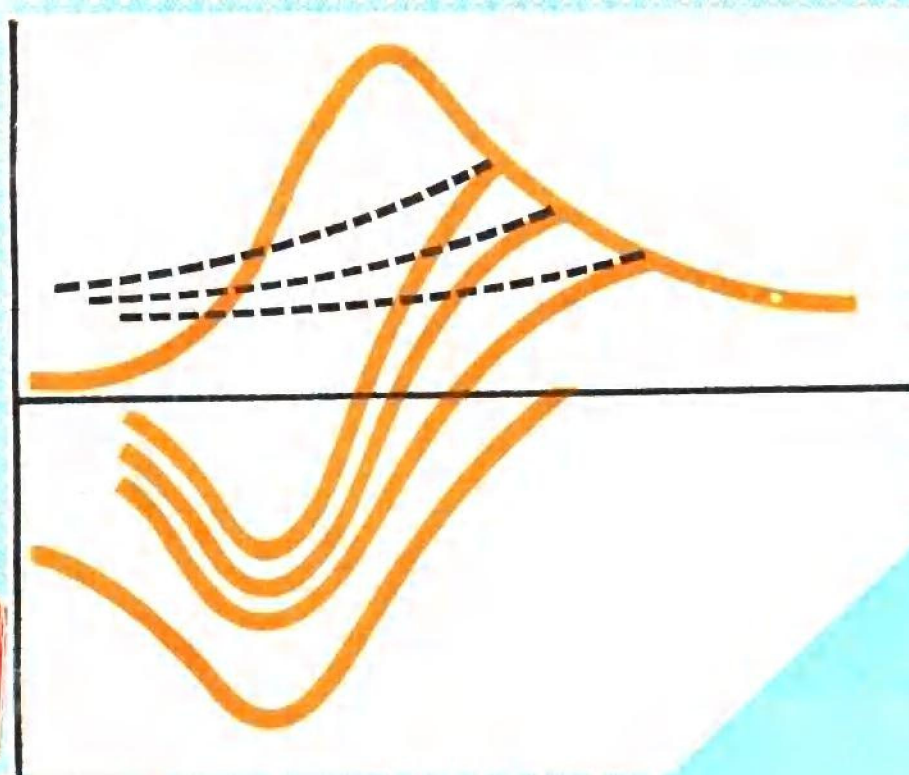


82

电分析化学

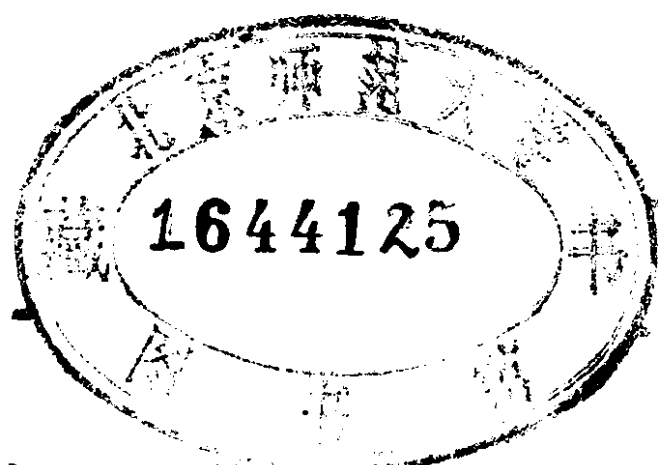


中国科学技术大学出版社

电 分 析 化 学

蒲国刚 袁倬斌 吴守国 编著

JY11184/16



中国科学技术大学出版社

1993·合肥

1994年2月23日

内 容 简 介

本书较系统地阐述了电分析化学的基本理论和方法。包括离子选择性电极和电位分析法,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,流体动力学法以及电重量分析和库仑分析法。也介绍了近期才发展起来的吸附伏安法,液-液界面电化学,光谱电化学,色谱电化学以及生物电分析化学法等。书中还融进了作者的部分科研成果和教学体会,各章习题反映出学生在学习要掌握的和实际应用中要注意的问题。

本书是为了适应大学有关专业或者具有一定专业基础的电化学和电分析化学工作者系统学习专业知识和提高专业水平而编写的。它可作为大学本科生和研究生的专业教材或教学参考书,同时对从事本专业的科技人员亦有相当的参考价值。

