滴定 Ni^{2+}	334
参考文献		336
主题索引		337
作者索引		341

第一章 绪 论

§ 1.1 极谱法与伏安法

本书所指的极谱电流包括从极谱法和伏安法得到的电流。按照 IUPAC (国际纯粹与应用化学协会) 的最新倡议^[1], 极谱法和伏安法的区别在于极化电极的不同。凡使用滴汞电极或其它表面周期性更新的液体电极者称极谱法; 凡使用固体电极或表面静止的电极, 如悬汞电极、汞池电极、铂电极等, 称伏安法。本书所指的极谱电流包括伏安电流, 以后各章所讲的极谱方法也包括伏安法, 两者不再区分。

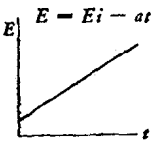
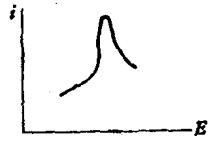
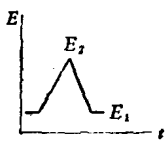
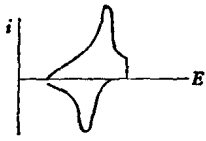
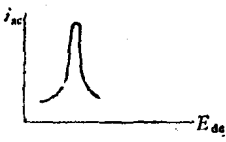
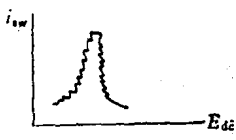
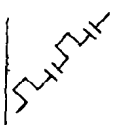
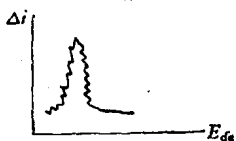
§ 1.2 电解过程的分类

在电解池的两个电极上, 加上外加电压, 改变电极电位, 使电极上发生化学反应产生电流的过程称为电解。

有两种电解过程: 控制电位电解过程和控制电流电解过程^[2]。在控制电位电解过程中, 电极电位决定溶液中哪一个氧化还原体系在电极上起反应以及反应进行到什么样的程度, 即电极电位决定电极表面上起反应体系的氧化态及还原态活度的比率; 在控制电流电解过程中, 外加电压一般较大, 保证电极上总有化学反应发生, 这时工作电极的电位决定于哪一个氧化还原体系在电极上起反应, 以及反应进行到什么样的程度, 即电极表面起反应体系的氧化态及还原态的活度的比率决定电极电位。

由于电解过程分为这两大类, 凡是建立在电解过程上的电化学分析方法如电解分析法、库仑分析法和极谱分析法等都相应地分为两大类。

表 1-1 控制电位极谱法(举例)

方法名称	电位改变方式	测量对象	典型曲线
恒电位极谱法或 直流极谱法 (dc Polarography)	一个汞滴上电位恒定	电流 $i = f(E)$	
单扫描极谱法 (Single-sweep polarography)	$E = E_i - at$ 	电流 $i = f(E)$	
三角波极谱法 (Triangular polarography)		电流 $i = f(E)$	
交流极谱法 (ac polarography)		交流电流 $i_{ac} = f(E_{dc})$	
方波极谱法 (Square-wave polarography)		方波电流 $i_{sw} = f(E_{dc})$	
示差脉冲极谱 (Derivative pulse polarography)		$\Delta i = f(E_{dc})$ $\frac{di}{dE} = f(E_{dc})$	

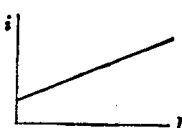
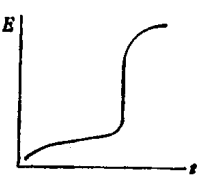
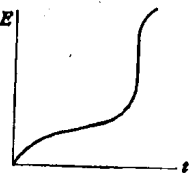
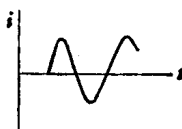
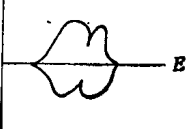
§ 1.3 极谱方法的分类

