

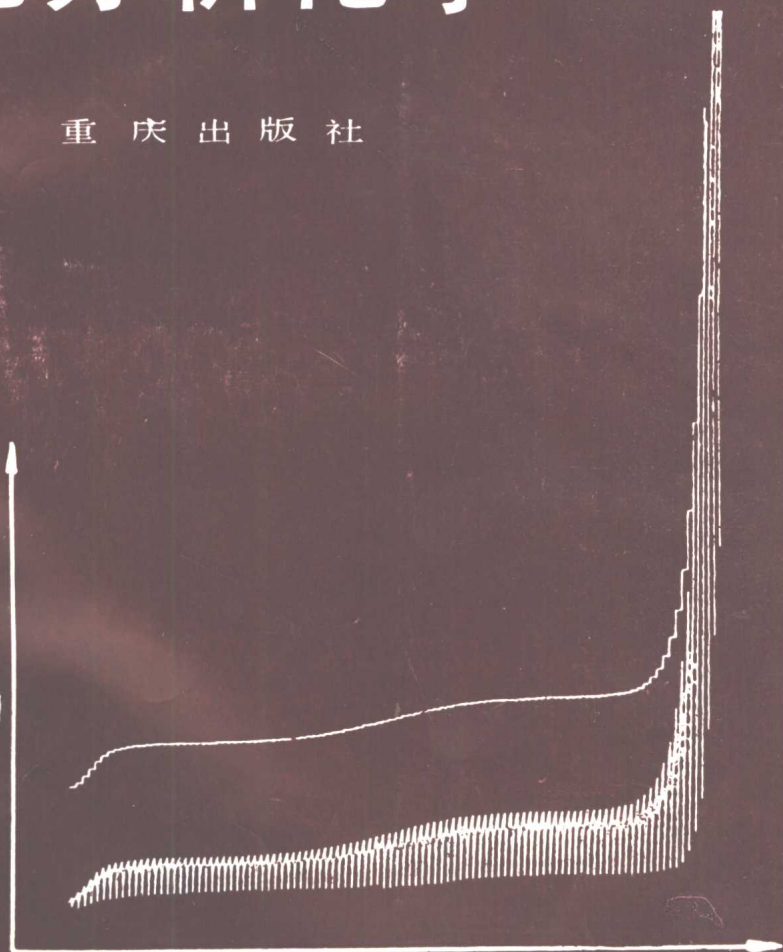
〔美〕巴兹尔·H·瓦索斯 盖伦·W·尤因 著

张慧明 吴君 译

鄢宝珍 审校

电分析化学

重 庆 出 版 社



电 分 析 化 学

[美] B·H·瓦索斯 著
G·W·尤 因

张慧明 吴 君译 鄢宝珍审校

重 庆 出 版 社

一九八七年·重庆

ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

By Basil H. Vassos Galen W. Ewing
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983
Printed in the United States of America

根据 John Wiley & Sons, Inc., 1983 年版译出

责任编辑: 尹向泽

封面设计: 崔 赤

张慧明 吴 君译 鄢宝珍审校

电 分 析 化 学

重庆出版社出版、发行 (重庆长江二路205号)
新华书店经销 重庆印制一厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 9 插页 2 字数 212 千
1987年6月第一版 1987年6月第一版第一次印刷

印数: 1—4,500

ISBN 7-5366-0318-3

O.2

书号: 13114·43 定价: 2.40元

科技新书目 147—302

前 言

我们力图能在本书中阐述清楚分析化学专业研究生所必须掌握的电化学理论及实践方面的有关内容。在前几章里简要回顾了大学课程中应该熟练掌握的内容，为阐述更新的专题作准备。后面几章详细讨论了电分析化学的几个分支领域。

在第十五章里较为详细地讨论了有关定量分析本身的原理，并着重讲述了滴定法和标准加入法。目的是将前几章里的有关内容结合在一起，显示出它们之间的相互关系。并使这些内容得到巩固。

