

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	(263)
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,各种电流理论不断完善,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理学领域。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,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。

可以说电分析化学的理论体系是建立在各种极谱电流理论基础上的。限于篇幅,本书重点突出了扩散电流理论的叙述,而其它电流理论是以扩散电流理论为基础的,故只进行了简单的介绍,在学习中可参阅有关文献。

本书可作为大学本科生的专业课教材,重点应放在1—11章内容的学习,加强对电分析化学基础理论的掌握和分析技术的应用,12,13两章可作为选学内容。本书亦可作为“仪器分析”课和研究生专业课的教学参考书。同时对于从事有关科学研究及分析测试人员来说亦是有价值的参考书。

参考文献

有关电分析化学方面的出版物很多,这里仅介绍一些有代表性的书籍,供学习中参考。

1. 高小霞等著,电分析化学导论,科学出版社,1986
2. 高鸿,张祖训著,极谱电流理论,科学出版社,1986
3. A. J. Bard. L. R. Faulkner. ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc; 1980
4. A. M. Bond. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. Marcel Dekker. Inc. New York & Basel; 1980
5. B. H. Vassos, G. W. Ewing. Electroanalytical Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. 1983
6. J. A. Plambeck. Electroanalytical Chemistry; Basic Principles and Applications, John Wiley & Sons; 1982

此外,由A. J. Bard主编的“Electroanalytical Chemistry: a Series of Advances”系列丛书,从1966年第一卷出版至今已经出版了17余卷,是具有相当大影响的系列丛书。

1 离子选择性电极和电势分析法

1.1 界面电势

一个电化池,如丹尼尔电池

$\text{Cu}(\text{导线})|\text{Zn板}|\text{ZnSO}_4\text{溶液}|\text{CuSO}_4\text{溶液}|\text{Cu板}$, 存在用“|”表示的相界面,这些金属和金属,金属和溶液,溶液和溶液的相界面都存在电位差,叫做界面电势,分别称为接触电势,金属的电极电势和液体接界电势(或称扩散电势)。锌电极和铜电极间的电势差,为这些相界面电势的代数和,称为电池的电动势。

1.1.1 内电位和外电位

根据静电学原理,在相内某点 (x, y, z) 的电位 $\phi(x, y, z)$,系把单位正电荷从无穷远处移到该点所做的功为

$$\phi(x, y, z) = \int_{\infty}^{x, y, z} -\epsilon dl, \quad (1.1)$$

其中 ϵ 为电场强度矢量, dl 为路程单元,相内两点间的电位差可表示为

$$\phi(x', y', z') - \phi(x, y, z) = \int_{x, y, z}^{x', y', z'} -\epsilon dl, \quad (1.2)$$

上式表明,只要 $\epsilon \neq 0$,两点间便存在电位差。但是,对于导体相,如金属,半导体或电解质溶液,在相内有可流动的电荷载流子。当没有电流通过导体相时,在相内所有点的电场强度必为零,否则,将引起载流子的运动以使 $\epsilon = 0$,因此,相内任何两点间的电位差为

零。整个导体相具等电位,称为内电位或伽伐尼(Galvani)电位。内电位 ϕ 又可分为两部分,即外电位 ψ 和表面电势 χ 。外电位 ψ 为将单位正电荷从无穷远处的真空中移到物体近旁距表面 10^{-4}cm 处做的电功,这一部份是可以测量的,因为该处尚在真空中,不涉及化学作用,或化学作用的短程力尚未开始起作用。金属和电解质溶液界面外电位之差,叫做 Volta 电势。有

$$\psi_{\text{电极}} - \psi_{\text{溶液}} = \Delta\psi, \quad (1.3)$$

把单位电荷从物体外表面附近的一点移到物体相内,这一步不可避免地涉及化学作用,如通过部份定向偶极子层所受到的作用,这一部份所做的电功称为表面电势 χ , 两相间的表面电势之差用 $\Delta\chi$ 表示。因此,电极相内和邻近的电解质溶液相内间的电位差 $\Delta\phi$ 为 Volta 电势和表面电势差之和

$$\Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi, \quad (1.4)$$

$$\Delta\chi = \chi_{\text{电极}} - \chi_{\text{溶液}}. \quad (1.5)$$

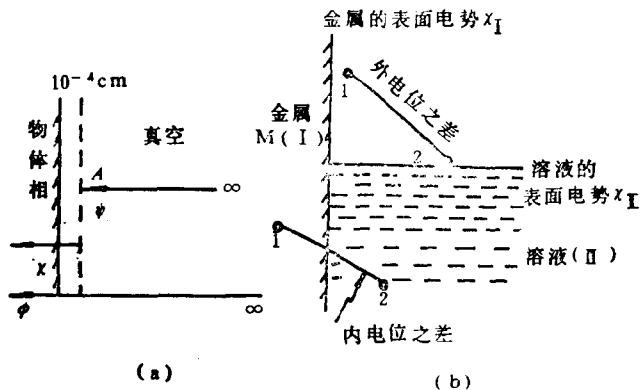


图 1.1 (a) 物质相的内电位、外电位和表面电势
(b) 电极与溶液间的内电位差和外电位差

两个相互相接触(如金属电极与电解质溶液)的相间电势,应当对内电位差和外电位差加以区别。电化学中通常所指“电极与溶液间的电位差”,是指带电质点由一相内部转入另一相内部的过

程所做的功来量度。因此,它应当是金属与溶液的内电位差 $\Delta\phi$ 。

如图 1.1 所示。

虽然外电位差 $\Delta\psi$ 是可测量的,但表面电势差 $\Delta\chi$ 涉及化学作用,不能直接测量。但若电化学池两电极为相同的物质,它们的物理状态也相同,因而表面电势相同,测得的外电位差就等于内电位差。

1.1.2 电化学位和电极电势

将试验电荷 ze 从无穷远处移入某相内所做的功可分为 3 部份。1) 克服外电位所做的功 $ze\psi$, 2) 由于表面存在定向偶极层,或电荷分布不均匀,克服表面电势 χ 所做的功 $ze\chi$, 3) 将一粒子从无限远处移向不带电荷,也无定向偶极层的某相内,需克服粒子间的短程作用所作的化学功,称为化学势 μ 。因此,把电荷为 ze 的粒子从无限远处移到某相内所做的总功,叫做电化学位 $\bar{\mu}$; 且有

$$\bar{\mu} = ze\psi + ze\chi + \mu, \quad (1.6)$$

或

$$\bar{\mu} = ze\phi + \mu. \quad (1.7)$$

将一克分子电荷数为 z 的组分 i 移入 α 相内所做的总功显然为

$$\bar{\mu}_i^\alpha = z_i F\phi + \mu_i^\alpha, \quad (1.8)$$

其中 $z_i F\phi$ 项为静电功, μ_i^α 项为化学功,即组分 i 在 α 相中的化学位。对不带电荷的粒子, $z_i = 0$, 因此 $\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha$, 即物相 α 内的电化学位等于其化学位。若粒子 i 在各相间建立了平衡, 则在所有相内的电化学位相等。即

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta = \bar{\mu}_i^\gamma = \dots,$$

欲达到平衡, 必然发生物质迁移通过相界面。组分 i 总是从电化学位高的地方向电化学位低的地方迁移。

对于如下反应



在平衡条件下

$$\bar{\mu}_{M^{z+}} + z\bar{\mu}_e = \bar{\mu}_M \quad (1.10)$$

其中 $\bar{\mu}_M$ 为金属 M 在金属相的电化学位, $\bar{\mu}_{M^{z+}}$ 为金属离子 M^{z+} 在溶液相的电化学位, $\bar{\mu}_e$ 为电子在金属相的电化学位, 金属原子 M 不带电荷, 因此 $\bar{\mu}_M = \mu_M$, (1.10) 式可进一步改写为

$$[\mu_{M^{z+}} + zF\phi_s] + z[\mu_e - F\phi_M] = \mu_M, \quad (1.11)$$

脚注 S 和 M 分别表示溶液相和金属相。(1.11) 式移项后可得平衡条件下的内电位差 $\Delta\phi_{eq}$

$$\Delta\phi_{eq} = \phi_M - \phi_s = -\frac{1}{zF} [\mu_{M^{z+}} + \mu_e - \mu_M], \quad (1.12)$$

已知 $\mu = \mu_i^0 + RT \ln \alpha$, 其中 α 为 M^{z+} 在溶液相的活度, R 为气体常数, T 为绝对温度, 并假定在纯金属的相内, 金属原子和电子的活度为 1, 代入 (1.12) 式得到

$$\Delta\phi_{eq} = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 + \mu_e^0 - \mu_M^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}. \quad (1.13)$$

因此, 从热力学概念, 建立了平衡时的内电位差 (或伽伐尼电位差) 与溶液中离子浓度间的关系。由于标准化学位的差为反应标准自由能的变化 ΔG^0 , 即

$$-\Delta G^0 = \mu_{M^{z+}}^0 + \mu_e^0 - \mu_M^0 \quad (1.14)$$

如前述, 金属和溶液相接触的内电位差即为金属电极和溶液间的电极电势。令 $\alpha_{M^{z+}} = 1$ 时的电极电势为标准电极电势 $\Delta\phi_{eq}^0$

$$\Delta\phi_{eq}^0 = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 + \mu_e^0 - \mu_M^0}{zF} = -\frac{\Delta G^0}{zF}. \quad (1.15)$$

因此

$$\Delta\phi_{eq} = \Delta\phi_{eq}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}. \quad (1.16)$$

这个公式就是经典的能斯特方程式。我们在以后各章习惯于用 “ E ” 表示电极电势。(1.16) 式可改写为

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \alpha_{M^{z+}}, \quad (1.17)$$

对于一般氧化还原反应



不难得到能斯特方程的一般表示式

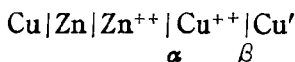
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (1.19)$$

其中 a_{Ox} 和 a_{Red} 分别为氧化态 Ox 和还原态 Red 在溶液中的活度。

上述推导,假定化学平衡存在。因此,能斯特方程只能用在可逆反应体系。

1.1.3 液体接界电势

电化学池



其平衡过程如图 1.2 所示,电化学池的电动势为

$$E = (\phi_{\text{Cu}'} - \phi_{\beta}) - (\phi_{\text{Cu}} - \phi_{\alpha}) + (\phi_{\beta} - \phi_{\alpha}) \quad (1.20)$$

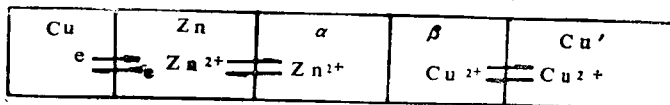


图 1.2 电化学池的界面及平衡示意图

显然(1.20)式的前两项为铜电极与锌电极的电极电势。第三项为相邻的两电解质界面的电位差,称为液体接界电势。

1. 液体接界的类型

如图 1.3 所示,液体接界有 3 种类型:(1)界面两边为同一种电解质,但浓度不同。如图 1.3(a) 所示。(2) 界面两边的两电解质含一共同离子,浓度相同。如图 1.3(b) 所示。(3) 不满足 1), 2) 条件的两个电解质溶液。如图 1.3(c) 所示。

液体接界电势的产生,可以从图 1.3(a) 为例定性地说明。在界面上 H^+ 和 Cl^- 离子存在高的浓度梯度,两个离子都从右边向

左边扩散通过界面。由于 H^+ 离子的淌度远大于 Cl^- 离子。因

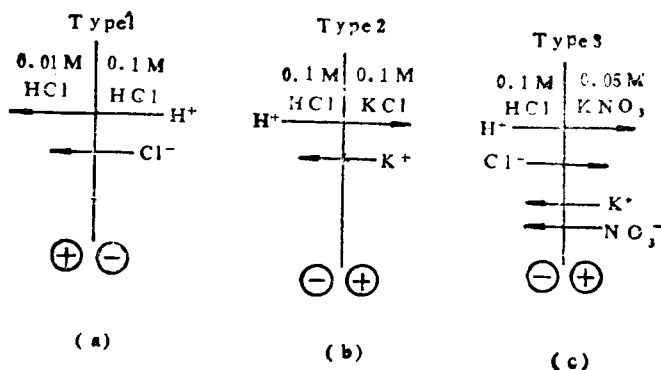
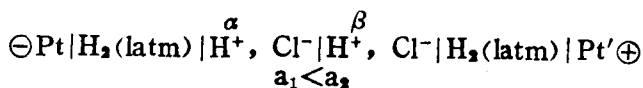


图 1.3 液体接界的类型

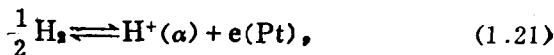
此，起始时氢离子扩散通过界面的速度大于 Cl^- 离子。在界面左边产生过剩的正电荷，在界面右边则有过剩的负电荷，建立了界面电位差。这个电场的建立将减慢 H^+ 离子的运动速度，加快 Cl^- 离子的运动速度，直到两者通过界面的速度相等，建立一个稳态的电位差。显然这个电位差来源于离子淌度不同，扩散速度不同所致，故又叫做扩散电势。

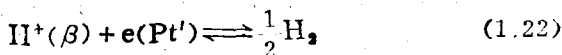
2. 液体接界电势的计算

我们研究如下浓差电化学池



将此电化学池加一等于池电动势的反电压，使无电流通过电化学池。若外加电压稍小于池电动势，则立即发生电极反应。在外电路，电子从 Pt 流向 Pt'；在液体接界界面上则发生等量的负电荷从右边移向左边。若外加电压，从零电流值稍微增加一点，整个过程则相反。这些过程包括金属和溶液界面的化学反应





和液体接界面上的有效电荷迁移(如图 1.4 所示)

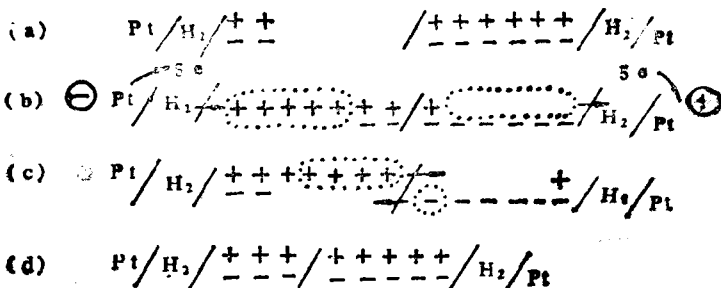
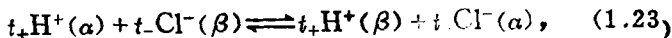
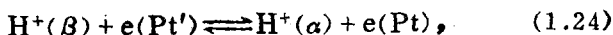


图 1.4 盐酸电解过程电荷的迁移示意图(右半池比左半池盐酸浓度高)



其中 t_+ 和 t_- 分别为 H^+ 和 Cl^- 离子的迁移数。上 3 式为严格平衡条件下的结果,因此,每一组分自由能变化都为零。此电化学池平衡时的总反应为



在零电流(平衡条件下)时,这个反应的总自由能变化为零。因此,(1.23)式表示的过程的自由能变化同样为零。虽然界面过程不能用平衡来研究,因为总是有离子从高浓度区域向低浓度区域迁移。但基于此结论,我们仍可计算液体接界电势。

对总池反应(1.24),电化学位变化为零。因此

$$\bar{\mu}_{\text{H}^+}^\beta + \bar{\mu}_e^{\text{Pt}'} = \bar{\mu}_{\text{H}^+}^\alpha + \bar{\mu}_e^{\text{Pt}}, \quad (1.25)$$

$$FE = F(\phi_{\text{Pt}'} - \phi_{\text{Pt}}) = \bar{\mu}_{\text{H}^+}^\beta - \bar{\mu}_{\text{H}^+}^\alpha, \quad (1.26)$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\beta}{a_\alpha} + (\phi_\beta - \phi_\alpha). \quad (1.27)$$

(1.27)式中 $(\phi_\beta - \phi_\alpha)$ 项就是液体接界电势。第一项为可逆化学变化的能斯特电势。事实上,在零电流条件下,下式总是成立的

$$E_{\text{池}} = E_{\text{Nernst}} + E_j. \quad (1.28)$$

因此,液体接界电势总是干扰能斯特电势的测量。

欲求 E_j , 可从(1.23)式出发, 改写为

$$t_+(\bar{\mu}_{\text{H}^+}^\alpha - \bar{\mu}_{\text{H}^+}^\beta) + t_-(\bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^\beta - \bar{\mu}_{\text{Cl}^-}^\alpha) = 0, \quad (1.29)$$

由电化学位的表示式代入上式得到

$$t_+ \left[RT \ln \frac{a_{\text{H}^+}^\alpha}{a_{\text{H}^+}^\beta} + F(\phi_\alpha - \phi_\beta) \right] + t_- \left[RT \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}^\beta}{a_{\text{Cl}^-}^\alpha} - F(\phi_\beta - \phi_\alpha) \right] = 0. \quad (1.30)$$

应用平均活度系数可得

$$a_{\text{H}^+}^\alpha = a_{\text{Cl}^-}^\alpha = a_1,$$

$$a_{\text{H}^+}^\beta = a_{\text{Cl}^-}^\beta = a_2,$$

$$t_+ + t_- = 1$$

将这些关系代入(1.30)式得

$$E_j = (\phi_\beta - \phi_\alpha) = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (1.31)$$

(1.31)式为 1:1 型电解质第一种接界类型的液体接界电势表示式。如盐酸溶液, $a_1 = 0.01\text{M}$, $a_2 = 0.1\text{M}$, $t_+ = 0.83$, $t_- = 0.17$, 在 25°C 时

$$E_j = (0.83 - 0.17) \times 59.1 \times \lg \frac{0.01}{0.1} = -39.1\text{mV},$$

而能斯特电势

$$E_{\text{Nernst}} = 59.1 \times \lg \frac{a_2}{a_1} = 59.1\text{mV}.$$

显然接界电势的存在对电池能斯特电势的测量产生很大的干扰。

上述推导过程含蓄地假设在整个体系迁移数为常数。这个假设适合类型 1) 的界面, 对于 2) 3) 类型界面, 这种假设不成立。如图 1.5 所示, 研究从纯 α 相到纯 β 相的无限多个薄层中的一个。当 $1F$ 电量通过此薄层, 有 $\frac{t_+}{z}$ 克分子物质通过此薄层。任何离子迁移的自由能变化为 $\left(\frac{t_+}{z}\right) d\bar{\mu}$, z 为带符号的量。因此, 在这一薄

层迁移的所有离子的自由能变化为

$$d\bar{G} = \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\bar{\mu}_i \quad (1.32)$$

从纯 α 相到纯 β 相的总自由能变化为零。即

$$\int_{\alpha}^{\beta} d\bar{G} = 0 = \sum_i \int_{\alpha}^{\beta} \frac{t_i}{z_i} d\bar{\mu}_i \quad (1.33)$$

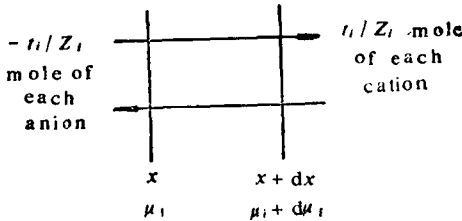


图 1.5 从左到右通过无限小的薄层的净正电荷迁移量

设 i 离子在 α 相和 β 相的标准化学势相等, 由 (1.33) 式可得

$$\sum_i \int_{\alpha}^{\beta} \frac{t_i}{z_i} RT d \ln a_i + \left(\sum_i t_i \right) F \int_{\alpha}^{\beta} d\phi = 0, \quad (1.34)$$

由于 $\sum_i t_i = 1$, 所以

$$E_j = \int_{\alpha}^{\beta} d\phi = (\phi_{\beta} - \phi_{\alpha}) = - \frac{RT}{F} \sum_i \int_{\alpha}^{\beta} \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (1.35)$$

(1.35) 式为液体接界电势的一般表示式。容易看出 (1.31) 式为其特例。

由 (1.35) 式知, E_j 的值十分依赖于迁移数, 若 $t_+ = t_-$, $E_j = 0$, 便无液体接界电势。对 1:1 型电解质, $a_1/a_2 = 10$, 在 25 °C 时

$$E_j = 59.1(t_+ - t_-) = 59.1(2t_+ - 1) \text{ mV},$$

如电化学池 $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}(0.1\text{M}) | \text{KCl}(0.01\text{M}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$, $t_+ = 0.49$, $E_j = -1.2 \text{ mV}$ 。

类型 1) 的界面, 可以较严格地处理, 不依赖于界面的几何形状。但类型 2) 和 3) 的接界电势依赖于接界形成的方式, 仅能用近似方法处理。这是因为界面形成的方式明显不同时, 同一离子在界

面各处具不同的 t 值, 因此处理较为困难。

若假设 1) 界面任何地方离子的浓度与其活度等价, 2) 在两相间每种离子的浓度呈线性变化。由 (1.35) 式可以积分得出 Henderson 方程

$$E_j = \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z} [c_i(\beta) - c_i(\alpha)]}{\sum_i |z_i| u_i [c_i(\beta) - c_i(\alpha)]} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i c_i(\alpha)}{\sum_i |z_i| u_i c_i(\beta)} \quad (1.36)$$

其中 u_i 和 c_i 分别为离子 i 的淌度和克分子浓度, 对于类型 2) 的界面和 1:1 的电解质, 由上式可得出与 Lewis-Sargent 一样的表示式

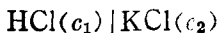
$$E_j = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda_\beta}{\lambda_\alpha}, \quad (1.37)$$

式中“+”号为两相含共同的阳离子, “-”号则为两相含共同的阴离子, λ 为当量电导。如电化学池 $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}(0.1\text{M}) | \text{KCl}(0.1\text{M}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$, 所测得的电动势即为 E_j , 在 25°C 时为 $2.8 \pm 1\text{mV}$, 由上式计算得到为 26.8mV 。

3. 液体接界电势的消除

大多数电化学实验, 特别是电势分析法, 液体接界电势的影响十分有害, 因此希望 E_j 值尽可能小, 或在某些场合至少要保持稳定。

如液-液界面



为了减小其接界电势, 在其间加一浓溶液的盐桥, 盐桥溶液的离子具近似相等的淌度, 这时体系为



如下面的电化学池

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{HCl}(0.1\text{M}) | \text{KCl}(c) | \text{KCl}(0.1\text{M}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$
对不同的盐桥溶液浓度, 测得的液体接界电势如表 1.1。当盐桥

KCl 溶液浓度增加时, E_j 迅速减小。此乃因在与盐桥相连的两个界面上, 占优势的离子迁移来自盐桥溶液, 它们的正、负离子的迁移数近似相等, 且两个界面的接界电势的符号相反, 因此大大减小了液体接界电势。常用作盐桥的电解质有 KCl ($t_+ = 0.49$, $t_- = 0.51$), KNO_3 ($t_+ = 0.51$, $t_- = 0.49$), NH_4NO_3 ($t_+ = 0.51$, $t_- = 0.49$), 当然, 所用盐桥电解质不应与接界的溶液发生化学作用。

