

电化学分析——

溶出伏安法



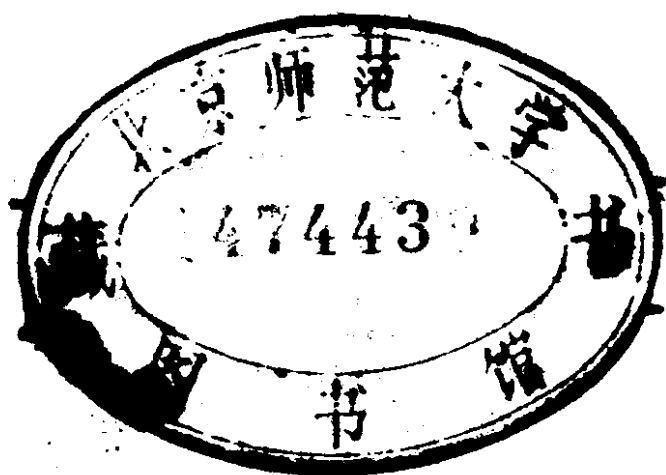
中国计量出版社

电化学分析

——溶出伏安法

王国顺 吕荣山 施清照 译著

J411/184/14



中国计量出版社

内 容 提 要

本书分别对阳极溶出、变价离子溶出、阴极溶出、吸附溶出伏安法和电位溶出分析的原理进行了系统的论述,介绍了每种方法在研究电极过程动力学和溶液中沉积物离子系统电化学特征方面的各种应用,讨论了50多种元素的溶出特征、测定方法、仪器装置、测试条件。

可供从事有色金属、冶金、化工、地质等各工矿、科研单位有关人员使用,也可作为分析、环保专业师生的教学参考书。

电化学分析——溶出伏安法

王国顺 吕荣山 施清照 译著

—*

中国计量出版社出版

北京和平里11区7号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 787×1092/32 印张 9.75 字数 218 千字

1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷

印数 1—7 000

ISBN 7-5026-0072-8/TB·67

定价 2.70 元

编译者的话

Kh. Z. Bainina 著的《化学分析中的溶出伏安法》一书系统地介绍了溶出伏安法的基本理论,概念明确、推导清晰、论述全面,并且理论联系实际,理论与实验方法并重,是一本较好的书。我们于1980年按英文版译出,作为电化学分析课程中溶出伏安法的参考书。根据我们的教学实践并考虑到近年来电化学分析在理论和实践方面都有飞速的发展,对原书在分析方法方面我们在原书的基础上充实了近几年的新发展,其中特别是我国科学工作者在这一领域内的贡献应予以反映。吸附溶出伏安法和电位溶出分析是70年代后期才发展起来的两个新的溶出分析方法,由于这两个方法灵敏度高,特效性好,已成为分析痕量成分及研究电化学溶液理论方面的有效手段,而且自成体系,因此分别编为两章,在本书中为第五、第六章。原书经充实后定名为《电化学分析——溶出伏安法》。

本书第一章阐明电极过程理论中的一般论题,第二、三、四章分别叙述阳极溶出法,变价离子溶出法和阴离子溶出法的基本原理以及在研究电极过程动力学中的应用和各元素的测定方法。第五章叙述吸附溶出伏安法,第六章较系统地介绍电位溶出分析的基本原理及应用。第七章叙述实验技术和电极制备。第八章论述了目前还未加以充分讨论的某些论题以及关于溶出伏安法的展望,有关各章公式的数学推导放在附录中。

