

IUPAC

电分析化学报告选

第一辑

国际纯粹与应用化学联合会 编

高鸿 译

福建科学技术出版社

IUPAC

电分析化学报告选

国际纯粹与应用化学联合会 编

高 鸿 译

福建科学技术出版社

一九八四年·福州

IUPAC

电分析化学报告选

第一辑

国际纯粹与应用化学联合会编

高 鸿 译

*

福建科学技术出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

福建新华印刷厂印刷

开本850×1168毫米 1/32 2.6875印张 61千字

1984年8月第1版

1984年8月第1次印刷

印数: 1—1,370

书号: 13211·16 定价: 0.55元

GF53/05

加 丹 教 授 序

作为IUPAC电分析化学委员会的现任主席，撰文祝贺四篇重要报告中文译文的出版，使我深感荣幸和欣慰。IUPAC的一个重要目的就是在国际化学界促进交流与相互协作，这些译文是电分析化学委员会历史上一个开拓性的成就，也是IUPAC的一个里程碑。从此，我们说中国话的同行们将得到用他们本国文字出版的、由这个委员会主持发行的、权威性的文件，而全世界说中国话的人比说任何其它语种的人都多。在让全世界的人了解IUPAC的工作方面，这是一个真正的突破，一次量的飞跃。我相信，它标志着IUPAC与中国化学家之间启发性地相互交换意见的开始。我以电分析化学委员会的名义，邀请中国的同行们多提意见和建议，以便在全球规模内进一步发展化学的理论和实践。

电分析化学委员会高兴地看到这项翻译工作已得到中国化学会的正式批准，并由福建科学技术出版社办理出版工作。特别应该感谢我们杰出的同事、南京大学高鸿教授，他从1981年开始担任电分析化学委员会的委员。高鸿教授1982年发起在电分析化学委员会设立中文翻译课题，这一年正好是中国化学会成立50周年。这本选辑中发表的几篇译文，其原文在1975—1979年间用英文发表于IUPAC的官方杂志 *Pure and Applied Chemistry*。高鸿教授首先选用这四篇文章，是出于明智的考虑，即符合广泛的需要和具有普遍的意义。这四篇文章专门讨论与电分析化学家特别有关的课题，它们属于IUPAC传统注意的寻常选题范围，包括电化学分析方法的分类、命名法、有关术语、符号、定义以及标绘电化学数据的有关规定和对法拉第常数作为分析标准的评价。

我们深信此后还有更多的译文出版，向中国科学界播送 IUPAC 学术成就的信息。在这件事上，电分析化学委员会期待着和高鸿教授长期地进行合作。

电分析化学委员会主席

Joseph Jordan

伊豆津公佑教授序

国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 建立于1919年。在诸如命名、化学术语规范、符号、原子量等方面，它是国际化学界公认的中央权威机构。常主办、资助很多国际性学术会议，因而为各国化学家所熟悉。

IUPAC 是由40多个国家的全国性化学团体联合组成的非官方的国际团体，是一个靠自由资助维持的非盈利性质的机构。每一个全国性化学团体是它们各自国家的化学家的代表，中华人民共和国的中国化学会就是其中的一个。IUPAC 的目标是：(1) 对于在化学方面需要调整的、需要统一的和需要整理的事情进行研究并提出建议；(2) 与其它的化学方面的国际机构进行合作；(3) 促进参加IUPAC的各国的化学家间的继续合作；(4) 对化学在各方面的进展作出贡献。

大多数的IUPAC研究项目是在学科组 (Divisions) 内组织的。有七个学科组：(I) 物理化学，(II) 无机化学，(III) 有机化学，(IV) 高分子化学，(V) 分析化学，(VI) 应用化学，(VII) 临床化学。每一个学科组下设若干专门委员会 (Commissions) 讨论专门的问题。例如，分析化学组有八个委员会：(1) 分析反应与试剂，(2) 微量化学技术与痕量分析，(3) 分析化学命名，(4) 光谱化学与其它光学分析法，(5) 电分析化学，(6) 平衡数据，(7) 分析辐射化学与核材料，(8) 溶度数据。专门委员会的成员都是有关领域的专家并且志愿地为委员会的研究项目服务。

