

分析化学丛书

第五卷 第五册

极谱催化波

高小霞 著



科学出版社

分析化学丛书
第五卷 第五册

极 谱 催 化 波

高 小 霞 著

科 学 出 版 社

1 9 9 1

内 容 简 介

极谱催化波是待测溶液在催化电极表面发生化学反应时产生的极谱波,它是电分析化学的一个重要分支,可以测定微量及痕量金属离子、非金属离子及某些有机化合物,具有分析速度快、灵敏度高、选择性好、仪器价格低廉、操作简便等特点。

本书系统总结了我国近30年来在极谱催化波方面的研究成果。作者和国内许多电分析化学家对元素周期表中除碱金属、稀有气体和放射性元素之外的各族元素都进行了比较深入的研究,提出了许多新的催化波体系,尤其是对铂族元素、稀土元素的催化波,络合吸附波的研究有突破、创新,解决了许多分析难题。方法适合国情,在生产、科研、教学及国防建设中应用广泛,具有我国特色,在国际上居领先地位。

全书共分十二章:前四章阐述催化波的基本理论、实验技术和最新进展,后八章按周期表分族和催化波分类系统介绍各种催化波,并着重阐明其机理,以使读者从中得到启发,进一步探索开拓新的催化波。

本书可供化学、化工、地质、冶金、环保、国防等部门的电化学分析工作者及高等学校分析专业教师、研究生和高年级学生参考。

分析化学丛书
第五卷 第五册
极 谱 催 化 波
高 小 霞 著
责任编辑 操时杰
科学出版社出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100707

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

*

1991年3月第一版	开本:550×1168 1/32
1991年3月第一次印刷	印张:22 3/8
平1—800	插页:精 2
印数:精1—600	字数:583 000

ISBN 7-03-001875-3/O · 369 (平)

ISBN 7-03-001876-1/O · 370 (精)

定 价: 压膜平装 16.70元
布脊精装 17.90元

44.6.4.11
4

《分析化学丛书》

编委会

顾 问	裘家奎	梁树权			
主 编	高小霞				
副主编	曾云鹄	周同惠	高 鸿		
编 委	梁晓天	史慧明	余仲建	赵藻藩	
	陈永兆	邓家祺	陈耀祖	罗文宗	
	黄贤智	童沈阳	操时杰		

《分析化学丛书》总目

第一卷

- 第一册 化学分析原理
第二册 分析化学中的离子平衡
第三册 分析化学中的多元络合物
第四册 分析化学中的溶剂萃取
第五册 络合滴定
第六册 无机痕量分析
第七册 分析化学中的数理统计方法

第二卷

- 第一册 近代有机定性分析
第二册 近代有机定量分析

第三卷

- 第一册 色谱理论基础
第二册 气相色谱法
第三册 高效液相色谱法
第四册 无机色谱
第五册 纸色谱和薄层色谱

第四卷

- 第一册 分光光度分析
第二册 光度分析中的有机试剂
第三册 原子吸收及原子荧光光谱
第四册 现代发射光谱分析

第五卷

- 第一册 电分析化学导论
第二册 离子选择性电极
第三册 电解与库仑分析
第四册 极谱电流理论
第五册 极谱催化波
第六册 方波和脉冲极谱
第七册 溶出伏安法

第六卷

- 第一册 放射化学分析
第二册 热量分析
第三册 金属中的气体分析
第四册 分析化学中的电子技术

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,从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