表 1.1 盐桥溶液浓度对液体接界电势的影响

KCl 的浓度(M)	E_j (mV)
0.1	27
0.2	20
0.5	13
1.0	8.4
2.5	3.4
3.5	1.1
4.2 (饱和)	<1

1.2 离子选择性电极的电极电势

1.2.1 膜电势

离子选择电极的电化学活性元件为敏感膜, 离子选择电极测量的基础乃基于膜与溶液接触时建立的膜电势与敏感离子活度间的函数关系。由于膜电势的产生机理十分复杂, 尚无统一的权威理论, 都是在假设模型的基础上进行数学处理。我们不打算全面学习各种学派的理论, 仅在离子选择电极类型一节 (1.4) 做一些介绍。这里仅仅讨论一个最简单的理想情况, 建立膜电势的一个简化的一般表示式。

如图 1.6 所示。膜将溶液 I 和溶液 II 隔开, 设离子 i 为膜的唯一敏感离子, 并且是膜内唯一的电荷传递者, 这时整个膜上的电

势差为各个界面电势和膜内扩散电势的代数和。

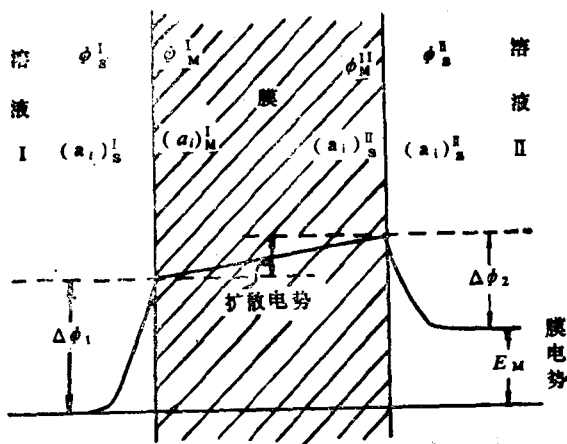


图 1.6 膜电势分析示意图

首先分析膜(M)/溶液(S)界面上的电势的一般表示式,在化学平衡时,离子*i*在膜相和溶液相的电化学位应相等

$$(\bar{\mu})_M = (\bar{\mu})_S \quad (1.38)$$

由电化学位表示式(1.8)和化学位的表示式能够得到

$$(\mu_i)_M + Z_i F \phi_M = (\mu_i)_S + Z_i F \phi_S, \quad (1.39)$$

或

$$\begin{aligned} (\mu_i^0)_M + RT \ln(a_i)_M + Z_i F \phi_M \\ = (\mu_i^0)_S + RT \ln(a_i)_S + Z_i F \phi_S. \end{aligned} \quad (1.40)$$

其中 $(a_i)_S$ 和 $(a_i)_M$ 分别为平衡时离子*i*在膜相和溶液相的活度。膜/溶液的界面电势为两相的内电位之差 $\phi_M - \phi_S$ 。

$$\phi_M - \phi_S = \frac{(\mu_i^0)_S - (\mu_i^0)_M}{Z_i F} + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(a_i)_S}{(a_i)_M}. \quad (1.41)$$

对于图 1.6 的整个膜上的电势差 E_M 为

$$\bar{E}_M = (\phi_S^{II} - \phi_M^{II}) + (\phi_M^{II} - \phi_M^I) + (\phi_M^I - \phi_S^I), \quad (1.42)$$

其中 ϕ_S^I 和 ϕ_S^{II} 分别为溶液I和II的内电位,相应的离子*i*的活度下面分别用 $(a_i)_S^I$ 和 $(a_i)_S^{II}$ 表示。 ϕ_M^I 和 ϕ_M^{II} 分别为与溶液I

和Ⅱ界面紧邻的膜相区域内的内电位，相应的离子*i*的活度以下分别用 $(\alpha_i)_M^I$ 和 $(\alpha)_M^{II}$ 表示。由于我们假设离子*i*为唯一的电荷传递者，迁移数 $t_i = 1$ 。因此，扩散电势 $\phi_M^{II} - \phi_M^I$ 可由(1.35)式，简化得到

$$\phi_M^{II} - \phi_M^I = - \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(\alpha)_M^{II}}{(\alpha)_M^{II}}, \quad (1.43)$$

由(1.41)式

$$\phi_S^{II} - \phi_M^{II} = \frac{(\mu_i^0)_M - (\mu_i^0)_S}{Z_i F} + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(\alpha)_M^{II}}{(\alpha)_S^{II}}, \quad (1.44)$$

$$\phi_M^I - \phi_S^I = \frac{(\mu_i^0)_S - (\mu_i^0)_M}{Z_i F} + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(\alpha)_S^I}{(\alpha)_M^I}. \quad (1.45)$$

若设离子*i*在膜相和溶液相的标准化学位相等

$$(\mu_i^0)_M = (\mu_i^0)_S, \quad (1.46)$$

将(1.43)—(1.46)式代入(1.42)式整理后得到

$$E_M = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{(\alpha)_S^I}{(\alpha)_S^{II}},$$

或略去脚注“S”，得到

$$E_M = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\alpha_i^I}{\alpha_i^{II}} \quad (1.47)$$

这是简化的膜电势表示式。

1.2.2 离子选择性电极的电极电势

膜电势无法直接测量，需加入另外两支参比电极组成测量电化学池，

外参比电极 | 溶液 I | 膜 | 溶液 II | 内参比电极

若内、外参比电极的电势相等，测得的电池电动势即为膜电势。测量装置示意图如图 1.7。

由图 1.7 看出，虚线右边即为一支离子选择电极。其电极电势用热力学的方法不难得到

$$E_{\text{ISE}} = (\phi_{\text{M}^{\text{I}}} - \phi_{\text{S}^{\text{II}}})_{\text{内参比电极}} + (\phi_{\text{S}^{\text{II}}} - \phi_{\text{M}^{\text{II}}}) + (\phi_{\text{M}^{\text{II}}} - \phi_{\text{M}^{\text{I}}}) \\ + (\phi_{\text{M}^{\text{I}}} - \phi_{\text{S}^{\text{I}}}),$$

或

$$E_{\text{ISE}} = E_{\text{内参}} + E_{\text{M}} \quad (1.48)$$

代入(1.47)式得到

$$E_{\text{ISE}} = E_{\text{内参}} + \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i^{\text{I}}}{a_i^{\text{II}}}. \quad (1.49)$$

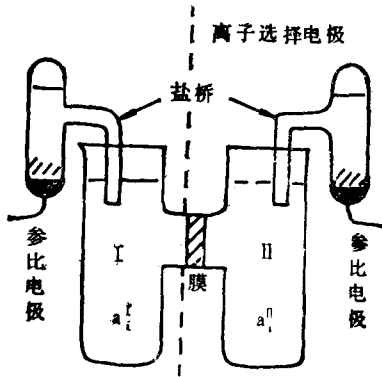


图 1.7 膜电势的测量

内溶液中离子 i 的活度为常数, 即 a_i^{II} 可归入常数项, (1.49) 式改写为

$$E_{\text{ISE}} = E_{\text{ISE}}^0 + \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i^{\text{I}}, \quad (1.50)$$

若将电荷数 Z 的符号提出来, 用 a 代表分析溶液的离子活度, (1.50) 式可改写为

$$E_{\text{ISE}} = E_{\text{ISE}}^0 \pm \frac{RT}{Z_i F} \ln a. \quad (1.51)$$

(1.51) 式为离子选择电极电势的能斯特表示式。其中“+”号为阳离子选择电极, “-”号为阴离子选择电极。 E_{ISE}^0 为离子选择电极的标准电势, 除包括内参比电极电势和膜内界面电势外, 尚应包括膜内扩散电势和不对称电势等。

(1.51)式表明,离子选择电极电势与分析溶液电极响应(敏感)离子的活度间遵从能斯特关系式,这是离子选择电极电势分析法的依据。按国际上电极电势符号规定习惯,用标准氢电极(或其它参比电极)作为左半池,用离子选择电极组成右半池(图1.7),测得的电化学池的电动势即为离子选择电极电势。

如用饱和甘汞电极(SCE)为参比电极

$$E_{\text{池}} = E_{\text{右}} - E_{\text{左}} = E_{\text{ISE}} - E_{\text{SCE}} = E_{\text{ISE(vs. SCE)}}. \quad (1.52)$$

这里需指出的是,对于单通道高输入阻抗的测量仪器,一般负端为高阻抗端,因此具高阻抗的离子选择电极接负输入端(左半池),测得的电动势与习惯规定的离子选择电极电势的符号相反。

1.3 离子选择性电极的一般特性

在介绍具体的各类离子选择电极前,首先讨论一下它们的共同特性参数,包括能斯特响应斜率,选择性系数,响应时间,膜电阻,不对称电势和温度系数等。

1.3.1 能斯特响应

离子选择电极电势的能斯特关系式为(1.51)式,为简化书写起见,省去脚注“ISE”。

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{Z_i F} \ln \alpha_i, \quad (1.53)$$

或

$$E = E^0 \pm 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \lg \alpha_i. \quad (1.54)$$

显而易见, $E - \lg \alpha_i$ 呈线性函数关系。应用系列标准活度溶液,实际得到的校正曲线如图1.8所示。从图1.8可见,仅在一定的活度范围, $E - \lg \alpha_i$ 的能斯特响应线性关系才成立。直线部份斜率的理论值为 $\pm 2.303 \frac{RT}{Z_i F}$,在25℃时为 $\pm \frac{59.16}{Z_i} \text{mV}$,而实际

电极常稍有偏离。由校正曲线求得的实际斜率称为电极的响应斜率(mV/pA , $pA = -\lg \alpha_i$), 或称级差, 即离子活度变化一个数量级时电极电势的变化值。

响应斜率偏离能斯特响应理论值的影响因素较复杂。主要为共存离子的影响, 电极膜的制备方法和溶解度, 以及试剂空白对待测离子的贡献等。

因此, 当 i 离子的活度低于某一限度值时, 电极电势受共存离子, 或电极膜溶解度和试剂空白的控制, 不再随活度的降低而继续变化(图 1.8, A 段)。仿其它方法, 电极的检测限, 可定义为区间 A 的电势平均值偏离某一数值(如区间 A 测定电势的标准误差乘以一倍数因子)时的离子活度值。这样做很不方便, 常将校正曲线二线性部份的交点 B 所对应的离子 i 的活度值称为电极的实际检测下限。

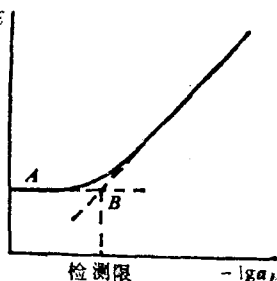


图 1.8 校正曲线

1.3.2 电势选择性系数

离子选择性电极采用“选择性”, 不用“专一性”这个术语, 乃因当试液中除电极的主要响应离子 i 外, 其它共存离子可能影响电势值。其影响程度可由扩充的能斯特公式描述。

$$E = E^0 \pm 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \lg \left[\alpha + \sum_j K_{ij}^{pot} \alpha_j^{1/Z_j} \right]. \quad (1.55)$$

式中 α_i 和 α_j 分别为主要离子和干扰离子的活度, \sum_j 为共存的所有干扰离子取和, Z_i 和 Z_j 分别为主要离子和干扰离子的电荷数, K_{ij}^{pot} 称为离子 i 对离子 j 的电势选择性系数, 或简称选择性系数。 K_{ij}^{pot} 大, 共存离子 j 的干扰大, K_{ij}^{pot} 小, 则其干扰较小, 一支优良的离子 i 的选择性电极, 选择性系数越小越好。如 $K_{ij}^{pot} = 10^{-3}$, $Z_i = Z_j$, 电极对离子 i 比对离子 j 敏感性高 1000 倍。相反, $K_{ij}^{pot} = 10^3$, 则电极对离子 j 比对离子 i 敏感性高 1000 倍。

倍。因此,实际上是一支 j 离子的选择性电极。

选择性参数是判断离子选择性电极的性能的重要参数之一,其实验测定方法分为分别溶液法和混合溶液法。

为便于以后在公式推导过程符号的书写简便,我们定义电极的能斯特响应斜率 S 为

$$S_i = \pm 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \quad (1.56)$$

“+”号为阳离子选择性电极,“-”号为阴离子选择性电极。若仅存一个干扰离子,(1.55)式可写为

$$E = E^0 + S \lg(\alpha + K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}) \quad (1.57)$$

若电极的实际响应斜率偏离(1.56)式的理论值时,计算时应用实际响应斜率代入上式的 S 值。

1. 分别溶液法

分别溶液法,系在离子 i 和离子 j 各自单独存在时测量电极电势,由此计算选择性系数。

溶液仅存待测离子 i , 无干扰离子, $\alpha_j = 0$, 由(1.57)式可写出

$$E_i = E^0 + S \lg \alpha \quad (1.58)$$

同样,无待测离子 i , $\alpha_i = 0$, 仅存干扰离子 j 时

$$E_j = E^0 + S \lg(K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}), \quad (1.59)$$

由(1.58)和(1.59)式可得

$$E_j - E_i = S \lg \frac{K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}}{\alpha}$$

$$\lg K_{ij}^{pot} = \frac{E_j - E_i}{S} + \lg \frac{\alpha_i}{\alpha_j^{z_i/z_j}} \quad (1.60)$$

下面对(1.60)式的几个特例予以讨论:

1) 主要离子和干扰离子价态相等时, $Z_i = Z_j$

$$\lg K_{ij}^{pot} = \frac{E_j - E_i}{S} + \lg \frac{\alpha_i}{\alpha_j} \quad (1.61)$$

若同时两离子的活度也相等, $\alpha_i = \alpha_j$, 则

$$\lg K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{E_i - E_j}{S} \quad (1.62)$$

这个方法称为等活度(浓度)法,如图 1.9 所示。由等活度所对应的电势值,便能计算选择性系数。

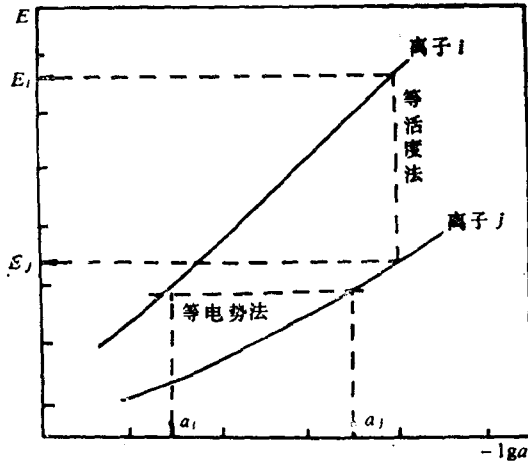


图 1.9 分别溶液法测定选择性系数

2) 如图 1.9 所示,由 $E_i - \lg a_i$, $E_j - \lg a_j$ 曲线的等电势点所对应的活度 a_i 和 a_j , 也能求出选择性系数。此时 $E_i = E_j$, 由 (1.60) 式可得

$$K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{a_i}{a_j^{Z_i/Z_j}} \quad (1.63)$$

若同时 $Z_i = Z_j$, 则

$$K_{ij}^{\text{pot}} = \frac{a_i}{a_j} \quad (1.64)$$

这个方法称为等电势法。

以上实际假定主要离子和干扰离子的响应斜率相同, $S_i = S_j$ 。若 $S_i \neq S_j$, 可用下式求选择性系数。

$$E = E^0 + S \lg(a_i + K_{ij}^{\text{pot}} a_j^{S_i/S_j}) \quad (1.65)$$

采用分别溶液法,由此式不难得到

$$E_j - E = S [\lg K_{ij}^{pot} a_j^{s_j/s_i} - \lg a_i],$$

$$\lg K_{ij}^{pot} = \frac{E_j - E}{S_i} + \lg [a_i / a_j^{s_j/s_i}]. \quad (1.66)$$

其中 E_i 和 E_j 为分别仅含 i 离子和 j 离子的电极电势。对不同价态离子也能用(1.66)式求选择性系数。

2. 混合溶液法

混合溶液法乃是主要离子 i 和干扰离子 j 同时存在,但固定其中一个的活度,绘制电势响应曲线($E - \lg a$)。如固定干扰离子 j 的活度,变化主要离子 i 的活度,可制得 $E - \lg a_i$ 曲线,如图 1.10 所示。随着主要离子活度的降低,干扰逐渐出现(阴影区),一直到最后完全受干扰离子 j 的控制。由于干扰离子的活度 a_j 固定,其响应电势恒定,相当于水平线 bb' , 外推主要离子的响应曲

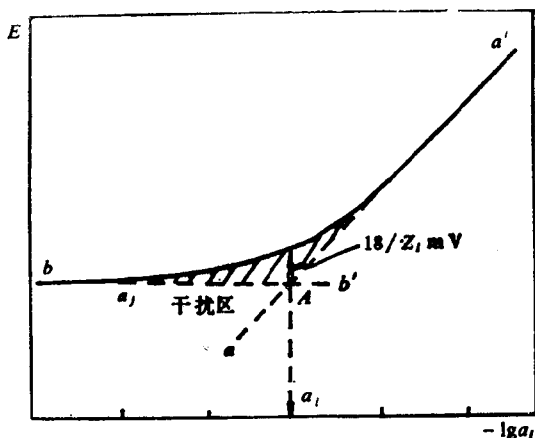


图 1.10 混合溶液法测定选择性系数

线 aa' 与 bb' 交于点 A , A 点相当于电极对主要离子和干扰离子各自单独存在时响应电势相等, A 点所对应的主要离子 i 的截点活度为 a_i , 选择系数由(1.66)式和 $E_j = E_i$ 得到

$$K_{ij}^{pot} = a_i / a_j^{s_i/s_j} \quad (1.67)$$

若同时 $S_i = S_j$,

$$K_{ij}^{pot} = \alpha_i / \alpha_j \quad (1.68)$$

图 1.10 为理想曲线,实际上水平区测得的电势常有漂移和重复性,这时求选择性系数所需截点活度 α_i , 最好取实验曲线和外推的离子 i 的响应直线 aa' 间的距离恰好等于 $\Delta E = \frac{18}{Z_i} \text{mV}$ 时对应的 α_i 值。

同样,我们亦可固定主要离子的活度 α , 变化干扰离子的活度来求选择性系数。如 pH 对电极性能的影响, 可绘制 E -pH 曲线来求 K_{ij}^{pot} , 如图 1.11 所示。

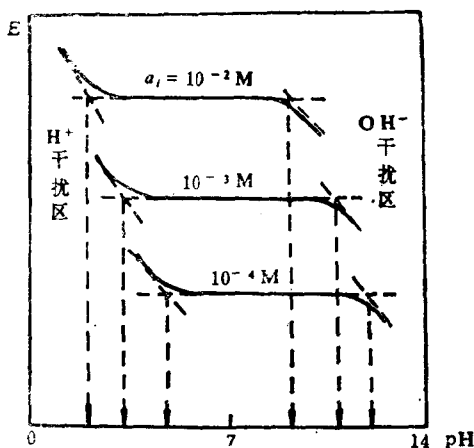


图 1.11 E -pH 关系曲线

$$K_{ij}^{pot} = \alpha / \alpha_{H^+}^{S_{H^+}/S_i} \quad (1.69)$$

式中 S_{H^+} 为电极对 H^+ 离子的响应斜率。

由实验曲线求解选择性系数费时, 也可采用下面的方法。

测定主要离子 i 和干扰离子 j 共存时的电极电势 $E_{i,j}$

$$E_{i,j} = E^0 + S_i \lg(\alpha + K_{ij}^{pot} \alpha_j^{S_j/S_i}) \quad (1.70)$$

另外,测定主要离子 i 的活度仍为 α_i 的溶液, 不含干扰离子时的电极电势 E_i

$$E_i = E^0 + S_i \lg \alpha_i \quad (1.71)$$

由(1.70)和(1.71)式可得

$$E_{i,j} - E_i = S_i [\lg(a_i + K_{ij}^{pot} a_j^{s_j/s_i}) - \lg a_i],$$

整理后得到

$$\lg K_{ij}^{pot} = \lg \left[10^{\frac{E_{i,j} - E_i}{S_i}} - 1 \right] + \lg a_i - \frac{S_j}{S_i} \lg a_j. \quad (1.72)$$

由(1.72)式便能求得选择性系数。

不少电化学工作者认为，分别溶液法与实际情况下干扰离子的影响不符。其一是测定干扰离子单独存在时的电极电势，假定主要离子的活度为零，但事实上不为零。此时 a_i 值取决于电极膜的溶解度。其二，主要离子和干扰离子共存时溶液的性质往往不同于单独存在时溶液的性质等。因此，建议采用混合溶液法测定选择性系数。

最后，尚需指出， K_{ij}^{pot} 并非常数，受测定时选用的活度值以及介质等实验条件的影响，因此报告这一参数时需注明其测定条件。

1.3.3 响应时间

响应时间用于描述离子选择性电极由一种活度值的试液转入另一活度值试液时，建立平衡电势值所需的时间。按 IUPAC 推荐，定义实际响应时间为离子选择性电极与参比电极接触试液，到电极电势与稳态值相差 1mV 所需的时间。文献中也有用达到稳态值的 95% 所需时间 t_{95} ，来表征这个参数。

影响响应时间的因素甚多。主要有(1)主要离子活度低，响应时间较活度值高时长，(2)共存干扰离子一般使响应时间延长，(3)电极膜的制备方法，予处理方法，以及其它实验条件，如搅拌速度和温度等都对响应时间有影响。

响应时间在离子电极测量中显然是一个重要参数。特别是在连续监测体系，希望离子电极能迅速地跟踪体系待测离子浓度的变化。另外，电势随时间变化的规律对电极电势的建立过程能提

供一些线索。

在实际应用中，发现一些电极存在所谓“记忆效应”或称迟滞效应，对同一活度值的试液的测得值，与测定此试液前电极接触的试液有关。电极膜表面微孔的吸留可能是产生这种现象的原因之一。因此，为了减小测量误差，在每一试液测量前，电极的予处理条件应相同。如用铜离子选择电极测定铜，建议用稀的 EDTA 溶液清洗电极。

1.3.4 膜电阻

离子选择电极不同于经典电极，一般电阻较高。晶体膜的电阻一般 10^4 — $10^6 \Omega$ ，玻璃膜的电阻较高，一般 10^6 — $10^9 \Omega$ 。PVC 膜一般为 10^5 — $10^8 \Omega$ 。离子选择电极膜电阻的测量，可参照图 1.12 的电路，用如下方法进行。

