

吴守国 袁倬斌

编 著

电分析化学原理

Dianfenxi Huaxue Yuanli

中国科学技术大学出版社

电分析化学原理

吴守国 袁倬斌 编著

中国科学技术大学出版社

2006·合肥

内 容 简 介

本书系统地阐述了电分析化学的基本理论和实验方法。基本理论包括界面电势理论、扩散电流理论和非扩散控制的极谱电流理论等;实验方法包括离子选择电极和电势分析法、极谱伏安分析法、暂态分析技术、交流技术、流体动力学方法以及电重量分析和库仑分析法等。同时也介绍了现代发展起来的液/液界面电化学方法、光谱电化学方法、色谱电化学联用技术以及生物电分析方法等。另外,本书还详细讨论了电化学的数值模拟技术以及电分析仪器的基本原理,并融入了作者的部分科研成果和教学心得。各章编配的习题指明了学生在学习要掌握的知识点以及在实际应用中需要注意的问题。本书主要用于化学和相关专业的研究生,也可用于化学专业的高年级本科生,同时对于从事电化学和电分析化学研究工作的科技人员亦具有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

电分析化学原理/吴守国,袁倬斌编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2006.2
ISBN 7-312-01876-9

I. 电… II. ①吴… ②袁… III. 电化学分析—高等学校—教材 IV. O657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 150861 号

中国科学技术大学出版社出版发行

(安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026)

网址:www.press.ustc.edu.cn

电话:发行部 3602905 编辑部:3602900

电子信箱:发行部 press@ustc.edu.cn 编辑部:edit@ustc.edu.cn

合肥学苑印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本:710×960/16 印张:25 字数:519千字

2006年4月第1版 2006年4月第1次印刷

印数:1~3000册

ISBN 7-312-01876-9/O·324 定价:39.00元

前 言

极谱电流理论的不断完善,极大地促进了电分析化学学科的发展。无论是从理论体系方面还是从实验技术的角度来看,电分析化学既是一门成熟的学科,又是一个极具挑战性的研究领域。传统的极谱伏安法越来越成为配角,研究内容正从测量转向表征,从溶液转向界面,从定量分析转向动力学分析和机理研究。并且,电分析方法越来越深入到生物(生命)科学、材料科学和环境科学的研究领域。

本书是在 1993 年版《电分析化学》一书的基础上修订而成的。和 1993 版一样,在编写中着重系统阐述电分析化学的基本理论和方法,紧密结合电分析化学学科的最新近展,力求概念明确,理论贯通,推导清楚,实想为读者提供一本内容丰富新颖,理论系统完整,能够反映现代电分析化学整体面貌的作品。由于作者的水平所限,错误在所难免,诚恳希望读者批评指正。

本书包括离子选择性电极和电势分析法、扩散电流理论和非扩散控制的电流理论、暂态分析技术、交流技术、流体动力学方法以及电重量分析和库仑分析法等基本电分析化学的内容,也介绍了包括吸附伏安法、液/液界面电化学、光谱电化学、色谱电化学联用技术以及生物电分析化学等近十几年发展起来的新技术。另外,也讨论了电化学数值模拟技术和电分析仪器原理,并融入了作者的部分科研成果和教学心得。

全书共 14 章,前 12 章是在 1993 年版《电分析化学》的基础上,经过增删合并,加工整理,修订而成,并改名为《电分析化学原理》。其中绪论部分单独列为第 1 章,原第 4 章“差分脉冲极谱”与第 5 章“有机极谱分析”合并为一章,原第 9 章“溶出伏安法”与第 10 章“吸附伏安法”合并为一章,原第 12 章“液/液界面电化学”进行了较大的改动,增加了界面电势,界面平衡,界面极化等内容。另外,根据教学需要增加了第 13 章“电化学数值模拟技术”和第 14 章“电分析仪器原理”两章新内容。需要说明的是,由