序 言

50年代初,北京大学化学系仅有一台捷克斯洛伐克产的V-301型极谱仪.由于国家建设的需要和生产的蓬勃发展,极谱分析得到普遍应用,学校将极谱分析作为电化学分析的一个主要方法,开设课程并开展研究.为适应当时对半导体材料、探矿、冶炼和高纯物质分析的要求,极谱分析和其它分析方法一样,需要寻求灵敏、快速的分析途径.不少单位研制成单扫描示波极谱仪和方波极谱仪,分析灵敏度比直流极谱仪提高一二个数量级.限于实验条件,我们不从仪器而从化学反应来考虑,即利用催化波进行分析.早在1930年捷克斯洛伐克学者就已经发现有一种不寻常的极谱波,称之为催化波,并作了理论研究.我们从60年代开始,根据文献上已有的典型例子进行试验,使之用于分析;并探索钛、钒、钼、钨、铁、钴、镍、砷、锑等元素形成催化波的条件和在分析中的应用^[1].此时国内高等院校和研究所都开展这方面的研究工作,催化波作为一种灵敏的极谱分析方法引起生产部门的极大兴趣.例如我们与地质科学院探讨铂族元素的催化波,提出了在直流极谱振动子方波极谱及单扫描示波极谱上铂、铑、铱的高灵敏度(10^{-9} — $5 \times 10^{-11}M^{11}$)催化氢波,并用于复杂的矿物分析.我们把同时期其它单位的工作一起总结在《铂族元素的极谱催化波》^[2]一书中.由于极谱催化波所用仪器比较简单、方法灵敏、有一定选择性,而且操作简便、快速,各有关单位尤其是地质、冶金部门都积极开展催化波的研究.到1978年,我国已发现3—40种元素的50多种催化体系的催化波,且绝大多数均应用于矿石分析,并已总结在“电化学分析三十年”一文的第三部分中^[3].以后我们的实验条件日趋完善,便着重研

1) 按法定计量单位规定, M 为非许用单位, $1M \triangleq 1\text{mol/L} = 10^3\text{mol/m}^3$,下同.

究稀土元素的催化波^[4]。到目前为止,全国共研究过 50 多种元素的 70 余种体系的催化波,应用面大为扩展。因此,我们感到有必要把这些工作写在分析化学丛书的《极谱催化波》一册中,书中强调了理论研究的重要性,以便指导实践,发现更多的催化波,使极谱分析更好地向前发展。

严格地说,催化波这一名词不能包括所有不同反应机理的灵敏的极谱波,但为了简便起见,本册仍称为《极谱催化波》。催化波一般分为三大类:一类是电极反应伴随化学反应的平行催化波;二类是氢的催化波;三类是络合吸附波。络合吸附波又包括络合物吸附波、催化前波、配位体催化波等,它们能在溶液中和电极表面上发生各种络合、吸附的催化过程而提高分析灵敏度,是目前最大的一类催化波,也是我国应用得最多的一类,我们特称它为“络合吸附波”。一、二类的理论比较完整,但是电极过程相当复杂,伴随化学反应的动力波更是复杂,而且汞电极表面的吸附现象越来越显得重要,研究工作还不够深入;第三类的理论还不很成熟。不过无论从理论或应用来看,它的发展前景是很广阔的。本册前四章从极谱分析的进展讲起,着重介绍这三大类催化波的理论 and 实验方法,后八章是按元素周期表分族,叙述国内外发表的各种催化波的机理和应用。

南京大学高鸿、张祖训教授,武汉大学赵藻藩、周性尧教授热情审阅本书初稿,提出许多宝贵意见,谨致衷心谢意。本书内容极为丰富,由于本人水平所限,错误和不足之处仍可能存在,欢迎读者批评、指正,以便将来补充、修正。

作者

参 考 文 献

- [1] 高小霞,高等学校化学学报,1(1),121(1980).
- [2] 高小霞、姚修仁,《铂族元素的极谱催化波》,科学出版社(1977).
- [3] 高小霞,分析化学,7(5),339(1979); Reviews in Analytical Chemistry, VII (1,2), Special issue, pp. 56-75 (1983).
- [4] 高小霞,化学通报,(2)1,(总65)(1982).

