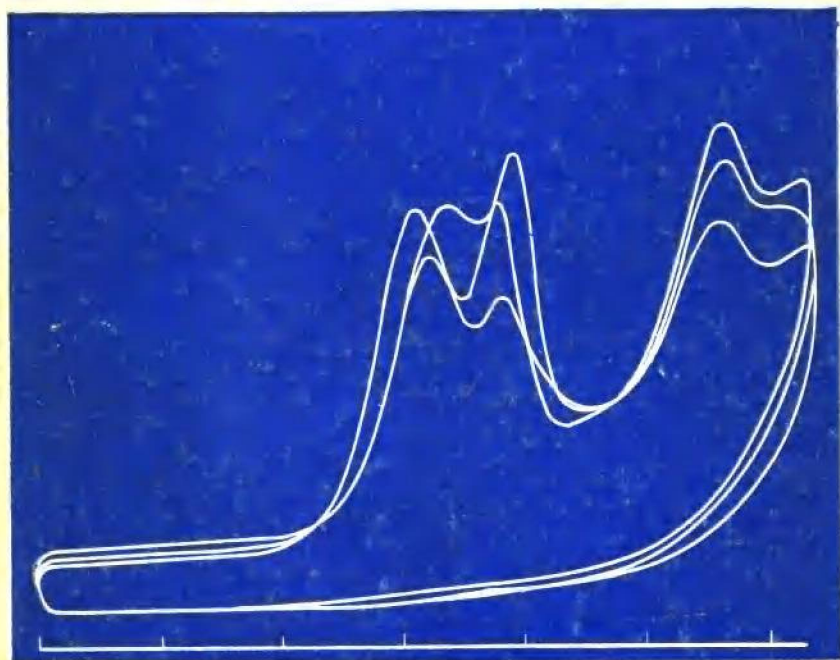


分析化学丛书

第五卷 第一册

电分析化学导论

高小霞等 编著



科学出版社

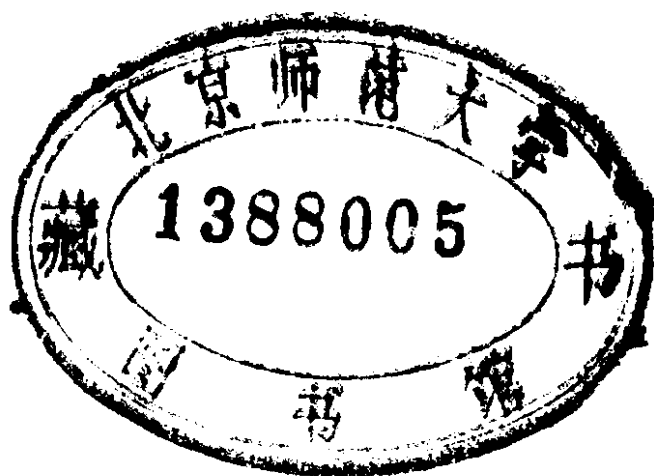
7.11.184/28

分析化学丛书

第五卷 第一册

电分析化学导论

高小霞等 编著



科学出版社

1986

内 容 简 介

本书对电分析化学作一概括的描述,从电导分析,电解和库仑分析开始到电位分析,包括离子选择电极的电位分析,电流分析,然后是电双层,电极过程动力学,极谱分析,交流示波极谱,单扫极谱,溶出伏安法以及交流极谱,方波极谱,脉冲极谱和内容新颖的多孔气体扩散电极,共十章。

本书由北京大学、南京大学化学系的教师在总结自己教学、科研工作的基础上编写而成,阐明了各种电化学分析方法的基本原理、实验技术,评述了方法的应用和国内外新的科学研究成果,是大专院校有关专业师生、研究生及科研、生产部门从事电分析化学的科技人员很有价值的参考书。

分析化学丛书

第五卷 第一册

电分析化学导论

高小霞等 编著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

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

1986年10月第一版

开本:850×1168 1/32

1986年10月第一次印刷

印张:15 1/8

印数:精1—3,000

插页:精3 平2

平1—3,000

字数:393,000

统一书号:13031·3297

本社书号:4396·13—4

定 价: 布脊精装 5.10 元
平 装 4.30 元

《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		

《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,进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

电分析化学导论是《分析化学丛书》第五卷的第一分册,内容是对电分析化学作一总的简要介绍。本卷原定六分册:离子选择性电极,电解与库仑分析,极谱电流理论,极谱催化波,方波和脉冲极谱,溶出伏安法;因为不能包括丰富多采的电分析化学的所有内容,因此编写这册“导论”,比较全面地概述电化学的各种分析方法,故本卷共为七分册。本分册由北京大学化学系高小霞(第一、五章),江子伟(第二章),黄慰曾(第三章),华惠珍(第四章),李南强(第六、七章),叶宪曾(第八章),张曼平、焦奎(第九章),南京大学化学系彭慈贞(第十章)合写,由高小霞统编。虽然作者们在各个方面都进行过一些工作,但毕竟经验不多,书中错误和不当之处,还望读者多加指正。