(皖)新登字08号

电 分 析 化 学

蒲国刚 袁仲斌 吴守国 编著

*

中国科学技术大学出版社出版

(安徽省合肥市金寨路96号,邮编:230026)

安徽省金寨县印刷厂印刷

安徽省新华书店发行

*

开本: 850×1168/32 印张: 13.375 字数: 345千

1993年1月第1版 1993年3月第1次印刷

印数: 1—2500册

ISBN7-312-00382-6/O·123 定价: 4.35元

(凡购买中国科大版图书,如有白页、缺页、倒页者,由本社发行部负责调换)

序

《电分析化学》一书全面地描述了电分析化学方法和技术。全书编写着重于原理和基础，并且也介绍了近代电分析化学最新发展的研究领域和方向。全书共分13章，详尽描述、内容新颖、丰富，既是一本很好的电分析化学的教科书，也是从事电分析化学工作者的一本很好的参考书。

该书是在已故蒲国刚同志在中国科大多年教学该课程所编写教材的基础上经袁倬斌教授和吴守国同志补充删改后编写而成。全书的原理基础叙述清楚；理解深透；除必要的一些推导公式外，更着重于概念及物理意义以及推论和应用。书中最后两章液/液界面电化学和联用技术是近代电分析化学最新发展的研究领域，特别是最后一章概括了近代发展的内容和主流，包括光谱电化学、生物电化学、色谱电化学、生物电化学传感器等。

全书编写清楚、语句清晰、具有逻辑性；配有必要的图表，利于深透理解。此书的问世，必会受到电分析化学工作者的欢迎，也将会对我国电分析化学界起很好的积极发展作用。

汪尔康

1992年元月底于长春

前 言

电分析化学是化学领域中发展迅速、应用广泛的一个分支科学,它已渗透到化工、冶金、环保、生物、医药、食品等研究领域以及工农业生产中.电分析化学既是以电化学的基本原理、实验技术和在分析化学中的应用相结合的科学,同时也是一门界面科学.其基本要求是了解和控制表面性质以及在界面(相界)上发生的过程.随着电分析化学的日益发展,过去为本科生和研究生开设的有关电化学分析法的课程教材已跟不上时代的潮流,目前急需一本基础理论系统完整的教科书,本书的编写宗旨即在于此.

本书是在蒲国刚编写的中国科学技术大学应用化学系分析专业教材《电分析化学原理与应用》讲义的基础上,经过修改和增补而成的.在编写中着重系统阐述电分析化学的基本理论和方法,紧密结合本学科的最新进展,力求概念明确,推理清楚,实想为读者提供一本内容新颖,理论系统完整,能够反映 80 年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,流体动力学法以及电重量分析和库仑分析法.也介绍了近期才发展起来的吸附伏安法,液/液界面电化学,光谱电化学,色谱电化学以及生物电分析化学等.书中融进了作者的科研成果和教学心得,各章习题注重反映出要掌握的内容.

全书共 13 章,其中第 1—4 章,第 6—9 章(9.1—9.5 节)和第 11 章是在蒲国刚编写的讲义的基础上,由吴守国经过加工整理和增删,改编而成.第 5, 10, 12, 13 章及第 9.6 节由袁倬斌编

写，绪论由袁倬斌和吴守国共同编写，全书最后由吴守国进行编排，并为各章编写了习题。

在学校、应用化学系有关领导同志的关心和支持下，本书才能得以顺利出版。此外，本室的张汉昌同志、毛庆禄同学也为本书的出版做了许多工作，在此一并表示衷心感谢。

承蒙中国科学院学部委员、中国化学会分析化学专业委员会主任、中国科学院长春应用化学研究所副所长汪尔康教授审阅了本书原稿，提出许多宝贵中肯的意见，并为本书作“序”，谨致谢意。

