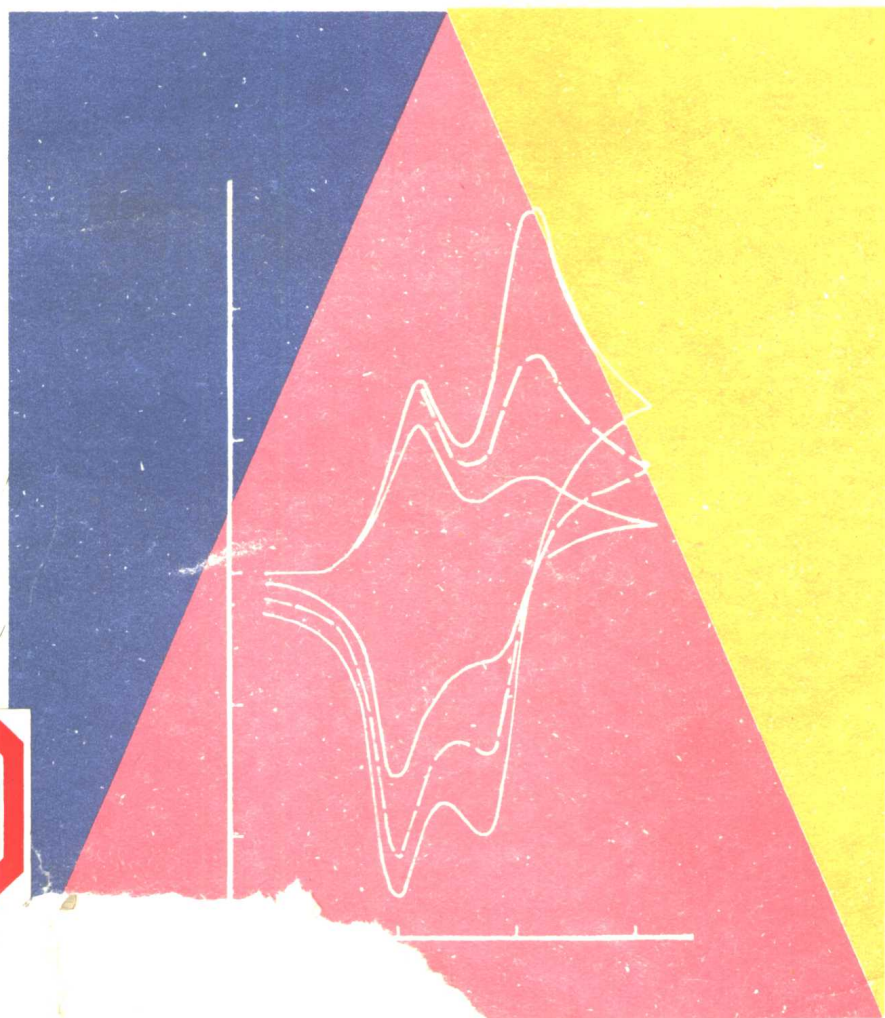


高等学校教学用书

电分析化学

李启隆 编著



出版社

责任编辑 刘秀兰

封面设计 李葆芬

图书在版编目(CIP)数据

电分析化学/李启隆编著. —北京:北京师范大学出版社,
1995.6

ISBN 7-303-03945-7

I. 电… I. 李… III. 电化学分析 N.0657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 08670 号

高等学校教学用书

电 分 析 化 学

李启隆 编著

*

北京师范大学出版社出版发行

(100875 北京新街口外大街 19 号)

保定满城文斋印刷厂印刷 全国新华书店经销

开本: 850×1168 1/32 印张: 18 字数: 332 千

1995 年 7 月第 1 版 : 1995 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1—1000 册