同样，第十六章把各种动态的电分析方法的理论与扩散现象更为广泛的讨论结合起来。从部分计算中得出了简略的初步说明。

最后一章是对用于现代电分析设备中的电子仪器作了一些简短的介绍，若学生已有关于这方面的足够基础，则可将这部分材料省去。

纳入的有关参考文献，部分是为了指出叙述部分的出处，更主要的是便于学生找到某些专题方面更为详尽的材料。

本书适于大学化学系及与化学有关的领域，如生物系和物理系的高年级大学生和一年级研究生阅读，当然应具备有关的数学知识。

非常感谢P. E. 斯特罗克教授为本书手稿进行了仔细地阅读，并提出了许多中肯的宝贵建议。承蒙Sargent Welch科学公司的S. D. 多德先生给出许多从Sargent-Welch极谱仪上测定的

FC68/02

谱图。并对新墨西哥高地大学的R. D.克拉克教授允许我们使用他们的设备致谢忱。感谢 G. F. 尤 因为 我们用计算机打印了手稿，感谢M.金帮助我们进行了阅读校对。

B. H. 瓦索斯

G. W. 尤因

1983.8

目 录

第一章 导论	(1)
电化学的意义是什么?	(1)
电分析测量	(4)
电位测量法	(5)
恒电流测量法	(7)
恒电位测量法	(8)
电化学的一些常规	(9)
参考文献	(12)
第二章 电化学测量	(13)
电压测量	(13)
在有一定电流存在下的电位测量	(16)
阻抗测量	(18)
双电层	(22)
电荷毛细管现象	(25)
电流测量	(27)
扩散传质	(36)
参考文献	(39)
第三章 电位分析法	(40)
电极电位	(40)
液体接界电位	(42)
指示电极	(44)
电极分类	(46)

玻璃电极.....	(47)
离子选择电极.....	(52)
仪器.....	(63)
参考文献.....	(63)
第四章 伏安法 I. 极谱法	(66)
引言.....	(66)
伏安法.....	(66)
极谱法及基础实验.....	(69)
有关理论.....	(77)
Ilkovič方程.....	(77)
Heyrovský—Ilkovič方程.....	(81)
不可逆体系.....	(83)
阳极氧化.....	(85)
极谱极大.....	(87)
仪器.....	(87)
采样电路.....	(88)
电阻补偿.....	(89)
充电电流补偿.....	(89)
电解池设计.....	(91)
毛细管系统.....	(92)
实验方法.....	(93)
支持电解质和半波电位.....	(93)
分辨率.....	(94)
精密度、准确度和灵敏度.....	(95)
应用范围.....	(95)
在有机分析方面的应用.....	(96)
参考文献.....	(100)
第五章 伏安法 II. 脉冲极谱和方波极谱	(102)

基础实验.....	(102)
阶跃法分类.....	(104)
基本过程.....	(107)
仪器.....	(111)
参考文献.....	(112)
第六章 伏安法 III. AC 极谱	(114)
基础实验.....	(114)
有关理论.....	(116)
仪器.....	(120)
二次谐波交流极谱.....	(122)
与交流极谱有关的其它方法.....	(125)
交流脉冲极谱.....	(126)
参考文献.....	(128)
第七章 伏安法 IV. 线性扫描	(129)
基础实验.....	(130)
有关理论.....	(133)
不可逆过程.....	(140)
偶合化学反应.....	(141)
阶梯式 LSV.....	(142)
AC 与脉冲 LSV.....	(142)
参考文献.....	(143)
第八章 伏安法 V. 有限扩散过程	(145)
薄层池.....	(145)
固定试剂法.....	(150)
膜电极.....	(152)
超微电极.....	(153)
参考文献.....	(154)
第九章 控制电流法	(156)

计时电位法	(156)
基础实验	(156)
有关理论	(158)
仪器	(162)
AC 计时电位法	(163)
增加电流的计时电位法	(163)
恒库仑分析	(165)
参考文献	(167)
第十章 对流方法 I. 电沉积法和库仑法	(169)
电沉积法	(169)
基础实验	(169)
有关理论	(170)
库仑法	(173)
控制电位的库仑法	(174)
恒电流库仑滴定法	(174)
仪器	(176)
参考文献	(179)
第十一章 对流方法: II. 流体动力学伏安法	(180)
方法的分类	(180)
界面更新法	(180)
流通体系法	(181)
连续搅拌体系法	(181)
圆盘电极	(182)
基础实验	(182)
有关理论	(184)
流通电极法	(186)
实验技术	(188)
应用	(191)