作 者

1991年9月 于科大

目 录

序.....	(i)
前言.....	(iii)
绪论.....	(1)
1 离子选择性电极和电势分析法.....	(6)
1.1 界面电势.....	(6)
1.1.1 内电位和外电位.....	(6)
1.1.2 电化学位和电极电势.....	(8)
1.1.3 液体接界电势.....	(10)
1.2 离子选择性电极的电极电势.....	(16)
1.2.1 膜电势.....	(16)
1.2.2 离子选择性电极的电极电势.....	(18)
1.3 离子选择性电极的一般特性.....	(20)
1.3.1 能斯特响应.....	(20)
1.3.2 电势选择性系数.....	(21)
1.3.3 响应时间.....	(26)
1.3.4 膜电阻.....	(27)
1.3.5 不对称电势.....	(28)
1.3.6 温度系数.....	(28)
1.4 离子选择性电极的类型.....	(29)
1.4.1 晶体膜电极.....	(29)
1.4.2 非晶体膜电极.....	(34)
1.4.3 敏化离子电极.....	(40)
1.4.4 离子敏感场效应晶体管.....	(43)
1.5 分析方法.....	(43)
1.5.1 工作曲线法.....	(44)
1.5.2 离子计直读法.....	(45)

1.5.3	已知电极响应斜率的添加法	(47)
1.5.4	未知电极响应斜率的添加法	(48)
1.5.5	多标准添加法	(50)
1.5.6	电势滴定法	(53)
1.6	离子选择性电极分析的特点	(58)
	习题	(61)
2	扩散电流理论与极谱分析	(65)
2.1	基本概念	(65)
2.1.1	电极反应的速度	(65)
2.1.2	极化电极和去极化电极	(66)
2.1.3	溶液电阻的影响	(67)
2.1.4	双电层和充电电流	(68)
2.2	传质过程——电迁移和扩散	(69)
2.2.1	液相传质流量方程	(70)
2.2.2	无对流的传质过程	(71)
2.2.3	电迁移传质过程	(72)
2.2.4	扩散传质过程	(72)
2.3	极限扩散电流	(73)
2.3.1	平面电极上的线性扩散	(75)
2.3.2	向静止的球形电极的扩散	(77)
2.3.3	向生长的滴汞电极的扩散	(78)
2.3.4	Ilkovič 方程的球形校正	(80)
2.3.5	影响极限扩散电流的因素	(81)
2.4	可逆极谱波	(83)
2.4.1	平面电极	(83)
2.4.2	可逆极谱波方程式	(86)
2.4.3	络合物的可逆还原	(87)
2.5	普通直流极谱的应用和限制	(89)
2.6	普通直流极谱的改进	(93)
	习题	(94)
3	非扩散控制的极谱电流	(98)

3.1	引言	(98)
3.2	异相电荷传递动力学	(101)
3.2.1	一般的 $i-E$ 方程式	(101)
3.2.2	能斯特方程式	(104)
3.2.3	$i-\eta$ 关系式	(105)
3.3	不可逆极谱波	(107)
3.3.1	线性扩散	(107)
3.3.2	不可逆极谱波方程式	(110)
3.4	动力学反应控制的极限电流	(113)
3.5	吸附或其它表面过程控制的极限电流	(116)
	习题	(119)
4	脉冲极谱法	(121)
4.1	常规脉冲极谱	(121)
4.1.1	概述	(121)
4.1.2	充电电流和毛细管噪声电流	(123)
4.1.3	常规脉冲极谱电流方程式	(124)
4.1.4	常规脉冲极谱波方程式	(125)
4.2	差分(微分)脉冲极谱	(127)
4.2.1	电流方程式	(127)
4.2.2	灵敏度	(131)
4.3	脉冲伏安法	(134)
4.3.1	常规脉冲伏安法	(134)
4.3.2	差分脉冲伏安法	(135)
4.3.3	旋转电极脉冲伏安法	(136)
4.4	脉冲新技术	(137)
	习题	(140)
5	有机极谱分析	(141)
5.1	引言	(141)
5.2	能用极谱法测定的有机物范围	(142)
5.3	有机极谱分析的一般特点	(145)
5.3.1	pH 的影响	(145)

