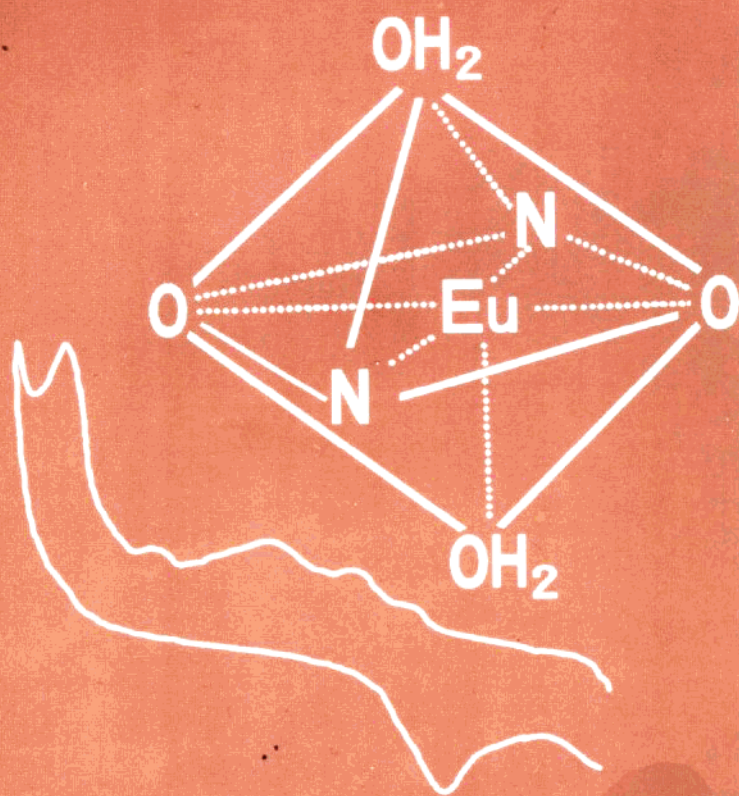


配合物电分析化学

卢小泉 康敬万 高锦章 编著



中國石化出版社

前 言

电分析化学由物理化学和分析化学组成,属于当今分析化学中最活跃的领域之一,不但可用于成分及含量测定,而且可用于组成和结构分析。我国老一辈的科技工作者,为该学科的发展打下了坚实的基础。

西北师范大学分析化学研究室自 80 年代中期将该项技术应用于稀土及过渡金属元素配合物的研究中,先后有 10 余名研究生参与该课题的研究,卢小泉同志是其中之一。他曾在长春应化所电分析研究室进修和中山大学化学系攻读博士学位,在汪尔康院士、董绍俊教授、莫金垣教授的悉心指导下完成学业后,回到母校工作,为该研究注入了新的血液。本书初稿充分结合了本研究室的教学和研究实践,后经多次修改作为本室研究生教材,收到了良好的效果。

西北师范大学分析化学属甘肃省首批重点学科,多年来一直受到省教委和省科委的大力支持,除常规的电分析仪器外,近期又由美国进口了一台 CHI-600 电化学工作站,它与化学系测试中心的其它仪器配合,给这一研究领域创造了良好的条件。在此,对有关专家学者,有关单位及本系的同事深表谢意,同时感谢南非 Witwatersrand 大学 Cukrowski 教授在完成本书的过程中给予的帮助。

由于作者水平及实践范围的限制,书中谬误及不妥之处,恳请专家指正。

作 者

目 录

第1章 电分析化学基础	(1)
1.1 电分析化学的分类	(1)
1.1.1 电分析化学的内容	(1)
1.1.2 电分析化学方法的分类	(2)
1.2 电极的双电层结构	(2)
1.2.1 双电层的结构	(2)
1.2.2 电极过程中几个重要概念	(3)
1.3 暂态与稳态	(7)
1.3.1 暂态与稳态	(7)
1.3.2 暂态电流与稳态电流	(8)
1.3.3 暂态分析方法	(8)
1.4 Fick 扩散定律	(8)
1.4.1 Fick 第一定律	(8)
1.4.2 Fick 第二定律	(10)
1.5 电分析技术概述	(12)
1.5.1 计时电流法与计时库仑法	(12)
1.5.2 极谱法	(15)
1.5.3 线性扫描伏安法	(15)
1.5.4 旋转圆盘电极	(15)
1.5.5 计时电位分析法	(16)
1.6 脉冲极谱法 ^[29,32]	(17)
1.6.1 常规脉冲极谱法	(17)
1.6.2 脉冲极谱中的充电电流和毛细管噪声电流	(18)
1.6.3 NPP 电流方程式	(18)
1.6.4 差示脉冲极谱法	(20)
参考文献	(24)
第2章 混配配合物化学基础	(25)
2.1 配合物的一些基本概念 ^[1]	(25)
2.1.1 配位理论	(25)
2.2 配合物的化学键理论	(27)
2.2.1 配位键理论	(27)