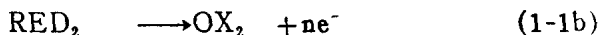
参考文献	(194)
第十二章 溶出分析法	(196)
基础实验	(196)
有关理论	(198)
预富集 (电镀) 方法	(198)
溶出方法	(199)
仪器: 电极	(201)
参考文献	(204)
第十三章 电导法	(205)
实验基础	(205)
用电极的测量方法	(206)
不用电极的测量方法	(208)
磁感应现象	(210)
有关理论	(210)
仪器	(212)
四电极池	(212)
两电极池	(213)
无电极池	(216)
参考文献	(216)
第十四章 光-电化学方法	(217)
光谱电化学	(217)
电化学的光化学	(221)
光电化学	(223)
电致化学发光 (ECL)	(225)
表面增强拉曼光谱 (SERS)	(225)
参考文献	(226)
第十五章 测量技术	(228)
标准比较法	(228)

标准加入法或标准减法	(230)
滴定法	(232)
终点测定	(232)
恒电位滴定法	(237)
库仑滴定法	(239)
参考文献	(241)
第十六章 有关扩散现象的几个问题	(242)
扩散传质	(242)
一般方程	(246)
半积分和半微分技术	(249)
μ 和 ϵ 的测量	(252)
参考文献	(252)
第十七章 电子仪器	(254)
电参数	(254)
元件	(255)
运算放大器	(256)
模拟组件	(262)
数字组件	(264)
噪声	(265)
调制	(267)
AC滤波器	(267)
相位关系	(269)
微处理机	(271)
参考文献	(272)
附录 1 符号和缩写	(273)
附录 2 标准电极电位	(278)

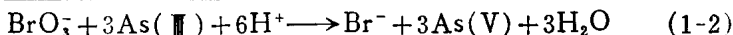
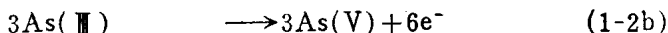
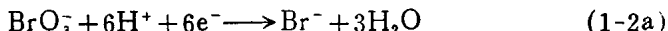
第一章 导 论

电化学的意义是什么？

在氧化还原反应中，基本步骤是在两种物质即物质 1 与物质 2 之间进行的一个或多个电子的交换：



式中 OX 和 RED 分别代表物质的氧化形和还原形。这个基本的反应过程常常因发生其它化学变化而复杂起来。例如，砷(Ⅲ)与溴酸根离子的氧化还原反应，其过程为：



上式虽然有质子和水分子参加反应，基本过程仍是电子从 As(Ⅲ) 到溴酸根离子的简单转移。

在本书中，氧化还原反应的重要性在于电子从还原剂转移到氧化剂的过程发生在一对与外电路相连的电极上。在一个电极(阳极)上的情况是还原剂把一个或多个电子转移到金属电极[如(1-1b)和(1-2b)式]上，为了维持整个的电平衡，相等数目的电子必须离开这个电极，流向外电路。与此同时，阴极把同样数目的电子传递给氧化剂，[如(1-1a)和(1-2a)式]这样就构成了一个完整的回路，并且能够在外电路用电子仪器控制和监测氧化还原

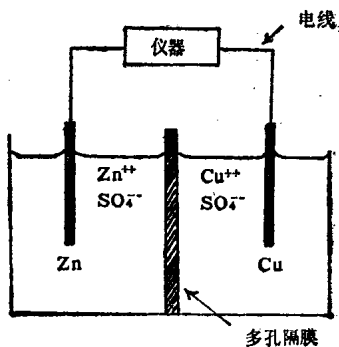
过程进行的程度。由于电化学方法能够控制反应进行的方向和程度使它具有特别重要的意义。

电分析化学是在小电流(很少有大于几个毫安的情况)低电压(很少高至2V)的条件下进行的。在此范围内的电参数很容易直接采用现代化的集成电路仪器进行精确测量和控制。这一点就充分说明了电分析化学已经顺利地发展成为具有测量精度很高的仪器的原因。

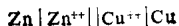
电化学池可模拟为电阻和电容(R, C)组合而成的电路。这样的一个电路称为等效电路。在理论研究中常用以说明电解池的性质。同样,实际的 RC 电路也可用作模拟池,在检测电化学仪器的运行情况时,代替真正的电解池。