5.3.2	溶剂的选择	(147)
5.3.3	电极反应的不可逆性	(150)
5.4	有机极谱的实际应用	(151)
	习题	(151)
6	暂态分析技术	(152)
6.1	引言	(152)
6.1.1	稳态与暂态	(152)
6.1.2	稳态电流与暂态电流	(152)
6.1.3	暂态分析法	(153)
6.2	计时电流法和计时库仑法	(155)
6.3	计时电势法	(156)
6.3.1	一般理论	(157)
6.3.2	恒电流电解的 $E-t$ 曲线	(160)
6.3.3	双层电容的影响	(162)
6.3.4	循环计时电势法	(163)
6.3.5	导数计时电势法	(164)
6.4	线性扫描伏安法	(164)
6.4.1	线性扩散问题的求解	(165)
6.4.2	可逆体系	(167)
6.4.3	不可逆体系	(171)
6.5	循环伏安法	(176)
6.5.1	可逆体系	(177)
6.5.2	准可逆体系	(179)
	习题	(180)
7	交流技术	(183)
7.1	引言	(183)
7.1.1	交流电路的复矢量	(183)
7.1.2	电化学池的等效电路	(186)
7.2	法拉弟阻抗	(187)
7.2.1	化学体系的性质	(188)
7.2.2	由阻抗求动力学参数	(191)

7.3	交流极谱法	(193)
7.3.1	完全可逆电极过程	(194)
7.3.2	准可逆和不可逆过程	(197)
7.4	交流伏安法	(199)
7.4.1	线性扫描交流伏安法	(199)
7.4.2	循环交流伏安法	(201)
7.5	充电电流的区分——锁相技术	(203)
7.6	方波极谱	(206)
	习题	(207)
8	流体动力学法	(209)
8.1	对流体系的理论处理	(209)
8.1.1	对流 扩散方程	(209)
8.1.2	流速的表示式	(210)
8.2	旋转盘电极	(212)
8.2.1	流速剖面	(213)
8.2.2	Levich 方程式	(214)
8.2.3	$i-E$ 曲线	(217)
8.2.4	电极的旋转速度	(221)
8.3	旋转环和旋转环-盘电极	(221)
8.3.1	旋转环电极	(223)
8.3.2	旋转环-盘电极	(223)
	习题	(227)
9	溶出伏安法	(229)
9.1	引言	(229)
9.2	溶出伏安法的电极	(230)
9.2.1	汞电极类	(230)
9.2.2	固体电极类	(233)
9.3	基本理论	(235)
9.3.1	阳极溶出伏安法	(235)
9.3.2	阴极溶出伏安法	(239)
9.4	实验技术	(242)

9.5 应用和限制	(245)
9.6 电势溶出法	(248)
9.6.1 概述	(248)
9.6.2 电势溶出法的基本原理	(249)
9.6.3 分析条件的选择	(251)
9.6.4 电势溶出分析的应用及特点	(252)
习题	(253)
10 吸附伏安法	(255)
10.1 原理	(255)
10.2 方法	(257)
10.3 应用	(259)
习题	(266)
11 电重量分析与库仑分析	(267)
11.1 引言	(267)
11.2 概述	(268)
11.2.1 电解完成的程度	(268)
11.2.2 电流效率	(270)
11.2.3 电解池	(271)
11.3 控制电势电解法	(272)
11.3.1 电流-时间关系	(272)
11.3.2 电重量法	(274)
11.3.3 电解分离	(274)
11.3.4 库仑法	(276)
11.4 控制电流电解法	(278)
11.4.1 一般特征	(278)
11.4.2 库仑滴定	(280)
11.4.3 终点检测	(283)
11.4.4 微库仑法	(284)
习题	(287)
12 液/液界面电化学	(292)
12.1 引言	(292)

12.2	循环线性电流扫描计时电位法(CLC)	(293)
12.3	新极谱法	(298)
12.4	某些物质的液/液界面电化学	(299)
12.5	液/液界面电化学在分析化学中的应用	(310)
	习题	(311)
13	联用技术	(312)
13.1	光谱电化学	(312)
13.1.1	薄层光谱电化学	(312)
13.1.2	表面增强的拉曼光谱(SERS)	(328)
13.1.3	电致化学发光(ECL)	(329)
13.2	色谱电化学	(329)
13.3	生物电分析化学	(338)
13.3.1	活体伏安法	(338)
13.3.2	伏安免疫法	(340)
13.3.3	生物电化学传感器	(344)
13.4	电泳法及其它	(348)
13.4.1	电泳法	(348)
13.4.2	等速电泳	(350)
13.4.3	毛细管区带电泳	(352)
13.4.4	胶束电动毛细管色谱	(353)
	习题	(355)
	附录	(356)
I	标准还原电势表	(356)
II	半波电势表	(368)
III	常用函数的拉普拉斯变换表	(408)
	参考文献	(409)