象IUPAC 的其它专门委员会一样，我们的电分析化学委员会 (常称为委员会 V.5) 安排电分析方面重要的研究项目并发表

报告，考虑的题目从最基本的 pH 测量到现代的尖端的电分析技术，从水溶液到非水溶液。其中，有些报告，有时叫作词汇报告，从事符号、定义、命名法等方面的推荐工作；有些则为各种电分析测量和实际分析推荐“批准的”方法。发表已编辑好的资料也是学术委员会的一项重要项目，所有这些报告都是仔细准备的。词汇报告的制作更是精益求精。其过程如下：当专门委员会认为有必要出版一本词汇报告时，它要求该委员会的某些成员先准备一个草稿，草稿经过该委员会和有关的委员会（例如，物理化学组的电化学委员会）详细审阅，对草稿的评论还可来自 IUPAC 机构以外的专家和其它有关的国际组织。经过这样制备的修正稿再分发到尽可能多的人手中，使全世界的电分析化学家和电化学家都能对报告提出意见。委员会对收到的所有的意见均加以考虑，在必要的地方作些修改，然后将报告在 *Pure and Applied Chemistry* 杂志上发表。最好这些 IUPAC 报告能以它们原来的面目或翻译成各个国家的文字，分发到世界各地，作为最权威性的指导文件用于电分析化学的教学与科研中。

电分析化学委员会秘书

Kosuke Izutsu

译者序

国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure Applied Chemistry, 简称IUPAC)是化学界的国际机构。它目前由四十四個团体会员组成, 每一团体代表一个国家的化学界。这些团体大多是各国的科学院(如美国科学院、苏联科学院、英国皇家学会), 少数是全国性的化学会(如中国化学会)。

国际纯粹与应用化学联合会学科设立了七个分会(Division): I 物理化学; II 无机化学; III 有机化学; IV 高分子化学; V 分析化学; VI 应用化学; VII 临床化学。每个组下设若干个专门委员会(commision)。如分析组就设有八个专门委员会, 其中第五个是电分析化学委员会。

各专门委员会负责组织该分支学科的国际学术会议, 编写、审议、出版各种学术论文、报告、决议, 讨论分支学科中全世界学者共同关心的种种问题。由于委员会均由世界著名的学者所组成, 所以委员会的报告、决议都是最有权威性的著作, 因而对全世界都具有指导意义。

电分析委员会目前由33位世界知名的分析化学家组成。多年来, 这个委员会发表了很多重要的报告、决议、论文, 这些文件对世界电分析化学学科的发展有很大影响。为了让我国的分析化学界及时了解这些工作, 我拟将其中一些比较重要的文章译成中文, 从1983年起由福建科学技术出版社分辑陆续出版, 供大专院校师生, 科研单位等有关人员参考。第一辑译文包括四篇文章,

主要讨论电化学分析法的分类、命名以及数据标绘等问题。

电分析化学委员会现任主席J·加丹教授和秘书伊豆津公佑教授对在我国出版这个委员会的报告非常重视，特意把这件事情列入该委员会1983年LYNGBY会议的议程，并亲自为本书作序。中国化学会和IUPAC秘书处也对此事给予很大的支持，在此一并致谢。

高 鸿

1984年5月于南京大学

目 录

一、电分析方法的分类与命名·····	(1)
二、建议采用的电分析化学名词、符号与定义·····	(35)
三、关于法拉第常数能否作为分析标准的报告·····	(60)
四、关于符号惯例和标绘电化学数据的建议·····	(73)

IUPAC 分 析 化 学 组
电 分 析 化 学 委 员 会

电分析方法的分类与命名

(1975年批准)

原出版单位: Pure and Applied Chem,
vol. 45, pp. 81-97 (1976),
Pergamon Press.

电分析方法的分类与命名

(1975年批准)

在国际纯粹与应用化学联合会第25次会议上,电分析化学委员会 (Commision v.5) 要求L. Meites教授, H. W. Nürnberg教授和P. Zuman教授对 P. Delahay, G. Charlot 和 H. A. Laitinen 起草的“关于电分析方法的分类与命名的建议”〔载 Anal. Chem. 32(6)103A(1960)〕一文进行修订使之适合现代的要求。

几乎没有例外,这儿所提出的建议与其说是有观点的,不如说是记述性的,因为他们从文献中已经通用的名词中挑选那些似乎是最好的、最准确的、最能提供信息的和最合理的一名词而加以反映。这里面有很多方法,或许包括极谱法本身,如果是现在开发出来的话,就很可能不会给予这里建议的名词。虽然如此,它们先前的历史提供了充分的证据,说明这些名词如此牢固地被文献与使用者所认可,简直无法不用它们。再从头开始搞一个系统的、一贯的命名法看来是没有什么好处的,因此没有作这样的

* Tuular Members: R. G. Bates, Chairman (USA); J. F. Coetzee, Secretary (USA); Members: E. Bishop (UK), T. Fujinaga (Japan), Z. Galus (poland), L. Meites (USA), H. W. Nürnberg (FRG), P. Zuman (USA); Associate Members: M. Branica (Yugoslavia), G. Charlot (France), K. Izutsu (Japan), J. Jordan (USA), J. Mašek (Czechoslovakia), B. Nygard (Sweden), E. Pungor (Hungary), B. Trémillon (France); National Representatives: D. D. Perrin (Australia), G. Kraft (FRG), R. C. Kapoor (India), N. Tanaka (Japan), W. Kemula (Poland), P. O. Kane (UK).