2.2.2 晶体场-配位场理论 ^[2]	(28)
2.2.3 分子轨道理论	(34)
2.2.4 反馈键 (σ - π 配键) ^[4]	(37)
2.3 混配配合物的基本分类	(38)
2.4 混配配合物的反应类型	(42)
2.5 混配配合物在溶液中的稳定性	(44)
参考文献	(49)
第3章 配合物极谱学	(51)
3.1 概 述	(51)
3.2 极谱扩散理论概要 ^[6,7]	(51)
3.2.1 极谱电极的特殊性	(52)
3.2.2 Ilkovic 方程式	(53)
3.2.3 Ilkovic 方程式的校正	(54)
3.2.4 影响扩散电流的因素	(55)
3.3 简单金属离子的极谱波 ^[10]	(58)
3.4 二元配合物的极谱研究方法	(65)
3.4.1 Lingane 法 ^[18]	(65)
3.4.2 Deford—Hume 法 ^[22, 23, 24]	(68)
3.4.3 徐光宪法 ^[28]	(71)
3.4.4 配合物的扩散活化能 ^[29]	(74)
3.5 溶液中扩散系数和配合物的平衡关系	(76)
3.5.1 由扩散系数求算配合物的形成常数	(76)
3.5.2 假形成曲线法 ^[40]	(79)
3.5.3 几种方法的比较	(80)
3.6 电极反应中配合物电子转移数的测定	(80)
3.6.1 直接检定电解产物的方法	(80)
3.6.2 极谱法	(81)
3.6.3 库仑法和极谱库仑法	(84)
3.7 差示脉冲极谱 (DPP)中的配合物方法	(84)
3.7.1 Heath-Hefter 法	(84)
3.7.2 配体存在时的汞的阳极氧化波	(86)
3.8 混配配合物的极谱学方法	(91)
3.8.1 Schaap-McMasters 法 ^[82]	(91)
3.8.2 弱型混配配合物研究法——Rodriguez-Placeres 法	(97)

3.8.3 Souchay-Faucherre 法 ^[104]	(101)
3.9 混配配合物极谱测定	(103)
3.9.1 混配配合物的组成和稳定常数	(103)
3.9.2 变价离子的混配配合物	(106)
3.9.3 混配配合物的不可逆机理	(108)
参考文献	(110)
第4章 配合物的伏安法研究	(114)
4.1 线性扫描伏安法	(114)
4.1.1 基本原理	(114)
4.2 LSV 的电流—电位曲线	(116)
4.2.1 峰电流方程式	(116)
4.2.2 峰电流和峰电势	(118)
4.3 配合物的 LSV 研究	(119)
4.3.1 氨基酸配合物的 LSV 研究	(119)
4.3.2 有机磷酸配合物的 LSV 研究概况	(121)
4.4 循环伏安法(CV) ^[5,21]	(125)
4.4.1 可逆体系	(125)
4.4.2 准可逆体系	(126)
4.5 配合物的 CV 研究	(127)
4.6 卷积伏安法(Convolution Voltammetry)	(134)
4.6.1 卷积伏安电流的数值运算	(135)
4.6.2 可逆电极反应的卷积伏安理论	(135)
4.6.3 去卷积伏安电流理论	(137)
4.6.4 不可逆电极反应的卷积伏安电流理论	(138)
4.6.5 卷积循环伏安法	(140)
4.7 配合形成的 CCV 和 DCV 研究	(142)
4.7.1 配合物稳定常数的 CCV(卷积循环伏安法)求法	(143)
4.7.2 CCV 的实际应用	(145)
4.8 摩尔比法在竞争性配位反应中的应用	(148)
4.8.1 配合物稳定常数和质子常数的研究概况	(149)
4.8.2 摩尔比法中的理论平衡	(151)
4.8.3 配合物摩尔分数的估算——一种半经验方法	(151)
4.8.4 实际应用	(151)
参考文献	(153)

第 5 章 极谱配位吸附波	(156)
5.1 吸附理论	(156)
5.1.1 Langmuir 等温式	(156)
5.1.2 Frumkin 等温式	(157)
5.2 极谱配位吸附波的分类	(157)
5.2.1 催化前波(CAEM')	(157)
5.2.2 活性配合物中金属离子的还原(CAEM)	(158)
5.2.3 活性配合物中配位体的还原(CAEL)	(159)
5.2.4 配位吸附催化波 ^[24] (CAEMCE)	(159)
5.3 配位吸附体系的研究方法 ^[1,31,32]	(159)
5.3.1 一般的方法	(160)
5.3.2 线性扫描和循环伏安法	(161)
5.3.3 脉冲极谱法	(164)
5.3.4 交流极谱法 ^[47]	(164)
5.3.5 计时电量法 ^[33]	(165)
5.4 配位吸附波电流理论	(167)
5.4.1 理论研究概况	(167)
5.4.2 CAEL 过程的配位吸附电流理论 ^[21]	(167)
5.4.3 吸附催化波(CAEMCE)的 LSP 理论 ^[80]	(171)
5.4.4 活性配合物中金属离子还原(CAEM)的 LSP 理论 ^[81,9,82]	(176)
5.4.5 配位吸附波的 DPP 方程式 ^[84]	(180)
5.5 活性配合物的结构和稳定常数测定	(183)
5.5.1 ЯЦИМИРСКИЙ 处理法 ^[85]	(183)
5.5.2 李南强-高小霞法 ^[86]	(184)
5.5.3 李南强-高小霞法的修正表示式 ^[92]	(185)
5.6 配位吸附波中的配位体选择	(189)
5.6.1 三苯甲烷类	(190)
5.6.2 醌 类	(191)
5.6.3 肟类	(192)
5.6.4 邻菲罗啉类	(192)
5.6.5 环 类	(192)
5.6.6 其 它	(196)
5.7 偶氮类试剂的配位吸附波	(196)
5.7.1 金属-偶氮类试剂配合物的吸附催化波	(196)