于“扫描电化学显微镜”、“电化学石英微天平”以及“电化学阻抗谱”等内容已经纳入另一本教材《电极过程动力学分析与电化学表征》中,故在本书未予讨论。

1993年版《电分析化学》的主要作者蒲国刚先生逝世已近二十年,在此,谨以此书修订版的出版作为纪念。

韩晓刚同志为本书的出版做了许多有益的工作,在此表示谢意。

作者

2005年6月

目 录

前言	(I)
1 绪论	(1)
1.1 电分析化学与电化学分析法	(1)
1.2 电分析化学的内容	(1)
1.2.1 电分析化学的研究领域	(1)
1.2.2 电分析化学的理论基础	(2)
1.2.3 电分析方法的分类	(3)
1.3 几个基本概念	(4)
1.3.1 “电位”与“电势”	(4)
1.3.2 “极谱法”和“伏安法”	(4)
1.3.3 “热力学分析法”和“动力学分析法”	(4)
1.4 本书的结构特点	(5)
1.5 参考书籍	(6)
2 离子选择性电极和电势分析法	(8)
2.1 界面电势	(8)
2.1.1 内电位和外电位	(8)
2.1.2 电化学位和电极电势	(9)
2.1.3 液体接界电势	(11)
2.2 离子选择性电极的电极电势	(16)
2.2.1 膜电势	(16)
2.2.2 离子选择性电极的电极电势	(17)
2.3 离子选择性电极的一般特性	(18)
2.3.1 能斯特响应	(18)
2.3.2 电势选择性系数	(19)
2.3.3 响应时间	(23)
2.3.4 膜电阻	(23)
2.3.5 不对称电势	(24)
2.3.6 温度系数	(24)

2.4 离子选择性电极的类型	(25)
2.4.1 晶体膜电极	(25)
2.4.2 非晶体膜电极	(29)
2.4.3 敏化离子电极	(32)
2.4.4 离子敏感场效应晶体管	(34)
2.5 分析方法	(35)
2.5.1 工作曲线法	(35)
2.5.2 离子计直读法	(36)
2.5.3 已知电极响应斜率的添加法	(38)
2.5.4 未知电极响应斜率的添加法	(38)
2.5.5 多标准添加法	(40)
2.5.6 电势滴定法	(42)
2.6 离子选择性电极分析的特点	(45)
习题	(47)
3 扩散电流理论与极谱分析	(51)
3.1 基本概念	(51)
3.1.1 电极反应的速度	(51)
3.1.2 极化电极和去极化电极	(52)
3.1.3 溶液电阻的影响	(53)
3.1.4 双电层和充电电流	(53)
3.2 传质过程——电迁移和扩散	(54)
3.2.1 液相传质流量方程	(54)
3.2.2 无对流的传质过程	(55)
3.2.3 电迁移传质过程	(56)
3.2.4 扩散传质过程	(56)
3.3 极限扩散电流	(57)
3.3.1 平面电极上的线性扩散	(59)
3.3.2 向静止的球形电极的扩散	(60)
3.3.3 向生长的滴汞电极的扩散	(60)
3.3.4 Ilkovič 方程的球形校正	(62)
3.3.5 影响极限扩散电流的因素	(63)
3.4 可逆极谱波	(64)
3.4.1 平面电极	(64)
3.4.2 可逆极谱波方程式	(67)
3.4.3 络合物的可逆还原	(67)