定价: 18.00 元

内 容 简 介

本书系统叙述经典极谱可逆波和不可逆波、络合物极谱波、动力波、催化波和络合吸附波、线性扫描和循环伏安法、交流示波极谱和示波极谱滴定、交流极谱、方波极谱、脉冲极谱、计时分析法、溶出伏安法和吸附伏安法、电位分析、库仑分析、超微电极和化学修饰电极、光谱电化学、卷积伏安法和生物电分析化学等，共五篇二十四章。内容丰富、新颖，选材适当。既有代表本学科领域的基本知识、基本理论和基本方法，又有反映本领域发展的新内容、新方法和新技术。主次分明，重点突出。突出方法的基本概念、基本原理和基本特点。力求文字精炼，易懂，叙述由浅入深，循序渐进，符合认识论，便于自学。可作为大专院校化学专业本科生和研究生有关课程的教材，也可供其它专业师生和研究机关、厂矿单位的有关科技人员参考。

前 言

近十多年来，作者一直为化学系本科生和研究生讲授《电分析化学》。本书是在总结多年教学经验和科研实践的基础上而写成的。

在编写这本书过程中，注意了以下几点：

(1) 选材除根据设课的目的、要求外，力求符合科学性、先进性和适应性三原则。科学性是指那些成熟的、能代表本领域的基本知识和基本理论；先进性是指那些能反映本领域发展的新内容、新方法和新技术；适应性是指那些根据我国的实际情况灵活选择的一些内容，以适应具体需要。

(2) 主次分明，重点突出。突出基本概念、基本原理和方法特点。《电分析化学》是一门理论性较强的学科，只有在基本概念和基本原理上下功夫，才能真正掌握这门知识的精髓。电分析方法种类繁多，其中涉及讲授的重要方法也有 20 多种，只有把握住方法的特点，才能区分它们，选择和应用它们。电分析化学中有较多的数学方程推导，为此重点叙述三点：(a) 推导方程的前提（或假设），这关系到方程的应用条件，极为重要，但往往被学生所忽略；(b) 推导方程的主要步骤（或思路）；(c) 方程中各项物理意义，包括单位及其应用。

(3) 编排由浅入深，循序渐进，力求符合认识论过程。例如，叙述新方法时，往往先叙述概述，包括定义、定性和定量分析的依据、特点和分类，然后深化方法的原理，包括数学处理。

(4) 力求少而精，简而明；文字精练，通俗易懂，便于自学。培养自学能力，改进学习方法，提高学习效率，对于本科生和研究生来说，是至关重要的。学习方法多种多样，因人而异，但循序渐进，抓住重点，在基本概念和基本原理上下功夫，则是共同的。

本书稿承中国科技大学研究生院袁倬斌教授审阅，并提出许多宝贵意见；在编写过程中，得到系领导和同志的关心和鼓励，北京师范大学出版社的负责同志的支持和帮助；刘喆同志担负全书的绘图工作，刘秀兰同志精心编辑本书，付出了辛勤的劳动，作者在此向他们表示衷心的感谢。

本书稿完成于1988年底，并印成讲义，供学生和进修教师使用。这次正式出版前，又经修改和补充，并增写《吸附伏安法》一章。如有不妥之处，请读者指正。

编著者

1994.4.9

目 录

第一篇 经典极谱

第一章 可逆极谱波	(3)
§ 1.1 扩散电流	(3)
§ 1.1.1 静止电极扩散电流	(3)
§ 1.1.2 滴汞电极扩散电流	(7)
§ 1.1.3 Ilkovič 方程式的修正	(11)
§ 1.1.4 影响扩散电流的因素	(14)
§ 1.2 极谱波方程式	(18)
§ 1.2.1 阴极波方程式	(18)
§ 1.2.2 阳极波方程式	(20)
§ 1.2.3 阳-阴极波方程式	(22)
§ 1.2.4 极谱波方程式的应用——极谱波对数分析	(23)
§ 1.2.5 半波电位及其影响因素	(25)
第二章 不可逆极谱波	(29)
§ 2.1 概述	(29)
§ 2.2 不可逆波电流方程式	(31)
§ 2.2.1 近似法	(31)
§ 2.2.2 准确法	(34)
§ 2.3 不可逆极谱波方程式	(37)
§ 2.4 不可逆波的性质	(40)
§ 2.5 双电层结构对不可逆波的影响	(45)