5.7.2 偶氮类试剂在催化极谱分析中的应用	(198)
5.8 三元配合物在极谱分析中的应用	(205)
5.8.1 混配配合物在极谱分析中的应用 ^[249]	(205)
5.8.2 表面活性剂在极谱分析中的应用	(208)
5.8.3 三元杂多酸在极谱分析中的应用	(209)
5.9 配位吸附波的发展展望 ^[248,239]	(209)
参考文献	(212)
第6章 Lagrange 原理在电极过程动力学中的应用	(221)
6.1 一般描述	(221)
6.2 Lagrange 定理	(222)
6.3 电流方程的反演变换	(223)
6.3.1 当 $f > 0$ 和 f 较大时, 电流方程的变换处理	(223)
6.3.2 $ f $ 较小时, 式 (6-14) 的变换方程	(225)
6.3.3 当 $f < 0$ 和 $ f $ 较大时, 式 (6-14) 的转换方程	(226)
6.4 单电流阶跃极化和循环电流阶跃极化中的电动力学	(227)
6.4.1 单电流阶跃极化 (SCSP)	(228)
6.4.2 循环电流阶跃法 (CCSP)	(229)
6.5 电极上的正弦波极化 (Sinusoidal Polarization of Single Electrode)	(231)
6.5.1 概述	(231)
6.5.2 理论推导	(231)
6.5.3 几种理论结果的比较	(233)
6.5.4 电位的高阶表达式	(235)
6.6 稳态动力学理论	(235)
6.6.1 概述	(235)
6.6.2 质量传递 (Mass Transfer)	(236)
6.6.3 稳态电位	(237)
6.6.4 单个电极上的稳态分电流	(241)
6.6.5 E_s 与电极面积 A 的关系	(242)
6.7 配合物不可逆波的 Gellings 处理方法	(243)
6.7.1 可逆电位 $E'_{1/2}$ 的求算过程	(243)
6.7.2 标准速率常数 k_s 和电子转移系数 α 的计算	(244)
参考文献	(245)
第7章 电位滴定分析法	(247)

7.1	pH-电位滴定法测定质子化常数	(247)
7.1.1	分步滴定	(248)
7.1.2	中和重叠滴定	(248)
7.2	配合物稳定常数的测定	(250)
7.2.1	pH 滴定法 ^[4]	(250)
7.2.2	从 pM 测配合物的稳定常数	(252)
7.2.3	同时测 pH 和 pM	(253)
7.3	混配配合物的稳定常数测定	(254)
7.4	混配配合物中配体间的芳环堆积作用	(257)
7.4.1	堆积作用的定义及其定量表示 ^[17]	(257)
7.4.2	影响堆积作用的因素	(258)
7.4.3	研究堆积作用的实验方法	(260)
7.5	混配配合物中配位体间的疏水作用 ^[21]	(261)
7.5.1	疏水作用的涵义及其量度	(261)
7.5.2	影响疏水作用的因素	(262)
7.6	pH 电位滴定法中的化学计量学新方法 ^[32]	(264)
7.6.1	数值遗传算法	(264)
7.6.2	评价函数的选择	(266)
7.6.3	初值的选取	(266)
7.7	电位滴定数据的计算机程序 ^[37]	(267)
7.7.1	程序流程图	(267)
7.7.2	程序特点及说明	(268)
	参考文献	(272)
第 8 章	配合物的稳定性规律及理论计算	(274)
8.1	离子极化原理	(275)
8.2	配合物稳定常数的计算式	(276)
8.3	影响配合物稳定性的因素	(279)
8.4	混配配合物的形成机制	(282)
8.4.1	概述	(282)
8.4.2	影响混配配合物稳定性的因素	(283)
8.5	混配配合物稳定常数计算	(287)
8.6	混配配合物在分析化学上的应用	(288)
8.7	计算机在配合物电分析化学中的应用	(290)
8.7.1	二元体系的计算程序	(290)
8.7.2	三元体系的计算程序	(294)
	参考文献	(298)
	附录	(300)

第 1 章 电分析化学基础

1.1 电分析化学的分类

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学科，它是电化学和分析化学学科的重要组成部分，与其它学科有着密切的关系。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分支，也是表面科学的重要组成部分，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。

1.1.1 电分析化学的内容

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

在化学成分分析中，电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，它的测定浓度可低至 10^{-12}mol/L ，而且仪器简单，价格低廉，特别在分析测定中越来越显示出巨大的潜力和优越性。另外，在一些苛刻的环境下，如流动体系中，电分析化学方法也是非常有用的手段。

电分析化学的另一重要内容就是电极过程动力学和电极反应机理的研究。电极过程常常包含电极表面上和所在溶液中进行的化学反应，新相的生成以及表面扩散等步骤。

近年来由于电化学技术与其它技术的相互结合和渗透，以及自身理论的不完善，使得电分析化学已跻身于高科技领域。液/液界面电化学 (ITIES)^[1]在生命学科中的广泛应用前景已引起了人们的高度重视，这一理论对生物体内生命体所需的微量金属离子的两相分配进行了模拟，其中包含了配合物研究的一些理论与方法，国内汪尔康研究室的研究工作取得了令人瞩目的成绩^[2-4]。扫描隧道显微电化学 (STM)^[5,6]、色谱电化学、光谱电化学等使得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、材料表面结构、电极吸附形式以及氧化膜的性质等。色谱电化学检测器克服了 UV 检测器对无强发色团物质检测的困难，实现了对无发色团或发色较弱分子的检测，光谱电化学既能获得化学吸附物质的键与相对取向的信息，又可达到极高的灵敏度。化学修饰电极 (CME) 的应用使电极表面可任意“裁剪”，相当于电极的分子设计，它在电催化、界面化学和电双层理论等方面的研究已取得了丰硕的成果^[7]。