3.5 普通直流极谱的应用和限制	(69)
3.6 普通直流极谱的改进	(71)
习题.....	(73)
4 非扩散控制的极谱电流	(76)
4.1 引言	(76)
4.2 异相电荷传递动力学	(78)
4.2.1 一般的 iE 方程式	(78)
4.2.2 能斯特方程式	(80)
4.2.3 $i\eta$ 关系式	(81)
4.3 不可逆极谱波	(83)
4.3.1 线性扩散	(83)
4.3.2 不可逆极谱波方程式	(85)
4.4 动力学反应控制的极限电流	(87)
4.5 吸附或其它表面过程控制的极限电流	(89)
习题.....	(91)
5 脉冲极谱法	(93)
5.1 常规脉冲极谱	(93)
5.1.1 概述	(93)
5.1.2 充电电流和毛细管噪声电流	(94)
5.1.3 常规脉冲极谱电流方程式	(95)
5.1.4 常规脉冲极谱波方程式	(96)
5.2 差分(微分)脉冲极谱	(97)
5.2.1 电流方程式	(98)
5.2.2 灵敏度	(100)
5.3 脉冲伏安法	(103)
5.3.1 常规脉冲伏安法	(103)
5.3.2 差分脉冲伏安法	(103)
5.3.3 旋转电极脉冲伏安法	(104)
5.4 脉冲新技术	(104)
5.5 有机极谱分析	(107)
5.5.1 极谱法测定的有机物范围	(108)
5.5.2 有机极谱分析的一般特点	(109)
5.5.3 有机极谱分析的应用	(113)
习题.....	(113)
6 暂态分析技术	(114)

6.1 引言	(114)
6.1.1 稳态与暂态	(114)
6.1.2 稳态电流与暂态电流	(114)
6.1.3 暂态分析法	(115)
6.2 计时电流法和计时库仑法	(116)
6.3 计时电势法	(117)
6.3.1 一般理论	(118)
6.3.2 恒电流电解的 $E-t$ 曲线	(120)
6.3.3 双层电容的影响	(121)
6.3.4 循环计时电势法	(122)
6.3.5 导数计时电势法	(122)
6.4 线性扫描伏安法	(123)
6.4.1 线性扩散问题的求解	(124)
6.4.2 可逆体系	(125)
6.4.3 不可逆体系	(128)
6.5 循环伏安法	(132)
6.5.1 可逆体系	(132)
6.5.2 准可逆体系	(133)
习题	(135)
7 交流技术	(137)
7.1 引言	(137)
7.1.1 交流电路的复矢量	(137)
7.1.2 电化学池的等效电路	(139)
7.2 法拉第阻抗	(140)
7.2.1 化学体系的性质	(141)
7.2.2 由阻抗求动力学参数	(143)
7.3 交流极谱法	(145)
7.3.1 完全可逆电极过程	(145)
7.3.2 准可逆和不可逆过程	(147)
7.4 交流伏安法	(149)
7.4.1 线性扫描交流伏安法	(149)
7.4.2 循环交流伏安法	(150)
7.5 充电电流的区分——锁相技术	(152)
7.6 方波极谱	(154)
习题	(155)

8 流体动力学法	(156)
8.1 对流体系的理论处理	(156)
8.1.1 对流-扩散方程	(156)
8.1.2 流速的表示式	(157)
8.2 旋转盘电极	(158)
8.2.1 流速剖面	(159)
8.2.2 Levich 方程式	(160)
8.2.3 i - E 曲线	(162)
8.2.4 电极的旋转速度	(164)
8.3 旋转环和旋转环-盘电极	(165)
8.3.1 旋转环电极	(166)
8.3.2 旋转环-盘电极	(166)
习题	(169)
9 溶出伏安法	(171)
9.1 引言	(171)
9.2 溶出伏安法的电极	(172)
9.2.1 汞电极类	(172)
9.2.2 固体电极类	(173)
9.3 基本理论	(175)
9.3.1 阳极溶出伏安法	(175)
9.3.2 阴极溶出伏安法	(178)
9.4 实验技术	(180)
9.5 应用和限制	(182)
9.6 电势溶出法	(184)
9.6.1 概述	(184)
9.6.2 电势溶出法的基本原理	(185)
9.6.3 分析条件的选择	(186)
9.6.4 电势溶出分析的应用及特点	(187)
9.7 吸附伏安法	(188)
9.7.1 原理	(188)
9.7.2 实验方法	(189)
9.7.3 吸附伏安法的应用	(191)
习题	(195)
10 电重量分析与库仑分析	(197)
10.1 引言	(197)