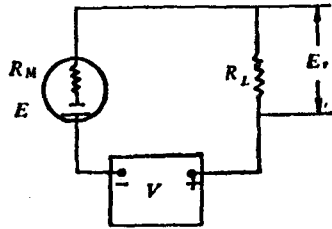


图 1.12 膜电阻的测量

首先用高输入阻抗毫伏计测定离子电极和参比电极（如饱和甘汞电极）组成的电化学池的电动势 $E_{池}$ 。然后，按图 1.12 所示电路，由低阻电位差计 V 作为标准电源，提供一电压 V ，测量标准电阻 R_L 上的压降 E_r 。不难得出如下关系成立

$$\frac{V + E_{池} - E_r}{R_M} = \frac{E_r}{R_L},$$

式中 R_M 为膜电阻。由上式可得

$$R_M = \frac{V + E_{池} - E_r}{E_r} R_L. \quad (1.73)$$

实际上，这样测得的 R_M 值尚包括参比电极和溶液电阻，但与膜电阻相较，它们的值小得多。若采用交流电桥，可测定离子电极的交流阻抗，其值与外加的交流电压频率有关。通过直流电阻和交流阻抗的研究，有助于分析膜的结构，同时对阐明膜的导电机理

有益。

1.3.5 不对称电势

按膜电势公式(1.47),膜两侧溶液主要离子的活度相等, $a_i^I = a_i^{II}$,膜电势应为零。事实上,采用图1.7的装置,用相同电势的内、外参比电极,相同活度及其组成的内、外溶液,测得的电动势值并不为零。一般在 $-1.8-4.2\text{mV}$ 范围波动,这个电势值称为不对称电势。

不对称电势产生的原因,在于与内外溶液接触的膜的两个表面的不对称性所致。如制膜过程两表面的温度差别(如玻璃膜的制备),引起两表面的细微差别;膜外表面的擦伤;内外表面抛光程度的差异(如晶体膜);外表面吸附试液中的油污、蛋白质等引起表面的变化等。需指出的是,实验测得的不对称电势尚包括膜内扩散电势的贡献。

在离子选择电极测量中,不对称电势的影响,能够用仪器设置的“定位”调节予以校正。

1.3.6 温度系数

离子选择电极电势的一般公式为(1.51)或(1.53)式

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{Z_i F} \ln \alpha_i,$$

电极电势对温度 T 求导数,得温度系数 $\frac{dE}{dT}$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE^0}{dT} \pm \frac{R}{Z_i F} \ln \alpha_i \pm \frac{RT}{Z_i F} \frac{d(\ln \alpha_i)}{dT}. \quad (1.74)$$

(1.74)式由3项组成。

1) 离子选择电极的标准电势的温度系数 $\frac{dE^0}{dT}$,由 E^0 的内容可知,标准电势温度系数包括膜内界面电势的温度系数,参比电极电势的温度系数,以及液接电势的温度系数等。

2) 能斯特响应斜率的温度系数, $\frac{R}{Z_i F} \ln \alpha$ 。反映在给定活度时电势随温度的变化。此项温度影响, 可直接通过测试仪器的“温度补偿”予以校正。

3) 溶液待测离子活度的温度系数项, $\frac{RT}{Z_i F} d(\ln \alpha_i) / dT$, 一般这项的贡献较小, 可以忽略。

理论上, 离子选择电极存在温度系数等于零的点。 $\frac{dE}{dT} = 0$ 时的电极电势将不随温度而变化, 称为等电势点。由(1.74)式, 忽略第三项, 容易求得

所对应的等电势点活度值 $\alpha_{i, \text{eq}}$

$$\ln \alpha_{i, \text{eq}} = -\frac{Z_i F}{R} \frac{dE^0}{dT} \quad (1.75)$$

一般通过调节离子电极的内溶液成分, 以使离子电极的等电势点活度尽可能接近待测试液的活度值, 减小温度的影响。一个电极的等电势点可通过实验测定, 但确有一些电极得不到等电势点。一些仪器设置了“等电势点调节”, 作为对离子选择电极用标准溶液校准和实际测量在不同温度进行时(如工业流程监测)的校正。

1.4 离子选择性电极的类型

1.4.1 晶体膜电极

晶体膜电极的结构, 为离子选择电极常用的装制方式, 也能采用直接接触式或石墨通用电极。

1. 均相膜电极

这类电极膜的材料为单一晶体化合物或两种晶体的混合物, 晶体可以是单晶或多晶, 但一般都为难溶化合物。如 LaF_3 , AgX ,

Ag₂S, MS 等。除单晶(LaF₃)可切割制得膜片外,其它晶体沉淀,需首先研磨至一定粒度,将细粉置于模具中,加压(如每平方厘米 10 吨以上的压力)或同时加温,使之成为一坚实的薄片,便可用于装制电极。

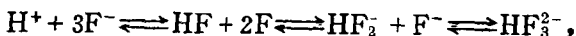
1) 氟离子选择性电极。氟离子选择电极的敏感膜用氟化镧单晶制备⁴⁶。通过实验研究,如温度对膜的电导率及核磁共振谱线的影响。由氟的核磁共振谱线半宽与温度的关系,求出扩散活化能为 $0.43 \pm 0.05 \text{ eV}$ 。氟的核磁共振谱线随温度上升变窄代表氟离子的运动规律。用电导数据计算得的扩散活化能 (0.46 eV) 与核磁共振法测得值接近。因此推论,单晶的导电能力系由氟离子的迁移所致。此外用示踪原子 ¹⁸F 也证明了 F⁻ 离子的迁移。在外加电压存在时, ¹⁸F 在电极表面迅速聚集,并扩散入单晶内部。同时,也论证了 La⁺³ 离子不参与电荷传递。在含有过量 La⁺³ 离子的溶液测得的膜电阻较不含 La⁺³ 离子的溶液高,此现象被解释为单晶表面 Helmholtz 外层中的 F⁻ 离子与 La⁺³ 离子结合使 F⁻ 离子活度下降,因此电阻升高,这就排除了 La⁺³ 离子参与电荷传递。有时为了增加单晶的导电性,常掺加 Eu²⁺ 等。一般膜电阻为 $0.15-5 \text{ M}\Omega$ 。

氟离子选择性电极对 F⁻ 离子具高的选择性,其电极电势的能斯特公式遵从一般表示式。

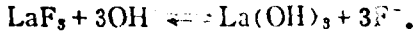
$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{F}^-}, \quad (1.76)$$

1000 倍过量的 X⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ 和 HCO₃⁻ 等不干扰氟的测定。同时可以间接测定与 F⁻ 离子生成稳定络合物的阳离子,如 Al³⁺, Fe³⁺, Ce⁴⁺, Li⁺ 和 Th⁴⁺ 等。

氟离子选择电极测量受 pH 的影响,此乃因存在如下平衡



HF, HF₂ 和 HF₂⁻ 不能被电极响应,因此测定 F⁻ 的溶液的 pH 不能太低。另一方面若 pH 太高,由于反应



在电极表面形成 $\text{La}(\text{OH})_3$ 层, 干扰氟的测定。因此, 氟离子选择电极分析测量需要适宜 pH 范围。

氟离子选择电极的测量范围一般为 $1-10^{-6}\text{MF}^-$, 其检出限受 LaF_3 单晶溶解度的限制。

氟离子电极的内参比电极一般为 Ag/AgCl 电极。内溶液为 $0.1\text{MNaF}-0.1\text{MNaCl}$ 溶液。一般电极响应的稳定性较好, 每星期漂移仅约 $\pm 2\text{mV}$ 。

氟离子选择电极是目前应用较广泛的电极之一。如用在有机物、矿物、废气、废水、饮水、骨头、牙齿、血、唾液、食品、植物和药物中氟的分析, 以及与 F^- 离子生成稳定络合物的金属的分析等。

(2) 基于难溶盐晶体压片的电极。上述氟离子电极是一个典型的单晶膜电极。其它单晶膜电极, 如由硒化铜单晶制得铜离子选择电极, 由 AgCl 单晶和 AgBr 单晶分别制得氯离子和溴离子选择电极。但一般说来, 商品卤离子电极和一些二价金属离子电极 (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 等), 氟离子, 硫氰酸根离子和硫离子电极, 系由难溶盐压片制成。

早在 1937 年, 著名分析化学家 Kolthoff 和 Sander 使用熔融的氯化银作为离子敏感材料。制作的电极由于其光敏性, 未能实际应用。多晶体卤化银可视为一半导体, 其价带和导带之间的带隙比单晶体小, 在兰光区域, 光的能量就足以激发价带电子跃迁至其较高能级的导带。在价带产生一个空穴, 在导带有一过剩电子。这个电子或者与空穴重新结合, 或者在适宜条件下氧化或还原吸附在其表面的物质。由于光辐射诱导过程, 导致电极电势与在暗处建立的平衡值相较发生了变化。将卤化银与硫化银的混合物压片制成的电极, 光敏性较小。像许多银盐一样, Ag_2S 是离子导电材料, 其电导率比卤化银大得多。它不同于卤化银, 容易压制成结实的膜片。由于银离子为电荷传递者, 因此膜片与溶液

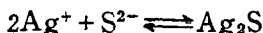
接触时，对 Ag^+ 离子呈现能斯特响应。而且，这样的似半导体的材料，具较宽的禁区能带，对氧化还原试剂不灵敏，故适合于制备离子选择性电极。

1) 纯 Ag_2S 压片电极。由上述表明，纯 Ag_2S 膜电极对溶液中的 Ag^+ 离子呈现能斯特响应，遵从离子选择电极电势公式

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Ag}^+} \quad (1.77)$$

由于硫化银的溶度积极低， $K_{sp} = 6 \times 10^{-50}$ 。因此，硫化银膜电极的工作范围很宽。但实际检出限不是受硫化银的溶解度的限制，而是由于银离子很容易被器壁吸附，测定范围仅 $1-1 \times 10^{-7}\text{M}$ 。为了证实电极的低检出限，可用难溶银盐的饱和溶液，其银离子活度决定于该银盐的溶度积。其电极电势严格遵从能斯特公式(1.77)，其下限达 10^{-20}M Ag^+ 离子活度。在这样的活度值，相当于每毫升溶液仅有 2—3 个银离子。

硫化银本身也存在离解平衡



按质量作用定律， Ag^+ 离子的活度受 S^{2-} 离子活度的控制

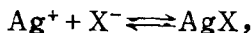
$$\alpha_{\text{Ag}^+} = [K_{sp\text{Ag}_2\text{S}}/\alpha_{\text{S}^{2-}}]^{1/2}$$

因此，这个电极也响应 S^{2-} 离子

$$E = E^0' - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{S}^{2-}} \quad (1.78)$$

是一支硫离子选择电极。

2) $\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$ 压片电极。除 F^- 离子外的卤离子和假卤离子(SCN^-) 电极，一般系用一定比例的硫化银和相应卤离子的银盐的混合物压片制成。由于卤化银的溶度积远较硫化银高，根据如下平衡



虽然 Ag^+ 离子仍然为决定电极电势的离子，即(1.77)式成立。但卤离子或假卤离子的活度将影响 Ag^+ 离子的活度，即

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = K_{\text{SPAgX}} / \alpha_{\text{X}^-}$$

代入(1.77)式,得到

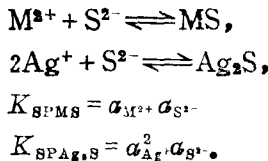
$$E = E^{0'} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{X}^-}, \quad (1.79)$$

这样的电极如 Cl^- 离子、 Br^- 离子、 I^- 离子和 SCN^- 离子电极。显然,能与 Ag^+ 离子形成难溶化合物的阴离子将能干扰测定。

附带指出,由难溶的汞化物, Hg_2Cl_2 — HgS 压片,能制得 Cl^- 离子电极。其检出限较 AgCl - Ag_2S 电极低。

3) 2价金属硫化物- Ag_2S 电极。一些2价金属离子,如 Cu^{2+} , Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等,它们的硫化物的溶度积较 Ag_2S 高。这些2价金属硫化物 MS 与 Ag_2S 共存时,按质量作用定律, S^{2-} 离子的活度取决于 MS 的溶度积,即2价金属离子 M^{2+} 的活度控制了硫离子的活度,进而控制了银离子的活度。

研究如下平衡



不难得到

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = [K_{\text{SPAg}_2\text{S}} \alpha_{\text{M}^{2+}} / K_{\text{SPMS}}]^{1/2},$$

代入(1.77)式得

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{M}^{2+}}. \quad (1.80)$$

因此,由 CuS , PbS 和 CdS 与 Ag_2S 的混合物可分别制得 Cu^{2+} , Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 离子选择性电极。显然凡能与 S^{2-} 离子形成比 MS 更难溶的硫化物的金属离子产生干扰,如 Ag^+ 和 Hg^{2+} 离子。

此外,由于硒化物和碲化物与硫化物具类似的性质,因此也能制备离子选择性电极。如用硒化铜或碲化铜制得铜离子电极, CdSe - Ag_2S 制得 Cd^{2+} 离子电极。 Ag_2S - Ag_2Se 制得硫离子电极等。

2. 非均相膜电极

一些难溶盐晶体不能单独压制成机械性能稳定的电极膜片，可将其分散在惰性载体材料中，这样制得的电极为非均相膜电极。可做惰性载体材料的有石蜡、火棉胶、硅橡胶、聚氯乙烯、聚苯乙烯和甲基丙烯酸脂类等，其中硅橡胶是较为广泛使用的惰性载体材料。在制作硅橡胶膜电极时，将晶体粉末研磨后按一定比例与聚硅氧烷均匀混合，加入交联剂和催化剂，搅拌均匀，倒入钵上，固化聚合成 0.3—0.5 毫米厚的膜，切成圆片，即能用于装制电极。硅橡胶膜电极在使用前需用相应的活性离子溶液浸泡。

同一晶体盐类可制成压片式的均相膜，亦能制成加入惰性载体的非均相膜。除制膜的方式不同外，一般认为其电极电势建立的机制应相同，无本质的差别，但硅橡胶是否仅起一个支撑体的作用呢？有人试验用纯 PbS 粉压制的电极，对铅离子无响应。但用纯 PbS 制作的硅橡胶膜电极，对铅离子呈正常的响应，若纯 PbS 粉加入金属银粉（如 <0.01%）压制的电极，对铅离子亦呈现响应，这说明银离子传递电荷是膜响应的条件。上述表明，硅橡胶的作用尚待进一步研究。

1.4.2 非晶体膜电极

制作非晶体膜电极的活性物质一般为固体离子交换剂（玻璃）、液体离子交换剂和表面活性剂等。下面就这种类型的电极予以介绍。

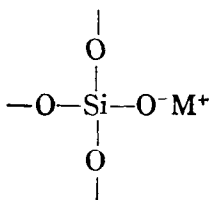
1. 玻璃膜电极

众所周知，最早的玻璃膜电极，是 pH 玻璃电极，用于选择性地响应溶液中氢离子的活度。pH 玻璃电极是最早问世的离子选择性电极（1906），也是对其研究最多的离子选择电极。基于对碱差的研究，50 年代末制得了对碱金属等阳离子的玻璃电极。如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 和 NH_4^+ 离子敏感玻璃电极，其中 Na^+ 和 K^+ 离子电极获得了较多的应用。

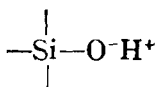
玻璃膜一般为球泡状或平板形。制作时先选定膜组成的配方，置配料于铂坩锅中，于高温（1350℃以上）熔化，得到无气泡的透明玻璃体。将与敏感膜玻璃膨胀系数相匹配的玻璃管事先加工成所需形式，并作疏水处理，其端部经微火预热后，蘸取熔化的玻璃体，吹制成球泡状。欲制平板状膜，将预热的玻璃管端与熔化的透明玻璃体液面瞬时接触，便在玻璃管端形成平板状敏感膜。在管内装入内溶液和内参比电极，即制成了玻璃膜电极。

长期以来，认为玻璃膜电势的建立是由于氢离子能从高活度溶液渗透穿过玻璃膜，扩散进入低活度溶液所致。但是，1961年用示踪原子 $^3\text{H}_1$ 标记溶液，外加电压于 pH 玻璃电极和另一适宜电极间，长时间电解，并未发现放射性 $^3\text{H}_1$ 渗透过玻璃膜，因而否定了 H^+ 离子是电荷传导者，能渗透穿过玻璃膜的观点。现在，玻璃膜电势的产生一般倾向于 Huko.Ickuñ 的离子交换理论。而 Eisenman 着重解释玻璃的组成和结构与电极性能的关系，同时也赞成离子交换反应建立了界面电势。

X 射线分析表明，玻璃为硅原子与氧原子构成的网状四面体结构。每个硅原子周围有 4 个氧原子，而每个氧原子又与两个 SiO_4 一起构成三维网状结构。氧原子的半径约 1.4Å，硅原子较小约 0.4Å，因此形成许多大小不等的网的空隙。金属阳离子的氧化物，如 Na_2O 、 Li_2O 等系制作玻璃的配料之一，金属阳离子便可占据这些网的空隙，并能在空隙间缓慢迁移，传递电荷。也就是说，硅氧形成带负电荷的固定骨架，抗衡离子为碱金属离子 M^+



玻璃膜长期浸泡水中，由于水分子向膜渗透，取代碱金属离子，充满网的孔隙。因此在膜的表面形成硅酸凝胶层，



其厚度约 10^{-4} — 10^{-5} 毫米。同时用示踪原子的测量表明，玻璃膜与标记的阳离子溶液接触时，溶液和水化凝胶层间有离子交换反应发生



如反应：



显然由于这种交换反应将产生膜/溶液界面电势。此外，离子在水化凝胶层中易于扩散。一价阳离子在水化凝胶层的扩散系数约为在干玻璃层的一千倍。对于 pH 玻璃膜电极，在紧邻溶液的凝胶层界面 H^+ 离子浓度高，而碱金属离子如 Na^+ 离子浓度低；而在干玻璃层钠离子浓度高， H^+ 离子浓度趋于零。因此 H^+ 向干玻璃层方向迁移， Na^+ 向溶液界面方向迁移，由于它们的迁移速度不同，产生了膜内扩散电势。

2. 活动载体电极

前面所述电极的电活性物质(玻璃、晶体)可以看成是一种特殊的固体离子交换剂。如玻璃膜，由带负电荷的硅酸盐构成玻璃骨架，在常温下只能在平衡位置附近做某种形式的振动，可视为固定不动，称为“定域体”。在网隙的碱金属离子具某种流动性，称为抗衡离子。可以预料，某一离子对离子交换剂的亲和力愈强，则在膜内的运动愈困难；因为它们更难于从一个定域体跳向另一个定域体。因此离子在固体离子交换剂中的淌度和亲和力之间存在着相反的影响，这构成了这类体系的一个根本限制。例如，典型的 K^+ 离子选择电极，对 K^+ 比对 Na^+ 灵敏 10 倍，这是由于这种玻璃对 K^+ 的亲和力比对 Na^+ 高约 100 倍，而 K^+ 的淌度比 Na^+ 约低 10 倍，两种因素共同作用的结果。

因此，若设法使离子交换定域体可以流动，即制成液态离子交

剂,从而使抗衡离子(电极敏感离子等)与流动的定域体生成的络合物亦具流动性,上述限制可以部份克服。这类用液体离子交换剂制得的电极称为活动载体电极。这类电极的敏感膜系溶有某种液体离子交换剂的有机溶剂薄膜构成。

这类电极的制造方法有两种。

1) 液膜电极:将含有液体离子交换剂的有机溶剂充填在微孔支持体内,将内溶液和试液分开。这种支持体如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、醋酸纤维、垂熔玻璃砂片或素烧陶瓷片等。

2) PVC膜电极: Moady 和 Thomas 注意到液膜电极的性能易受微孔膜的性质、搅拌速度等因素的影响,且液膜有机相易损失,重现性差。他们认为在液膜相的电活性流动载体都只具分子大小,只要电活性载体能在基体间透过即可。所以,藉助于挥发性溶剂,将液体离子交换剂(包括电活性物质,溶剂中间体的增塑剂)分散在聚氯乙烯(PVC)中,俟有机溶剂挥发,制得一定强度的似“固态”的膜。在这样的膜中电活性载体的流动性虽比液膜电极差,但核磁共振光谱研究表明,其活动性仍很大。

PVC膜中的溶剂中间体是活性物质的溶剂。溶剂不同会影响载体缔合物或络合物的稳定常数和淌度,所以它是决定选择性的的重要因素。因此,溶剂中间体,首先应是电活性物质的良好溶剂,与水不互溶。同时,它应具一定的粘度,沸点较高不易挥发损失,能较长时间维持PVC膜的电极功能。此外有时亦起增塑剂的作用。

PVC膜电极与液膜电极相较,稳定性,寿命和抗干扰能力都有较大提高。同时电活性物质的用量亦大大减少。PVC膜电极的制备容易,一般实验室都可进行。一般方法概述如下。

称取0.4g液体离子交换剂(或0.04g电活性物质,0.36g溶剂中间体),0.17g聚氯乙烯粉,用约6ml四氢呋喃溶解制成均匀的溶液,将此溶液注入放置在玻璃板上的玻璃环中(图1.13(a)),然后按图1.13(b),盖上多层滤纸,其上再压一重物,在室

温条件下,让四氢吡喃缓慢挥发。约 48 小时后,从玻璃板上小心取下玻璃环(膜附着在环上),若玻璃环下部尚存溶液,置环于塑料容器中放置一天,让溶剂完全挥发,然后将容器加上盖以保存这个环。装电极时从玻璃环中推出这个膜,切成适当大小圆片,用 PVC-四氢吡喃溶液粘结在 PVC 管的一端,装入内溶液和内参比电极,便制得似晶体膜电极的 PVC 膜电极。

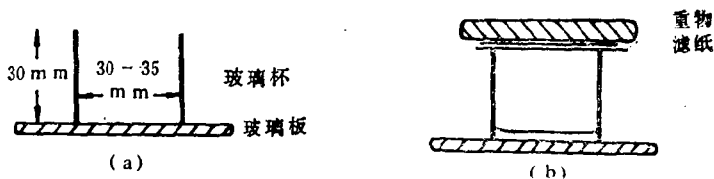


图 1.13 PVC 膜的制备

原则上,制备液膜电极的电活性物质都能制成 PVC 膜电极,因此是目前流行的一种电极。但 PVC 膜中的液体离子交换剂长时期与水溶液接触也会逐渐损失,最后丧失电极功能。若我们能将离子交换剂与高分子材料通过共价键交联结合,不仅可延长电极的寿命,还能提高测定的灵敏度。已报告用这样的方法制得钙离子选择电极。

活动载体电极按电活性物质可分类为带电荷的活动载体和中性载体。

带电荷的载体一般都是大分子的有机分子,它们与待测离子一般形成中性络合物。按载体的电荷极性又分为:

1) 带正电荷的载体,一般为有机阳离子。如季铵盐,碱性染料和过渡金属与邻菲绕啉的络合物等,可制备对阴离子敏感的电极。季铵盐类电极,如 CO_3^{2-} 电极以及溴化四月桂胺制得 NO_3^- 电极,国内用三庚基十二烷基氟硼酸铵等制得 BF_4^- 电极等。碱性染料电极,如亮绿、结晶紫、乙基紫等都试用于制作电极。过渡金属与邻菲绕啉的络合物电极,如 ClO_4^- 、 NO_3^- 和 BF_4^- 电极。

2) 带负电荷的载体,一般为有机阴离子,它与阳离子结合成

络合物,能用于制备阳离子选择电极。典型的如 Ca^{2+} 电极, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 电极(水硬度电极), $(\text{R}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$ 制得的 Cu^{2+} 电极, 以及二(2-乙基己基)磷酸双氧铈酰制得的 UO_2^{2+} 电极等。

带电荷的载体电极膜电势的表示式,在干扰离子存在下时较为复杂,其处理可参阅文献。

一些中性大分子化合物能与待测离子形成能在膜相中迁移的荷电络合物,并决定了膜电势,这类即是中性载体,中性载体电极的发现,是生理学研究的成果,也是离子选择电极的重要发展。1964年 Moore 和 Pressman 发现某些巨环抗生素,如缬氨霉素(Valinomycin)、巨环内酯放线菌素(Macrotetrolideactins)以及恩镰刀菌素(Erniatins)对 K^+ 离子在老鼠线粒体中的迁移有强烈的影响,并且比较了这些化合物对人造的卵磷脂双层膜的电性能的影响。这个发现立刻引起化学家的重视,制得现今的商品钾电极。

制作离子选择性电极的中性载体化合物,一般应满足如下要求:(1)亲脂性:载体以及载体和金属离子形成的络合物,在膜有机相应具有足够的溶解度。(2)络合能力:载体能与待测离子形成相当稳定的络合物,具适宜的稳定常数。(3)流动性:络合物在膜相应有适宜的淌度。(4)动力学性质:界面交换反应速度要足够快,以得到适宜的响应时间。

一般能满足上述要求的中性有机大分子都是环状化合物,包括有:抗菌素类,如缬氨霉素,巨环内酯放线菌素;环巨醚类,或称王冠化合物,如双环己基-18-冠-6, 4,4-二叔丁基二苯并-30-冠-10(Ⅲ);非离子型表面活性剂,如 Igepal-CO-880(壬基苯氧基聚氧乙烯醇)等。

这些电极中,缬氨霉素钾电极对钾离子选择性良好。与钾离子络合时,36元环的缬氨霉素的6个羧基氧原子与 K^+ 离子键合。已实验证实,络合比为 1:1,并在络合物形成时,其结构发生

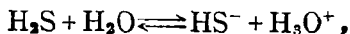
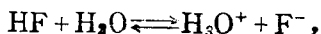
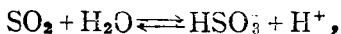
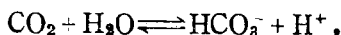
明显改变,形成直径为 15\AA 、高为 12\AA 的胎身布筒结构。所有的极性基团指向位于中心的钾离子,而所有非极性基团则形成整个结构的亲脂外壳。因此,络合物在非极性溶剂中具很高的稳定性和溶解度,常用的有机溶剂如氯苯、溴苯和硝基苯等。目前国内的钾电极商品,有的采用 4,4-二叔丁基二苯并-30-冠-10,制成 PVC 膜电极。

1.4.3 敏化离子电极

这类电极是基于离子选择电极发展起来的电极装配体。能用于气体、酶作用产物等的测定

1. 气敏电极

气敏电极的基本原理,在于一些气体溶解在水溶液中,生成了能用离子选择电极检出的离子。如:



气体溶于水,释放出 H^+ 离子,可用 pH 玻璃电极检出。后 3 个反应可分别用 F^- 离子电极、 S^{2-} 离子电极和 CN^- 离子电极检出。

气敏电极的结构有两种类型,即隔膜式和气隙式。

1) 隔膜式。隔膜式气敏电极(如 CO_2 电极)由离子选择电极(pH 电极)、中介液、透气膜构成。透气膜应选用适宜材料以选择地透过某种气体(如 CO_2),常用的材料有硅橡胶、聚氯乙烯和聚四氟乙烯等。透气膜和选择电极敏感膜间含一薄层反应溶液,称为中介液。对二氧化碳电极的中介液为 0.01M NaHCO_3 、 -0.01M NaCl 溶液。透气膜应具疏水性,其两侧的溶液不致互

相渗透,仅溶解在外部试液中的气体分子可通过此膜。当 CO_2 电极浸入待测试液时,试液中溶解的 CO_2 将通过透气膜进入与玻璃膜相接触的中介液中,直到透气膜内外 CO_2 的分压相等。这时由于 CO_2 引起中介液 pH 的变化,由玻璃电极指示,因此可测定试液中 CO_2 的浓度。

其它隔膜式气敏电极具同样的结构。

2) 气隙式。用空气隙代替透气膜,即离子选择电极膜表面附着的薄层中介液和待测试液液面间存在一空气气隙,试液中的气体扩散进入空气气隙,然后才达到中介液发生反应,引起 pH 的变化(如 CO_2 气隙电极),由 pH 玻璃电极指示,便能测定试液中的气体浓度。

由上述可知,气敏电极是通过在中介液发生的化学反应进行工作的,离子电极的作用是指示中介液中某一离子活度的变化。

气敏电极的定量描述关系式可从如下分析得到。

气体能从试液扩散渗透过透气膜或气隙,其驱动力为存在该气体的分压梯度。气体分压和气体在溶液中的浓度之间遵从亨利(Henry)定律

$$p_g = K[C]. \quad (1.81)$$

式中 p_g 为气体的分压。气敏电极测量达平衡时,中介液和试液中该气体所建立的分压应相等,即透气膜两侧溶液的气体分压相等。式中 K 为比例常数,其值依赖于溶液的组成,反映气体在溶液中的溶解度。因此,要求气敏电极分析的标准溶液和样品溶液应具相同的 K 值,因而其组成应尽可能相同。气敏电极与试液接触时,响应的气体分压的变化,因此可以写出气敏电极电势的一般表示式

$$E = E' \pm \frac{RT}{Z_i F} \ln[C]. \quad (1.82)$$

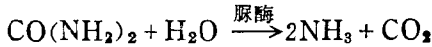
气敏电极已获得较多的应用。 CO_2 气敏电极用在临床化验,如血的分析。 NH_3 气敏电极用在电厂水汽系统监测,印染厂污水

和氮肥厂空气监测，以及硝酸盐用节瓦尔德合金还原为氨后的分析。SO₂气敏电极用于石油产品的分析，氢氰酸电极用于农药生产废水分析等等。

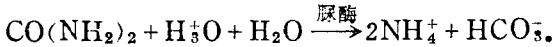
2. 酶电极

酶电极也是藉助于化学反应以改变离子选择电极响应离子活度的装置，所不同的，是用具高的选择性的酶反应。许多物质在酶的作用下的产物可用离子电极检出。

一个典型的例子如脲的测定。在脲酶的作用下



或



反应的产物可用相应的离子电极检出。酶电极的制作主要在于酶的固定化和酶膜覆盖在选择电极膜上的方法。

所谓酶的固定化，就是将水溶性的酶用物理或化学方法处理，使之变为不溶于水的仍具有酶活性的衍生物。这种固相酶在催化反应中以固相状态作用于底物，固定化的酶便可用适当方法覆盖在电极表面。

3. 免疫电极

除了利用酶提高选择性外，也能利用抗体对抗原的识别机能，或者说利用抗原抗体之间的特异性结合反应。如果把抗原埋存于膜中仿酶电极的结构，则可利用它去测定抗体，反之亦然；这种电极称为免疫电极。

如果能将酶电极和免疫电极结合起来，则可以更好地提高选择性和灵敏度。酶和免疫的这种作用被称为生物放大，能有效地抑制噪声，这种电极称为酶免疫电极，它以酶标抗原或抗体为活性物质。这里抗原或抗体主要提高选择性，酶主要承担放大作用。因此又称为酶放大免疫测量技术，它具有较高的选择性和灵敏度。

免疫电极的研究还是初步的，这里不作更详细介绍。

1.4.4 离子敏感场效应晶体管

由于电化学家和固体物理学家的结合, 电化学与半导体技术和理论的相互渗透, 提出了一类能够敏感离子或分子的半导体器件, 总称为化学敏感半导体器件。其中以离子敏感场效应晶体管(简称 ISFET)研究较多。ISFET 是能够敏感离子的微型半导体电子器件, 它和普通的金属-氧化物-半导体场效应管(简称 MOSFET)在结构上完全类似, 所不同的仅仅是和水溶液(或气体)接触的离子(或分子)敏感层取代了金属栅极。离子(或分子)敏感层材料可以是MOSFET的绝缘体氧化物本身, 如 SiO_2 和 pH 敏感玻璃膜; 或者将制备离子选择性电极的敏感材料, 如 AgX , 缬氨霉素/增塑剂/聚氯乙烯等淀积在 MOSFET 的绝缘体氧化物上。由于离子电极的发展, 这类敏感材料很多。整个器件除敏感层外与溶液(或气体)绝缘, 防止电漏。ISFET 的漏极特性类似于 MOSFET, 但其参变量为所敏感的离子(或分子)的活度。

已发表的研究有 Na^+ , K^+ , Ag^+ 或 Br^- , I^- 或 CN^- , Cl^- , Ca^{2+} 和 pH 离子敏感场效应晶体管。利用现代电子技术的成就制备离子或分子敏感的微型探针, 把化学敏感材料淀积在微小硅片上, 甚至阵列数个敏感材料, 和放大器结合, 做成集成电路, 成为全固态的多元微型探针, 对于电分析化学、生物学和医学等的研究, 特别是体内测量将具有重要意义。但目前这种器件基本上还处于研究阶段。

1.5 分析方法

离子选择电极分析的基础乃电极电势的能斯特方程式

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{Z_i F} \ln a_i, \quad (1.83)$$

或

$$E = E^0 + S_i \lg \alpha_i \quad (1.84)$$

$$S_i = \pm 2.303 \frac{RT}{Z_i F} \quad (1.85)$$

“+”号为阳离子电极，“-”号为阴离子电极， S_i 为理论响应斜率，实际测量宜用实际响应斜率。在维持样品溶液与标准溶液离子强度相同时，活度系数可归入 E^0 项，(1.84)式可改写为

$$E = E^0 + S_i \lg C_i \quad (1.86)$$

式中 C_i 为离子的浓度。

这里需说明，本节所得出的公式都是从离子电极的电势出发。实际测量时测得的为电动势，在换算为离子电极电势时应注意电化学池的构成方式。

1.5.1 工作曲线法

用系列已知活度或浓度的标准溶液，测定离子电极和一适宜参比电极组成的电化学池的电动势。绘制 $E_{池} - \lg \alpha$ (或 $-\lg C_i$) 或离子选择电极电势 $E - \lg \alpha_i$ (或 $-\lg C_i$) 关系曲线，得到校正曲线。按 IUPAC 建议作图时横坐标向右 $pA (-\lg \alpha)$ 减小(活度增加)，纵坐标向上电势增加。制作这样的工作曲线，一般测量顺序为从稀溶液到浓溶液，以减少电极吸附浓溶液对稀溶液测定带来的影响。

1) 活度校正曲线， $E - \lg \alpha_i$ 或 $E - pA$ 曲线。 $pA = -\lg \alpha_i$ ，制作这样的工作曲线需要有参比标准活度溶液。

2) 浓度校正曲线 $E - \lg C_i$ 或 $E - pA$ 曲线，但这里 pA 不同于前面为活度的负对数，这里为离子浓度的负对数 ($pA = -\lg C_i$)。

制作浓度校正曲线要求标准溶液和样品溶液具恒定的离子强度，并需维持在适宜 pH 范围。调节离子强度所用电解质不应对待测定有干扰，调节离子强度的溶液，也常加入适宜的络合剂或其它试剂以消除干扰离子的影响。

例如，用 Na^+ 离子玻璃电极测定 Na^+ ，用 $1\text{MNH}_4\text{OH} + 1\text{MNH}_4\text{Cl}$ 调节离子强度，同时维持适宜 pH。 ClO_4^- 、 BF_4^- 和 NO_3^- 电极宜用 Na_2SO_4 调节离子强度。 CN^- 离子电极和 NH_3 气敏电极宜用 1.0MNaOH 溶液做离子强度调节液和控制 pH。 F^- 离子电极测量采用所谓总离子强度调节缓冲溶液，简称 TISAB。文献中推荐的几种 TISAB 组成为：

TISAB-1: 500ml 水，57ml 冰醋酸，58g 氯化钠，0.3g 二水柠檬酸钠，溶解后用 NaOH 调至 pH5—5.5。（稀至 1 升）。

TISAB-2: 500ml 水，170g（或 85g）硝酸钠，68g 三水醋酸钠，92.4g 二水柠檬酸钠，溶解后用 NaOH 调至 pH5—5.5。（稀至 1 升）。

TISAB-3: 17.65g DCTA（二氨基环己基四醋酸），500ml 水，逐滴加入 40% NaOH 至到 DCTA 完全溶解。300g 二水柠檬酸钠，60g 氯化钠，溶解后用 NaOH 调至 pH5—5.5。（稀至 1 升）。

这样的 TISAB 溶液，能维持样品和标准溶液恒定的离子强度，同时维持 pH 在最适宜范围（5.0—5.5）和消除干扰离子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等与 F^- 生成络合物的阳离子的干扰。当 Al^{3+} 离子含量很高时可采用 TISAB-3，当 Fe^{3+} 和硅酸盐浓度高时，推荐用 TISAB-2。当 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度高时可用 TISAB-1。

对于铜离子电极测量推荐用 0.05MNaOAc 、 0.05MHOAc 、 $2.0 \times 10^{-3}\text{MNaF}$ 和 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 甲醛作为抗氧化的络合缓冲溶液，以 1:1 比例与试验溶液混合。其它尚有许多例子，这里不一一列举。

1.5.2 离子计直读法

此法既可用活度标准溶液，也可用于浓度标准溶液，其要求同工作曲线法。离子计的显示（或刻度）分 pA 刻度和浓度刻度

(ppm 或 M)。无论何种刻度,测量方法都相同,下面以 pA 刻度为例说明。

1. 单标准溶液定位法

这个方法类似于一般的 pH 测定法。

首先依据待测离子的价态选择仪器的价态和极性按键,调节温度补偿至溶液的温度值,将电极浸入一浓度接近于未知浓度的标准溶液,如 $pA = 4.00$,用“定位”调节至仪器显示为 4.00。然后取出电极洗涤后换上样品溶液,仪器的显示值即为样品溶液的 pA 值,如 4.20,则样品中 A^{n+} 的浓度即能由 $-\lg C_i = 4.20$ 求出。 $C_i = 6.31 \times 10^{-5}M$ 。

2. 双标准溶液法

单标准溶液法不能校正离子电极实际响应斜率与理论值的偏差,为此宜用双标准溶液校正法。

设校正用的二标准溶液分别为 pA_1 和 pA_2 。首先调节仪器零点,置温度补偿于溶液温度值。

1) 将斜率补偿置 100%,将电极浸入 pA_1 (如 4.00) 溶液,用定位调节使仪器指示为零。

对 pA_1 溶液,

$$E_1 = E^0 + S \lg a_1 = E^0 - S pA_1.$$

显然这样的操作相当于使 $E_{\text{定位}} = -E_1$ 。

2) 定位调节维持不动,将电极清洗后浸入 pA_2 (5.00) 标准溶液

$$E_2 = E^0 - S pA_2$$

这时输入到放大器的实际信号为

$$E_2 + E_{\text{定}} = E_2 - E_1 = -S \Delta pA$$

$$\Delta pA = pA_2 - pA_1,$$

此时若电极响应斜率为理论值,斜率补偿为 100% 时,仪器的指示

应为 ΔpA 值(1.00),若指示不为 ΔpA 值,则说明电极响应斜率偏离理论值,可用斜率补偿调节至显示正好等于 ΔpA 值,便完成了电极响应斜率的校正。

在尔后的操作中应维持斜率补偿旋钮不动。

3) 然后用 pA_2 (或 pA_1) 标准溶液,插入离子电极,用“定位”调节至指示 pA_2 (或 pA_1) 值。

以上操作完成了仪器的定位和斜率补偿,便可进行未知试液测定。有的仪器,用 pA_1 标准溶液定位显示 pA_1 值,然后用 pA_2 标准溶液,由斜率补偿调节至显示 pA_2 值,即完成了定位和斜率补偿,操作更为简单。

需注意的是,用斜率补偿时,选用的二标准溶液一定要在电极的线性工作范围,未知溶液的 pA_x 最好介于 pA_1 和 pA_2 之间,能获得较好的准确度。

仪器未设置斜率补偿时,也可用双标准溶液法:(1) 定位 pA_1 溶液显示 pA_1 值,(2) 测量 pA_2 溶液显示为 pA_2' ,则可计算出电极响应斜率与理论值的偏差。便能对未知样的测得值用计算法校正。

1.5.3 已知电极响应斜率的添加法

1. 标准溶液加入未知溶液

对未知溶液

$$E_x = E^0 + S \lg C_x, \quad (1.87)$$

若向未知溶液加入小体积(V_s),已知浓度为 C_s 的标准溶液,溶液的离子强度未发生有意义的变化,则得到

$$E_s = E^0 + S \lg \frac{V_x C_x + V_s C_s}{V_x + V_s}, \quad (1.88)$$

其中 V_x 为未知溶液的体积。求解(1.87)和(1.88)得到未知溶液的浓度

$$C_x = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s} \left[10^{\Delta E/S} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right]^{-1}, \quad (1.89)$$

$$\Delta E = E_s - E_x.$$

2. 样品溶液加入标准溶液

同样要求加入后离子强度不发生有意义的变化。设标准溶液离子电极的电势为 E_s ，加入体积为 V_x 的未知溶液，测得离子电极电势为 E_x ，未知溶液的浓度为

$$C_x = C_s \left[\frac{V_x + V_s}{V_x} 10^{\Delta E'/S} - \frac{V_s}{V_x} \right], \quad (1.90)$$

$$\Delta E' = E_x - E_s$$

此法的优点为所需样品溶液体积很小。

3. 减量法

上述方法，无论是标准加入样品溶液或是样品加入标准溶液都是使待测离子浓度增加。也可将标准试剂溶液加入样品溶液或将样品加入标准试剂溶液，由于化学反应（沉淀反应或络合反应）使电极敏感离子按化学反应的化学计量数降低，同样可求得样品中待测离子的浓度。基于上述处理方法，不难得到其数学表示式。

1.5.4 未知电极响应斜率的添加法

1. 单标准溶液加入-稀释法

1) 对样品溶液

$$E_x = E^0 + S \lg C_x, \quad (1.91)$$

2) 加入体积 V_s ，浓度为 C_s 的标准溶液

$$E_s = E^0 + S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}, \quad (1.92)$$

3) 将 2) 之溶液加入等体积的试剂空白溶液，使待测离子浓度稀释一倍

$$E'_s = E^0 + S \lg \frac{C_x V_x + C_s V_s}{2(V_x + V_s)}, \quad (1.93)$$

令 $\Delta E = E_s - E_x$, $\Delta E' = E_s - E'_s$. 由(1.92)和(1.93)可得

$$S = \frac{E_s - E'_s}{\lg 2} = \frac{\Delta E'}{0.3010}, \quad (1.94)$$

因此用试剂空白稀释一倍的方法是求得电极响应斜率的简易方法。

显然求解(1.92)和(1.93)将得到(1.89)一样的表示式, 代入 S 值得

$$C_x = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s} \left[10^{(\Delta E / \Delta E') \cdot 0.3010} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right]^{-1}, \quad (1.95)$$

下面对上式进一步简化。若加入的标准溶液体积 V_s 相对未知溶液体积 V_x 可以忽略, 即 $\frac{V_x}{V_x + V_s} \approx 1$. 而 $C_s \frac{V_s}{V_x + V_s}$ 为标准溶液的加入引起待测离子的浓度的变化 ΔC 即

$$\Delta C = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s}, \quad (1.96)$$

并令 $R = \frac{\Delta E}{\Delta E'}$, (1.95)式可改写为

$$C_x = \Delta C / [\text{antilog}(0.301R) - 1], \quad (1.97)$$

或改写为 $C_x = \Delta C p$

$$p = [\text{antilog}(0.301R) - 1]^{-1}.$$

可事先将不同 R 值的 p 值列成表, 分析试样时由加入标准溶液引起的浓度变化 ΔC 和电势变化 ΔE , 以及稀释一倍后的电势变化 $\Delta E'$, 能快速报告出未知试样的浓度。

显然用计算机求解(1.95)式, 容易完成 C_x 的计算。

2. 双标准溶液加入法

若我们能忽略标准溶液的加入引起样品溶液体积的变化, 可

采用如下双标准加入法求未知溶液的浓度。

1) 对样品溶液

$$E_x = E^0 + S \lg C_x.$$

2) 加入待测离子的标准溶液,使其浓度的增量为 ΔC

$$E_{s1} = E^0 + S \lg (C_x + \Delta C).$$

3) 增加标准溶液的量,使待测离子相对样品溶液的浓度增量为 $2\Delta C$

$$E_{s2} = E^0 + S \lg (C_x + 2\Delta C).$$

令

$$\Delta E_1 = E_{s1} - E_x, \quad \Delta E_2 = E_{s2} - E_x.$$

于是可得

$$R = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{\lg \left[1 + 2 \frac{\Delta C}{C_x} \right]}{\lg \left[1 + \frac{\Delta C}{C_x} \right]}. \quad (1.98)$$

同样事先由 $C_x/\Delta C$ 比值,计算 R 值,列表,实验时由 $R = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1}$ 值即可求得相应的 $C_x/\Delta C$ 值,便可得到未知浓度 C_x .