符 号 表

(一) 英文符号

- A 电极面积, 吸附
- AC 或 ac 交流电
- ACP 交流极谱
- a 活度, 吸附
- b 溶液本体
- c 浓度、电容, 化学反应
- C° 本体浓度, 起始浓度
- C° 本体浓度
- C_d 微分电容
- C_o 或 C_{ox} 氧化态浓度
- C_R 或 C_{red} 还原态浓度
- C^S 电极表面浓度
- $C, \mu C$ 库仑, 微库仑
- C. I. Colour Index 染料(颜料)索引
- CV 循环伏安法
- D 扩散系数
- DCP 直流极谱
- DPP 微分脉冲极谱
- DME 滴汞电极
- d 天
- dl 电双层
- E 电极电位、电压, 电极反应
- E° 标准电极电位
- $E_{1/2}$ 半波电位
- $E_{p/2}$ 半峰电位
- E_p 峰电位
- F 法拉第常数
- f 频率
- ΔG 摩尔自由能变化
- ΔH 摩尔热焓变化
- ΔS 摩尔熵变化
- HDME 悬汞滴电极

h 汞柱高,小时
 I 电流密度,离子强度
 i 电流强度
 i_a 阳极电流强度
 i_c 阴极电流强度
 i^0 交换电流密度
 i_c, i_{cat} 催化电流强度
 i_d 平均极限扩散电流
 i_k 动力电流
 i_l 极限电流强度
 i_{max}, i_{lim} 最大电流
 $i_p(I_p)$ 峰电流
 i_r 不可逆
 K 平衡常数
 k 反应速率常数
 k_f, k_b 正、反向电极反应速率常数
 k_s 标准电极反应速率常数
 M mol/L, mol/dm³ 10³mol/m³,
mCi 毫居里
 m 汞流速
min 分
NPP 常规脉冲极谱
 n 电子转移数
 Q, q 电量
 R 气体常数,电阻
 r 可逆,吸引系数,离子半径
s 秒
SWP 方波极谱
 T 绝对温度
t 吨
 t_1 滴下时间
V 伏特
 W 峰宽度
 $W_{1/2}$ 半峰宽度
 x 距离
 z 零电荷,离子价数。

(二) 希文符号

- α 电子转移系数
- β 吸附系数, 络合物累积稳定常数
- Γ 吸附量
- Γ_s, Γ_m 饱和吸附量
- δ 表面张力
- η 超电压 (电位), 溶液粘度
- θ (Θ) 覆盖度
- ψ, ψ_0 , IHP (内 Helmholtz, 面) 上相对于本体溶液的电位
- ϕ_1 OHP (外 Helmholtz, 面) 上相对于本体溶液的电位
- τ 过渡时间, 电位或电流反向时间, 脉冲持续时间, 寿命
- μ 反应层厚度
- ν 扫描速度 (V/s)
- ω 圆频率, 角速度
- γ γ 射线
- x 表示 $k_1 C_1 t$

目 录

第一章 极谱分析的进展	1
§ 1.1 普通(直流)极谱分析.....	1
§ 1.1.1 可逆波、扩散控制的电极过程.....	1
§ 1.1.2 不可逆波、电荷转移速度控制的电极过程.....	4
§ 1.1.3 电双层结构对电极过程的影响.....	6
§ 1.1.4 伴随(偶联)化学反应的电极过程.....	9
§ 1.1.5 普通极谱分析的一些进展.....	15
§ 1.2 交流示波极谱和单扫示波极谱.....	16
§ 1.2.1 交流示波极谱分析.....	16
§ 1.2.2 单扫示波极谱分析和循环伏安法.....	17
§ 1.3 交流极谱分析.....	21
§ 1.3.1 正弦波交流极谱.....	21
§ 1.3.2 相敏交流极谱.....	23
§ 1.3.3 张弛波.....	23
§ 1.4 方波极谱和脉冲极谱分析.....	24
§ 1.4.1 方波极谱分析.....	24
§ 1.4.2 脉冲极谱分析.....	26
§ 1.5 卷积伏安法、半微分电分析法.....	32
§ 1.6 电子计算机在电化学分析中的应用.....	36
参考文献.....	38
第二章 极谱催化波的理论	40
§ 2.1 动力波和催化波.....	40
§ 2.2 伴随(偶联)化学反应的动力波.....	41
§ 2.2.1 前行化学反应的动力波(CE).....	41
§ 2.2.2 后随化学反应的动力波(EC).....	46
§ 2.3 平行化学反应的催化波[EC' 或 EC(R)].....	48