10.2 概述	(198)
10.2.1 电解完成的程度	(198)
10.2.2 电流效率	(199)
10.2.3 电解池	(200)
10.3 控制电势电解法	(200)
10.3.1 电流-时间关系	(200)
10.3.2 电重量法	(202)
10.3.3 电解分离	(202)
10.3.4 库仑法	(204)
10.4 控制电流电解法	(205)
10.4.1 一般特征	(205)
10.4.2 库仑滴定	(206)
10.4.3 终点检测	(208)
10.4.4 微库仑法	(209)
习题	(211)
11 液/液界面电化学	(216)
11.1 引言	(216)
11.2 液/液界面平衡	(217)
11.2.1 离子在两相中的分配平衡	(217)
11.2.2 离子的界面电势	(218)
11.2.3 吉布斯转移能与分布电势	(219)
11.3 液/液界面的极化	(221)
11.3.1 理想极化的液/液界面	(221)
11.3.2 界面的氧化还原平衡	(222)
11.4 流过界面的电流	(223)
11.4.1 界面超电势	(223)
11.4.2 电流表达式	(224)
11.4.3 离子的转移速率常数	(225)
11.4.4 界面电荷转移系数	(226)
11.4.5 界面双电层	(226)
11.5 实验技术	(228)
11.5.1 电极系统	(228)
11.5.2 电解液滴电极	(229)
11.5.3 参比电极	(230)
11.5.4 稳态界面	(231)

11.5.5 计时电势法	(233)
11.5.6 循环伏安法	(235)
11.6 某些物质的液/液界面电化学	(236)
11.7 液/液界面电化学在分析化学中的应用	(243)
习题	(244)
12 联用技术	(245)
12.1 光谱电化学	(245)
12.1.1 薄层光谱电化学	(245)
12.1.2 表面增强的拉曼光谱(SERS)	(256)
12.1.3 电致化学发光(ECL)	(257)
12.2 色谱电化学	(257)
12.3 生物电分析化学	(263)
12.3.1 活体伏安法	(264)
12.3.2 伏安免疫法	(265)
12.3.3 生物电化学传感器	(267)
12.4 电泳法及其它	(270)
12.4.1 电泳法	(270)
12.4.2 等速电泳	(272)
12.4.3 毛细管区带电泳	(273)
12.4.4 胶束电动毛细管色谱	(274)
习题	(275)
13 电化学数值模拟技术	(276)
13.1 引言	(276)
13.1.1 电化学数值模拟的内容	(276)
13.1.2 数学方程的规范化处理	(277)
13.1.3 导数的有限差分表达式	(277)
13.1.4 数值模拟的意义	(278)
13.2 Box 方法和 Point 方法	(279)
13.2.1 Box 方法	(279)
13.2.2 Point 方法	(280)
13.2.3 λ 因子与模拟稳定性	(282)
13.2.4 数值模拟编程	(283)
13.2.5 模拟的距离	(284)
13.2.6 边界问题的处理	(284)
13.3 Crank-Nicholson 方法与不等间隔技术	(287)

13.3.1	对称性问题	(287)
13.3.2	隐含度的概念	(288)
13.3.3	Crank-Nicholson 方法	(290)
13.3.4	不等间隔技术	(291)
13.4	Runge-Kutta 积分法与正交多项式配置法	(294)
13.4.1	Runge-Kutta 积分法	(294)
13.4.2	正交多项式配置法	(296)
13.5	其它相关问题	(299)
13.5.1	伴随均相化学反应的问题	(299)
13.5.2	吸附动力学问题	(301)
13.5.3	对流传质问题	(303)
13.5.4	电流的近似计算问题	(304)
	习题	(306)
14	电分析仪器原理	(307)
14.1	运算放大器	(307)
14.1.1	理想运算放大器	(307)
14.1.2	实际运算放大器	(308)
14.2	放大器的运算功能	(309)
14.2.1	电流/电压转换器	(310)
14.2.2	电压比例器	(310)
14.2.3	加法器	(311)
14.2.4	积分器	(311)
14.2.5	微分器	(312)
14.2.6	对数和指数放大器	(313)
14.2.7	电压跟随器	(314)
14.3	放大器的放大功能	(315)
14.3.1	反相型放大器	(315)
14.3.2	同相型放大器	(316)
14.3.3	差动型放大器	(317)
14.4	放大器的控制功能	(318)
14.5	恒电势仪	(319)
14.5.1	基本原理	(319)
14.5.2	加法式恒电势仪	(320)
14.5.3	加法式恒电势仪的改进	(321)
14.5.4	双恒电势仪	(323)