§ 2.5.1	双电层结构	(45)
§ 2.5.2	影响双电层结构的因素	(46)
§ 2.5.3	双电层结构对不可逆过程的影响	(49)
第三章	络合物极谱波	(53)
§ 3.1	可逆电极过程	(53)
§ 3.1.1	络合物还原为汞齐——Lingane 法	(53)
§ 3.1.2	逐级形成络合物还原为汞齐—— De Ford-Hume 法	(56)
§ 3.1.3	络合物由高价还原为低价	(61)
§ 3.1.4	逐级稳定常数测定的一般方法——徐光宪法	(63)
§ 3.2	不可逆电极过程	(67)
§ 3.2.1	基于半波电位移动的方法	(67)
§ 3.2.2	基于极限扩散电流的方法	(71)
§ 3.2.3	指示离子的方法	(73)
§ 3.3	金属络离子的还原	(78)
第四章	极谱极大	(82)
§ 4.1	第一类极大	(83)
§ 4.1.1	极大的消除	(83)
§ 4.1.2	极大产生的原因	(85)
§ 4.2	第二类极大	(88)
§ 4.3	第三类极大	(89)

第二篇 动力波、催化波和络合吸附波

第五章	前行动力波和随后动力波	(93)
§ 5.1	前行动力波	(93)
§ 5.1.1	前行动力波电流方程式	(95)
§ 5.1.2	前行动力波方程式	(103)
§ 5.2	随后动力波	(108)

§ 5.2.1	随后动力波方程式	(108)
§ 5.2.2	随后动力波实例	(110)
第六章	平行催化波	(113)
§ 6.1	概述	(113)
§ 6.2	催化电流方程式	(114)
§ 6.2.1	近似法——Brdička-Wiesner 法	(114)
§ 6.2.2	准确法——Koutecký 法	(116)
§ 6.3	催化波实例	(119)
第七章	催化氢波	(125)
§ 7.1	氢波的性质	(126)
§ 7.2	催化氢波机理解释	(128)
§ 7.2.1	Heyrovský 的解释	(128)
§ 7.2.2	Фрумкин 和 Андреева 的解释	(129)
§ 7.2.3	Stackelberg 的解释	(129)
§ 7.2.4	Маграновский 的解释	(130)
§ 7.3	催化氢波的分类	(132)
§ 7.3.1	去极化剂还原为催化活性原子团的催化氢波	(132)
§ 7.3.2	有机化合物的催化氢波——钠前波	(133)
§ 7.3.3	金属络合物催化氢波	(144)
§ 7.4	催化氢波实例	(150)
§ 7.4.1	铂的催化氢波	(150)
§ 7.4.2	铑的催化氢波	(150)
第八章	络合吸附波	(154)
§ 8.1	吸附波	(155)
§ 8.1.1	“电极/溶液”界面上的吸附	(155)
§ 8.1.2	电极上吸附物质的分类	(158)
§ 8.1.3	吸附后波和前波	(165)
§ 8.2	络合吸附波的分类	(169)

§ 8.2.1	络合物中金属离子的还原 (CAEM)	(169)
§ 8.2.2	络合物中配位体的还原 (CAEL)	(170)
§ 8.2.3	络合吸附催化波 (CAEMCE)	(171)
§ 8.2.4	金属离子催化前波 (CAEM')	(171)
§ 8.3	配位体的选择	(172)
§ 8.3.1	无机试剂	(173)
§ 8.3.2	有机试剂	(173)
§ 8.4	络合吸附波电流理论	(176)
§ 8.4.1	络合物中金属离子或配位体还原的电流方程式	(176)
§ 8.4.2	络合吸附催化电流方程式	(179)
§ 8.5	络合吸附波的研究方法	(182)
§ 8.5.1	络合性	(182)
§ 8.5.2	吸附性	(188)
§ 8.5.3	电活性	(196)