§ 2.3.1	一级(准一级)平行催化电流	50
§ 2.3.2	二级平行催化电流	56
§ 2.4	极谱催化波理论的发展	57
§ 2.4.1	交流极谱的催化电流理论	57
§ 2.4.2	线性变位示波极谱催化电流理论	62
§ 2.4.3	方波极谱催化电流理论	63
§ 2.4.4	脉冲极谱催化电流理论	65
§ 2.5	催化氢波	70
§ 2.5.1	氢波的性质	71
§ 2.5.2	催化氢波的理论	73
§ 2.5.3	催化氢波的分类和解释	77
	参考文献	90
第三章	极谱络合吸附波	93
§ 3.1	络合吸附波的涵义	93
§ 3.2	吸附理论和吸附波	93
§ 3.2.1	吸附等温式	93
§ 3.2.2	汞电极表面吸附的各种类型	95
§ 3.2.3	吸附波和表面活性物质	106
§ 3.3	极谱络合物波	117
§ 3.4	极谱络合吸附波	121
§ 3.4.1	催化前波	122
§ 3.4.2	配位体催化波	128
§ 3.4.3	络合物吸附波	136
§ 3.5	形成络合吸附波的条件	139
§ 3.5.1	配位体的选择	139
§ 3.5.2	配位体的还原机理	142
	参考文献	146
第四章	各类极谱催化波的研究方法	149
§ 4.1	直流(经典)极谱中的实验方法	149
§ 4.1.1	电流与汞柱高	149
§ 4.1.2	温度系数	151
§ 4.1.3	瞬时电流-时间($i-t$)曲线	153

§ 4.1.4	电毛细管曲线和微分电容曲线	158
§ 4.1.5	电活性络合物的研究方法	162
§ 4.1.6	其它方法	165
§ 4.2	单扫示波极谱中的实验方法	167
§ 4.2.1	线性电位扫描与吸附	167
§ 4.2.2	循环伏安法	169
§ 4.3	脉冲极谱中的实验方法	186
§ 4.3.1	反扫脉冲极谱	186
§ 4.3.2	脉冲极谱与吸附现象	137
§ 4.4	交流极谱中的实验方法	191
§ 4.4.1	交流极谱与电极可逆过程	191
§ 4.4.2	张弛波	192
§ 4.4.3	其它交流方法	193
§ 4.5	三种计时方法	194
§ 4.5.1	计时电位法	194
§ 4.5.2	计时电流法	196
§ 4.5.3	计时电量(库仑)法	198
§ 4.6	旋转电极方法	202
§ 4.6.1	旋转-圆盘电极	202
§ 4.6.2	旋转环-盘电极	205
参考文献	207

第五章 铍、镁、钙、硼、铝、镓、铟、铊、锗、锡和铅的灵敏极

谱波	209	
§ 5.1	铍	209
§ 5.2	镁	214
§ 5.3	钙	218
§ 5.4	硼	218
§ 5.5	铝	219
§ 5.5.1	铝(III)的极谱波	219
§ 5.5.2	铝(III)的络合物吸附波	221
§ 5.6	镓	225

§ 5.6.1	镓(III)的阳极化波	225
§ 5.6.2	镓(III)的染料波	226
§ 5.7	铟	235
§ 5.7.1	铟(III)的极谱催化前波	235
§ 5.7.2	铟(III)的络合吸附波	237
§ 5.8	铊	244
§ 5.9	锗	246
§ 5.10	锡	253
§ 5.11	铅	257
	参考文献	260