1.5.5 多标准添加法

欲使分析结果准确度高,可采用多次添加标准溶液法。令 ΣV_i 为第 i 次加入标准溶液后,向样品溶液加入的标准溶液的总体积,这时的离子选择电极电势的表示式为

$$E_i = E^0 + S \lg \left[\frac{C_x V_x + C_s \Sigma V_i}{V_x + \Sigma V_i} \right], \quad (1.99)$$

(1.99) 为标准添加法电极电势的一般表示式。

1. 已知电极响应斜率的 Gran 作图法

将(1.99)式重排后,能够得到

$$(V_x + \Sigma V_i) \cdot 10^{E_i/S} = 10^{E^0/S} (C_x V_x + C_s \Sigma V_i), \quad (1.100)$$

因此, $(V_x + \Sigma V_i) \cdot 10^{E_i/S} - \Sigma V_i$ 作图为一一直线,如图 1.14 所示。直

线与横轴的截距为 V_e , 即相应于 $(V_x + \Sigma V_e) \cdot 10^{E/S} = 0$, 因此

$$\begin{aligned} C_x V_x + C_s V_e &= 0, \\ C_x &= -C_s \cdot \frac{V_e}{V_x}, \end{aligned} \quad (1.101)$$

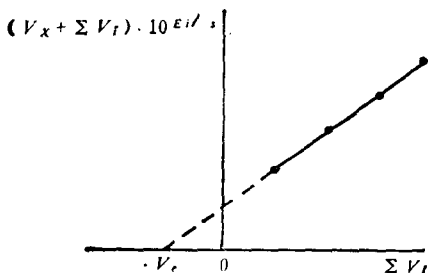


图 1.14 Gran 图

同样由每次添加标准后测得的电极电势与样品溶液中测得的电极电势 E_x 的差值 ΔE_i , 可以推导得到类似(1.100)的表示式。

$$(V_x + \Sigma V_i) 10^{\Delta E_i/S} = \frac{1}{C_x} (C_x V_x + C_s \Sigma V_i), \quad (1.102)$$

$$\Delta E = E - E_x.$$

由 $(V_x + \Sigma V_i) 10^{\Delta E_i/S} - \Sigma V_i$ 作图, 仍能按上述方法求得 C_x 。 $(V_x + \Sigma V_i) 10^{\Delta E_i/S}$ 可由 $S, \Delta E, V_x$ 和 ΣV_i 计算求得。

现在生产专用 Gran 图纸, 用于多标准添加法的计算。显然可将(1.100)和(1.102)式进一步改写。如(1.102)式, 等式两边同除以 V_x 得

$$\left(1 + \frac{\Sigma V_i}{V_x}\right) 10^{\Delta E_i/S} = \frac{1}{C_x} \left(C_x + C_s \frac{\Sigma V_i}{V_x}\right), \quad (1.103)$$

其中 $\frac{\Sigma V_i}{V_x}$ 为加入的标准溶液的体积与未知溶液的体积的比值。横坐标用 $\frac{\Sigma V_i}{V_x}$ 的 Gran 图纸就不需规定样品溶液的体积。

Gran 作图法有较好的准确度, 但若电极响应斜率偏离理论值时, 需予以校正。

2. 计算机程序求解法

显然，多标准添加法已为我们计算电极响应斜率提供了足够的数
据，仅限于手算难于完成。这对计算机说来则是很简单的任
务。计算机求解乃基于非线性方程的最小二乘法，用迭代法求
解。用 Fortran IV 或 BASIC 程序计算能迅速得到 S, C_x 和 E^0
等参数。

设非线性函数 $y = f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ ，其中 α_i 为欲测定参数。
 y 的理论值和实验值的差的平方和为

$$R = \sum_i^m [y_i - f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)]^2,$$

其中 y_i 为实验测得值。欲使 R 最小，则要求

$$\frac{\partial R}{\partial \alpha_1} = 0,$$

$$\frac{\partial R}{\partial \alpha_2} = 0,$$

...

$$\frac{\partial R}{\partial \alpha_n} = 0.$$

得到 n 个方程，其一般形式为

$$\sum_i^m -2[y_i - f(x_i, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)] \frac{\partial f_i}{\partial \alpha_j} = 0, \quad (1.104)$$

由于函数 $y = f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ 的非线性性质，由这个方程组求解，
一般极为困难。为了获得易于求解的方程组，可将函数 $y = f(x,$
 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ 作泰勒展开，忽略其高次项后得到

$$y_i = f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_1}\right) \Delta \alpha_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_2}\right) \Delta \alpha_2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_n}\right) \Delta \alpha_n$$

或

$$(y)_\text{实} - (y)_\text{理} = \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_1}\right) \Delta \alpha_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_2}\right) \Delta \alpha_2$$

$$+ \dots + \left(\frac{\partial f_i}{\partial \alpha_n} \right) \Delta \alpha_n \quad (1.105)$$

其中 $(y)_理$ 为参数的试探值 $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ 求得的函数的理论值, 由一组 $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ 值, 由最小二乘拟合法(1.104式)便能求得相应的 $\Delta \alpha_1 \Delta \alpha_2 \dots \Delta \alpha_n$, 然后用 $\alpha_j = \alpha_j + \Delta \alpha_j$ 求得新的更逼近的理论值, 如此循环直到 $\Delta \alpha_1, \Delta \alpha_2, \dots, \Delta \alpha_n$ 小于预设误差时, 求得的 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 值即为函数 $y = f(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ 的最适宜参数值。

利用上述泰勒展开函数的最小二乘法处理多标准添加法的公式(1.99), 得

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_i}{\partial E^0} &= 1, \\ \frac{\partial E}{\partial S} &= \lg \frac{C_x V_x + C_s \Sigma V_i}{V_x + \Sigma V_i} = X_i, \\ \frac{\partial E}{\partial C_x} &= \frac{S V_x \lg e}{C_x V_x + C_s \Sigma V_i} = Y_i. \end{aligned}$$

令误差函数 $Z_i = (E_i)_实 - (E)_理$, 由(2—126)式得

$$Z_i = \Delta E^0 + \Delta S X_i + \Delta C_x Y_i \quad (1.106)$$

式中 $(E_i)_实$ 为实验测得的电极电势值, $(E_i)_理$ 为由 E^0 , S 和 C_x 的试探值按(1.99)式计算得到的理论值。若进行了 m 次测量 ($m \geq 3$), 便可由(1.106)式采用最小二乘法求得最适宜的参数 E^0 , S 和 C_x 值。

1.5.6 电势滴定法

电势滴定法(或电位滴定法), 系像普通容量分析一样地向样品溶液滴加与待测物质起反应的滴定剂, 在滴定过程中监测指示电极电势的变化, 若反应按化学计量进行, 反应达等当点时, 由于待测物质浓度的突变引起电极电势的“突跃”来确定滴定终点。这样的方法称为电势滴定法。前面介绍的方法可统称为直接电势法。

1. 指示电极

电势滴定法系根据指示电极的电势“突跃”来确定滴定终点。

因此选择适宜的指示电极就十分重要。离子选择电极获得广泛应用以前，主要用经典的可逆电极作为指示电极。而现在离子选择电极已发展成为最重要的电势滴定指示电极。

电势滴定的化学反应一般要求：反应进行速度足够地快；反应按化学当量进行得尽可能完全，反应只按规定方向进行等。若按化学反应的类型可分为：

1) 酸碱中和滴定。常用 pH 玻璃电极作指示电极以绘制滴定曲线。

2) 氧化还原滴定。一般采用铂电极和其它惰性金属电极作为指示电极。电极仅作为一个导体，提供氧化态和还原态交换电子的场所，通过它显示氧化还原体系的平衡电势。铂电极可用铂丝或铂片，为了指示灵敏，铂电极应保持清洁光亮，使用前最好用氧化焰灼烧，或用洗液浸泡片刻，洗涤干净。

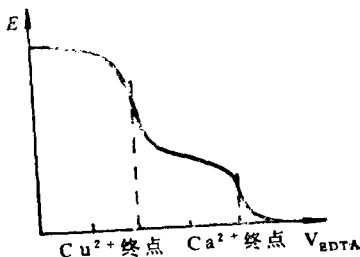
3) 沉淀滴定。进行沉淀反应的电势滴定，指示电极的类型很多。可以用经典的第一类可逆电极，如 AgNO_3 滴定 Cl^- 时，可用银丝电极作指示电极。现在更经常用的为离子选择电极。如这个滴定可用 Ag^+ 离子电极指示终点。又如用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 滴定 F^- 离子可用 F^- 电极指示终点，这是一种较为准确的测定氟的方法。

4) 络合滴定。可根据测定离子选择相应的离子选择电极作指示电极。如用 AgNO_3 滴定 CN^- 离子，生成 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 络离子，可用 Ag^+ 离子电极指示终点，EDTA 滴定 Cu^{2+} ， Ca^{2+} ， Cd^{2+} 等可分别用 Cu^{2+} ， Ca^{2+} ， Cd^{2+} 离子选择电极作指示电极。此外可用第三类电极如 Hg 和汞的 EDTA 络合物组成的 PM 电极指示滴定终点，类似于第三类电极的原理，测定钙时可用铜离子电极为指示电极。若样品溶液不含铜离子，可事先加入微量铜离子到样品溶液。由于铜的 EDTA 络合物的稳定常数 ($\lg K = 18.80$) 远大于钙的 EDTA 络合物 ($\lg K = 10.69$)，因此 EDTA 加入时首先与铜离子络合，引起铜离子电极电势的突跃。达 Cu^{2+} 离子终点后，继续加入 EDTA 与 Ca^{2+} 离子络合，一到 Ca^{2+} 离子

终点, 由于过量的 EDTA 的加入, 将进一步降低 Cu^{2+} 离子的平衡浓度 ($\text{Cu}^{2+} + \text{EDTA} \rightleftharpoons \text{CuEDTA}$), 因此巧妙地借助此小突跃作为 Ca^{2+} 离子的终点。(图1.15)

显然若事先不是加入 Cu^{2+} 离子, 而是加入 CuEDTA 络离子, 我们将仅观察到一个突跃。

其它如返滴定、置换滴定等技术都能用在电势滴定中。



2. 电势滴定曲线和滴定终点

1) 一般方法。一般绘制滴定过程指示电极的电势 E (或测量电池电动势) 对加入的相对应的滴定剂体积的关系曲线 $E-V$, 曲线突跃转折部分即为滴定终点。

如果终点突跃不明显, 难确认, 可以绘一次微商曲线 $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$, 或 $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V$ 曲线。曲线 $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ 呈尖峰极大, 尖峰所对应的 V 值即滴定终点; 曲线 $\frac{\Delta V}{\Delta E} - V$, 为两条相交的直线, 其交点落于横轴上, 所对应的体积即为滴定终点, 因此一次微商法确定终点较为准确。但作图手续较烦, 也可用二次微商法通过计算求得终点。既然一次微商曲线的极大值点为终点。那么二次微商曲线 $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} - V$ 中 $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$ 的点就是终点。

2) 滴定曲线的数学线性化处理法。1.5.5 节的多标准添加法, 可以看成是滴定剂为待测离子的电势滴定法, 将标准加入法的公式(1.99)进行重排, 得到了公式

$$(V_x + \Sigma V_i) 10^{E_i/s} = 10^{E_0/s} (C_x V_x + C_s \Sigma V_i), \quad (1.107)$$

或

$$(V_x + \Sigma V_i) 10^{\Delta E_i/s} = \frac{1}{C_x} (C_x V_x + C_s \Sigma V_i). \quad (1.108)$$

由(1.107)或(1.108)式等式左边的函数值, 对加入的待测离子体

积(ΔV)作图为一线性直线(Gran图),与横轴交于负的方向.显然这种方法可进一步推广应用于电势滴定,即被测离子不是直接由电极指示,它与电极指示的离子能定量地进行化学反应,电极指示离子作为滴定剂加入.这时只需过终点后的测量数据(电极电势和相应的滴定剂体积)仍可用 Gran 作图法求得滴定终点.这种方法由于加入了过量滴定剂,特别适合于沉淀滴定.这是因为溶度积(如 1:1 反应)

$$K_{sp} = a_{\text{待测离子}} a_{\text{沉淀剂离子}}.$$

由于过量的沉淀剂离子存在,被测离子的平衡活度变得更低.因此,待测离子浓度很低时,仍有可能生成沉淀,这个方法对低浓度的测定特别有利.此外,在一些沉淀滴定中有时沉淀的溶解度随时间变化,如 LaF_3 的溶度积变化范围为 10^{-15} 到 $10^{-17.6}$.对低浓度 La^{3+} 的测定这个过程使滴定曲线变形(图 1.16(a)),而无法确定终点.采用 Gran 线性图(图 1.16(b))则能得到准确的终点.

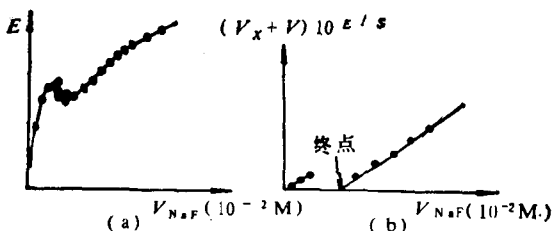


图 1.16 微量氟用 NaF 电势滴定测定
(a) 普通的滴定曲线 (b) 数学线性化处理的滴定曲线

其它方法如加入已知量的某离子与待测离子反应,再由电极能指示的离子回滴过量的试剂,同样可用上述方法处理.又如溶液中的待测离子含量很高,但能被电极指示,可加入滴定剂,使待测离子浓度逐渐降低,同样可用 Gran 线性化作图法处理,这时的线性化滴定曲线从右到左的方向线性增加.

3. 自动电势滴定

在电势滴定过程中,要随时测量电池的电动势,然后绘制滴定曲线求得终点,十分费时。随着电子技术的发展出现了自动电位滴定计,一般都是在电势测量装置(离子计或 mV 计)的基础上添加滴定控制装置构成。

现在生产的自动电势滴定计的工作方式有多种。一种是保持恒定的滴定速度,由记录仪记录完整的滴定曲线。其二是将指示电极与参比电极的电势差与预先设置的滴定终点电势差相比较,两信号再取差值,经放大器放大后作用于磁性夹,使之开放以控制滴定速度,远离终点滴定速度快,接近终点滴定速度逐渐减慢,到终点时两信号的差值为零,放大器的输出为零,继电器使磁性夹自动关闭,停止滴定,从滴定管读出消耗的滴定剂体积。国产 ZD-2 型自动电势滴定计就是这种类型。这种方法需预先求得终点电势,不方便,但对生产部门经常进行某一体系中某离子的电势滴定较适宜。

第三种,系将电极电势(或电动势)的二次微商信号经放大后来控制滴定过程。由于在终点前后,二次微商突然从最大值降到最小值,产生的脉冲信号放大后以起动继电器,自动关闭滴定装置的阀门。此种方法不需预先知道终点电势,因此自动化程度较高,适用浓度范围为 0.1—0.01N。

随着计算机的应用,出现了微处理机控制的自动滴定计。

滴定池的输出信号传送至 PX/mV 计,然后通过放大器放大至适宜幅度,经模/数转换器(A/D)转换为二进制的数字信号送入微计算机贮存和处理。由微计算机根据输入信号,发出一定时间长度的脉冲控制信号,控制继电器,进而控制数字滴定管的滴定速度,并自动记录滴定剂体积和贮存在微计算机中,微计算机处理 $E-V$ 数据,以控制滴定终点。或者将 $E-V$ 数字信号转换为模拟信号,用示波器或函数仪显示滴定过程。用这样的滴定体系,已报告一分钟完成两个试样的滴定,偏差为 1%。4 分钟完成两个

滴定，偏差为 0.025%，显然准确度很高。这样的仪器如 Mettler DL40 MemoTitrator 等。

1.6 离子选择性电极分析的特点

离子选择电极分析简便、快速，所需仪器设备简单，测量浓度范围宽(达几个数量级)，是一个重要的分析方法。离子选择电极已获得广泛地应用，能直接和间接测定的物质很多，除了上述一般优点外，本节着重讨论与其它方法相比较，离子选择电极分析的独特长处。

1) 离子选择电极响应溶液中待测离子的活度，而不是一般分析方法的浓度。这个特点除了可用于测定物理化学常数外，对生理学、生物学和医学的研究具十分重要的意义。

已公认在许多生理过程中，起有效作用的是离子的活度而不是浓度。一般分析手段仅能报告离子的总浓度。采用离子选择电极测量，利用我们的理论和实践知识，逐渐建立生理液中测量的活度参比标准溶液，便能较好地完成生理液中如 Na^+ ， K^+ ， Ca^{2+} 等的活度的测量，为生理学研究提供重要数据。一般胞外液中 Na^+ ， K^+ 和 Cl^- 离子主要以未络合的自由离子形态存在，离子选择电极分析和其它分析所得结果一致。但血清中钙的测定结果确完全不同。用原子吸收光谱法测得为 $2.50 \times 10^{-3} \text{N/l}$ ，用钙离子选择电极测量结果为 $1.10 \times 10^{-3} \text{N/l}$ 。因此可以认为 46% 的钙以自由离子形态存在。若将血清用渗析法除去蛋白质，然后用原子吸收光谱法测得为 $1.50 \times 10^{-3} \text{N/l}$ 。但用钙离子选择电极测得结果与不分离蛋白质的一样。因此表明 $1.00 \times 10^{-3} \text{N/l}$ 的钙系与蛋白质键合，约 $0.4 \times 10^{-3} \text{N/l}$ 的钙与其它络合剂如乳酸， PO_4^{3-} ，Citrate， SO_4^{2-} ， HCO_3^- 等络合。已研究表明，健康人的离子化钙的量恒定，仅一些癌症患者自由离子钙量偏高。进一步研究表明正常人 81% 的蛋白钙为白朊钙，仅约 19% 的蛋白钙为球朊

钙，癌症病人却分别为66.5%和33.5%，偏离正常值。

另外，绝大多数分析方法只能采样后进行化验，即体外测量(in vitro)。采用微型离子选择电极能直接在测量部位进行体内测量(in vivo)。已制备的微型电极如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 电极等。直接将微型电极刺入细胞组织内，或伸入尿道或插入胃中，可以对活体条件下离子的活度进行测量，这比采样体外监测更能反映离子的实际状态，因此这样的测量就更具有价值。如已表明胞内钾离子活度为150毫克当量/升，而胞外钾离子活度却低得多，为5毫克当量/升。

体内测量的示意图如图1.17所示，用这种装置还能测量胞内外参比电极电势差。一些体内测量的微电极结构示意图如图1.18所示。此外离子敏感场效应半导体器件也是正在发展中的微型电极。也有将微型离子电极和参比电极装于医用探测管的端头，如导尿管电极用于监测体内尿液。

2) 除了实验室分析外，离子选择电极的一个重要优点是便于进行连续监测和过程控制，如环境监测，工业生产过程监测等。到目前已有商品连续监测器用于测定 Al^{3+} 、 NH_3 、 NH_4^+ 、 Br^- 、 Cd^{2+} 、 Cl^- 、 Cl_2 、 Cu^{2+} 、 CN^- 、 HCN 、 F^- 、 H_2S 、 I^- 、 Pb^{2+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 SO_3 、 SO_2 和水硬度等。

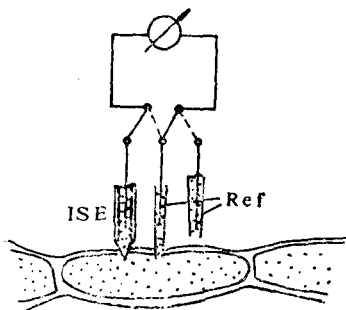


图 1.17 体内测量示意图

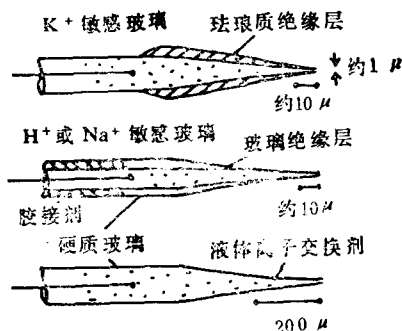


图 1.18 几种微电极结构示意图

对于过程控制,废水监测,环境保护和污染控制,希望测定离子的总浓度。这就要求样品溪流在达到电极前需向溪流加入必要的试剂进行调节,主要为

(1) 加入离子强度调节液以维持恒定的离子强度,(2) 用适宜的缓冲体系调节 pH,使其为电极最适宜的工作范围,(3) 用适宜络合剂以消除干扰离子的影响。

一个连续流动测量体系的示意图如图 1.19 所示。流动测量电化学池如图 1.20 所示。

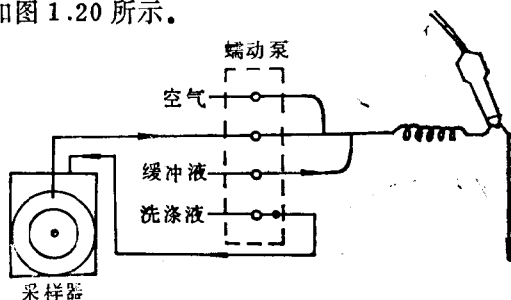


图 1.19 流通体系示意图

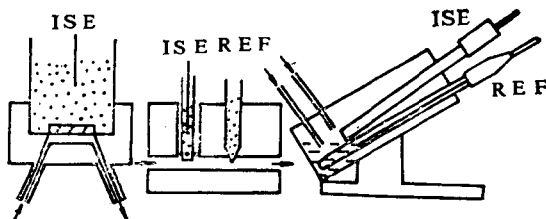


图 1.20 几种流动测量池

如图 1.19 所示。样品溶液用四通道的蠕动泵匀速地输送,为的是改善样品间的分离和它们与加入试剂缓冲液(包括离子强度调节,pH 控制和适宜络合剂)间的混合,可用一个通道注入空气泡于样品溪流中,使样品溪流成为被空气泡分段的一段段流动样品,然后与试剂缓冲溶液在蛇形管中混合,使每段样品在试剂充分混匀后通过电极测量池,记录仪自动记录出电势的变化。用 NH_3 气敏电极,注入的空气泡不妨碍测定,但一些电极体系需在溶液进入

电极室前除去空气泡。近几年来发展起来的流动注射分析，则不需要注入空气泡，具有许多优点，正在广泛地应用于连续分析体系。流动注射分析装置的方框图如图 1.21 所示。选定的成份的溶液由贮存器借蠕动泵传送至适宜部位，在这一部位将小量试样注入溪流中，载带试样的溪流通过检定器产生峰形的瞬态信号—时间曲线，据此进行定量分析。

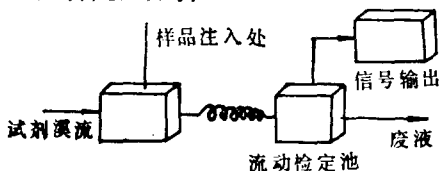


图 1.21 流动注射分析装置框图

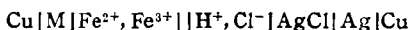
3) 分析试样的颜色、浊度、体积等因素对测定的影响较小，许多样品不需处理便能直接测定，多次重复测量不改变样品溶液的组成和浓度。

基于上述特点，离子选择电极分析获得了较广泛的应用。但直接电势法误差一般在 1% 以上，电势滴定可提高测量准确度，但不宜作高含量分析，适于较低浓度的测定。学习本章请参考文献[1—16]。

习 题

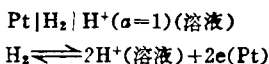
- 1.1 何谓电极电势？试用电化学位的概念导出平衡条件下电极电势的 Nernst 表达式。
- 1.2 何谓液体接界电势？为何使用盐桥可以消除液体接界电势？
- 1.3 何谓离子选择性电极的“膜电势”？试用电化学位的概念建立理想情况下膜电势的表达式。
- 1.4 离子选择性电极的选择性系数如何测定？
- 1.5 温度对离子选择电极的电极电势的影响如何？怎样才能使温度的影响降至最小？
- 1.6 离子选择性电极的响应时间是如何定义的？影响响应时间的因素有哪些？
- 1.7 为何测压由离子选择性电极组成的电池的电动势不能用电位差计，需采用具有高输入阻抗的毫伏计？

- 1.8 为什么离子选择电极的响应斜率往往偏离能斯特理论值?
- 1.9 利用离子选择电极进行定量分析的依据是什么?检测限是如何定义的?
- 1.10 请推导单标准加入法求 C_x 的表达式.
- 1.11 格林作图的纵坐标和横坐标所代表的意义是什么?应用商品格林图时,纵坐标用什么表示?
- 1.12 什么叫电势滴定法?确定终点的方法有哪些?
- 1.13 试从玻璃膜电极的性能及其电势产生的原理,讨论欲顺利准确地进行 pH 值的电势法测量,应注意些什么问题.
- 1.14 结合你所做过的有关离子选择性电极的分析实验,讨论离子选择性电极测定的基本原理,并概述欲得到准确的结果应注意哪些实验技术和方法.
- 1.15 要开展电势分析法和离子选择性电极方面的工作,应具备哪些最基本的实验条件?
- 1.16 设有如下电池



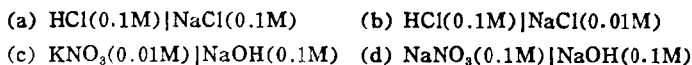
是否只要 M (例如石墨、金、铂等)在化学上是惰性的,电池电动势就与 M 的本性无关?试用电化学势来证明你的观点.