第三篇 近代极谱法和伏安法

第九章	线性扫描伏安法	(202)
§ 9.1	概述	(202)
§ 9.1.1	线性扫描示波极谱与经典极谱的比较	(203)
§ 9.1.2	线性扫描示波极谱的分类	(204)
§ 9.1.3	线性扫描示波极谱的特点	(204)
§ 9.2	仪器的装置及分析的依据	(205)
§ 9.2.1	仪器的基本线路	(205)
§ 9.2.2	定性和定量分析的依据	(206)
§ 9.3	线性扫描极谱理论	(207)
§ 9.3.1	可逆极谱波	(207)
§ 9.3.2	不可逆极谱波	(214)
§ 9.4	导数示波极谱	(216)

第十章 循环伏安法	(221)
§ 10.1 基本原理	(221)
§ 10.2 应用	(223)
§ 10.2.1 可逆过程标准电极电位的测定	(223)
§ 10.2.2 电极过程产物的鉴别	(224)
§ 10.2.3 电极过程的研究	(228)
第十一章 交流示波极谱和示波极谱滴定	(246)
§ 11.1 交流示波极谱	(246)
§ 11.1.1 概述	(246)
§ 11.1.2 $E-t$ 曲线	(246)
§ 11.1.3 $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线	(250)
§ 11.1.4 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线	(251)
§ 11.1.5 应用	(253)
§ 11.2 示波极谱滴定	(258)
§ 11.2.1 概述	(258)
§ 11.2.2 应用	(260)
第十二章 交流极谱	(265)
§ 12.1 概述	(265)
§ 12.1.1 定义	(265)
§ 12.1.2 仪器装置的基本线路	(265)
§ 12.1.3 定性、定量分析的依据	(267)
§ 12.1.4 特点	(268)
§ 12.2 交流极谱的基本理论	(269)
§ 12.2.1 可逆电极过程	(269)
§ 12.2.2 准可逆和不可逆电极过程	(273)
§ 12.2.3 平行催化电极过程	(275)
§ 12.3 相敏交流极谱	(277)

§ 12.4	二次谐波交流极谱	(279)
§ 12.5	张力电流法 (Tensammetry)	(281)
§ 12.6	交流循环伏安法	(286)
§ 12.7	应用	(289)
§ 12.7.1	无机物的测定	(289)
§ 12.7.2	有机物的分析	(290)
§ 12.7.3	电极过程的研究	(290)
第十三章	方波极谱	(294)
§ 13.1	概述	(294)
§ 13.1.1	定义	(294)
§ 13.1.2	基本原理	(294)
§ 13.1.3	仪器基本装置	(296)
§ 13.2	方波极谱电流理论	(298)
§ 13.2.1	可逆过程	(298)
§ 13.2.2	准可逆和不可逆过程	(301)
§ 13.2.3	平行催化反应过程	(302)
§ 13.3	影响方波极谱电流的因素	(304)
§ 13.4	方波极谱的特点	(305)
§ 13.5	方波极谱的应用	(306)
§ 13.6	方波极谱的改进	(307)
§ 13.6.1	电极的改进	(307)
§ 13.6.2	射频极谱	(308)
第十四章	脉冲极谱	(310)
§ 14.1	概述	(310)
§ 14.1.1	脉冲极谱的提出	(310)
§ 14.1.2	定义	(310)
§ 14.1.3	脉冲极谱的基本原理	(310)
§ 14.1.4	仪器装置的基本原理	(311)