极谱过程是在特殊条件下的电解过程。极谱方法也分为两大类：控制电位极谱法和控制电流极谱法，前者建立在控制电位电解过程的基础上，后者建立在控制电流电解过程的基础上。

在控制电位极谱法中，极化电极的电位是被控制的对象，或者说，是激发信号^[1] (excitation signal)，电流是被测定的对象，或者说是被测量的响应 (measured response)；在控制电流极谱法中，电流是被控制的对象，或者说是激发信号，电极电位是被测定的对象，或者说是被测量的响应。

所谓“电位是被控制的对象”，是指极化电极电位改变的规律

表 1-2 控制电流极谱法(举例)

方法名称	电流改变方式	测量对象	典型曲线
线性电流扫描计时电位法 (Chronopotentiometry with linear current sweep)	$i = i_1 + at$ 	电位 $E = f(t)$	
计时电位法 (Chronopotentiometry)	恒电流 i_0	电位 $E = f(t)$	
示波极谱法 (Oscillopolarography)	$i = I \sin \omega t$ 	电位改变的速率 $\frac{dE}{dt} = f(E)$	$\frac{dE}{dt}$ 

是由实验者决定的。同样,所谓“电流是被控制的对象”,是指用什么样的电流为激发信号,是由实验者决定的。

根据电极电位改变的方式不同,控制电位极谱法又细分为好几种方法,如恒电位极谱法、单扫描极谱法、交流极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法等如表 1-1 所示^[1]。

根据电流改变的方式不同,控制电流极谱法也细分为好几种方法,包括电流扫描极谱法、计时电位法和示波极谱法等,如表 1-2 所示。

§ 1.4 极谱电流的分类

根据 IUPAC 的最新倡议^[1],电化学分析法可以分为三大类:第一类既不涉及电双层又不考虑电极反应;第二类涉及电双层但不考虑电极反应。极谱方法属于第三类,它既涉及电双层又涉及电极反应。

极谱电流是滴汞电极上产生的电流。它既包括涉及双电层的电流又包括涉及电极反应的电流。

涉及双电层的电流有:电容电流、张力电流和吸附电流。

电容电流来源于滴汞电极表面双电层的充电作用。

表面活性物质能在电极表面进行吸附和解吸,吸附和解吸都能改变双电层的电容,造成电极表面张力的变化,所以称为张力电流或吸附电流。吸附电流还包括去极剂的吸附电流。

涉及电极反应的电流来源于去极剂在电极上的电解反应。它既涉及去极剂到达电极表面的传质过程又涉及去极剂起反应的电子转移过程。

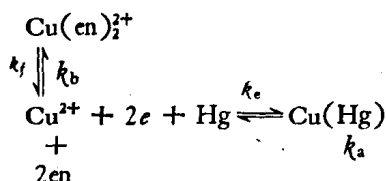
和传质过程有关的电解电流有迁移电流、扩散电流、对流扩散电流和极大电流。

迁移电流是由于受电场的影响而传送到电极表面的去极剂所产生的电解电流。对流扩散电流是在有规则的流动溶液中去极剂产生的电解电流,而极大则是由于滴汞电极表面上的溪流运动所

产生的瞬时电流。

本书所讨论的极谱电流主要是：受扩散控制的极谱电流(包括对流扩散电流)、受电极反应速率控制的极谱电流和受化学反应速率控制的极谱电流。

电极反应经常伴随有化学反应发生。当铜与乙二胺生成的络离子在滴汞电极上还原时，电极表面存在着下列平衡关系：



在消除对流与电迁移运动以后，铜乙二胺络离子在滴汞电极上还原所产生的电流的大小要受下列四种速度的影响：

1. Cu(en)_2^{2+} 向电极表面的扩散速度 k_c ，
2. Cu(en)_2^{2+} 在电极表面解离生成 Cu^{2+} 的速度 k_f ，
3. Cu^{2+} 在电极上的还原速度 k_e ，
4. Cu 原子在汞滴中的扩散速度 k_a ，