尝试。

这个报告遵循前人采用的总的路线，只是在一些细节上有所不同。表1中的分类方法稍有不同，其它的表格的安排因而不同。很多从1960年以来，已经发展起来的方法，或者在分析或基础研究中已变得很重要的方法，都已列入，并且为了完整起见，少数老一些的或不重要的方法也列入了。虽然大部分由 Delahay, Charlot 和 Laitinen 建议的命名法已经保留了下来，但是几处和他们不同的地方还值得注意。“极谱滴定 (polarographic titration)” 一词不能用来代替 “安培滴定 (amperometric titration)” 或 “极化滴定 (polarometric titration)”，因而被废除。名词 “双安培 (biamperometric)” 和名词 “双电位 (bipotentiometric)”，虽然它们的应用要比 “极谱滴定” 广泛得多，在这里也取消了，这是因为大多数受我们咨询的同行都反对使用这两个名词，理由是它们似乎暗示所测量的分别是两个电流或两个电位的差。它们的代用名词 “两指示电极安培法” 和 “两指示电极电位法” 比较冗长，但是对于这里包括的少数方法，挑选的名词既要准确又要简练，看来是不大可能的。

建议把名词 “极谱学” (Polarography) 用来专指在研究电流~电位关系中使用表面。周期性地 (或不断地) 更新的液态电极的一类方法。最普通的极谱指示电极是经典的滴汞电极，但是这个定义还包含使用下列电极：其它金属或液态导体的滴液电极；复合滴汞电极和液态导体的液滴通过烧结瓷盘进入被测定溶液的装置；喷汞 (或其它金属，其它液态导体) 电极。它不包括使用所有的静止的和固体的电极，例如悬汞电极、汞池电极，不管这些电极是用什么材料制成的。建议把名词 “伏安法” (voltammetry) 用来专指使用后面这些电极的方法。

电分析方法近年来在使用符号方面出现一些问题。对于个别

方法特有的一些量——比如极谱法中的扩散电流常数以及计时电位法中的过渡时间——所规定的符号没有放在这里；它们是另一报告的主题。IUPAC最近发表了“物理化学分会”制订的“物理化学量和单位的符号与术语手册”（第二版，Butterworths, London 1975），有些在那个文件中记载的符号——比如用V表示体积，C表示溶质的浓度，G表示电导——不加解释地在这里采用。其它与传统的用法不一致的名词，应该进一步加以讨论，以便在不同的学科中尽可能达到高度的一致。例如，上述手册和其它国际组织为电流提出的符号I写在i后面的括号中，i这个符号在电分析的文献中使用远为广泛。此外，电分析化学家往往把E（电位差）简称为“电位”（Potential）。

表1. 电分析方法的分类

1. 既不涉及双电层又不涉及任何电极反应的方法（表2）
 2. 涉及双电层但不涉及任何电极反应的方法（表3）
 3. 涉及电极反应的方法：
 - A. 方法涉及电极反应并使用恒定的激发讯号（表4）
 - B. 方法涉及电极反应并使用可变的激发讯号
 1. 具有大振幅（通常远大于 $2 \times 2.3RT/F$ 伏，约为0.12V，25℃）的可变激发讯号（表5）。
 2. 具有小振幅（通常远小于 $2.3RT/F$ 伏，约为0.06伏，25℃）的可变激发讯号（表6）。
-

这些表格一般是能自身说明问题的；仅需要指出的是：把典型被测响应和所有可变激发讯号列于表中是为了易于分类和比较。一般说来，只有在分析工作中具有意义的，或者在命名法中有代表性的分析方法才被列入。类似的表示法许多作者已经用过，其中据我们所知，C.N.Reilley是头一个。