为了能控制反应的进行,必须防止氧化物和还原物的直接接触。因此,一般需要用带有隔膜或其它阻隔层的特殊容器,如图(1-1)所示,其中氧化还原过程为 $\text{Zn} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$ 。在这种情况下,锌电极产生的过剩电子将沿导线通过外部仪器,转移到铜电极上。其后,由两个电极间溶液中的离子移动形成闭合回路。多孔隔膜如烧结玻璃,是一种阻隔层,它只允许离子通过,但能防止两种溶液混合。

发生氧化反应的电极,本例中的 Zn 电极为阳极,发生还原反应的电极为阴极。以阳极半反应和阴极半反应表示很方便,并按照电子流动的方向规定阳极及



(a)



(b)

图 1-1

(a)电化学池;(b)符号表示法。按惯例阳极放在左边。

阴极电流。在实践中，反应的方向以及由此得出的哪个电极是阳极，哪个电极是阴极均由外电路中的仪器性质决定。假如仪器是无源的，即仪器只能起到允许或阻止电子通过的作用，如上例，池子显示自发的阳极和阴极。反之，在很多电分析实验中要用有源的仪器去控制电子的流动。在这种情况下，能使电子或者向自发的方向，或者向其反方向流动，甚至能使它们很快地变换流动方向。因而使阳极和阴极发生周期性的交替变化*。

假如电化学池不受外部仪器的控制，两个电极之间呈现出的电位差表示电子流向外电路的趋势。这个电位差是反应自由能 ΔG 的量度：

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1-3)$$

式中 ΔG 的负号表示反应是自发的。电化学池的电位一般总是定为正值，并且可用物理方法测得电极间的电位差**。

方程式 (1-3) 中的因子 n 是所交换的电子数， F 是法拉第常数 (根据计算为 96486.332 库仑/摩尔)。严格地讲仅在池子中没有电流通过时，式 (1-3) 才成立。因为池子中有电流通过，不仅会使浓度发生改变，而且会产生电位降和热效应。幸运的是，现代的测量仪器只需要非常小的电流，由此引起的误差常常可以忽略不计，并且可以很精确地测出 E ，并由此得出 ΔG 。

因为电流通过电化学池时，在两个电极间必然会发生氧化还原 (法拉第) 过程。每有一个 nF 库仑的电量通过池子将会使 1 个摩尔的物质在电极上发生反应，因此，可以写出以下等式：

$$\text{发生反应的摩尔数} = \frac{Q}{nF} = \frac{1}{nF} \int I dt \quad (1-4)$$

* 有时以反应是自然发生的原电池和反应方向相反的电解池来区别。但这种分类至少对我们来说并无多大帮助，因为一个池子的反应向任一方向进行，都同样好操作。

** 另一方面，假如按动力学方式，而不是以实验方法来描述电位， E 的符号必须随着 ΔG 的符号改变而改变。这样，假如写反方向的化学反应式，自由能和 E 都要同时改变符号，如 E 不跟着改变符号，代数式将变得复杂⁽¹⁾。

式中 Q 为通过池子的电量库仑数，等于电流对时间的积分。

根据(1-3)式，在可逆体系中对应于每一个 ΔG 均有一个池电位 E 。这个关系反过来看也是正确的。即假如在电解池上加一个电位 E ，反应的自由能将会发生相应的改变，故在电流可被忽略的情况下，关系式 $\Delta G = -nFE$ 仍然成立。如果 ΔG 的值更负，将使反应向前进行，而如 ΔG 的值更正时，则使反应向相反方向进行。此反应体系将逐渐达到平衡状态*。同时因为 ΔG 与活度有以下关系：

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \sum_i RT \ln a_i \quad (1-5)$$

式中 ΔG° 是一个与标准态有关的常数，而变量 a_i 代表有关各种物质的活度，所以这个过程还将受到活度（因而也受到浓度）改变的影响。

根据电位的改变，方程式(1-5)中的活度开始变化，直至 ΔG 变到零为止。这是氧化还原过程改变了有关物质浓度所引起的。最终，达到不再变化的平衡状态。但这并不是一般意义的真正化学平衡，因为把所加的电压去掉后，反应还会再发生。只要所加电压存在，电化学平衡与化学平衡，包括可逆性在内，具有相同的性质。