第一、二、六章和附录由王国顺译著,第三章由施清

照译著，前言、第四、五、七、八章和结语由吕荣山译著，全书由王国顺通阅。

在本书的译著过程中得到浙江省标准计量局计量所所长方国铭工程师的热情帮助，在此表示衷心的感谢。

由于译著者水平有限，书中肯定存在不少错误和欠妥之处，恳请读者予以批评指正。

译著者

1985年12月于杭州大学

原 著 前 言

电化学分析是化学分析方法中迅速发展的一支，特别是伏安法和极谱法。由于容易获得电极过程动力学和溶液组成方面的大量知识的可能性而引人注目，高灵敏度是这些方法最有价值的方面之一，并且可使用交流电流借适宜的仪器电路以增加信-噪比来达到，也可以通过事先富集某一特定组分到电极上或电极材料之中，即把某一种组分的较大量移入电极反应层中来实现。当组分富集为汞齐时，这种过程称之为有聚集作用的汞齐极谱。而在以固体金属或化合物被沉积的场合中，这种过程用阳极溶出法(有聚集作用的薄膜极谱法)一词表示。阳极溶出伏安法中知识资料的主要来源，是从电极表面沉积出的固体或引入电极材料的物质电化学转化所得的极化曲线来获得的。

溶出伏安法的三种不同方法在文献中已有很广泛的描述，它们相当于下述电极反应类型：

(1) 金属在惰性电极上的放电-电离，也即金属的阳极溶出伏安法；

(2) 变价离子的电化学氧化-还原并在惰性电极表面上形成一种不溶性化合物后这些化合物溶解[●]，也就是变价离子的溶出伏安法；

(3) 由于电极阳极极化的结果在一种活性电极的表面上形成了不溶性化合物后这些化合物还原，也即阴离子的

● 有时并不伴随沉积物的溶解。

阴极溶出法。

使用机械地引进惰性电极中去的固体的电化学反应也是很有希望的。这种方法应当明确地定义为电极主体的阳极溶出伏安法。固体的溶出伏安法允许电化学测定阴离子以及测定那些不会形成汞齐的元素。它们是不能还原成金属态，或者是比汞更不活泼，少量物质的溶解和沉积作用的研究工作已对电极反应机理和一些不均匀系统，其中一相显现或者消失的详细性质提供了有价值的资料。这种知识具有实际重要性，举例来说，在利用电化学电池作为电子线路的单元，其中薄层金属和化合物的沉积及溶解能用来积分微电流。

阳极伏安法的发展已引起了寻找一种惰性固体电极的研究，这种电极对电化学氧化和还原反应是稳定的并且能供给异常高的氢和氧超电压以及低的残余电流，这些要求由特别制备的石墨电极得到充分的满足。目前它们已广泛用于金属和变价离子的溶出伏安法中，这些电极也可以成功地使用于无机物和有机物的极谱方法中，特别是为了实现种种不同的电化学氧化反应。

在电极过程理论中各种一般论题已在第一章中加以阐明。三种类型的溶出伏安法分别是第二—四章的课题，这些章开始部分先作理论介绍。同时还介绍了每种方法在研究电极过程动力学中和溶液中沉积物-离子系统的电化学特征方面的种种应用，以及测定指定组分浓度的方法。第五章叙述了实验技术和电极的制备。第六章论述了目前还未加以足够讨论的某些方面以及关于溶出伏安法的展望，所有数学上的变换放在附录中，在附录中还包括一些综合性的表格，其中有元素的电化学性质的资料和测定某些性质的方法。

作者对院士 A. N. Frukin 关于溶出伏安法理论方面的精心帮助，院士 I. Alimarin 关于本书分析部分种种有用的

介绍, 院士 Yu. S. Lyalikov, 教授 A. I. Busev 及 A. G. Stromberg 对本工作经常性的帮助和建设性批评, B. I. Khakin 对于讨论成果中有价值的劝告以及她的合作者 E. M. Roizenblat, V. B. Belyovkaya, T. A. Krapivkina, N. K. Kiva 和 E. Ya. Sapozhnikova 一起参加完成所述的实验及 E. Ya. Neiman 帮助准备原稿均表示由衷的感谢。

作者常常以感激心情回忆已故博士 S. I. Sinyakova 给予的经常性关注和帮助。

作者

符 号 表

a, a_{∞} : 电极上沉积物的活度及其对应的大相活度, mol/cm^3 .

$$a' = \frac{a}{a_{\infty}}.$$

$a'_{\infty} = 1 \text{ mol}/\text{cm}^3$ (引入以保持正确的量纲).

c^0 : 溶液本体中的离子浓度, mol/cm^3 .