作 者

符 号 表

E	电极电位, 电池电动势, 电压
E°	标准电极电位
E_z	零电荷电位
$E_{1/2}$	半波电位
E_p	峰电位
E_j	液接电位
E_D	Donnan 电位
$E_{p/2}$	半峰电位
ψ, ϕ	相内电位
ψ_1	IHP (内 Helmholtz 面) 上相对于体溶液的电位
ψ_2	OHP (外 Helmholtz 面) 上相对于体溶液的电位
η	超电压(位), 介质粘度
I	电流强度, 离子强度
i	电流强度, 电流密度
i_c	阴极电流强度(或密度), 电容电流
i_a	阳极电流强度(或密度)
i_0	交换电流密度
i_g, i_l, i_L	极限电流
i_p	峰电流
$\bar{i}_d$	平均极限扩散电流
i_k	动力电流
i_m	迁移电流
c	浓度, 电容
c^b	本体浓度
c^0	本体浓度, 起始浓度
c^s	表面浓度
a	活度
$\gamma_{\pm}$	平均活度系数
$F(\mathcal{F})$	法拉第常数
R	气体常数, 电阻,
T	绝对温度
P_g, P	气体压力
P_c	毛细管压力

μ	化学势
$\bar{\mu}$	电化学势
ΔG	摩尔自由能变化
ΔG°	摩尔标准自由能变化
ΔH_{ad}	吸附热
u_0	绝对离子淌度
u	离子淌度
D	扩散系数
λ	当量电导
λ°	无限稀释当量电导
ν	离子移动速率,扫描速率
t_i	离子迁移数
t	离子迁移数,时间
τ	过渡时间,电位或电流反向时间,脉冲持续时间
t_1	滴下时间
δ_t	取样时间宽度
ϵ, D	介电常数
ρ	空间电荷密度,介质粘度,运动粘度
q	电量,表面电荷密度
Q	电量
h	汞柱高
m	汞流速,质量摩尔浓度
δ	扩散层厚度
δ_μ	Prandtl 边界层厚度
f	频率
ω	圆频率,角速度
θ	覆盖度,接触角
Γ	吸附量
Γ_∞	饱和吸附量
β	吸附系数,络合物累积稳定常数
α	转移系数,电离度
γ, σ	界面张力,表面张力
g	重力加速度
r	毛细管口半径,球形、柱形及滴电极中心的距离
r_0	球形、柱形及生长滴电极的半径
A	电极面积
k_f, k_b	正、反方向电极反应速率常数
k_s	标准电极反应速率常数
$k, k_1, k_2, \dots$	化学反应速率常数

- n 电子转移数
- K_{ij}^{Pot} 电极选择性系数
- z 离子电荷数, 阻抗
- r 距离, 电抗

目 录

第一章 电分析化学的历史发展和分析方法分类	1
一、电分析化学的历史发展	1
§ 1.1 电解分析	1
§ 1.2 库仑分析	2
§ 1.3 电位分析	3
§ 1.3.1 电位滴定法	3
§ 1.3.2 直接电位法——离子选择性电极	4
§ 1.4 电导和高频电导分析	6
§ 1.5 极谱分析	6
§ 1.5.1 方法和仪器	7
§ 1.5.2 基础理论	8
§ 1.5.3 灵敏的极谱分析方法	10
§ 1.6 各种新型电极	12
§ 1.6.1 静止和固体电极	12
§ 1.6.2 多孔透气膜电极	13
§ 1.6.3 半导体电极	13
§ 1.6.4 修饰电极	13
§ 1.7 其它电化学分析法	14
§ 1.7.1 固体电解质电池	14
§ 1.7.2 压电监测器	14
§ 1.7.3 等速电泳	14
二、电化学分析方法的分类	15
§ 1.8 1960 年的分类法	16
§ 1.9 1963 年的分类法	17
§ 1.10 1976 年的分类	18
第二章 电导分析	21
§ 2.1 引言	21