14.6 恒电流仪·····	(324)
14.7 电势控制的难点·····	(325)
14.7.1 溶液电阻的影响·····	(326)
14.7.2 电解池的设计·····	(327)
14.7.3 高阻介质和高阻电极的问题·····	(328)
14.7.4 电阻的补偿电路·····	(328)
14.7.5 恒电势仪的功率扩展·····	(329)
14.8 电化学分析系统·····	(331)
习题·····	(335)
附录·····	(337)
I 标准还原电势表(25℃)·····	(337)
II 半波电势表·····	(349)
III 常用函数的拉普拉斯变换表·····	(383)

1 绪 论

1.1 电分析化学与电化学分析法

电分析化学是利用物质的电学和电化学性质进行表征和测量的科学,它是电化学和分析化学学科的重要组成部分,与其它学科,如物理学、电子学、计算机科学、材料科学以及生物学等有着密切的关系。

有人认为,电分析化学就是电化学分析法,就是应用电化学的基本原理和实验技术来进行分析。笔者以为,电分析化学和电化学分析法,二者在概念上是存在显著区别的,不能简单划等号。前者表示电分析化学是一门独立学科,而后者则表示是一门专门实验技术。从 20 世纪 80 年代以来,由于各种伏安技术的发展,各种极谱电流理论的不完善,使得电化学分析法从一门实验技术逐渐发展成为一门具有较强独立性的学科——电分析化学(Electroanalytical Chemistry)。目前,电分析化学已经建立了比较完整的理论体系。电分析化学既是现代分析化学的一个重要分支,又是一门表面科学,在研究表面现象和相界面过程中发挥着越来越重要的作用。

1.2 电分析化学的内容

1.2.1 电分析化学的研究领域

从现代意义上讲,电分析化学的研究领域至少应包括成分和形态分析,动力学和机理分析,表面和界面分析等方面的内容。

在化学成分分析中,电分析化学方法是一种公认的快速、灵敏、准确的微量和痕量分析方法。溶出伏安法测定重金属离子的浓度可以低至 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,结合催化方法,测定灵敏度可以达到 $10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,如果结合生物酶的专一催化反应,检测限可以达到 $10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [Myung-zoon Czae, Joseph Wang. Talanta, 1999, 50:921~928]。电分析仪器简单,价格低廉,特别是在有机、生物和药物、环境分析中

越来越显示出很大的潜力和优越性。另外,在一些苛刻的环境条件下,如流动的河流、非水化学流动过程、熔盐及核反应堆芯的流体中,电分析化学方法也是非常有用的。

电极过程动力学和电极反应机理的分析,是电分析化学的另外一个重要方面。电极过程中常常包含有在溶液中或在电极表面上进行的化学步骤、新相的生成和表面扩散步骤等。电极过程动力学的研究在冶金、电镀、有机物与无机物的电合成、化学电源、化学传感器以及金属材料的腐蚀防护等方面都具有重要意义。

物质在电极上的氧化还原反应机理是十分复杂的,但它的研究结果对许多学科都具有借鉴意义,特别是在生物化学和药物学研究领域。例如,药物在人体内的代谢过程就是一个生物氧化还原过程,与药物在电极上的氧化还原反应具有某些相似性。从电极反应的机理,可以了解这些药物的生物氧化还原过程,亦可研究热、光、氧、酒、酸、碱等对生物过程的影响,研究联合作用、协同效应和拒抗作用,研究人体中常见物质的影响等,为药物的临床应用和药理药效的研究提供理论依据。