§ 14.2	常规脉冲极谱	(312)
§ 14.2.1	常规脉冲极谱分析的依据	(312)
§ 14.2.2	常规脉冲极谱理论	(313)
§ 14.3	示差脉冲极谱	(317)
§ 14.3.1	示差脉冲极谱分析的依据	(317)
§ 14.3.2	示差脉冲极谱理论	(318)
§ 14.4	脉冲极谱的特点	(321)
§ 14.5	脉冲新技术	(322)
§ 14.5.1	逆向常规脉冲极谱	(322)
§ 14.5.2	示差常规脉冲极谱	(325)
§ 14.5.3	方波伏安法	(326)
§ 14.6	脉冲极谱的应用	(328)
§ 14.6.1	分析测定	(328)
§ 14.6.2	电极过程的研究	(330)
第十五章	计时分析法	(335)
§ 15.1	计时电位法	(335)
§ 15.1.1	概述	(335)
§ 15.1.2	计时电位法的理论	(336)
§ 15.1.3	计时电位法的应用	(340)
§ 15.2	计时电流法和计时电量法	(341)
§ 15.2.1	概述	(341)
§ 15.2.2	Anson 计时电量法	(342)
§ 15.2.3	Moncelli 计时电量法	(350)
第十六章	溶出伏安法	(353)
§ 16.1	概述	(353)
§ 16.2	阳极溶出伏安法	(354)
§ 16.2.1	电解富集	(354)
§ 16.2.2	溶出测定	(357)

§ 16.2.3	影响溶出峰电流的因素	(359)
§ 16.3	阴极溶出伏安法	(363)
§ 16.3.1	被测阴离子在电极上形成难溶膜	(363)
§ 16.3.2	被测变价金属离子与试剂在电极上 形成难溶膜	(365)
§ 16.4	工作电极	(366)
§ 16.4.1	汞电极	(367)
§ 16.4.2	非汞电极	(369)
§ 16.5	提高灵敏度和分辨能力的方法	(369)
§ 16.6	溶出伏安法的应用	(371)
§ 16.6.1	元素的痕量分析	(371)
§ 16.6.2	物质化学形态的研究	(374)
第十七章	吸附伏安法	(378)
§ 17.1	概述	(378)
§ 17.2	基本理论	(380)
§ 17.3	影响峰电流的因素	(381)
§ 17.4	体系吸附性的研究	(385)
§ 17.5	实验方法	(389)
§ 17.6	应用	(391)

第四篇 其它电化学分析方法

第十八章	电导分析	(400)
§ 18.1	概述	(400)
§ 18.2	电解质溶液的电导	(401)
§ 18.2.1	电导和电导率	(401)
§ 18.2.2	摩尔电导	(402)
§ 18.2.3	强电解质摩尔电导与离子移动速率的关系	(405)
§ 18.2.4	Debye - Hückel - Onsager 电导理论	(408)

§ 18.3	溶液电导的测量	(410)
§ 18.4	电导测定的应用	(413)
§ 18.4.1	直接电导法	(413)
§ 18.4.2	电导滴定法	(414)
§ 18.4.3	某些物理化学常数的测定	(417)
§ 18.4.4	电导检测器	(418)
第十九章	电位分析	(421)
§ 19.1	概述	(421)
§ 19.2	参比电极和指示电极	(423)
§ 19.2.1	参比电极	(423)
§ 19.2.2	指示电极	(428)
§ 19.3	离子选择性电极的电位	(432)
§ 19.3.1	离子选择性电极的一般结构	(432)
§ 19.3.2	膜电位	(433)
§ 19.3.3	离子选择性电极的电位	(437)
§ 19.4	离子选择性电极的分类、响应机理 和特性	(438)
§ 19.4.1	离子选择性电极的分类	(438)
§ 19.4.2	晶体(膜)电极	(439)
§ 19.4.3	非晶体(膜)电极——玻璃电极	(443)
§ 19.4.4	非晶体(膜)电极——活动载体电极	(448)
§ 19.4.5	气敏电极	(452)
§ 19.4.6	酶电极	(456)
§ 19.4.7	离子选择性电极的特性	(457)
§ 19.5	应用	(462)
§ 19.5.1	分析测定	(462)
§ 19.5.2	某些物理化学常数的测定	(467)
第二十章	电解分析和库仑分析	(476)