§ 2.2 电解质溶液的电导	22
§ 2.2.1 电导、电导率和当量电导	22
§ 2.2.2 离子电导、离子淌度和离子迁移数	25
§ 2.2.3 Debye-Hückel-Onsager 理论和电解质溶液的电导 与其浓度的关系	29
§ 2.2.4 温度和溶剂的某些性质对电导的影响	30
§ 2.3 溶液电导的测定	32
§ 2.3.1 电极和电导池	32
§ 2.3.2 电导仪	36
§ 2.3.3 溶剂的纯化	40
§ 2.3.4 温度的影响	42
§ 2.3.5 用直流电源测定电导	42
§ 2.3.6 四电极的电导测量法	43
§ 2.3.7 无电极的电导测量法	43
§ 2.4 电导分析法的应用	44
§ 2.4.1 电导滴定	44
§ 2.4.2 自动连续的监测	49
§ 2.4.3 某些物理化学常数的测定	52
§ 2.5 高频滴定	55
§ 2.5.1 原理简述	55
§ 2.5.2 电池的构造和等效电路	57
§ 2.5.3 滴定曲线	60
§ 2.5.4 应用	61
§ 2.6 介电常数的测量	63
参考文献	66
第三章 电解分析和库仑分析	68
§ 3.1 电解分析	68
§ 3.1.1 基本原理	68
§ 3.1.2 电重量分析法	76
§ 3.1.3 汞阴极电解分离法	82
§ 3.1.4 内电解	84
§ 3.1.5 电移谱 (Electrography)	85

§ 3.2 库仑分析	86
§ 3.2.1 基本原理	86
§ 3.2.2 控制电位库仑分析	91
§ 3.2.3 控制电流库仑分析(库仑滴定)	96
§ 3.2.4 精密库仑滴定分析	107
§ 3.2.5 库仑分析的发展	108
参考文献	110
第四章 电位分析	113
§ 4.1 基本原理	113
§ 4.1.1 电极电位的产生和能斯特方程式	113
§ 4.1.2 Donnan 电位和液体接界电位	117
§ 4.1.3 活度系数 γ	118
§ 4.1.4 电位分析用的电池	121
§ 4.2 离子选择电极	122
§ 4.2.1 离子选择电极的分类	122
§ 4.2.2 各种类型离子选择电极及其响应机理	123
§ 4.2.3 离子选择电极的性能	132
§ 4.3 直接电位法	135
§ 4.3.1 pH 的测定	135
§ 4.3.2 其他离子的测定	139
§ 4.4 电位滴定及其他间接测定	144
§ 4.4.1 等当点的确定	144
§ 4.4.2 单点滴定	149
§ 4.4.3 电位滴定的应用	149
§ 4.4.4 电位溶出及其他间接测定	155
§ 4.5 电位法测平衡常数	156
§ 4.5.1 弱碱的质子化常数的测定	156
§ 4.5.2 络合物稳定常数的测定	159
§ 4.5.3 活度系数的测定	165
§ 4.5.4 溶度积的测定	165
参考文献	165
第五章 电流分析	169

一、各种电流分析法	169
§ 5.1 原电池	169
§ 5.1.1 可逆和不可逆原电池	169
§ 5.1.2 浓差电池	170
§ 5.1.3 燃料电池	171
§ 5.2 原电池型的电化分析法	172
§ 5.2.1 内电解池	172
§ 5.2.2 浓差电池和固体电解质电池	173
§ 5.2.3 多孔透气膜和催化膜电极的电池	175
§ 5.3 原电池库仑分析法	177
§ 5.3.1 臭氧和过氧化物的分析	177
§ 5.3.2 氮氧化物的分析	178
§ 5.3.3 二氧化硫的分析	179
§ 5.4 电解池型的电化分析法	181
§ 5.4.1 固定电位和控制电位的电解分析	181
§ 5.4.2 电解池型的各种测试方法	182
二、电流滴定法	185
§ 5.5 各种电流滴定法	185
§ 5.5.1 一个指示电极的电流滴定	187
§ 5.5.2 电流滴定中等当点的确定(定位)	189
§ 5.5.3 两个指示电极的双电流滴定	193
§ 5.5.4 线路电阻与滴定终点指示	197
§ 5.6 各种电流滴定法的应用	202
§ 5.6.1 酸碱滴定	202
§ 5.6.2 沉淀和络合滴定	205
§ 5.6.3 氧化-还原滴定	215
参考文献	218
第六章 电双层和吸附	221
§ 6.1 理想极化电极的热力学性质	222
§ 6.1.1 理想极化电极的热力学分析	222
§ 6.1.2 电毛细管曲线	225
§ 6.1.3 双层电容	227