某些一般性的建议和解释值得特别注意：

1. 有一个广泛流传的，但可惜还不是非常普遍的协议指出：名词“differential（示差）”应该用于测量“difference（差值）”，

而名词“derivative”（导数）应该用于测量“rate of change（变化的速率）”，这些用法正是这里所采用的。因此，“differential potentiometric titration（示差电位滴定）”是指包括测量（插于不同溶液中的）两个指示电极间的电位差的电位滴定法，而“derivative potentiometric titration（导数电位滴定）”则指那种滴定法，它测量、记录或计算一个单一的指示电极的电位的一次导数对试剂的体积或加入量的作图。由于名词“differential”偶而也含有原来保留给“derivative”的意义，有些作者不得不用“subtractive”取代“differential”。建议取消“subtractive”这一名词，而用“differential”一词取代它并对“derivative”的定义作如上的规定。

2. 有些方法，包括极谱法，增加了一些附件以便使用三电极结构（包括指示或工作电极、辅助或付电极以及参比电极）和*i*-*R*降补偿装置。原则上，这些方法和使用两电极结构的方法是相当的，只是对加到后者的电位值加以适当校正。因此，在表格中，我们并不在这两种方法之间划分界限，但是当需要强调两种方法的仪器或结构间的差异时，我们鼓励使用象“控制电位极谱法”这样的名词。一般说来，其它方法的附加装置也可以用类似的方法命名。例如，把恒电流加到旋转圆盘电极上并观察电位随时间的变化不应该不加说明就称为“计时电位法”，因为和下面4.12所规定的相反，它并不是在静止溶液中使用静止电极，这种方法应称为“旋转盘电极计时电位法”，从而表达了激发讯号与响应讯号的性质以及这种方法和通常的计时电位法在数学基础上的差别。由于篇幅的限制，下面只列举少数的实例（如4.20与4.22）。

3. 在下列表格中，并不因为加入试剂的方式不同，而将方法进一步区分，但是象“电位重量滴定法”（potentiometric weight titration）这样的名词是具备的，需要时就可使用。

4. 在一系列建立在阴极或阳极溶出事先沉积的化合物或元素的方法中，只有电谱法 (electrography) 单独地区分 开 来。这类方法中的其它方法最好以下列名词命名，象“阳极溶出伏安法 (或线性电位扫描阳极溶出计时电流法)”，“阳极溶出控制电位库仑法”等等。名词“stripping analysis” (溶出分析法) 在文献中广泛用于表示这一类方法中的第一种方法，但是这个名词最好用作一个总名来总称建立于溶出步骤之上的所有的这一类电分析方法。

5. 象用于三角波和有关的方法一样，名词“multicyclic”已经不用了，建议使用“三角波极谱法 (或三角波伏安法)”来表示一次循环而用在前面附加 cyclic 字头的办法来表示重复循环。

6. 在大多数电分析方法中，只有一个电极用作传感器，来响应激发信号并反映被测定溶质的浓度，但是这种响应，在通常的测量进行期间，并不使主体浓度产生任何可觉察的变化。这种电极就是“指示电极”或“试验电极” (test electrode)，在下列表格中只用前一名词以节省地方。当电分析方法依赖于因电流通过电解池而产生的主体浓度的显著改变时，这时的电极称为“工作电极”。至于主体浓度的变化是发生于溶液中还是发生于构成电极的液态金属中，这倒无关紧要。例如，用于伏安法 (5.9) 的被搅动的汞池电极被认为是一个指示电极，但当它用于控制电位库仑法 (4.27) 时，就是一个工作电极，不管所研究的电极活性物质最初是溶解于溶液中，还是溶于汞中。

7. 在所有的表格中，名词“alternating” (交流，电流或电压) 仅适用于正弦波。

8. 几种新近提出来的方法可以看作是其它一些方法 (见下) 的亲近的后代，但是与后者的区别好象在于数据处理 (如安培法

与库仑法)。为这些方法或者同一类的其它方法选择名词时,建议采用从下表中的名词引伸出名字的办法。两个典型的例子是“半积分极谱法”和“卷积积分线性扫描伏安法(Convolution-integral linearsweep volthmmetry)”。

9.有些方法,如电导法(2·1)和示差电位法(4.2),使用两个指示电极,但是常常第二个电极或多或少是去极化的,仅仅用于接通线路和提供一个适当的恒电位。用于这种目的电极称为参比电极。有时,用一个三电极结构来把参比电极的这两种作用分开。这种结构包括(1)一个指示(或试验)或工作电极;(2)一个参比电极,用于观察或控制第一个电极的电位,不允许有电流通过它;(3)一个“辅助电极”或“付电极”,用来接通电路使电流流过第一个电极。