总之，电分析化学的内容在不断扩大，在许多前沿领域对分析化学和化学学科的发展起着非常重要的作用。

1.1.2 电分析化学方法的分类

按 IUPAC 的建议, 电分析化学方法可分为 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, 非法拉弟阻抗测量等。
- (3) 有电极反应, 并于工作电极上施加恒定的激励信号, $A: i=0$, 电位分析法。 $B: i \neq 0$, 如计时电流法, 计时电位法, 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、快速极谱法等。
- (5) 有电极反应, 并于工作电极上施加可变的小振幅激励信号, 如脉冲极谱、方波极谱、交流极谱等。

1.2 电极的双电层结构

在不同实验条件下发生的各种类型的电极过程至少有一个共同的特征, 即它们都是在靠近电极的溶液层发生电解过程。因此要讨论这些过程, 应该从研究该溶液层入手。

当金属放入一电解质溶液时, 在金属与溶液间的相界面上就出现一个双电层。双电层是由存在于金属面上的电荷和紧靠金属表面的离子的相反电荷所构成。相界面的整个区域必须是电中性的, 即在双电层溶液一边过剩的电荷密度 δ^s , 必须与金属界面上电荷相反的过剩电荷密度 δ^M 所抵消。

双电层的这种电中性条件可表示为:

$$-q_s = q_M \quad (1-1)$$

1.2.1 双电层的结构

为了讨论双电层中的离子分布, 必须提出电极双层模型, 并且假设电极与溶液组分之间仅有静电力相互作用。

Quincke^[8]和 Helmholtz^[9]提出了双电层模型, 经过 Gouy^[10], Chapman^[11]和 Stern^[12]等人的补充及完善, 这一理论可概述如下。

双电层的溶液一侧, 被认为是由若干层组成的, 如图 1-1。最靠近电极的一层为内层, 它包含溶剂分子和特性吸附的一些其它物质, 这种内层也称紧密层, Helmholtz 层或 Stern 层。特性吸附离子的电中心的位置叫内 Helmholtz 面(IHP), 它距离金属为 x_1 。在内层中, 特性吸附离子的总电荷密度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)是 δ^i 。溶剂化的离子只能距离金属为 x_2 ; 这些最近的溶剂化离子中心位置称为外 Helmholtz 面(OHP)。溶剂化离子同荷电的中心离子相互作用, 仅仅涉及远程的静电力, 因此, 它们的相互作用从本质上说与离子的化学性质无关。这些离子被称为非特性吸附离子。由于溶液中的热扰动, 非特性吸附离子布满于称为分散层的三维区间内, 分散层是从 OHP 延伸至溶液本体。在分散层中过剩的电荷密度为 δ^d , 因此在双电层的溶液一侧, 总的过剩电荷密度 δ^s 由下式给出:

$$\delta^s = \delta^i + \delta^d = -\delta^M \quad (1-2)$$

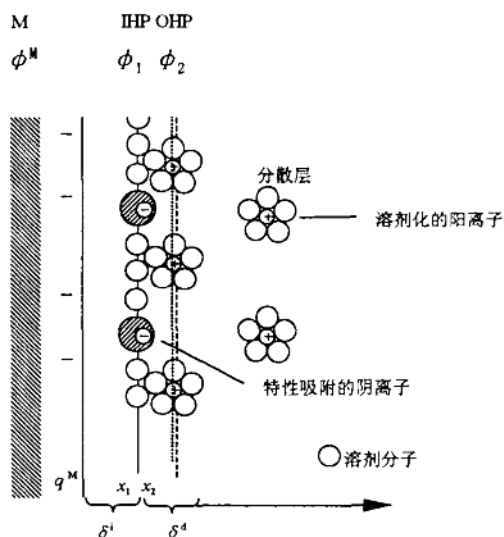


图 1-1 电极-溶液双层区的模型

分散层的厚度取决于溶液的总离子浓度；浓度大于 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 时，其厚度小于 30nm，双电层的电势分布如图 1-2 所示。

双电层的结构能够影响电极过程的速率。假设讨论的是一个不被特性吸附的电活性物质，它就只能靠近到 OHP；它经受的总电势就比电极和溶液之间的电势小 $\phi_2 - \phi$ 值， $\phi_2 - \phi^s$ 是分散层的电势降。

例如在 0.1mol/L NaF 中，在 $E = -0.55 \text{V (vs. SCE)}$ 时， $\phi_2 - \phi$ 为 -0.021V ；在更负或更正的电势下， $\phi_2 - \phi$ 还要更大一些。在讨论配合物的电极反应动力学时，有时可以忽略双电层的作用。而在有些情况下，双电层的作用就必须加以考虑。