§ 6.1.4 相对表面过量·····	228
§ 6.2 没有特性吸附的电双层结构·····	231
§ 6.2.1 电双层结构的模型·····	231
§ 6.2.2 分散层的理论·····	233
§ 6.2.3 Stern 模型的实验验证 ·····	235
§ 6.2.4 分散层中电位的分布·····	237
§ 6.3 存在特性吸附时的电双层结构·····	239
§ 6.3.1 电极上离子、分子吸附的分类 ·····	239
§ 6.3.2 离子的特性吸附对电双层结构的影响·····	245
§ 6.3.3 中性分子的吸附·····	252
§ 6.4 研究电双层和吸附的实验方法·····	255
§ 6.4.1 测量电毛细管曲线法·····	255
§ 6.4.2 测量微分电容的方法·····	258
§ 6.4.3 张力电流法·····	259
参考文献·····	260
第七章 电极过程动力学 ·····	262
§ 7.1 电极过程的步骤·····	262
§ 7.2 电荷转移反应速率与电极电位的关系·····	263
§ 7.3 电极溶液界面的质量传递·····	270
§ 7.3.1 离子的电迁移·····	271
§ 7.3.2 扩散·····	272
§ 7.3.3 对流扩散·····	274
§ 7.4 传质过程对电流-电位曲线的影响 ·····	278
§ 7.5 电双层结构和吸附对电极过程动力学的影响·····	280
§ 7.5.1 没有特性吸附的情形·····	280
§ 7.5.2 吸附的影响·····	286
§ 7.6 偶合化学反应的电极过程·····	294
§ 7.7 电极过程动力学的研究方法·····	298
§ 7.7.1 计时电流法和计时库仑法·····	299
§ 7.7.2 计时电位法·····	306
§ 7.7.3 单扫伏安法和循环伏安法·····	309
§ 7.7.4 各类极谱法·····	313

参考文献	313
第八章 直流、单扫、交流示波极谱分析和溶出伏安分析	317
一、经典(直流)极谱分析	317
§ 8.1 可逆极谱波	318
§ 8.1.1 滴汞电极	318
§ 8.1.2 各种极谱电流	320
§ 8.1.3 扩散电流理论——Ilkovic 方程式	322
§ 8.1.4 Ilkovic 方程式中各项的意义	327
§ 8.1.5 极谱波方程式	328
§ 8.2 不可逆极谱波	329
§ 8.2.1 电流方程式	330
§ 8.2.2 极谱波方程式	331
§ 8.2.3 可逆波与不可逆波的区别	331
§ 8.3 络合物极谱波	332
§ 8.3.1 络合物的可逆还原	332
§ 8.3.2 络合物的不可逆还原	335
§ 8.4 极谱动力波、催化波和络合吸附波	336
§ 8.4.1 前行动力波	336
§ 8.4.2 随后动力波	337
§ 8.4.3 催化波	337
§ 8.4.4 吸附波和络合吸附波	341
§ 8.5 直流极谱技术的一些新发展	343
§ 8.5.1 控制短滴汞时间的快速直流极谱	343
§ 8.5.2 电流取样直流极谱	344
§ 8.5.3 静态汞滴电极 SMDE	345
§ 8.5.4 微分直流极谱	346
§ 8.5.5 用附加的交流信号来补偿电容电流	348
二、交流示波极谱法	348
§ 8.6 三种交流示波极谱	349
§ 8.6.1 $E-t$ 曲线	349
§ 8.6.2 $\frac{dE}{dt}-f(t)$ 曲线	350

§ 8.6.3 $\frac{dE}{dt}-f(E)$ 曲线·····	351
§ 8.7 分析中的应用·····	352
三、单扫描极谱法·····	352
§ 8.8 单扫示波极谱·····	352
§ 8.9 导数示波极谱·····	357
§ 8.10 循环伏安法 ·····	358
四、溶出伏安法·····	361
§ 8.11 汞电极的阳极溶出伏安法 ·····	363
§ 8.11.1 电积 ·····	363
§ 8.11.2 溶出 ·····	364
§ 8.12 工作电极 ·····	366
§ 8.12.1 汞电极 ·····	366
§ 8.12.2 固体电极 ·····	367
§ 8.13 阴极溶出伏安法 ·····	368
§ 8.14 电位溶出分析法 ·····	369
参考文献·····	370
第九章 交流、方波、脉冲极谱和伏安分析 ·····	373
§ 9.1 交流极谱法·····	373
§ 9.1.1 交流极谱的基本原理·····	373
§ 9.1.2 基波交流极谱的基本理论·····	375
§ 9.1.3 相敏交流极谱法·····	380
§ 9.1.4 二次谐波交流 (2f) 极谱法 ·····	381
§ 9.1.5 张力电流法·····	382
§ 9.2 方波极谱法·····	385
§ 9.2.1 方波极谱的基本原理·····	385
§ 9.2.2 方波极谱电流理论公式·····	388
§ 9.2.3 方波极谱技术的新进展·····	391
§ 9.3 脉冲极谱法·····	392
§ 9.3.1 脉冲极谱法的提出·····	392
§ 9.3.2 脉冲极谱的两种形式·····	394
§ 9.3.3 脉冲极谱的仪器·····	396