§ 20.1	概述	(476)
§ 20.2	基本原理	(477)
§ 20.2.1	分解电压和超电位	(477)
§ 20.2.2	Faraday 定律	(480)
§ 20.2.3	电流效率	(481)
§ 20.3	电重量分析	(482)
§ 20.3.1	电重量分析对电沉积的要求	(482)
§ 20.3.2	恒电流电重量分析	(483)
§ 20.3.3	恒电位电重量分析	(484)
§ 20.4	库仑分析	(485)
§ 20.4.1	控制电位库仑分析	(485)
§ 20.4.2	控制电位库仑分析的应用	(487)
§ 20.4.3	控制电流库仑分析	(488)
§ 20.4.4	控制电流库仑分析的应用	(493)

第五篇 电分析化学新进展

第二十一章 电极

§ 21.1	化学修饰电极 (Chemical Modified Electrode, CME)	(496)
§ 21.1.1	概述	(496)
§ 21.1.2	化学修饰电极的类型	(497)
§ 21.1.3	化学修饰电极在分析化学中的应用	(503)
§ 21.2	超微电极	(505)
§ 21.2.1	概述	(505)
§ 21.2.2	超微电极的基本特征	(506)
§ 21.2.3	超微电极的应用	(507)

第二十二章 光谱电化学

§ 22.1	概述	(511)
--------	----------	---------

§ 22.2	电极和电池结构	(512)
§ 22.2.1	电极	(512)
§ 22.2.2	电池的结构	(514)
§ 22.3	应用	(516)
§ 22.3.1	分析测定	(516)
§ 22.3.2	溶液反应动力学和电极表面的研究	(518)
第二十三章	卷积伏安法	(527)
§ 23.1	概述	(527)
§ 23.2	基本原理	(528)
§ 23.2.1	卷积、半积分和半微分的定义	(528)
§ 23.2.2	卷积伏安法理论	(530)
§ 23.3	仪器装置	(540)
§ 23.3.1	用电子计算机数字化技术	(540)
§ 23.3.2	用电子学上的模拟化技术	(541)
§ 23.4	应用	(542)
§ 23.4.1	分析测定	(542)
§ 23.4.2	电极过程的研究	(543)
第二十四章	生物电分析化学	(546)
§ 24.1	概述	(546)
§ 24.2	活体伏安法	(547)
§ 24.3	伏安免疫法	(547)
§ 24.3.1	酶标记伏安免疫法	(548)
§ 24.3.2	非酶标记伏安免疫法	(550)
§ 24.4	生物电化学传感器	(551)
§ 24.4.1	酶传感器	(551)
§ 24.4.2	细菌或组织传感器	(551)
§ 24.4.3	免疫传感器	(552)
§ 24.5	生物电分析化学的应用	(553)

第一篇 经典极谱

经典极谱法即 dc 极谱法是 1922 年捷克化学家 Heyrovský 发明的。1918 年 Heyrovský⁽¹⁾ 从事研究电解质溶液中汞表面张力随电位变化的电毛细管曲线，后来在其装置的线路中串入一灵敏的检流计，研究电流与电位的关系，于是便创立了极谱法，并经数十年的不懈努力，于 1959 年获诺贝尔化学奖。

极谱法是用滴汞电极电解被测溶液，并根据所得的电流-电压曲线进行定性和定量分析的方法。极谱法是一种特殊的电解分析法，其特殊性仅表现在两个电极上：一个面积很大的参比电极和一个面积很小的滴汞电极。

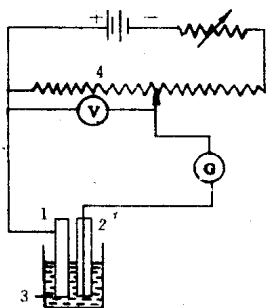


图 1 极谱分析的基本装置

- 1. 参比电极 2. 滴汞电极
- 3. 被测溶液 4. 滑线电阻

极谱分析的基本装置，如图 1 所示。从毛细管流出的汞滴称为滴汞电极。这种电极的面积很小，电解时电流密度很大，易于产生浓差极化，又称为极化电极。改变汞柱高度可以调节汞滴落时间，一般为 3—6 秒。被测溶液中的溶解氧，也能在滴汞电极上还原产生电流，因此，需预先通入惰性气体 (N_2 或 H_2) 或用其它方法除去。