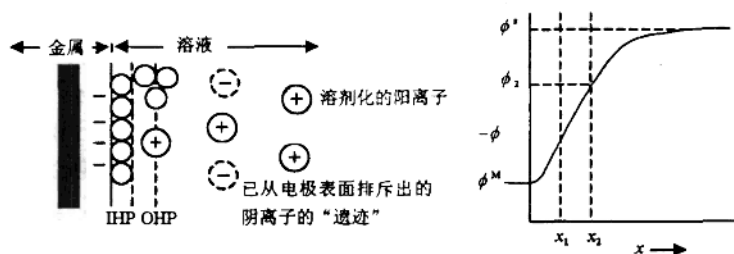


图 1-2 双电层电势(ϕ)分布图

关于双电层结构的知识在研究电极过程的机理中起着重要作用，读者可参考其它专著^[13,14]。

1.2.2 电极过程中几个重要概念

(1) 法拉第过程和非法拉第过程

在电极上一般发生有两种类型的反应，一类是电荷经过金属-溶液界面进行的传递过程。这种电子的转移引起氧化-还原反应的发生，这些反应由法拉第定律（即由电流流过所引起的化学反应的量与通过的电量成正比）所支配，故称为法拉第过程。然而在某些条件下，一个给定的电极-溶液界面，将会显示出这样的电势范围，在某些范围内不发生电荷传递反应，因为这样的反应无论从热力学还是从动力学上看都是不利的，但是像配位吸附中的吸附和脱附这样一类过程则有可能发生，而且电极-溶液界面的结构可以借改变电势或溶液组成而改变，这类过程称为非法拉第过程。尽管这样的过程中电荷不通过界面，但是当电势、电极面积或溶液组成改变时，仍有外电流通过。在电极上发生电极反应时，法拉第和非法拉第过程

是同时存在的。虽然在通常的研究中，人们首先感兴趣的是法拉第过程，但当用电化学数据获得关于电化学传递及其相关的有用信息时，必须考虑非法拉第过程的影响。

(2) 理想极化电极

一个电极无论外电源怎样给它施加电压，在金属-溶液界面均无电荷传递，此种电极称为理想极化电极 (IPE)。虽然没有真正的理想极化电极存在，但是，某些电极-溶液体系在有限的电势范围内，可以近似于理想极化电极。

(3) 电极的电容

当理想电极的电势改变时，由于电荷不能穿过其界面，所以电极-溶液界面的行为就类似于电容器，而且能给出一些类似电容器的界面区的模型。在一个给定的电势下，金属上的电荷为 q_M ，溶液上的电荷为 q_s ，相对于溶液来说，金属上的电荷是正还是负，要看界面的电势和溶液的组成。但是总有 $q_M = -q_s$ 。金属上的电荷 q_M 表示电子的过剩和匮乏，并且它仅存在于金属表面极薄的一层内，这个薄层的一般厚度小于 0.01nm (如图 1-3)。溶液中的电荷 q_s 是由电极表面附近过剩的阳离子或阴离子形成的。由 q_M 和 q_s 除以电极的面积 A ，表示电荷密度 δ_M ，通常以 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 为单位。金属-溶液界面上的荷电物质和定向偶极子的整体排列，称为双电层 (关于双电层的概念前面已述及)。在给定的电势下，电极-溶液界面的特性由双电层电容 C_d 来表示^[4]。

(4) 电极电位

原电池产生电流的机理可用 Nernst 理论说明，Nernst 理论认为：把金属放在其盐溶液中，金属表面的正离子受到水分子的吸引 (水分子是极性分子)，有进入溶液变成离子的趋向，而将电子留在金属表面，金属越活泼或溶液中金属离子的浓度越小，这种趋向越大。另一方面，溶液中的金属离子有从溶液中沉积到金属表面上的趋向，溶液中金属离子的浓度越大，这种趋向越大。当这

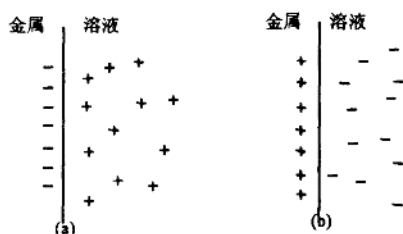


图 1-3 金属-溶液界面上金属所带电荷 q_M

(a) 负电; (b) 正电

两种方向相反的反应过程进行的速度相等时，即达到动态平衡：



若此时金属溶解的趋向大于金属离子沉积到金属表面的趋向，则金属带负电，溶液带正电。由于溶液中的金属离子和金属表面的电子间存在静电吸引作用，因此溶液中金属正离子聚集在与金属相接触的表面层；而电子则聚集在与水接触的金属表面上。这样，在溶液和金属的界面形成了分别由带正电的金属离子和带负电的电子所构成的双电层 (图 1-1)。在电极表面的双电层将会产生一个电位差，该电位差称为电极电位。由于金属的活泼性不同，各种金属的电极电位的数值各不相同。若将电极电位数值不同的两种电极以电池形式连接起来，由于两者之间有一定的电位差，因而产生电流 (一些常见离子的标准电极电位见表 1-2)。

(5) 参比电极

在电化学分析中，测量一个电池的电气参数，总是要涉及使用变换器-电极。当测量一个电极的电位时，以一个已知电位的电极为标准，并与之组成测量电池，然后用补偿法测该电池电动势，进而测得被测电极的电位。用来提供电位标准的电极，称为参比电极。参比电

极应符合可逆性、重现性和稳定性好等条件。电分析化学中最常用的参比电极是甘汞电极，特别是饱和甘汞电极、银-氯化银电极，其次是硫酸亚汞电极。参比电极的电极电位与浓度之间的关系见表 1-1。

表 1-1 标准电极电位表 (25℃)

电 极	电极电位 (vs. NHE) / V
甘汞 $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-(c)$	
$c = 0.1\text{mol/L KCl}$	+0.334
$c = 1.0\text{mol/L KCl}$	+0.280
$c = \text{饱和 KCl}$	+0.241
氯化银 $\text{Ag} \text{AgCl}, \text{Cl}^-(c)$	
$c = 0.1\text{mol/L KCl}$	+0.288
$c = 1.0\text{mol/L KCl}$	+0.222
$c = \text{饱和 NaCl}$	+0.194
硫酸亚汞 $\text{Hg} \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{SO}_4^{2-}(c)$	
$c = 0.5\text{mol/L K}_2\text{SO}_4$	+0.682
$c = \text{饱和 K}_2\text{SO}_4$	+0.650