上面所描述的用电化学方法控制 ΔG 是化学上唯一能控制 ΔG 的方法。除此之外，化学家们一旦把试剂混合起来后，便没有或很少有办法控制反应的自由能了。

电 分 析 测 量

电化学过程与很多领域有关，如工业合成，腐蚀问题，生理

* 达到平衡的速度因反应体系而异，某些体系的速度实际可以等于零。

学实验，电池研究及分析测量等。本书中只讨论电化学在分析方面的应用。换句话说，着眼于最终能得出化学物质的量或浓度的测量方法。

在本章中将讨论三种主要类型的电化学实验及其控制和测量装置，即电位测量法，恒电流测量和恒电位测量法，以下将依次讨论。

电位测量法

在这种类型的测量中控制仪器的主要作用是保证没有明显的电流流过电解池。电压测量一般可用以下两种仪器中的任一种来进行：(1) 电位计，用大小相等，方向相反的电压去补偿电解池电压的一种仪器。(2) 电压跟随器，是能简单地跟随池电压的电子仪器装置。目前，电压跟随器已经成为用得最普遍的装置了，而电位计只是偶尔用于高精度的测量中。这两种方法的原理，见图1-2。

在这两种情况中，流过电解池的电流都非常小。电位法中，只需要

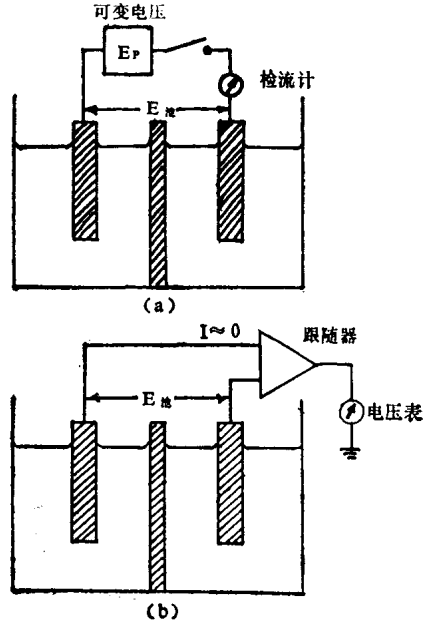


图1-2 电位测量的两种类型
(a) 电位法，以手动操作法把电压 E_p 调到恰好等于 $E_{池}$ ；(b) 电压跟随器。

很小的电流以起动指示两个相反电压是否相等的检流计。在电压跟随器方法中，也只需要一个小电流驱动电子线路。无论哪种情况，在读取数据所需的短时间里，电流一般不大于 10^{-9} 安培，相当于电量 10^{-8} 库仑，或者大约可使 $10^{-14}M$ 的物质被氧化或还原。发生变化的量这样小，不会影响溶液的浓度，因此测到的电位是非常精确的平衡电位。

为了用电位法能进行有意义的分析测量，其中一个电极应该具有恒定电位，不会因实验不同而改变。能满足这个要求的电极称参比电极（图 1-3），因为参比电极的电位是不变的，池电位的任何改变则必然是由于另一个称为工作电极或指示电极的电位改变引起的。

一个好的参比电极对于时间和温度而言，均必须是稳定的。为了进行测量而流过池子的电流，也不会改变它的电位。商品的参比电极包括所需要的多孔膜等已组装成了一个整体结构。

现在谈谈允许有较大电流流过的两大类测量方法，包括恒电流法，这种方法是测定电位时电流保持恒定或受一定程序控制，和与之相反的恒电位法，在进行电流测定时使电位受到控制或保持恒定。

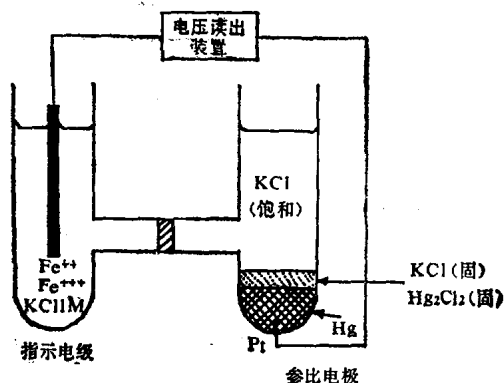


图1-3 用饱和甘汞电极作为参比电极的电位法测定。