- 1.17 已知标准氢电极的半电池是



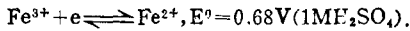
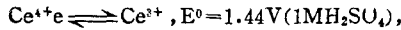
试证明:即使取半电池反应的电动势为零,铂和溶液之间的电势差即, $\phi^{\text{Pt}} - \phi^{\text{H}}$, 也不等于零.

- 1.18 确定下列情况的接界电势 ($T=298\text{K}$):

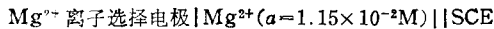


- 1.19 我们通常看到,用 pH 计可以直接读至 0.001pH. 在比较一种试验溶液与另一种试验溶液的 pH 值时,试评定这些读数的准确度,并说明在测量一种溶液的 pH 值微小变化(如在滴定过程中)时的这些读数的意义.
- 1.20 下列 $K_{\text{Na}^+}^i$ 的数值对于钠玻璃选择电极中的干扰物 i 来说是很有代表性的: K^+ (0.001; NH_4^+ ; 10^{-5} ; Ag , 300; H^+ , 100. 试计算若能引起 10% 误差时的每一干扰物的活度. 并由电势测定确定 Na^+ 的活度为 10^{-3}M .
- 1.21 对于液体膜电极来说, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ 是一种好的离子交换剂吗? $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}-\text{R}$ 如何?式中 R 表示 C_2 烷基取代基. 它为什么好?为什么不好?
- 1.22 电池: 玻璃电极 $| \text{H}^+(\alpha=x) | | \text{SCE}$. 当缓冲溶液 $\text{pH}=4.00$ 时,测得电池电动势为 0.209V, 测量未知液时所测得电动势分别为 (a) 0.312V, (b) 0.088V, (c) -0.07V, 与其相对应的未知液的 pH 值是多少?
- 1.23 用铂电极做指示电极, SCE 作参比电极, 以 0.1000N Ce^{4+} 离子溶液电势滴定

80.00 毫升 0.0250 N 的 Fe^{2+} 离子溶液, 此两溶液都含 $1.0\text{MH}_2\text{SO}_4$, 计算分别加入(a)19.90ml, (b)20.00ml, (c) 20.10ml 滴定剂后溶液体系的电势.



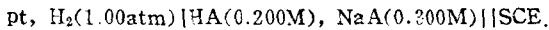
1.24 测得下述电池的电动势为 0.275V



(a) 用未知溶液取代已知镁离子活度的溶液后测得电池的电动势为 0.412V, 问未知液的 pMg 是多少?

(b) 假定由液体接界电势造成的误差为 $\pm 0.002\text{V}$, 则 Mg^{2+} 离子活度的真实值在什么范围以内?

1.25 测得下述电池的电动势 0.672V.

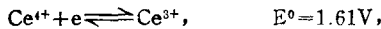


计算弱酸 HA 的电离常数, 液接电势忽略不计.

1.26 一份 40.0ml 0.050M U^{4+} 溶液稀释至 75.0ml, 用 0.080M Ce^{4+} 滴定, 滴定过程中溶液的 pH 值保持在 1.00

(a) 当 5.00, 10.0, 15.0, 25.0, 40.0, 49.0, 50.0, 51.0, 55.0 和 60.0ml Ce^{4+} 加入后计算指示电极 (vs SCE) 的电势. (b) 根据这些数据绘制一滴定曲线.

已知: $\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}, E^{\circ} = 0.334\text{V},$



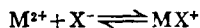
1.27 用 pNa 玻璃电极测定某试液中的 Na^+ 浓度. 在 10.0ml 未知溶液中测得的电势为 0.2331V. 当加入 1.00ml $2.00 \times 10^{-2}\text{MNa}^+$ 标准溶液后电势降至 0.1846V. 试计算未知溶液中 Na^+ 的浓度和 pNa 值.

1.28 用钙离子选择电极测 Ca^{2+} 的浓度, 在 25.0ml 的样品溶液中测得的电势为 0.4965V, 加入 2.00ml $5.45 \times 10^{-2}\text{M}\text{Ca}^{2+}$ 溶液后, 测得其电势值为 0.41174V. 试计算 Ca^{2+} 的浓度和 pCa 值.

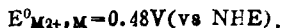
1.29 电池: NO_3^- 选择电极 | $\text{NO}_3^- (a = 6.87 \times 10^{-3}\text{M}) || \text{SCE}$ 的电动势为 0.367V.

(a) 用未知活度的 NO_3^- 溶液代替已知活度的 NO_3^- 溶液, 测得其电动势为 0.4464V, 则未知 p NO_3^- 值为多少? (b) 若液接电势产生的误差为 $\pm 0.002\text{V}$, 那么 NO_3^- 活度在什么范围内变化? (c) 由液接电势产生的 $[\text{NO}_3^-]$ 误差为多少?

1.30 用 X^- 滴定 4.0 毫摩尔 M^{2+} 试样溶液, 其反应式为



若与当量甘汞电极组成测量电池: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}(1\text{M}) || \text{M}^{2+}, \text{M}$ 在等当点时的电动势为 0.00V, 体积为 100ml, 计算络离子 MX^+ 的稳定常数.



- 1.31 用氟离子选择电极测定某一含 F^- 的样品溶液 50ml, 测量得其电位 86.5mV. 加入 $5.00 \times 10^{-2} M$ 氟标准溶液 0.5ml, 测量其电位 121.7mV, 设氟电极的响应斜率为 59.1mV/pF, 试求样品溶液中 F^- 得含量为多少 ppm (F 的原子量为 19.0)?
- 1.32 用钾离子电极测血样中 K^+ 的含量, 取 20.0ml $1.0 \times 10^{-4} M$ 的钾标准溶液, 测得电极电位为 -148.5mV, 加入 2.0ml 血样, 测得电极电位为 -89.3mV. 如果以响应斜率为 59.2mV 计算, 血样中 K^+ 的含量为多少 ppm?
- 1.33 采用 Gran 作图法, 以 Ca 离子电极测定骨头样品中 Ca 的含量, 将 2.0g 骨样处理成 1.0 升水溶液, 取 100.0ml 样品溶液用 0.1M 的标准 Ca 溶液多次添加, 从图上得到 $V_e(\text{样品}) = -5.62\text{ml}$. 同样条件下处理试剂空白, 得到 $V_e(\text{空白}) = -0.12\text{ml}$. 计算骨头样品中 Ca 百分含量.
- 1.34 用氟离子电极测定某催化剂中氟盐含量. 取 2.0g 样品, 溶解为 25.0ml 水溶液, 加入 25.0ml TISAB, 测的电极电势为 236.6mV, 再加入 51.0ml 试剂空白, 测得电极电势 254.0mV.
(a) 加入 TISAB 的作用是什么? (b) 电极的响应斜率是多少? (c) 催化剂中 F^- 的含量是多少 ppm?

2 扩散电流理论与极谱分析

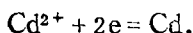
2.1 基本概念

第一章讨论的电化学池，是在通过它的电流为零的平衡条件下进行参数的测量。本章和以后诸章中所讨论的电化学池，大都是在有可觉察的电流通过的情况下，进行参数的测量。有电流通过时，电极上将发生电化学反应，一般地把发生还原反应的电极叫做阴极，把发生氧化反应的电极叫做阳极。按这样的规定，靠外电源提供电化学反应的能量的电解池，从电荷极性来说，阴极相对阳极为负极，而把化学能转变为电能的原电池，阴极相对阳极却为正极。

在电流通过时，电极/溶液界面上的电化学反应称为电极反应。以后诸章所介绍的电化学分析法都是通过电极反应来实现的。

2.1.1 电极反应的速度

电极反应受外加于电解池的两个电极间的电压的控制。我们最关心的参数为通过电解池的电流，以及它与其它有关参数（电极电势，浓度等）间的函数关系。如在电解池的阴极上发生了如下反应



显然这时通过的电流，代表单位时间在阴极上与 Cd^{2+} 发生反应的净电子数，或每秒钟通过的电量。

$$i(\text{安培}) = \frac{dQ(\text{库仑})}{dt(\text{秒})}, \quad (2.1)$$

按法拉第电解定律，发生电极反应的 Cd^{2+} 的克分子数 N

$$N = \frac{Q \text{ (库仑)}}{nF \text{ (库仑/克分子)}}, \quad (2.2)$$

因此，电极反应速率 v 为

$$v \text{ (克分子/秒)} = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF}. \quad (2.3)$$

需说明的是，不同于溶液中的均相化学反应，电极和溶液界面上进行的为非均相反应。非均相反应的速率尚依赖于向电极表面的传质速度和电极面积等。常常描述非均相反应速率用单位面积上单位时间内发生反应的物质的克分子数来度量。

$$v \text{ (克分子} \cdot \text{秒}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-2}) = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF}, \quad (2.4)$$

式中 A 为电极的表面积， $j = \frac{i}{A}$ 称为电流密度（安培·厘米⁻²）。

由(2.4)式看出，电流的大小是反应速度的度量。影响反应速度或电流的因素很多，主要有：

1) 反应物从溶液本体向电极表面的传质速度。一般说来，电极上发生反应时消耗了电极表面附近溶液层的反应物，因此，表面浓度常常不同于本体浓度。欲使反应持续地进行则依靠反应物从溶液本体向电极表面的传送，这个传质过程的驱动力，如浓度梯度产生的扩散力，电场梯度产生的静电力，以及密度梯度或温度梯度产生的自然对流和外加搅拌产生的强制对流。

2) 在电极表面进行的电子交换反应的性质。

3) 电极反应是否偶合均相化学反应，即反应物或产物是否参加了溶液中的均相化学反应。

4) 其它表面反应，如吸附、解吸或表面膜的形成等。

2.1.2 极化电极和去极化电极

把电流通过电极/溶液界面时，电极电势偏离平衡电势的现象叫做极化。一般说来，极化现象有两类。即电化学极化和浓差极化。

所谓电化学极化系电子交换欲以一定速度(相应于电流)进行 反应物必需得到相应量的活化能, 电极电势必须作相应的变化以提供这个活化能。浓差极化系电流通过时, 由于电子交换反应, 电极表面附近溶液层的反应物浓度低于无电流通过时的浓度(本体浓度)。按能斯特公式, 引起电极电势偏离无电流通过时的平衡电势。

电流通过时, 电极电势偏离平衡电势越大, 极化程度就越大。如果一个电极通过无限小的电流, 便引起电极电势发生很大的变化, 这样的电极叫做理想的极化电极。若某物质(如 Cd^{2+})能在电极上发生氧化反应或还原反应, 使电极电势维持在其平衡值附近, 这样的物质叫做去极剂。发生阴极反应的物质叫做阴极去极剂, 发生阳极反应的物质叫做阳极去极剂。我们把通过电流时, 电极电势不随电流的变化而变化的电极叫做理想的不极化电极或去极化电极。一个具大面积汞层的饱和甘汞电极, 在通过电流较小时接近于理想的去极化电极。

此外, 我们把电极电势偏离平衡电势的值称为超电势 η

$$\eta = E - E_{e,q} \quad (2.5)$$

对于阴极反应, 称为阴极超电势; 对于阳极反应, 称为阳极超电势。

2.1.3 溶液电阻的影响

由于电化学池两电极间溶液的电阻, 有电流通过时, 将产生电压降 iR_s , 例如, 电化学池 $\ominus\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}||\text{SCE}\oplus$, 在开路时($i=0$)镉电极电势在平衡值 $E_{e,q}$ (vs SCE), 当外加电压于两电极间, 设为 $E_{\text{外加}}$, 迫使电流通过电化学池, 镉电极电势将偏离平衡值, 设为 E (vs SCE)。若 SCE 为去极化电极, 其电极电势在所研究的电流范围不发生变化, 则有下列关系

$$E_{\text{外加}} = -E + iR_s = -(E_{e,q} + \eta) + iR_s, \quad (2.6)$$

如果我们用两个理想的去极化电极组成电化学池, 如 SCE | KCl | SCE。外加电压仅仅引起 iR_s 压降的变化, 因此得到的

$i-E$ 外加曲线为纯电阻的电流—电压曲线,实际的电极,仅在一定电流范围接近理想去极化电极。因此,在电流密度足够高时,传质过程和电荷交换过程的超电势不可忽略, $i-E$ 外加曲线将偏离直线。

2.1.4 双电层和充电电流

已实验证实电极和溶液界面存在双电层。在一定的电极电势时,金属电极表面的一很薄的薄层(约 0.1\AA) 具有过剩的电荷量为 q^M ,其符号依赖于界面电势和溶液的组成。与电极表面紧邻的溶液层内则具有和 q^M 数值相等但符号相反的过剩电荷 q^S ,其组成为过剩的阳离子或阴离子。双电层的溶液一面又分为:

(1) 最紧邻电极表面的一层称为内层,也叫做紧密层、Helmholtz 层或 Stern 层,这层由溶剂分子和特性吸附的离子或分子组成。特性吸附离子的电荷中心构成内 Helmholtz 平面 (IHP),与电极表面的距离为 x_1 。内层中特性吸附离子所提供的总电荷密度为 σ^i (微库仑/厘米²)。溶剂化的离子由于具溶剂化外壳,仅能接近电极表面距离为 x_2 处。这些最接近电极表面的溶剂化离子的电荷中心构成外 Helmholtz 平面 (OHP)。溶剂化的离子与带电荷的金属电极间的相互作用仅仅为长范围的静电作用。因此这种相互作用不依赖于溶剂化的离子的化学性质。这些离子叫做非特性吸附离子。

(2) 由于溶液中的热运动,非特性吸附的离子的分布具分散性,从外 Helmholtz 平面一直延伸到本体溶液,称为分散层或扩散层。但后一称呼容易和出现浓度极化时的扩散层混淆,两者的物理意义全然不同。分散层的过剩电荷密度用 σ^d 表示。所以,双电层溶液一面的总过剩电荷密度 σ^S 为

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M,$$

σ^M 为金属表面层的电荷密度。分散层的厚度依赖于溶液的总离子浓度,如 $>10^{-2}\text{M}$,其厚度小于 300\AA 。

双电层的结构能影响电极过程的速率。如某电活性物质为非

特性吸附离子,它仅能接近电极至距离 x_2 , 即 OHP 处,该处的电势低于电极和溶液间的电势,其差值为 $\phi_2 - \phi_s$, 这是在分散层上的电势差。如 0.1MNaF 溶液, $E = -0.55\text{V}$ (vs. SCE) 时, $\phi_2 - \phi_s = -0.021\text{V}$ 。在研究电极反应动力学时,有时可以忽略双电层的影响,有时则不能。

电极和溶液界面的双电层,其电学性质似一平板电容器。由于双电层的结构随电极电势有所变化,一般地其电容量为电极电势的函数。如果实验进行期间,电极电势变化范围较小,可用平均电容 C_d 作近似处理。如电学中外加电压于电容器上将产生对电容器的充电电流一样,外加电压于电解池上亦将产生对双电层的充电电流,其值依赖于溶液电阻和线路电阻。充电过程继续至双电层上具有相应于该外加电压的电极电势值 E , 充电电流才衰减至零。这时双电层上的电荷量 q 与双电层电容 C_d 和电势差 E 间的关系为

$$E = \frac{q}{C_d} \quad (2.7)$$

事实上,在电化学测量中,外加于电解池的电压为时间的函数,因而需不断地将双电层充电至新的电极电势值 $E(t)$, 产生随时间变化的连续充电电流。因此流过外电路的测量电流就包括两个组分,一是电子交换反应产生的法拉弟电解电流,一是对双电层充电的充电电流。显然,充电电流的存在,干扰电解电流的测量,是电化学分析仪器的主要噪声电流。因此欲提高分析灵敏度,便要提高信/噪比,就要设法消除充电电流,其详细讨论将在以后相应章节进行。

2.2 传质过程——电迁移和扩散

当电流通过电化学池时,电极和溶液界面发生了电荷转换过程,消耗了反应物,生成了反应的产物。欲维持通过的电流值,反应

物从溶液本体向电极表面方向传送，产物则从电极表面向溶液方向传送，这种物质在液相中的传送称为传质过程，前面多次提到传质过程对电极过程速率的影响。本节目的在于建立液相传质的基本概念，着重在电迁移和扩散传质过程，对流传质过程将在以后介绍旋转电极体系时讨论。

2.2.1 液相传质流量方程

溶液中的传质过程包括对流、扩散和电迁移。

- 1) 对流。所谓对流传质，乃描述物质的粒子随着流动的液体而移动。引起对流的原因有外加搅拌(强制对流)，或液体各部份间由于浓度差或温度差所产生的密度差(自然对流)。传质速度一般用单位时间内所研究的物质通过单位截面积的量来描述，称为该物质的流量 J_i 。对于线性传质过程(图 2.1)

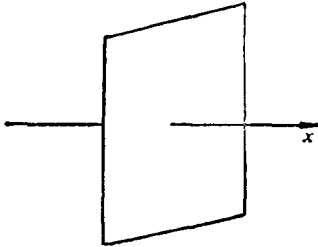


图 2.1 流量坐标

$$J_i(x) = C v(x) \quad (\text{克分子} \cdot \text{厘米}^{-2} \text{秒}^{-1}). \quad (2.8)$$

式中 $J_i(x)$ 为粒子 i 在与截面正交方向，流速为 $v(x)$ 所产生的流量。 C 为粒子的浓度(克分子·厘米⁻³)。

- 2) 扩散和电迁移。所谓扩散传质和电迁移传质乃由于溶液中不同区域间的电化学位($\bar{\mu}$)的梯度所致。对于线性传质过程

$$\begin{aligned} J_i(x) &= - \left(\frac{C_i D_i}{RT} \right) \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x}, \\ &= - \frac{C_i D_i}{RT} \left[\frac{\partial}{\partial x} (RT \ln C_i) + \frac{\partial}{\partial x} (Z_i F E) \right]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

或

$$J_i(x) = - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{Z_i F}{RT} C_i D_i \frac{\partial E}{\partial x}. \quad (2.10)$$

因此，包含对流、扩散和电迁移的线性传质流量方程为

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{Z_i F}{RT} C_i D_i \frac{\partial E}{\partial x} + C_i v(x). \quad (2.11)$$

即是说，总流量为各传质过程流量的和。

2.2.2 无对流的传质过程

在不存在对流的情况下，(2.11)式右边第三项为零。(2.11)式便简化得到(2.12)式

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{Z_i F}{RT} C_i D_i \frac{\partial E}{\partial x}. \quad (2.12)$$

(2.12)式便为无对流的线性传质方程。其中 $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ 为浓度梯度， $\frac{\partial E}{\partial x}$ 为电势梯度。显然，(2.12)式右边第一项，为扩散力作用下的传质贡献，称为扩散过程。第二项为粒子受电场力作用下迁移对传质的贡献，称为电迁移传质过程。

溶液中任何一个与 x 正交，截面积为 A 的平面，单位时间传质通过的物质克分子数为 $A \cdot J_i(x)$ 。这些粒子传送的电量为 $J_i(x) \cdot A \cdot Z_i F$ ，因此

$$\dot{i} = -J_i(x) \cdot A \cdot Z_i F, \quad (2.13)$$

把 \dot{i} 看成每种传质过程贡献的和

$$\dot{i} = \dot{i}_{d,i} + \dot{i}_{m,i},$$

$\dot{i}_{d,i}$ 为扩散传质对电流的贡献， $\dot{i}_{m,i}$ 为电迁移传质对电流的贡献。

由(2.11)式得到

$$-J_i(x) = \frac{\dot{i}}{Z_i F A} = \frac{\dot{i}_{d,i}}{Z_i F A} + \frac{\dot{i}_{m,i}}{Z_i F A}, \quad (2.14)$$

扩散电流分量 $\dot{i}_{d,i}$

$$\dot{i}_{d,i} = Z_i F A D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad (2.15)$$

迁移电流分量 $\dot{i}_{m,i}$

$$\dot{i}_{m,i} = \frac{Z_i^2 F^2 D_i A}{RT} C_i \frac{\partial E}{\partial x} = |Z_i| F A u_i C_i \frac{\partial E}{\partial x} \quad (2.16)$$

式中 u_i 为离子 i 的淌度。因此，电解时，垂直于 x 方向的溶液中

的任何截面的电流为溶液中所有离子贡献的和

$$i = \sum_i i_i, \quad (2.17)$$

每个离子都可能具扩散分量和电迁移分量。

2.2.3 电迁移传质过程

设电极为平面电极, x 垂直于电极表面。在电解进行时, 溶液的不同区域, 扩散和电迁移的相对贡献不同。一般说来, 在电极表面附近的溶液层, 电活性物质(发生电极反应的物质)的传质同样包含这两个过程。在电极表面上电活性物质的流量决定了电极反应的速率。由此也控制了流过外电路的法拉第电解电流值。其值同样可以看成是电活性物质的扩散电流分量 i_d 和迁移电流分量 i_m 的和

$$i = i_d + i_m, \quad (2.18)$$

i_d 和 i_m 的方向相同或者相反, 依赖于电场的方向和电活性物质的电荷。

概括地说, 溶液本体中的电流为所有组分迁移电流的和, 每个组分的相对贡献比例于它的迁移数。但在电极表面上, 电流的成份既包括电活性物质在电场力作用下达达到电极还原或氧化的迁移电流, 又包括扩散达到电极还原或氧化的扩散电流。电化学分析为了得到电流和浓度间的简单函数关系, 要求电极表面上的迁移电流分量为零, 得到纯扩散传质产生的电解电流。显然若向溶液加入高浓度的支持电解质, 它们的离子浓度高, 承担迁移电流的分量大, 便使低浓度的欲测物质对迁移电流的相对贡献大大减少, 选择适宜的支持电解质浓度, 使欲测物质的迁移数趋于零, 在电极表面发生反应的便为纯扩散传质达到电极的物质, 流过外电路的电解电流便仅仅为扩散电流。