常用参比电极的制备方法如下：

① 饱和甘汞电极

它是由纯汞（下层）， Hg_2Cl_2 -Hg 混合物（中层）和饱和 KCl 溶液（上层）三者组成。先在电极中放入纯汞，然后慢慢用滴管加入 Hg_2Cl_2 -Hg 的糊状物，最后再用滴管加入饱和 KCl 溶液。 Hg_2Cl_2 及 Hg 的混合物是由纯净的 Hg_2Cl_2 及 Hg 按 1:1 的比例在瓷或玛瑙研钵中研磨混合均匀，再加入少量饱和 KCl 溶液研成灰色糊状物。温度每差一度，电位差 $7.6 \times 10^{-4}\text{V}$ 。饱和甘汞电极是最常用的参比电极。

② 银-氯化银电极

用一根 1mmA. R. 级的银丝作为电极基体，在 0.1mol/L HCl 溶液中，银阳极接在电池的正极上，铂丝（或铂片）阴极接在负极上，用 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度电解 10min。此时在银丝表面覆盖上一层棕色氯化银镀层。镀层以均匀细密为佳。氯化完成后，电极用蒸馏水清洗。然后贮藏在 0.1mol/L HCl 溶液中备用。

③ 饱和硫酸亚汞电极

用 Hg、 HgSO_4 和饱和硫酸钾组成的电极，称为饱和硫酸亚汞电极。它的原理、结构和制备方法和饱和甘汞电极类似。在 25℃ 时电位为 +0.65V(vs. NHE)。当被测定的物质的半波电位比饱和甘汞电极的电位为正，或当被分析的溶液中存在氯离子时，可采用此电极作为参比电极。

(6) 指示电极和工作电极

在电分析化学中，都要使用两支或三支电极组成测量电池。分析方法不同，电极的性质也不同。因而电极的名称也不一样，如称指示电极或工作电极、辅助电极、对电极等。根据 IUPAC 规定，指示电极用于测定过程中溶液主体浓度不发生变化的情况；而工作电极用于测定过程中主体浓度会发生变化的情况。因此，在电位分析法中的离子选择性电极和极谱分析法中的滴汞电极应为指示电极。在电解分析法和库仑分析法中的铂电极，是与被测离子起反应的电极，它能改变主体溶液的浓度，应为工作电极。

工作电极或指示电极是组成测量电池的主要电极。辅助电极是辅助性的，凡是提供标准电位的辅助电极称为参比电极。极谱分析或电位分析法中的饱和甘汞电极通常称为参比电极。

电解分析或库仑分析中的电极通常称为辅助电极或对电极。在单扫描极谱法中使用三电极系统，滴汞电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝电极为对电极（或称为反电极）。

指示电极用于指示电极表面被测离子的活度。因此在测量过程中，不能有电流通过指示电极，否则电极表面离子的活度将会发生变化。所以，在电位分析中要用补偿法测定其电极电位，而不能用伏特计测量。

(7) 极化电极和去极化电极

在电分析化学中，电极也可分为极化电极和去极化电极。当电极电位完全随外加电压的改变而改变时，或者当电极电位改变很大而电流改变很小，即 di/dE 值很小时，这种电极称为极化电极。当电极电位的数值保持不变，即不随外加电位的改变而改变，或者当电极电位的改变很小而电流改变很大，即 di/dE 很大时，这种电极称为去极化电极。由此可知，在电位分析中，两支电极均为去极化电极，而在库仑分析中两支电极均为极化电极。极化和去极化是相对的。在直流极谱中，从整体上说，滴汞电极为极化电极，它的电位随外加电压的改变而改变。但当被测物质在滴汞电极上还原时，即起波部分，电极电位变化很小而电流变化很大，这时滴汞电极具有去极化电极的性质。因此在极谱分析中把极化电极上起反应的被测物质称为去极剂。在控制电流电解分析法中，加入大量的去极剂稳定其阳极或阴极电位，以防止干扰性氧化反应或还原反应发生。

表 1-2 25℃时标准电极电位表

电 极 组 成	电 极 反 应 式			标准电极 电位 E°
	氧化态 $+ne^-$	还原 氧化	还原态	
Li ⁺ Li	Li ⁺ +e ⁻	⇌	Li	-3.045
K ⁺ K	K ⁺ +e ⁻	⇌	K	-2.924
Ba ²⁺ Ba	Ba ²⁺ +2e ⁻	⇌	Ba	-2.900
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ +2e ⁻	⇌	Ca	-2.76
Na ⁺ Na	Na ⁺ +e ⁻	⇌	Na	-2.711
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ +2e ⁻	⇌	Mg	-2.375
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ +3e ⁻	⇌	Al	-1.662
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ +2e ⁻	⇌	Mn	-1.029
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ +2e ⁻	⇌	Zn	-0.763
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ +3e ⁻	⇌	Cr	-0.740
S ²⁻ S	S + 2e ⁻	⇌	S ²⁻	-0.508
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ Pt	Cr ³⁺ +e ⁻	⇌	Cr ²⁺	-0.410
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ +2e ⁻	⇌	Fe	-0.409
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ +2e ⁻	⇌	Cd	-0.403
Tl ⁺ Tl	Tl ⁺ +e ⁻	⇌	Tl	-0.336
V ³⁺ , V ²⁺ Pt	V ³⁺ +e ⁻	⇌	V ²⁺	-0.255
Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ +2e ⁻	⇌	Ni	-0.230
Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ +2e ⁻	⇌	Sn	-0.136
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ +2e ⁻	⇌	Pb	-0.126
H ⁺ , H ₂ Pt	2H ⁺ +2e ⁻	⇌	H ₂	0.000
Br ⁻ , AgBr Ag	AgBr+e ⁻	⇌	Ag+ Br ⁻	+0.071