$c_{\min}^0$: 在电极上可能生成沉积化合物的最小本体离子浓度, mol/cm^3 .

$c^s, c(0)$: 电极表面附近的离子浓度, mol/cm^3 .

D : 扩散系数, cm/s .

E : 电极过程的活化能, J/mol .

F : 法拉第常数.

f : 物质的活度系数.

i : 电流强度, A .

i_- : 阴极电流, A .

i_+ : 阳极电流, A .

i_{dif} : 极限扩散电流, A .

i_{max} : 极大电流值, A .

t : 时间, s .

v : 电压扫描速率, V/s .

α, β : 电极过程的转移系数.

γ : 比例系数^[3], K^{-1} .

δ : 扩散层厚度, cm .

μ : 反应动力层厚度, cm.
 τ_1 : 沉积时间, s.
 τ, χ, u, j : 无量纲参数, 相当于时间, 长度, 浓度和电流强度.
 φ : 电极电位 (或电极电势), V.
 φ_1 : 初时电位值, V.
 φ^0 : 标准电位值, V.
 φ_e : 平衡电位, V.
 $\varphi_{1/2a}$ 或 $\varphi_{1/2c}$: 阳极或阴极极谱波的半波电位, V.
 φ_{el} : 富集电位 (或预电解电位), V.
 K : 化学反应热力学平衡常数.
 K' : 化学反应的式量平衡常数.
 k_s : 标准电位时的电极过程速率常数, cm/s.
 k_- 和 k_+ : 分别为一个电化学反应的阴极和阳极速率常数, cm/s.
 k_1 和 k_2 : 化学反应中正反应和逆反应速率常数, s⁻¹.
 l : 沉积物的厚度, cm.
 n : 电子数.
 Q : 相当于沉积金属 (化合物) 的电量, C.
 R, O : 一个电活性物质的还原态和氧化态.
 S : 电极面积, cm².

目 录

第一章 电极过程理论	(1)
一、电极过程不因新相的形成而复杂化	(3)
1. 电化学极化作用	(3)
2. 浓差极化	(6)
二、电极过程因固相的形成和溶解而复杂化	(13)
参考文献	(17)
第二章 金属的阳极溶出伏安法	(21)
一、金属从固体惰性电极表面电化学溶解的 理论	(22)
1. 一般情况	(22)
2. 金属的不可逆电化学溶解	(27)
3. 金属的可逆电化学溶解	(29)
二、金属的阳极溶出法用于研究电极过程动 力学	(33)
1. 银的电化学溶解动力学	(34)
2. 镍溶出的动力学	(38)
三、金属的阳极溶出伏安法在分析中的应用	(42)
元素的测定	(43)
四、共同沉积在电极上的金属交互作用	(75)
参考文献	(86)
第三章 变价离子的溶出伏安法	(91)
一、在惰性电极表面上难溶化合物的形成	(91)
二、化合物从惰性电极表面的溶出	(96)
三、溶出伏安法在变价离子分析中的应用	(99)

1. 元素以难溶性氢氧化物和无机盐形式的富集和测定	(100)
2. 元素以有机试剂沉淀为难溶化合物形式的富集和测定	(118)
参考文献	(152)
第四章 阴离子的阴极溶出伏安法	(156)
一、化合物在电活性电极表面上的形成和溶出	(156)
二、利用阴离子的阴极溶出伏安法研究电极过程的动力学	(163)
三、阴离子分析中阴极溶出伏安法的应用	(166)
参考文献	(194)
第五章 吸附溶出伏安法	(196)
一、引言	(196)
二、吸附溶出伏安法的分类、机理与理论	(197)
1. 第一类吸附溶出伏安法的机理和特点	(198)
2. 第二类吸附溶出伏安法的机理和特点	(201)
三、吸附溶出伏安法的实验技术	(204)
1. 差减法	(205)
2. 介质交换法	(207)
四、吸附溶出伏安法的应用示例	(210)
参考文献	(212)
第六章 电位溶出分析	(214)
一、基本原理	(215)
1. 恒电位沉积阶段	(216)
2. 溶出阶段	(217)
二、实验方法	(223)
1. 仪器装置和分析方法	(223)
2. 影响溶出时间的因素	(225)