近十几年才发展起来的表面和界面电分析化学,使得电分析化学跻身于高科技研究领域。油/水界面的研究在生物科学中的应用有着美好的前景,扫描隧道电化学探针已经引起人们越来越多的注意。光谱电化学、色谱电化学和其它联用技术的发展,促使电分析化学摆脱了传统的电化学研究方法的束缚,从分子水平上研究电极过程,研究材料表面结构,研究电极吸附形式,研究氧化膜的性质等,促进了电分析化学的发展和在材料科学、有机化学、医学及生物科学等方面的应用。色谱电化学检测器克服了 UV 检测器对无强发色基团物质检测的困难,实现了对无发色基团或发色基团弱的分子进行检测。光谱电化学的发展对于了解电极过程的基本行为及电极过程机理给出了令人鼓舞的前景,既能获得化学吸附物质的键与相对取向的详细信息,又可达到极高的灵敏度。化学修饰电极的应用使电极表面可以任意“裁剪”,相当于电极的分子设计,它在电催化、界面化学和双电层研究等方面已经取得了可喜的成绩。

值得指出的是,目前,关于“电化学”和“电分析化学”,人们并不着意去区分它们,特别是在许多前沿领域,从不分家,相互促进,对分析化学和化学学科的发展起着越来越重要的作用。

1.2.2 电分析化学的理论基础

我们可以把现代电分析化学方法分为两大类,一类是电势分析法,一类是极谱和伏安法。

电势分析法的理论是建立在电化学池热力学的基础上的。其中电化学位的概念在建立界面电势、膜电势以及电极电势的理论中具有重要意义。电化学位是针对带电粒子在电场中的行为而言的,对于中性分子,其电化学位与化学位是相等的。电势

分析法的定量关系式是能斯特(Nernst)方程

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (1.1)$$

式中, E 代表指示电极的电极电势, E° 为指示电极的标准电极电势, R 是焦耳常数, T 是实验温度, n 是电子交换数, F 是法拉第常数, a_{O} 和 a_{R} 分别表示氧化还原电对(O/R)的氧化态和还原态的活度。

现代极谱和伏安法的理论是建立在扩散电流理论基础上的, 而求解扩散电流的基本方程是菲克(Fick)第一定律和菲克第二定律。

菲克第一定律描述的是电活性物质向电极表面扩散传质的流量方程

$$J = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (1.2)$$

式中, J 表示流量, D 表示电活性粒子的扩散系数, $c(x, t)$ 表示离开电极表面距离为 x , 时间为 t 时的电活性物质的浓度。

电极表面的电活性物质的流量与通过电解池的电解电流具有正比关系。即

$$i = nFAD \left(\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.3)$$

从(1.3)式可以看出, 要想求得电解电流 i , 必须先得到浓度 $c(x, t)$ 的表达式。

菲克第二定律描述的是电解过程中电活性物质的浓度随离开电极表面的距离 x 和时间 t 变化的微分方程式

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.4)$$

因此, 根据具体电化学问题的初始和边界条件, 求解扩散方程(1.4), 就可以得到浓度 $c(x, t)$ 的表达式, 从而能够得到电极表面浓度($x=0$ 处) $c(0, t)$ 的表达式, 进而得到我们进行定量分析和求算电化学参数的清晰表示式。本书中各种极谱电流的方程均是通过求解扩散方程得到的。

要求解扩散方程(1.4)式, 需借助于数学工具——拉普拉斯(Laplace)变换。因此, 有关拉普拉斯变换的数学基础知识的准备是必需的。

1.2.3 电分析方法的分类

按 IUPAC 的建议, 电分析化学的实验方法可分为 5 大类:

- (1) 不考虑双电层和电极反应, 如电导测定等。
- (2) 有双电层现象但不考虑电极反应, 如表面张力测定、非法拉第阻抗测量等。
- (3) 有电极反应, 并于工作电极上施加恒定的激励信号, ① $i=0$, 电势分析法。② $i \neq 0$, 如计时电流法、计时电势法、电解分析法等。
- (4) 有电极反应, 并于工作电极上施加可变的大振幅激励信号, 如线性扫描伏安法、快速极谱等。