$S_2O_8^{2-}, S_2O_8^{2-} Pt$	$S_2O_8^{2-}+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2S_2O_8^{2-}$	+0.090
$Sn^{4+}, Sn^{2+} Pt$	$Sn^{4+}+2e^-$	$\rightleftharpoons$	Sn^{2+}	+0.150
$Cu^{2+}, Cu+ Pt$	$Cu^{2+}+e^-$	$\rightleftharpoons$	Cu^+	+0.158
$Cl^-, AgCl Ag$	$AgCl+e^-$	$\rightleftharpoons$	$Ag + Cl^-$	+0.222
$Cu^{2+} Cu$	$Cu^{2+}+2e^-$	$\rightleftharpoons$	Cu	+0.340
$OH^-, O_2 Pt$	$O_2+2H_2O+4e^-$	$\rightleftharpoons$	$4OH^-$	+0.401
$I^-, I_2 Pt$	I_2+2e^-	$\rightleftharpoons$	$2I^-$	+0.535
$MnO_4^-, MnO_4^{2-} Pt$	$MnO_4^-+e^-$	$\rightleftharpoons$	MnO_4^{2-}	+0.564
$H_2O_2, O_2 Pt$	$O_2+2H^++2e^-$	$\rightleftharpoons$	H_2O_2	+0.682
$Fe^{3+}, Fe^{2+} Pt$	$Fe^{3+}+e^-$	$\rightleftharpoons$	Fe^{2+}	+0.770
$Ag^+ Ag$	Ag^++e^-	$\rightleftharpoons$	Ag	+0.800
$Hg^{2+} Hg$	$Hg^{2+}+2e^-$	$\rightleftharpoons$	Hg	+0.851
$Hg_2^{2+}, Hg_2^{2+} Pt$	$2Hg^{2+}+2e^-$	$\rightleftharpoons$	Hg_2^{2+}	+0.905
$Br^-, Br_2 Pt$	Br_2+2e^-	$\rightleftharpoons$	$2Br^-$	+1.087
$Tl^{3+}, Tl^+ Pt$	$Tl^{3+}+2e^-$	$\rightleftharpoons$	Tl^+	+1.247
$Cr_2O_7^{2-}, Cr^{3+}, H^+ Pt$	$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-$	$\rightleftharpoons$	$2Cr^{3+}+7H_2O$	+1.330
$Cl^-, Cl_2 Pt$	Cl_2+2e^-	$\rightleftharpoons$	$2Cl^-$	+1.358
$MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ Pt$	$MnO_4^-+8H^++5e^-$	$\rightleftharpoons$	$Mn^{2+}+4H_2O$	+1.491
$Ce^{4+}, Ce^{3+} Pt$	$Ce^{4+}+e^-$	$\rightleftharpoons$	Ce^{3+}	+1.610
$MnO_4^-, H^+, MnO_2 Pt$	$MnO_4^-+4H^++3e^-$	$\rightleftharpoons$	$MnO_2 + 2H_2O$	+1.679
$H^+, H_2O_2 Pt$	$H_2O_2 + 2H^++2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2H_2O$	+1.776
$Co^{3+}, Co^{2+} Pt$	$Co^{3+}+e^-$	$\rightleftharpoons$	Co^{2+}	+1.820
$S_2O_8^{2-}, SO_4^{2-} Pt$	$S_2O_8^{2-}+2e^-$	$\rightleftharpoons$	$2SO_4^{2-}$	+2.000
$F^-, F_2 Pt$	F_2+2e^-	$\rightleftharpoons$	$2F^-$	+2.870

① 表中部分电极的 E° 值是由计算得出的。

1.3 暂态与稳态

1.3.1 暂态与稳态

一般地讲, 在指定的时间范围内, 电化学系统的参量(如电极电势、电流、浓度分布、电极表面状态等)变化甚微, 或基本上可以认为不变, 这种状态可以称为电化学稳态。反之未达到稳态的阶段就称为暂态。

绝对的稳态是不存在的, 稳态与暂态是相对而言的。从暂态到稳态是逐渐过渡的, 稳态和暂态的划分是以参量变化显著与否为标准的, 在直流极谱中, 在残余电流阶段和达到扩散电流阶段, 由于电极电势和电流的变化都很缓慢, 可以认为系统处于稳态; 而由残余电流上升到极限电流的阶段, 电流的变化非常迅速, 可以认为是暂态阶段。因此只要根据实验条件, 在一定时间内的变化不超过一定值的状态, 就可以称之为稳态, 应该指出稳态不等于平衡态, 平衡态只是稳态的一个特殊例子。

1.3.2 暂态电流与稳态电流

稳态系统的条件是电流、电极电势、电极表面状态和电极界面区浓度等均基本上不变。因此,首先电极双电层的充电状态不变,也就是双电层电荷不变,因而双电层的充电电流为零。其次电极界面的吸附覆盖状态也不变,所以吸(脱)附引起的电流为零。既然没有上述两种电流,稳态系统的全部电流是由于电极反应产生的,如果电极上只有一对电极反应,那么稳态电流就可以代表这一对电极反应进行的总浓度,这对研究电极反应是有利的,如果电极上有多对电极反应,稳态电流就是多对电极反应的总结果。