绪 论

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,二者在概念上是不同的,不能简单划等号。前者是指一门学科,而后者则表示是一专门实验技术。近十几年来,由于各种伏安技术的发展,各种电流理论的不完善,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。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。

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,表面和界面分析等方面的内容。

在化学成分分析中,电分析化学法是一种公认的快速、灵敏、准确的微量和痕量分析方法,它测定的浓度可以低至 10^{-12}M (金属离子),而且仪器简单,价格低廉,特别是在有机、生物和药物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还原过程，亦可研究热、光、氧、酒、酸、碱等影响，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技术领域。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越来越多的人们的注意。以及光谱电化学、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、有机、医学及生物等方面的应用。色谱电化学检测器克服了 UV 检测器对无强发色团物质检测的困难，实现了对无发色团或发色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、界面化学和双电层等方面的研究上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。

“电位”与“电势”的概念

我国一般书上“位”与“势”混用,不加分辨,因此“电极电位”和“电极电势”,“电位分析”和“电势分析”为同一术语。但物理学上,“位”与“势”的概念是不同的。空间某点的电位,是将单位正电荷从无穷远处(或以无任何力作用的无穷远的真空为参考点)移到该点所做的功,它具有绝对的意义,例如单一物相的内电位和外电位等。电势则是空间两点的电位差(或电位降),如金属和其离子溶液所形成的电极电势,实际上既是金属和溶液两相之间电位差的一种衡量,又是该电极电势与标准氢电极电势差的一种衡量。本书在区分“位”和“势”的概念上进行了一些尝试。

“极谱法”和“伏安法”

根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学协会)的建议[参见 IUPAC, *Pure and Applied Chem.* **45**(2), 83(1976)], 极谱法和伏安法的区别在于极化电极的不同。凡使用滴汞电极或其它表面周期性更新的液体电极者称极谱法; 凡使用固体电极或表面静止的电极, 如悬汞电极、玻璃碳电极、金属电极等, 称为伏安法。其实, 极谱法和伏安法纯属习惯称呼而已, “极谱法”来源于“极化曲线”, 而“伏安法”则来源于“电流—电极电势曲线”, 两者在本质上并无区别。

电分析化学实验方法的分类

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、交流极谱、方波极谱等。

本教材的结构特点

本教材内容从结构上可分为 4 部分:

第一部分为电势分析法(第一章)。对电化学池的热力学问题作了必要的描述, 着重明确基本概念。阐述了离子选择性电极和电势分析法的原理, 建立了离子选择性电极的理论模型, 导出了膜电势和电极电势的表达式, 介绍了有关分析方法。

第二部分是极谱法和伏安法, 包括第 2—10 章。这一部分重点突出扩散电流理论的描述, 结合介绍各种极谱和伏安技术及其应用。

第三部分是电解分析法(第 11 章)。论述了电重量法、电解分离、库仑滴定以及微库仑法的原理和应用。

本书的第四部分介绍了一些电分析化学新技术, 包括第 12, 13 两章。论述了近几年发展较快的液/液界面电化学, 光谱电化学、色谱电化学以及生物电分析化学等。

有关电导分析法的内容, 鉴于一般“物理化学”教材上都有较详细的介绍, 故本教材未予纳入。

本教材的编写力求顺应电分析化学的发展趋势, 这表现在以下几个方面: ① 在电势分析法一章中, 根据离子选择性电极的发展非常活跃和迅速, 就重点突出了有关离子选择电极的内容, 而传统的电势滴定法的介绍则尽可能简单。② 在电解分析法一章中, 对电重量法、电解分离等介绍的较简单, 而突出了发展较快的库仑滴定法和微库仑法。③ 在有关极谱和伏安法的章节中, 对近几年出现的伏安技术, 如方波伏安法、阴极溶出伏安法、电势溶出法, 吸附伏安法等都作了相应的描述。④ 本书第四部分内容, 如液/液界面电化学、光谱电化学、色谱电化学及生物电分析化学等是第一次出现在大学教材上。⑤ 本书融进了作者的部分科研成果。