2.2.4 扩散传质过程

上述表明, 在无对流存在时, 加入支持电解质, 使电活性物质

的迁移电流趋于零，便得到仅由扩散传质过程产生的扩散电流。许多电化学法涉及扩散传质过程，由流量方程(2.11)，在无对流，无电迁移的条件下，电活性物质向电极表面的传送流量方程为

$$J_i(x, t) = -D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x}, \quad (2.19)$$

这就是 Fick 第一定律的数学表示式。同时由 Fick 第二定律有

$$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.20)$$

因此，由 Fick 扩散方程及电化学问题的初始和边界条件求解出 $C_i(x, t)$ 的表示式，从而能够得到电极表面浓度 ($x = 0$ 处) $C_i(0, t)$ 的表示式，从而得到我们定量分析和求算电化学参数的清晰表示式。

对具体电化学问题扩散方程的求解将在有关章节讨论。

2.3 极限扩散电流

普通直流极谱的装置简图如图 2.2 所示。浸入分析溶液的滴汞电极为工作电极，滴汞电极的玻璃毛细管的内径约为 0.05—0.08mm，毛细管与贮汞瓶连接，贮汞瓶一般高度为在汞滴出口以上 30—80cm，改变汞柱高度可以得到适宜的汞滴滴下时间，一般 2—8s。浸入分析溶液或用适当盐桥连接的另一支电极为参比电极，一般用饱和甘汞电极或氯化银电极。参比电极为去极化电极，其电极电势在一定范围不随

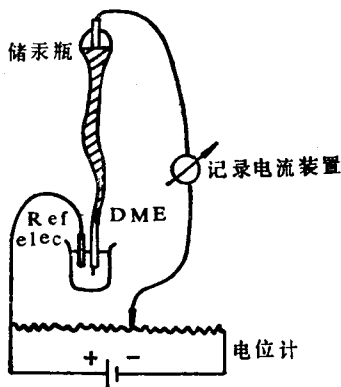


图 2.2 普通直流极谱装置简图

通过的电流而变化。因此，若外加电压连续地变化时，滴汞电极电势完全跟随外加电压的变化，也就是滴汞电极电势受外加电压的

控制。当外加电压连续地变化达到分析溶液中某物质能在滴汞电极上发生氧化或还原反应时，便能观察到明显的电流通过检流计或其它电流测量装置。记录的 $i-E_{dme}$ 曲线呈阶梯形，如图 2.3 所示。这样的 $i-E$ 曲线叫做极谱波。波升起前的电流称为残余电流，波升起最后达到极限平台的电流称为极限电流。极限电流和残余电流间的差值称为波高，其值比例于溶液中欲测物质的浓度，能用于有机物和无机物的定量分析。

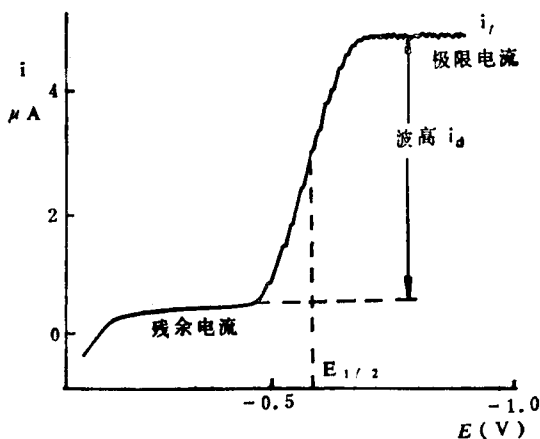


图 2.3 典型的极谱波

普通直流极谱的另一个重要参数系半波电势。它是电流为极谱波波高一半处所对应的滴汞电极电势，常用 $E_{1/2}$ 表示。半波电势值与欲测物质的浓度无关，在一定介质中，依赖于电极反应物的性质，这是定性分析的依据。

通过极谱电化学池的电流，依赖于在滴汞电极上发生电极反应的物质质量。若溶液中不存在对流，加入惰性电解质消除了电活性物质的迁移电流。对于线性传质过程，驱动力仅仅为由于电极反应建立的电极表面和溶液本体间电活性物质的浓度梯度， $\frac{\partial C}{\partial x}$ 。发生电极反应的物质质量依赖于电极表面物质的流量 $J(x=0)$ ，对扩散传质过程，其流量的表示式由 Fick 第一定律可写为

$$J(x) = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (2.21)$$

对于线性扩散过程,坐标 x 为垂直于电极表面伸向溶液本体方向,电极表面为坐标原点(图 2.4)。 $J(x)$ 为单位时间通过截面 x 的单位面积的物质质量(克分子)。因此,依据法拉弟电解定律,电流 i 可表示为

$$\begin{aligned} i &= -J(x=0) \cdot nF \cdot A \\ &= nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \end{aligned} \quad (2.22)$$

式中 A 为电极面积, $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$ 为电极表面的浓度梯度。

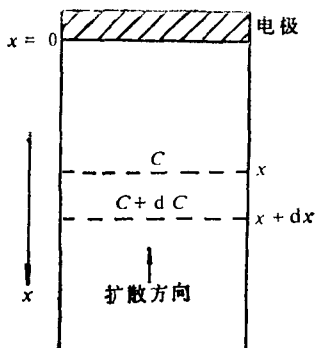


图 2.4 平面电极上的线性扩散模型

因此,欲求得电流的表示式,必须求得电极表面的浓度梯度的表示式,需求解 Fick 第二定律所给出的偏微分方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2.23)$$

同时,我们首先讨论工作电极的电势维持在极限电流区域的情形。这时传质达到电极表面的电活性物质,立刻被还原或氧化殆尽。电极表面附近薄层溶液内的电活性物质浓度趋于零。这时的电流仅仅受扩散传质过程所控制,不受电极反应(电子交换步骤)或均相溶液化学反应所控制。这样条件下的电流叫做扩散控制的极限电流,简称极限扩散电流。滴汞电极上的扩散传质过程的数学处理较复杂,本节从平面电极的线性扩散模型出发,用校正的方法,得到滴汞电极上的极限扩散电流的表示式。

2.3.1 平面电极上的线性扩散

平面电极上的线性扩散模型如图 2.4 所示。

研究可逆电极反应

$$O + ne = R \quad (2.24)$$

其中 O 表示氧化态, R 表示还原态。对氧化态的扩散方程由 Fick 第二定律为

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}, \quad (2.25)$$

求解方程(2.25)的起始和边界条件为

$$C_O(x, 0) = C_O^*, \quad (2.26)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} C_O(x, t) = C_O^*, \quad (2.27)$$

$$C_O(0, t) = 0, \quad (t > 0). \quad (2.28)$$

C_O^* 为溶液本体浓度, $C_O(0, t)$ 为电极的表面浓度, 在极限电流条件下为零。

对(2.25)式作 Laplace 变换, 和利用边界条件(2.26), (2.27), 能够得到浓度函数 $C_O(x, t)$ 的 Laplace 变换解

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x}, \quad (2.29)$$

由表面浓度条件, 能求得上式的常数项 $A(s)$ 。为此, 对(2.28)式作 Laplace 变换

$$\bar{C}_O(0, s) = 0, \quad (2.30)$$

由(2.29)和(2.30)式, 便能求得 $A(s)$

$$A(s) = -\frac{C_O^*}{s}. \quad (2.31)$$

因此, (2.29)能写为

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{C_O^*}{s} e^{-(s/D_O)^{1/2}x}, \quad (2.32)$$

由(2.22)式可写出电流的表示式

$$i = nF \cdot AD_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (2.33)$$

对(2.33)式作 Laplace 变换得到

$$\bar{i} = nF AD_O \left[-\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0}. \quad (2.34)$$

把 (2.32) 式代入 (2.34) 式得到

$$\bar{i} = nFAD_0^{1/2}C_0^*/s^{1/2}, \quad (2.35)$$

对 (2.35) 式作 Laplace 逆变换得到平面电极线性极限扩散的电流方程式 (亦称 (Cottrell 方程式))

$$i_a(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}. \quad (2.36)$$

2.3.2 向静止的球形电极的扩散

向静止球形电极的扩散问题, 需借助于求解 Fick 第二定律的球坐标方程

$$\frac{\partial C_0(r, t)}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 C_0(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_0(r, t)}{\partial r} \right], \quad (2.37)$$

式中 r 为距电极球中心的径向距离。

界面条件为

$$C_0(r, 0) = C_0^*, \quad (r > r_0), \quad (2.38)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C_0(r, t) = C_0^*, \quad (2.39)$$

$$C_0(r_0, t) = 0, \quad (t > 0). \quad (2.40)$$

其中 r_0 为电极球的半径。

设 $v(r, t) = rC_0(r, t)$, 便能将 (2.37) 式转换为线性方程的形式。用求解平面电极线性扩散方程的同样方法, 求解得到静止球形电极的极限扩散电流方程为

$$i_a(t) = nFAD_0C_0^* \left(\frac{1}{(\pi D_0 t)^{1/2}} + \frac{1}{r_0} \right), \quad (2.41)$$

或改写为

$$i_a(\text{球}) = i_a(\text{线性}) + \frac{nFAD_0C_0^*}{r_0} \quad (2.42)$$

其中 $i_a(\text{线性})$ 为平面电极上的线性扩散电流, 表示式为 (2.36)。因此球形扩散电流为线性扩散电流与一常数项之和。显然对于平面电极

$$\lim_{t \rightarrow \infty} i_d(\text{线性}) = 0 \quad (2.43)$$

而对球形扩散

$$\lim_{t \rightarrow \infty} i_d(\text{球}) = \frac{nFA D_0 C_0^*}{r_0} \quad (2.44)$$

2.3.3 向生长的滴汞电极的扩散

滴汞电极上的 Fick 第二定律的求解有两个模型:

1) 线性扩散模型

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \quad (2.45)$$

2) 球形扩散模型

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_0(r, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_0(r, t)}{\partial r} \\ - \frac{dr}{dt} \frac{\partial C_0(r, t)}{\partial r} \end{aligned} \quad (2.46)$$

显然, (2.45) 和 (2.46) 式的求解较困难。这里介绍基于平面电极的线性扩散电流方程 (2.36) 的校正来得到滴汞电极上的扩散电流方程。

(2.36)式可改写为如下形式

$$i_d(t) = \frac{nFA D_0 C_0^*}{(\pi D_0 t)^{1/2}} \quad (2.47)$$

令 $\delta = (\pi D_0 t)^{1/2}$, 称为扩散层的厚度。

生长的滴汞电极和平面电极有两点不同:

1) 滴汞的面积不是恒定的, 为时间的函数, $A(t)$ 。其表达式可从汞的流速 m , 汞的密度 d_{Hg} 得到。

$$mt = \frac{4}{3} \pi r_0^3(t) d_{\text{Hg}}, \quad (2.48)$$

式中 $r_0(t)$ 为滴汞的瞬时半径。滴汞的面积为

$$A(t) = 4\pi r_0^2(t) = 4\pi \cdot \left(\frac{3mt}{4\pi d_{\text{Hg}}} \right)^{2/3} \quad (2.49)$$

若采用近似法,把滴汞电极在所研究的时间范畴,视为平面电极,应对电极的面积进行校正。由(2.49)式的 $A(t)$ 代换(2.47)式的 A 。

2) 滴汞连续地生长,相对溶液运动,使扩散层延伸到更大的范围,并使扩散层变薄,增加了电极表面的浓度梯度,产生更大的电流。滴汞电极的有效扩散层与静止平面电极相较相差一因子 $\sqrt{3/7}$

$$\delta' = \sqrt{\frac{3}{7}\pi D_0 t}, \quad (2.50)$$

因此,也应对扩散层厚度进行校正。对面积和扩散层厚度进行校正,由(2.47)式得到滴汞电极上极限扩散电流的近似方程

$$i_d = \left[4 \left(\frac{7\pi}{3} \right)^{1/2} \cdot F \cdot \left(\frac{3}{4\pi d_{Hg}} \right)^{2/3} \right] n D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t^{1/6}, \quad (2.51)$$

合并括弧中的常数项得到

$$i_d = 706 n D_0^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_0^*, \quad (2.52)$$

式中参数的量纲分别为: i_d (A), D_0 (cm²/s), m (mg/s), t (s), C_0^* (mol/cm³)。或者 i_d (μA), C_0^* (mmol/l)。

这就是 Ilkovič 方程式。虽然用近似方法得到,但在实际应用中已具足够高的精确度,乃极谱定量分析的理论依据。

在 Ilkovič 方程式中扩散控制的电流具有特征的电流—时间关系。在每一增长的汞滴上,电流随时间而增长,由开始的零值按抛物线 $i = kt^{1/6}$ 关系最后紧接在滴下落前达最大值,这一过程在每一滴汞上重现(图 2.5)。设汞的滴下时间为 t_{\max} , 滴汞电极上的最大扩散电流为

$$i_{d_{\max}} = 706 n D_0^{1/2} m^{2/3} t_{\max}^{1/6} C_0^*; \quad (2.53)$$

若用长周期的检流计,或强阻尼的 $x-y$ 记录仪记录的电流为平均电流 \bar{i}_d

$$\bar{i}_d = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} i_d dt = 607 n D_0^{1/2} m^{2/3} t_{\max}^{1/6} C_0^*. \quad (2.54)$$

然而现代的极谱仪的记录装置能够直接测量最大电流。一般记录

仪不能跟踪伴随汞滴掉落和下一滴生长初期的电流的迅速变化，但没有困难能够精确地记录汞滴生长后期的电流，如图 2.5 所示。因此容易测量汞滴掉落前的最大电流。

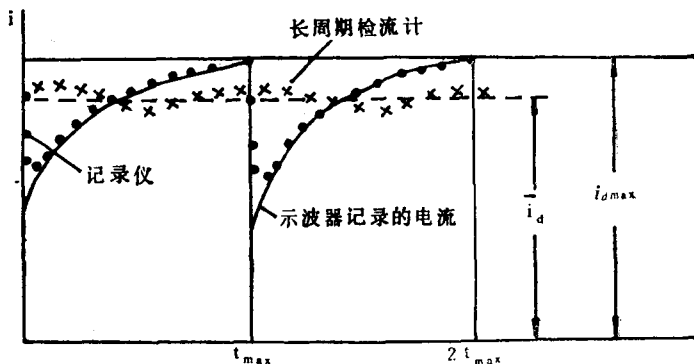


图 2.5 各种仪器记录的滴汞电极 $i-t$ 曲线

2.3.4 Ilkovič 方程的球形校正

上述处理视滴汞电极为平面电极，若考虑电极的球形，Lingane 等基于静止球形电极上的极限扩散电流方程式 (2.41)，得到了同样形式的平均电流表示式

$$\bar{i}_d = 607 n D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t_{\max}^{1/3} \left(1 + \frac{K D_0^{1/2} t_{\max}^{1/3}}{m^{1/3}} \right), \quad (2.55)$$

式中 K 值在 17—39 之间。

Koutecky 用严格的数学方法求解得到

$$\bar{i}_d = 607 n D_0^{1/2} C_0^* m^{2/3} t_{\max}^{1/3} \left[1 + 34.7 \frac{D_0^{1/2} t_{\max}^{1/6}}{m^{1/3}} + 100 \left(\frac{D_0^{1/2} t_{\max}^{1/6}}{m^{1/3}} \right)^2 \right]. \quad (2.56)$$

对实际应用，上式第三项没有意义。第二项对一般的毛细管特征和溶液的扩散系数，约为第一项的 5—10%。

但一般说来，Ilkovič 方程无重要偏差，具相当高的准确度，适合于大多数研究工作。

2.3.5 影响极限扩散电流的因素

1. 与浓度的关系

由 Ilkovič 方程得知, 在一定的 m 和 t_{\max} 值时, 即用同一毛细管在恒定的汞柱高度时, 扩散电流与溶液中被测物质的浓度成正比

$$\bar{i}_d = kC, \quad (2-57)$$

式中 k 为 Ilkovič 常数

$$k = 607nD_O^{1/2}m^{2/3}t_{\max}^{1/6}, \quad (2.58)$$

(2.57) 式为极谱定量分析的基础。

2. 与汞柱高度、毛细管常数和电极电势的关系

如在物质浓度恒定下改变汞柱高度, 同时也就改变了汞流速 m 和滴下时间 t_{\max} , m 和 t_{\max} 分别与校正的汞柱高度成正比和反比

$$m = k'h, \quad t_{\max} = k''\frac{1}{h},$$

代入 Ilkovič 方程式, 总括常数项后得

$$\bar{i}_d = kh^{1/2}, \quad (2.59)$$

即扩散电流与校正的汞柱高度的平方根成正比。这一线性关系不仅进一步验证了 Ilkovič 方程式的有效性, 而且也是判断纯扩散控制电流的实验依据。

校正的汞柱高度可用下式求得

$$h_{\text{校}} = h_{\text{Hg}} - h_{s01} \frac{d_{s01}}{d_{\text{Hg}}} - \frac{4.1}{(mt_{\max})^{1/3}}, \quad (2.60)$$

式中 h_{Hg} 为从毛细管尖端开始测量的汞柱高度。式中第二项为溶液的回压项, h_{s01} 为毛细管浸入溶液的长度, d_{s01} 为溶液的密度, d_{Hg} 为汞的密度。式中第三项为汞滴膨胀, 汞—溶液间的界面张力 (近似取水溶液为 400 达因/厘米) 阻碍汞滴的增长, 所产生的力垂直于增长的滴表面, 与滴的增长方向相反, 所产生的回压。

汞流速实际上与滴汞电极电势无关 (仅在回压校正项中, 其影响是很小的), 但滴下时间与电极电势的关系曲线, 和表面张力与

电极电势关系曲线相同,如图 2.6 所示,这个曲线称为电毛细管曲线,它反映表面张力或滴下时间对电极电势的依赖性。在给定的电极电势时、

$$I = \frac{\bar{i}_d}{m^{2/3} t_{\max}^{1/6} C_0^*} = 607nD_0^{1/2}. \quad (2.61)$$

I 为常数,称为扩散电流常数,与毛细管常数 $m^{2/3} t_{\max}^{1/6}$ 无关。但连续地改变电极电势,滴下时间随电极电势的变化,具极大值,而 m 实际与电极电势无关,因此,在汞柱高度恒定时, $m^{2/3} t_{\max}^{1/6}$ 随滴汞电极电势的变化如图 2.6 所示,在较负的电势引起极限电流平台有逐渐向下倾斜的现象。

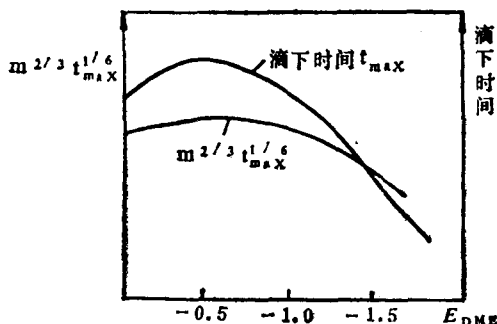


图 2.6 滴汞电极电势的影响 (t_{\max} - E 曲线即为毛细管电荷曲线)

3. 温度的影响

温度影响 D_0 , m 和 t_{\max} 值。一般在 20—50℃ 范围平均温度系数为 1.7%。虽然温度系数不大,但在定量测定时应维持温度在 ±0.5℃ 的范围,以使测定扩散电流的误差不超过 1%。

4. 溶液组分的影响

扩散电流与扩散系数的平方根成正比。扩散系数依赖于溶液的粘度,粘度愈大, D 就愈小, i_d 也就愈小。溶液组成不同,其粘度也不同,因而 D 亦不同,将影响扩散电流的数值。此外由于待测离子形成络合物,扩散系数也随之有变化。

综上所述,为获得准确的分析结果,应使标准溶液与试样溶液

在尽可能相同条件下进行实验, 即 (1) 汞柱高度与毛细管的位置不变, (2) 溶液的组成基本相同, (3) 温度相同。

2.4 可逆极谱波

上述所讨论的为极限扩散电流, 为纯扩散控制的电流, 不受电极过程的速率的影响。因为无论对可逆过程或不可逆过程, Ilkovič 极限扩散电流方程式都是成立的, 但在极谱波的升起部份, 电子交换过程的速率和扩散传质都影响电流值。本节讨论可逆电极反应, 即电子交换反应的速率比扩散速率在所有电极电势值时都大得多, 这时在波的上升部份, 扩散速率仍然是决定性的因素。对电子交换反应较慢的准可逆或完全不可逆过程将在下一章讨论。

2.4.1 平面电极

对于可逆反应, $O + ne \rightleftharpoons R$, 遵守 Nernst 方程

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)}, \quad (2.62)$$

定义 θ 为

$$\theta = \frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^{0'}) \right] \quad (2.63)$$

若反应起始时还原态 R 不存在。则在任一电极电势值的数学方程为

$$\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.64)$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.65)$$

界面条件为

$$C_O(x, 0) = C_O^*, \quad C_R(x, 0) = 0, \quad (2.66)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O^*, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x, t) = 0, \quad (2.67)$$

在电极表面 $x = 0$ 处, 存在流量平衡, 即

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \quad (2.68)$$

应用 Laplace 变换于(2.64)–(2.67)式,得到的解为

$$\bar{C}_0(x, s) = \frac{C_0^*}{s} + A(s)e^{-(s/D_0)^{1/2}x}, \quad (2.69)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = B(s)e^{-(s/D_R)^{1/2}x}. \quad (2.70)$$

下面由流量平衡条件,求得 $B(s)$. 对(2.68)式作 Laplace 变换得到

$$D_0 \left[\frac{\partial \bar{C}_0(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial \bar{C}_R(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \quad (2.71)$$

对(2.69), (2.70)求偏导数,代入上式得到

$$-A(s)D_0^{1/2}s^{1/2} - B(s)D_R^{1/2}s^{1/2} = 0,$$

若定义

$$\xi = \left(\frac{D_0}{D_R} \right)^{1/2}. \quad (2.72)$$

可得 $B(s) = -A(s)\xi$. 从推导至现在,我们尚未应用可逆性条件,便得出

$$\bar{C}_0(x, s) = \frac{C_0^*}{s} + A(s)e^{-(s/D_0)^{1/2}x}, \quad (2.73)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = -A(s)\xi e^{-(s/D_R)^{1/2}x}. \quad (2.74)$$

因此,上二式不依赖于过程的可逆性,对任何过程的 $i-E$ 曲线都成立. 问题在于 $A(s)$ 对不同的过程有不同的解.