第六章 钛、锆(铪)、钒、铌、钽、铬、钼、钨、钽(铪)和铯的极谱催化波

	钛	264
§ 6.1	钛	264
§ 6.1.1	钛(IV)与有机酸络合物波	264
§ 6.1.2	钛(IV)的平行催化波	265
§ 6.2	锆、铪	270
§ 6.3	钒	277
§ 6.3.1	钒(V)的平行催化波	277
§ 6.3.2	钒(V)的络合物催化波	281
§ 6.4	铌、钽	285
§ 6.4.1	铌(V)和钽(V)的催化波	285
§ 6.4.2	钽(V)的催化波	290
§ 6.5	铬	291
§ 6.5.1	铬(III)-氨羧络合剂- NO_3^- 体系	292
§ 6.5.2	铬(VI)- NO_3^- (NO_2^-)-en体系	294
§ 6.6	钼	298
§ 6.6.1	钼(VI)- H_2O_2 体系	298
§ 6.6.2	钼(VI)- ClO_4^- (ClO_3^- , NO_3^-)体系	299
§ 6.6.3	钼(VI)- α -羟基酸- ClO_3^- 体系	304
§ 6.6.4	钼(VI)的其它催化体系	307
§ 6.7	钨	310

§ 6.7.1 钨(VI)的催化氢波.....	310
§ 6.7.2 钨(VI)的催化波.....	312
§ 6.8 锰.....	318
§ 6.9 锝.....	322
§ 6.10 铼.....	323
参考文献.....	328
第七章 铁、钴、镍的极谱催化波和催化氢波.....	333
§ 7.1 铁(III, II).....	333
§ 7.1.1 铁(III, II)的催化波.....	333
§ 7.1.2 铁(III, II)的络合物吸附波.....	335
§ 7.2 钴(III, II).....	344
§ 7.2.1 钴盐与半胱氨酸、胱氨酸、蛋白质的催化氢波.....	346
§ 7.2.2 钴(II)-KSCN 中的催化波.....	363
§ 7.2.3 钴(II)-丁二酮肟-NH ₃ -NH ₄ Cl 体系的催化波.....	373
§ 7.2.4 钴(II)与含氮类化合物的催化波.....	393
§ 7.3 镍(II).....	401
§ 7.3.1 镍(II)与蛋白质、氨基酸体系的催化氢波.....	401
§ 7.3.2 镍(II)-KSCN 体系的催化波.....	406
§ 7.3.3 镍(II)-丁二酮肟-NH ₃ -NH ₄ Cl 体系的催化波.....	413
§ 7.3.4 镍(II)与含氮化合物的催化前波.....	421
参考文献.....	434
第八章 铂族元素的催化氢波.....	439
§ 8.1 钌和铑的催化波.....	441
§ 8.1.1 钌的催化波.....	441
§ 8.1.2 铑的催化波.....	447
§ 8.2 铑和铱的催化波.....	450
§ 8.2.1 铑的催化波.....	450
§ 8.2.2 铱(IV)的催化波.....	461
§ 8.3 钯和铂的催化波.....	464
§ 8.3.1 钯的催化波.....	464
§ 8.3.2 铂的催化氢波.....	470

参考文献	478
第九章 铜、银、金、锌、镉、汞的极谱催化波	481
§ 9.1 铜	481
§ 9.1.1 铜(II)的络合物波	481
§ 9.1.2 铜(II)的催化波	482
§ 9.2 银和金	494
§ 9.2.1 银(I)	494
§ 9.2.2 金(III)	495
§ 9.3 锌	496
§ 9.3.1 锌(II)的络合物波	496
§ 9.3.2 锌(II)的络合物吸附波	498
§ 9.4 镉	502
§ 9.4.1 镉(II)的络合吸附波	502
§ 9.4.2 镉(II)的各种极谱波	504
§ 9.4.3 镉(II)的诱导吸附波	506
§ 9.4.4 镉(II)的催化波	509
§ 9.5 汞	512
参考文献	512
第十章 氮、磷、砷、锑、铋和氧、硫、硒、碲的催化波	514
§ 10.1 氮、氧的阴离子	514
§ 10.1.1 硝酸根和亚硝酸根	514
§ 10.1.2 氮、碳、硫的阴离子	523
§ 10.2 磷	525
§ 10.3 砷	529
§ 10.4 锑	533
§ 10.4.1 锑(III)的络合物波	533
§ 10.4.2 锑(III)的催化波	537
§ 10.5 铋	541
§ 10.5.1 铋(III)的极谱波	541
§ 10.5.2 铋(III)的络合吸附波	546
§ 10.6 硒	552