在这四个步骤中，速度最慢的一个是决定性的因素，并由此决定电流的性质。

当化学反应和电极反应的速度都很快，极谱电流仅受扩散速度控制时，这样的极谱电流叫扩散电流，这样的极谱波叫可逆波。

当电极反应是最慢的一个环节，极谱电流仅受电极反应的速率控制时，这样的极谱波叫不可逆波。

当化学反应是最慢的一环，极谱电流仅受化学反应的速度控制时，这样的电流叫动力电流，这样的极谱波叫动力波。

动力波细分为三种：控制电流的化学反应前行于电极反应者称前行动力波；控制电流的化学反应平行于电极反应者称为催化波，它的电流称为催化电流；控制电流的化学反应追随电极反应者，称后行动力波。

这样，我们有四种极谱波：可逆波、不可逆波、动力波与催化

波。对应于四种极谱波,我们有四种极谱电流:扩散电流、受电极反应控制的极谱电流、动力电流与催化电流。

§ 1.5 基本假定

由于极谱电流要受很多因素的影响,所以在推导各种极谱电流的公式时,我们都要有一些假定。现在把一些共同的、必需的基本假定写在前面,以后就不再在各章中重复。基本假定有二:

第一,在讨论极谱电流时,我们假定电解池溶液中的传质运动只有扩散运动。实际上在极谱分析的实验条件下这个假定是可以实现的。由于大量局外盐的存在,电迁移运动可以不加考虑。对流运动也可能防止。防止对流运动的措施有:(1)保持溶液静止,不加搅动;(2)电解进行的时间较短;(3)溶液中含有大量局外盐,并且,如果可能,选择适当的扩散方向,使密度梯度的影响尽量减小。

第二,当我们讨论扩散电流时,扩散运动是最慢的环节,我们假定其它步骤如化学反应、电极反应的速度都是很快的,平衡的建立是瞬时的。除非另外指出,当我们讨论某一步骤是最慢的一环时,其它步骤都是很快的,它们的速度对极谱电流不产生影响。

参 考 文 献

- [1] IUPAC, *Pure and Applied Chem.*, **45** (2), 83, (1976).
- [2] 高 鸿,《仪器分析》修订本,人民教育出版社,6(1964).

第二章 平面电极上的扩散电流

从本章开始,我们讨论极谱电流的理论。我们先讨论恒电位极谱法的扩散电流。为了从易到难,我们先讨论平面电极,然后讨论球面电极,最后讨论滴汞电极。

恒电位极谱法又称直流极谱法或经典极谱法。它的特点是:在测定 $i-E$ 曲线(图 2-1a)的过程中,电极电位是在改变的,每改变一次电位测定一次电流,不过电位改变的速度是如此缓慢,以致在每一个汞滴生长期间,汞滴上的电位是恒定的,汞滴的电位与时间无关(图 2-1b),因此称为恒电位法。下面先讨论平面电极上的扩散电流。

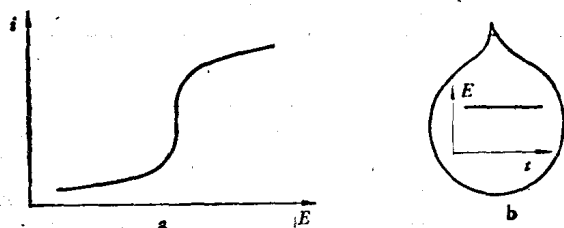


图 2-1 恒电位极谱法

§ 2.1 测量平面电极扩散电流的实验方法

§ 2.1.1 仪器装置

测量平面电极上扩散电流时所用的仪器装置和经典极谱法完全相同,只要将滴汞电极改为平面电极就行了。图 2-2 是本书作者所使用的平面电极^[1-4]。左边的 a 型适用于向下的扩散, b 型适用于向上的扩散。右边的电极既可用于向上又可用于向下的扩