三、电位溶出法在分析中的应用	(229)
1. 元素的测定	(229)
2. 在配合物研究中的应用	(240)
参考文献	(246)
第七章 实验技术	(248)
一、用于阳极和阴极溶出伏安法的各种固 体电极	(248)
二、实验条件的选择	(253)
1. 电解步骤	(253)
2. 结果的有效性和重现性	(255)
3. 由于欧姆电压降所引起的扭变	(258)
参考文献	(260)
第八章 阳极和阴极溶出伏安法的展望	(264)
一、此法在自动分析中的应用	(264)
1. 金属的阳极溶出伏安法	(264)
2. 变价离子的溶出伏安法	(266)
3. 阴离子的阴极溶出伏安法	(267)
4. 交流电流在溶出伏安法中的应用	(268)
二、电极本体中的溶出伏安法	(270)
三、间接分析法	(271)
参考文献	(279)
结语	(274)
附录	(281)
I. 一种金属从惰性电极表面溶出	(281)
II. 金属的不可逆电化学溶解	(284)
III. 金属的可逆电化学溶解	(287)
IV. 惰性电极表面上化合物的电化学溶解	(291)

第一章 电极过程理论

一个电极过程是由连续的数个步骤组成^[1-16]：

(1) 从溶液本体把反应物运送到反应层。

(2) 产生电活性物质的化学反应，这个物质能以扩散、对流、迁移到达电极-溶液界面，或吸附在电极表面上，这个化学反应通常称为初始反应。

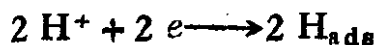
(3) 电化学反应、电子转移或威特尔过渡反应阶段^[1]。

(4) 从反应层移去电化学反应产物。当电化学反应产物是可溶性且与溶液中的成分不相互起化学反应则能以扩散、对流和迁移达到移去电化学反应产物的目的。

如果反应产物是不溶性或与溶液中的成分相互起化学反应，我们必须同时考虑与化学反应产物转移到溶液本体或这些产物在电极-溶液界面上积聚的过程，这类继续于传递反应之后化学反应的称为随后反应。

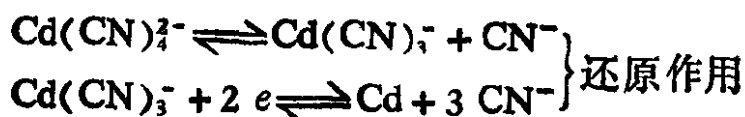
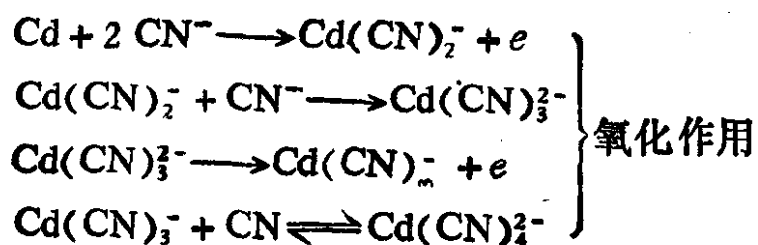
让我们考虑两个例子。