在暂态阶段,电极电势、电极界面的吸附覆盖状态以及扩散层内的浓度分布都可能在变化之中,这就使暂态系统比稳态系统更为复杂。首先暂态阶段流过电极界面的电流(总电流)包括的范围比较大,一部分是由电极界面的氧化和还原引起的法拉第电流,一部分为双电层电荷的改变产生的非法拉第电流,其电量不符合法拉第定律。

非法拉第电流是双电层充电电流,可表示为:

$$i_c = \frac{dq}{dt} = \frac{d(C_d E)}{dt} = C_d \frac{dE}{dt} + E \frac{dC_d}{dt} \quad (1-3)$$

式中 C_d 为双层电容, E 为零电势算起的电极电位。式(1-3)中右边第一项为电极电势改变时引起的双电层充电电流,第二项为双电层电容改变时引起的双电层充电电流。当表面活性物质在电极界面吸(脱)附时,双电层电容发生剧烈变化,这时第二项可达很大数值,表现为吸(脱)附电容峰。利用暂态电流可以研究电极界面的吸附状态,并测定电极的有效表面积。

1.3.3 暂态分析方法

暂态系统虽然比较复杂,但是暂态方法比稳态方法多考虑了时间因素,因此可以利用各过程对时间的响应,达到研究各基本过程和控制电极总过程的目的。

暂态分析技术主要用于研究电极过程动力学和电极反应机理。最常用的方法有计时分析法、线性扫描伏安法、循环伏安法和交流阻抗等。

1.4 Fick 扩散定律

由于稳态电流是完全由电极反应决定的,因而稳态系统的另一个特点是在电极界面区的扩散层浓度分布方面,紧靠电极界面的溶液因溶液的粘滞性而基本上不受对流的影响,在电极界面附近存在参加电极反应物质浓度变化的液层,称之为扩散层。在静止的扩散层内的浓度分布由扩散定律决定。在下面介绍的 Fick 定律中,第一扩散定律适用于只有扩散,忽略对流及电迁移的场合。它只解决扩散流量问题,但由它可推导出 Fick 第二定律,用来描述扩散引起的浓度变化速度,这两定律是溶液中一切极谱电流理论的基础。

1.4.1 Fick 第一定律

(1) 平面电极上的 Fick 第一定律^[15]

由于介质中不同部分物质浓度不同而产生的物质的定向运动称为扩散。平面电极上的扩散是垂直于电极表面的扩散，这种扩散称为线性扩散，而在垂直电极表面的方向，溶液伸展到无限远的距离，如果满足这个条件，其扩散过程称为“半无限扩散”。这个假定在极谱分析中一般是可以满足的，因为极谱电解的电流一般很小，持续的时间又短，在电解过程中溶液本体中的浓度是不改变的。如去极剂 O 在电极表面被还原为 R



O 与 R 均溶于溶液中。假定电解前溶液中只有物质 O，其浓度为 C_0 ，在电解过程中，电极表面 O 的浓度迅速降低，离电极愈远的地方，O 的浓度愈大，于是就产生了向电极表面的扩散。在时间 t 时（电解开始 t s），在一个无限短的时间间隔 dt 内，扩散通过电极表面距离为 x 处截面的物质的量 $dN_{x,t}$ 与截面的面积 A 及当时当地的浓度梯度成正比。即

$$dN_{x,t} = D_0 A \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \cdot dt \quad (1-5)$$

式中 D_0 为 O 的扩散系数， $\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x}$ 为时间 t 时，距离 x 处，去极剂 O 的浓度梯度。浓度梯度和浓度 $C_0(x,t)$ 都是 x 与 t 的函数。

在单位时间里，通过截面的物质的量为单位流量（flux），用 $f_{x,t}$ 表示。

$$f_{x,t} = \frac{dN_{x,t}}{A \cdot dt} = D_0 \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \quad (1-6)$$

式（1-5）和式（1-6）所表示的关系式称为 Fick 第一定律，在实际运用中，如果知道了电极表面的浓度梯度，就可从 Fick 第一定律算出在单位时间内扩散到电极表面去极剂的物质的量，乘以 nF （ n 为反应电子数， F 为法拉第常数），就可得到电流值。

（2）球面电极上的 Fick 第一定律

式（1-4）所示的电极反应，在球面电极上有图 1-4 所示的扩散。

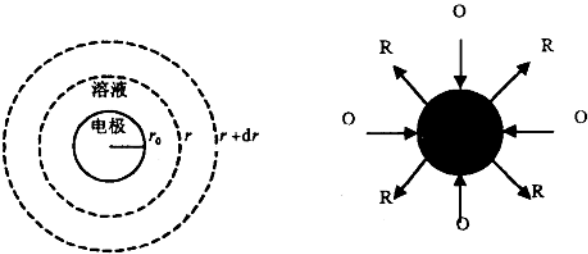


图 1-4 球面电极上的扩散（O 及 R 溶于溶液）

在时间 t 时，在半径为 r 的球面上，在时间间隔 dt 内，扩散通过该球面的 O 的物质的量为

$$dN_{r,t} = 4\pi r^2 \cdot D_0 \frac{\partial C_0(r,t)}{\partial r} dt \quad (1-7)$$

或者

$$f_{r,t} = \frac{dN_{r,t}}{4\pi r^2 dt} = D_0 \frac{\partial C_0(r,t)}{\partial r} \quad (1-8)$$

式（1-7）和式（1-8）称为球面电极上的 Fick 第一定律表达式。