电化学产生氢。这个过程由下面的步骤组成^[1,2,16]：氢离子输送到电极表面，还原反应伴随着吸附的氢原子再结合，反应产物从电极表面移去。



这个电极反应的进行取决于实验条件和电极材料。限制速率步骤是还原反应（延缓的离子化放电作用）⁽²⁾或原子的再结合^[1,2]。

含有 CN^- 离子的溶液中镉的氧化和还原。这个过程^[17]使必要的离子输送到电极表面产生电活性离子的化学反应，继化学转化伴随着一个电化学反应或由扩散使反应产物转移到溶液本体：



复杂过程的速率是由最困难一步的速率决定的（有时也称限制或慢步骤）。

电化学动力学中，电子传递已研究得很详细了，因根据这一步决定电流-电势状态的性质。

今作如下的假定：

首先，假定在溶液中有惰性电解质，它的浓度足够大，以致使双电层的扩散区内离子的迁移和电位降能忽略不计。

其次，因为其中有一个步骤是缓慢的而假定所有其他步骤都立即达到平衡态。过程不被新相的形成而复杂化，并且将分别考虑由于一个新固相出现或消失而产生的过程。

此处没有论述在双层结构内表面活性物质特殊吸附的影响^①。

① 这个问题是 Delahay 所写的特殊专论课题

一、电极过程不因新相的形成 而复杂化

1. 电化学极化作用

在此最慢的一步是电子转移过程，称这样一个过程为不可逆的，并且讨论电极的电化学极化。

这些称为慢离子化放电的不可逆过程的理论是由氢离子化放电^[2]而发展起来的，如同后面的研究将看到这个理论在其它方面的应用^[4]。

通常电化学反应能用方程表示：



当反应向右进行时，电子是从电极到溶液。与这个过程相应的是阴极电流 (i_-)。当反应 (1-1) 向左进行，电子是从溶液到电极，与这个过程相一致的阳极电流 (i_+)。流经电极-溶液界面的电流是这些量的代数和。 i 的符号和数值取决于反应的方向和参与电化学转变的物质的量。

相当高的电子转移活化能是阻碍电化学反应的因素。阴极和阳极过程的活化能依赖于电极电势，在电双层的紧密部分产生的较大的特殊的电势差^[1-3,5]：

$$E_- = E_-^0 + \alpha n F \varphi \quad (1-2)$$

$$E_+ = E_+^0 - (1 - \alpha) n F \varphi \quad (1-3)$$

式中 E_-^0 和 E_+^0 是在 $\varphi = 0$ 时的活化能值。

按指定的方向，如当还原态 R 到达电极时电子传递的速率是与靠近电极层内的还原态活度和包括活化能的指数因素成比率，这样：

$$i_+ = nFSk'_+a_R\exp\left(-\frac{E_+}{RT}\right) = nFSk_+a_R\exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT}\right]^{\textcircled{1}} \quad (1-4)$$

$$k'_+ = k_+\exp\left(-\frac{E_+^0}{RT}\right)$$

同样，对阴极电流，我们能写成：

$$i_- = nFSk_-a_O\exp\left[-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right]^{\textcircled{1}} \quad (1-5)$$

总电流为

$$i = nFS\left\{k_+a_R\exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT}\right] - k_-a_O\exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right)\right\} \quad (1-6)$$

电活性物质的氧化态和还原态处在平衡电位时，存在一个平衡且电流消失，这样：

$$k_+a_R\exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\varphi_p}{RT}\right] = k_-a_O\exp\left[-\frac{\alpha nF\varphi_p}{RT}\right] \quad (1-7)$$

此处 φ_p 等于：

$$\varphi_p = \frac{RT}{nF}\ln\frac{k_-}{k_+} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_O}{a_R} \quad (1-8)$$

这个关系式是简化的 Nernst 方程式，在这个方程式中标准电势 $\varphi^0 = (RT/nF)\ln(k_-/k_+)$ 以正向和逆向的电化学反应速率表示。方程式 (1-6) 能表示为：

$\textcircled{1}a_R$ 和 a_O 是靠近电极表面成分 R 和 O 的活度，在采用假定条件下，它们等于在溶液本体中这些成分的活度。