对可逆过程,遵守 Nernst 方程,对(2.63)式作 Laplace 变换,因 θ 为与 x, t 无关的常数,故得到

$$\bar{C}_0(0, s) = \theta \bar{C}_R(0, s), \quad (2.75)$$

由(2.73)式代入得到

$$\frac{C_0^*}{s} + A(s) = -\xi\theta A(s),$$

$$A(s) = -\frac{C_0^*}{s} / (1 + \xi\theta). \quad (2.76)$$

因此,

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_0^*}{s} - \frac{C_0^* e^{-(s/D_O)^{1/2} x}}{s(1 + \xi\theta)}, \quad (2.77)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = \frac{\xi C_0^* e^{-(s/D_R)^{1/2} x}}{s(1 + \xi\theta)}. \quad (2.78)$$

(2.77) 和 (2.32) 式仅相差因子 $1/(1 + \xi\theta)$ ，而 $(1 + \xi\theta)$ 不依赖于 t 和 x ，因此，用 2.3.1 节的处理方法能够得到

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}(1 + \xi\theta)}. \quad (2.79)$$

在极限扩散电流区域， $E - E^0$ 足够负， $C \rightarrow 0$ ，使得 (2.36) 式的极限扩散电流表示式

$$i_a = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}}, \quad (2.80)$$

因此，(2.79) 式可改写为

$$i(t) = \frac{i_a}{1 + \xi\theta}, \quad (2.81)$$

进一步改写为

$$\xi\theta = \frac{i_a - i(t)}{i(t)} \quad (2.82)$$

将 ξ, θ 的表示式代入，整理得到

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_a - i(t)}{i(t)} \quad (2.83)$$

当 $i(t) = \frac{1}{2}i_a$ 时，定义半波电势为

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}}, \quad (2.84)$$

则

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_a - i(t)}{i(t)} \quad (2.85)$$

对可逆反应 $E_{1/2}$ 接近于 E^0 。同时看出， $E - \lg \frac{i_a - i(t)}{i(t)}$ 为一直线，其斜率为 $2.303 \frac{RT}{nF}$ ，在 25°C 为 $59.1/\text{nmV}$ 。常藉此判断

反应的可逆性。或者依据 $|E_{3/4} - E_{1/4}| = 56.4/nmV$ (25°C) 来判断可逆性。 $E_{3/4}$ 和 $E_{1/4}$ 分别 $i(t) = \frac{3}{4}i_a$ 和 $i(t) = \frac{1}{4}i_a$ 时的电极电势。

对(2.77)式和(2.78)式作 Laplace 逆变换, 得到浓度分布表示式

$$C_O(x, t) = C_O^* - \frac{C_O^*}{1 + \xi\theta} \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_O t)^{1/2}}\right], \quad (2.86)$$

$$C_R(x, t) = \frac{\xi C_O^*}{1 + \xi\theta} \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_R t)^{1/2}}\right]. \quad (2.87)$$

因此, 电极表面氧化态和还原态的浓度分别为

$$C_O(0, t) = C_O^* \left(1 - \frac{1}{1 + \xi\theta}\right) \quad (2.88)$$

$$C_R(0, t) = C_O^* (\xi/1 + \xi\theta) \quad (2.89)$$

由(2.81)式知 $i(t)/i_a = 1/1 + \xi\theta$, 于是得到

$$C_O(0, t) = C_O^* \left(1 - \frac{i(t)}{i_a}\right) \quad (2.90)$$

$$C_R(0, t) = \xi C_O^* \frac{i(t)}{i_a} \quad (2.91)$$

或写为

$$i(t) = \frac{nFAD_O^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [C_O^* - C_O(0, t)], \quad (2.92)$$

$$i(t) = \frac{nFAD_R^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} C_R(0, t). \quad (2.93)$$

2.4.2 可逆极谱波方程式

上述推导了平面电极上的 $i-E$ 曲线方程式。对于滴汞电极, 作为一级近似, 如在 2.3 节作为线性扩散处理, 对电极面积和扩散层厚度予以校正, 可得到(2.81)式一样的表示式

$$i(t) = \frac{i_a}{1 + \xi\theta},$$

但此时

$$i_a = 706nD_O^{1/2}m^{2/3}t_{\max}^{1/6}C_O^* \quad (2.94)$$

因此, (2.84) 和 (2.85) 式对滴汞电极同样成立。同时由 (2.90) 和 (2.91) 式结合 (2.94) 式得到

$$i = 706nD_O^{1/2}m^{2/3}t_{\max}^{1/6}[C_O^* - C_O(0, t)], \quad (2.95)$$

或

$$i = 706nD_R^{1/2}m^{2/3}t_{\max}^{1/6}C_R(0, t). \quad (2.96)$$

或者改写为

$$i = k_O[C_O^* - C_O(0, t)], \quad (2.97)$$

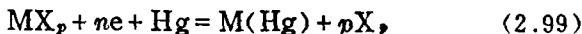
$$i = k_R[C_R(0, t)]. \quad (2.98)$$

式中 $k_O = 706nD_O^{1/2}m^{2/3}t_{\max}^{1/6}$, $k_R = 706nD_R^{1/2}m^{2/3}t_{\max}^{1/6}$.

2.4.3 络合物的可逆还原

可逆极谱波的一个重要应用, 是测定络合物的稳定常数和配位数。

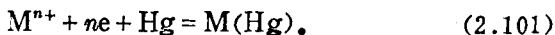
设电极过程为



为简化书写起见, 省去物质的电荷数。这类反应如、



若假定络离子为主要存在形式, 但发生电极反应的为简单金属离子。那末(2.99)的电极过程可视为下列两个步骤的和



由(2.100)式, 络合物的离解常数为

$$k_d = \frac{[M^{n+}]_0[X^-]_0^p}{[MX_p]_0}, \quad (2.102)$$

脚注“0”表示电极表面附近的浓度。若溶液中络合剂的浓度很高, 则可近似认为

$$[X^-]_0 = [X^-].$$

$[X^-]$ 为溶液本体络合剂的浓度。

$$k_d = \frac{[M^{n+}]_0 [X^-]^p}{[MX_p]_0}, \quad (2.103)$$

由于整个过程为可逆反应, (2.100), (2.101)总是迅速达到平衡, 由(2.101)反应可写出

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{n+}]_0}{[M(Hg)]_0}, \quad (2.104)$$

从(2.103)式求得 $[M^{n+}]_0$ 代入 (2.104) 得到

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_d [MX_p]_0}{[M(Hg)]_0 [X^-]^p}. \quad (2.105)$$

由溶液向电极表面扩散的为金属络离子, 由(2.97)式有

$$\begin{aligned} i &= k_o \{ [MX_p] - [MX_p]_0 \}, \\ i_d &= k_o [MX_p], \\ i_d - i &= k_o [MX_p]_0. \end{aligned} \quad (2.106)$$

同样对于还原态 $M(Hg)$ 有

$$i = k_R \{ [M(Hg)]_0 - [M(Hg)] \},$$

起始时 $[M(Hg)] = 0$, 因此

$$i = k_R [M(Hg)]_0. \quad (2.107)$$

将(2.106)和(2.107)式代入(2.105)式得到

$$\begin{aligned} E &= E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln k_d + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_o^*} \right)^{1/2} \\ &+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} - \frac{RT}{nF} \ln [X^-]^p. \end{aligned} \quad (2.108)$$

式中 D_o^* 和 D_R 分别为络离子在溶液中和金属在汞齐中的扩散系数。

当 $i = i_d/2$ 时, 得到半波电势的表达式为

$$\begin{aligned} (E_{1/2})_{络} &= E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_o^*} \right)^{1/2} \\ &+ \frac{RT}{nF} \ln k_d - \frac{RT}{nF} \cdot p \ln [X^-], \end{aligned} \quad (2.109)$$

则

$$E = (E_{1/2})_{络} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\dot{\phi}_d - \dot{\phi}}{\dot{\phi}} \quad (2.110)$$

由(2.84)式,金属离子的半波电势为

$$(E_{1/2})_{自} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2}, \quad (2.111)$$

其 D_O 为自由金属离子的扩散系数。因此

$$\begin{aligned} (E_{1/2})_{络} - (E_{1/2})_{自} &= \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_O}{D_O^*} \right)^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln k_d \\ &\quad - \frac{RT}{nF} p \ln [X^-]. \end{aligned} \quad (2.112)$$

一般自由金属离子和金属络离子的扩散系数相差不大, $D_O \approx D_O^*$, 上式可简化为

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_{络} - (E_{1/2})_{自} = \frac{RT}{nF} \ln k_d - \frac{RT}{nF} p \ln [X^-]. \quad (2.113)$$

由(2.113)式看出,由于络离子的形成,金属离子还原的半波电势向负的方向移动。由 $\Delta E_{1/2} - \lg [X^-]$ 关系图,其直线的斜率为 $2.303 \frac{RT}{nF} p$, 可求得络合物的配位数。由截距可求得络合物的离解常数 k_d 。

在极谱分析中,经常通过络合物的形成,来改变半波电势,使重迭波分离或消除干扰。除了络合物的形成影响半波电势外,支持电解质(消除迁移电流)的种类和浓度,溶液的酸度(特别是 H^+ 或 OH^- 参加电极过程时)都影响半波电势值。许多无机离子的半波电势已列成表,可参阅本书附录 II (表 A) 有关文献。

2.5 普通直流极谱的应用和限制

普通直流极谱能用于测定在滴汞电极上能发生氧化还原反应的物质,不发生氧化还原反应的物质可借助于间接法测定。一般说来,特别适合于纯金属、合金、矿物及化学试剂中微量杂质的测定。

如纯锌中微量铜、铅、镉，钢铁中微量 Cu, Ni, Co, Mn, Cr, 铝镁合金中的微量 Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, 矿石中微量 Cu, Pb, Cd, Zn, W, Mo, V, Se, Te, 铂族元素等的测定。在有机分析方面，不饱和烃类、卤化物、醛类、酮类、酯类、醌类、不饱和酸、硝基及亚硝基化合物，偶氮及重氮化合物和过氧化物等都能用极谱法测定。如酒类中醛、酮的测定，石油工业上各馏分中苯的测定，农药的测定，其它在生理学，药理学及医学方面都有应用。

极谱法能用于研究溶液中氧化还原反应的机理及其动力学，确定用电化学法制备无机及有机化合物的条件，研究超电势、电极反应速度、络合物的组成及稳定常数等。但是，随着现代技术的发展，材料科学、生理学和医学、环境科学等领域向分析化学提出了更高的要求。一个是分析灵敏度要高，另一个是分析速度要快，这些正好是普通极谱法的弱点。因而作为分析工具，普通极谱法正在被现代极谱法所代替。

认识一下普通极谱的弱点，对于理解现代极谱法的原理是十分有益的和必要的，其主要缺点有两个：

1) 分析速度慢，典型的时间为 5—15 分钟，按照经典著作，汞滴落下时间以 2—5 秒为宜，因此电压扫描速度不宜过快。这一方面是理论处理的需要，在一滴汞寿命期间，滴汞电极电势近似视为恒定，另一方面是便于测量波高。因此普通极谱的电压扫描速度一般以 5—15 分钟一伏为宜。对于这个缺点已经提出用快速滴汞电极的方法予以改善(见下节)。

2) 分析灵敏度受残余电流，特别是充电电流的限制。

普通直流极谱分析的干扰电流主要为：

1) 残余电流。残余电流包括两部份，一是溶液中微量杂质在滴汞电极上还原产生的法拉第电解电流。如溶液中微量氧，蒸馏水中的微量铜，试剂中的微量铁，或汞电极溶解生成的 Hg_2^{2+} 或 Hg^+ 离子等，这些杂质在未达被测物质分解电压前，在滴汞电极上可能还原产生微弱的电解电流，若所用试剂和水极纯，这一部份

电流就极小。残余电流的另一部份,也是最主要部份,是充电电流(或称电容电流),它是影响极谱分析的灵敏度的主要因素,其产生的原因见 2.1.4 节。

当滴汞电极具毛细管零电荷电势时,滴汞不带电荷,充电电流为零。当滴汞电极电势正于零电荷电势时,汞表面带正电荷,充电电流为负电流。当滴汞电极电势比毛细管零电荷电势负时,汞表面带负电荷,充电电流为正电流。可求出滴汞电极上的充电电流 i_c 。

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = E^* \frac{dC}{dt}, \quad (2.114)$$

式中 Q 为双层上的电荷量, E^* 为相对毛细管零电点的电势 ($E^* = E - E_{\text{零电点}}$), C 为电极的积分电容,随汞滴增长而改变。若引用微分电容的概念,即单位面积上的电容量,用 c' 表示,则 $C = c'A$ 。 A 为滴汞的瞬时表面积, $A = 0.85 m^{2/3} t^{2/3}$ 。代入 (2.114) 式得到

$$i_c = E^* c' \frac{dA}{dt} = \frac{2}{3} 0.85 E^* c' m^{2/3} t^{-1/3}, \quad (2.115)$$

按此式,在恒定电势下,瞬时充电电流在滴初达最大(按 (2.115) 式, $t=0, i_c = \infty$), 然后在滴生长过程按 $t^{-1/3}$ 衰减。极谱分析若使用长周期的检流计或强阻尼的记录仪,记录的为平均充电电流

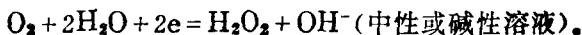
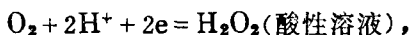
$$\bar{i}_c = \frac{1}{t_{\text{max}}} \int_0^{t_{\text{max}}} i_c dt = 0.85 E^* c' m^{2/3} t_{\text{max}}^{-1/3}. \quad (2.116)$$

普通极谱分析灵敏度主要受到充电电流的干扰。即使在 10^{-4} — $10^{-5}M$ 范围它亦有一定的影响。充电电流由于 (1) 电容量是电极电势的函数, (2) 滴汞面积随时间而变化,消除较困难。普通直流极谱仪采用加一与平均充电电流方向相反的补偿电流的方法以减小其影响,但完全消除它十分困难。

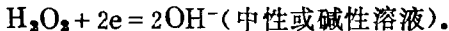
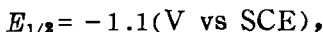
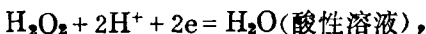
2) 极谱极大电流。在极谱波升起时,常常有异常的极谱电流出现,其理论讨论参见文献。典型的极大电流如氧波极大。在电解开始后,电流随电势的增加而迅速增大到一极大值,然后下降到

扩散电流区域。大多数离子的波都会出现不同程度的极大现象，它影响扩散电流和半波电势的测量，一般加入少量表面活性剂予以抑制，这些物质称为极大抑制剂。常用的极大抑制剂为动物胶、聚乙烯醇、品红、甲基红等。极大抑制剂亦有副作用，影响电极反应的可逆性，降低扩散电流，因此用量必须很小，一般溶液含0.005—0.01%即可。

3) 氧波。溶液中溶解的氧为极谱活性物质，不仅干扰普通极谱分析，亦严重干扰高灵敏度的现代极谱分析。氧的电极反应为第一波， $E_{1/2} = -0.2(\text{V vs SCE})$ ，



第二波 $E_{1/2} = -0.8(\text{V vs SCE})$ ，



除氧的方法有(1)向溶液通入纯净的惰性气体，如 N_2 气和 H_2 气等，在酸性溶液可通入 CO_2 除氧。(2)在中性或碱性溶液加入亚硫酸钠除氧，反应为 $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-}$ 。在 $\text{pH}3.5-8.5$ 的溶液可加入抗坏血酸除氧，在 $-0.1-1.4\text{V}$ 范围，抗坏血酸的氧化产物不发生电极反应。无论是用亚硫酸钠或抗坏血酸除氧，反应都不是立刻完成，溶液应放置十分钟左右。(3)强酸性溶液可加入 Na_2CO_3 以产生 CO_2 ，或纯铁粉产生 H_2 气以除去氧。在使用铁粉时，要注意被测离子不能被铁粉还原。例如测定锌中铅和镉时，盐酸浓度不能低于 3M ，否则用铁粉除氧，可能有部份铅离子被还原而使结果偏低，但铁粉除氧可同时消除 Cu^{2+} 、 As^{3+} 和 Fe^{3+} 的干扰。

4) 迁移电流。迁移电流产生的原因见2.2节。加入惰性电解质能良好地消除其影响。

2.6 普通直流极谱的改进

为了克服普通直流极谱分析速度慢、灵敏度低两大缺点，已进行了许多研究，最重要的进展乃是微分脉冲极谱为代表的现代极谱仪的使用。本节仅讨论基于普通直流极谱仪所作的一些改进。现代极谱法将在以后诸章阐述。

1. 快速直流极谱

前述表明适宜的滴下时间为 2—5s。限制了电压扫描速度，这是分析速度慢的主要因素。已表明用机械敲击器控制滴下时间在 0.01—1.0s 范围，扫描速度可以高达每秒几百毫伏甚至有人控制汞滴下时间达五毫秒一滴，称之为振动滴汞电极。据报告不加表面活性剂，极大便被抑制，催化和动力波可能减小或消除。

普通直流极谱常常由于表面活性剂阻碍电极过程，但快速滴汞直流极谱能消除表面活性物质的影响，如图 2.7 所示。此外由于难溶产物薄膜在电极表面的形成的影响也能减小。汞滴速也很快，记录仪不需强阻尼，测量的电流锯齿状波动较小，已表明快速极谱的极限扩散电流与浓度呈线性关系。但由于充电电流的影响比慢汞滴大，因此检出限仅约 $10^{-5}M$ 。所以快速直流极谱虽然能提高分析速度，但灵敏度无改善，尚低于普通直流极谱。

2. 采样电流直流极谱

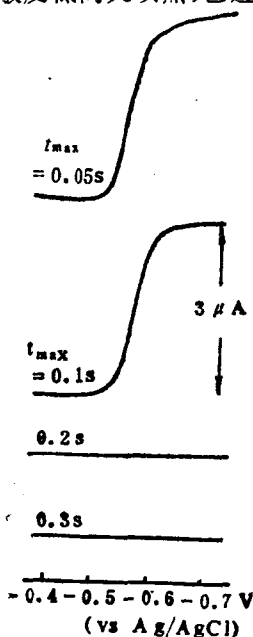


图 2.7 采用快速滴汞极谱消除表面活性剂的影响， $5.5 \times 10^{-4}M$ Cd^{2+} ， $2.5M HCl$ ， $2.5 \times 10^{-4}M$ 三苯胺 (TBA) 在普通极谱，电极过程被阻止，记录不出极谱波，但用快速滴汞电极得到较好的接近于正常响应的波形

瞬时充电电流在滴初很大,然后按 $t^{-1/3}$ 衰减,在滴末很小。因此可以设法在汞滴生长末期测量电流,这时能改善法拉第电解电流与充电电流的比值,降低检出限。

基于这个设想,可以在滴生长末期,如滴掉落前 5—20ms 记录(采样)一次电流,在每滴汞生长期采样电流前保持前一滴汞上采样的电流值。这样记录的极谱图较连续记录电流的极谱图容易测量波高。

藉助于现代电子学,采用采样保持电路,上述设想的实现毫无困难。这个方法过去称定时记录极谱,文献上称为 Strobe 或 Tast polarography,一般商品直流极谱仪都具此功能。

采样电流直流极谱法具如下优点:(1)记录的极谱曲线平滑,容易测量。(2)改善了信/噪比,减小了电容电流的影响,使检出限有所降低。

3. 导数直流极谱

导数直流极谱图为 $\frac{di}{dE} - E$ 关系曲线,呈峰形,已表明对可逆电极过程,用现代仪器,可测量低至 $10^{-7}M$ 浓度。

4. 差分技术

即利用双电化学池,两支滴汞电极,记录流过两滴汞电极电流的差值。若两支滴汞电极的特性相近,不仅充电电流而且杂质的电解电流都能得到补偿,因而灵敏度能提高,分辨能力也有所改善。

学习本章请参考文献[17—22]。

习 题

- 2.1 什么是电极反应?怎样描述电极反应速率?
- 2.2 电极反应过程主要包括哪些步骤?
- 2.3 溶液中的传质过程包括哪几部分?写出线性传质流量方程,并指出方程中每项代表的意义。
- 2.4 写出 Cottrell 表达式,它代表的意义是什么?

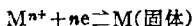
- 2.5 写出 Ilkovič 方程式, 它代表的意义是什么?
- 2.6 极谱分析的干扰电流有哪些? 怎么消除?
- 2.7 直流极谱分析的定性和定量依据是什么?
- 2.8 怎样求可逆半波电势?
- 2.9 什么是采样直流极谱? 它与经典直流极谱相比有何优点?
- 2.10 为什么说极谱分析是一种特殊的电解分析?
- 2.11 试说明极谱波的形成过程.
- 2.12 试述极化、去极化电极的意义. 甘汞电极为什么是去极化电极? 如果甘汞电极的面积和滴汞电极面积相当, 极谱图可能是怎样的?
- 2.13 浓差极化产生的条件是什么?
- 2.14 为什么在极谱分析中加入电解质降低电阻, 而电流不会增大? 增强导电性在极谱分析中有何好处?
- 2.15 充电电流产生的原因是什么? 为什么有正有负?
- 2.16 半径为 r_0 的球状电极, 其菲克扩散定律可写成 (2.37) 式, 边界条件为 (2.38), (2.39), (2.40) 式, 试导出 (2.41) 式.

- 2.17 计算扩散控制电解的电流. 在 (a) 平板电极和 (b) 球状电极, 条件为

$$n=1, C^*=1.00\text{mM}, A=0.02\text{cm}^2, D=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$$

在 $t=0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5, 10\text{s}$, 以及 $t \rightarrow \infty$ 时, 在同一图上作出 (a) 和 (b) 两种情况的 i 对 t 的曲线. 在球状电极的电流超过平板电极电流 10% 之前, 电解要持续多久?

- 2.18 推导简单金属离子还原成不溶于汞的 (或沉积在电极上的) 金属的极谱电流-电势曲线. 假设电极反应是



电极反应是可逆的, 固体 M 的活度为常数, 并且等于 1. $E_{1/2}$ 随 i_d 如何改变? M^{n+} 的浓度如何变化?

- 2.19 下列测量是 25°C 时在金属络离子还原成金属汞齐的可逆波上完成的:

配位盐 $\text{N} \cdot \text{X}$ 的浓度 (M)	$E_{1/2}$ (V vs SCE)
0.1	-0.448
0.5	-0.531
1.00	-0.566

(a) 计算在络合物中 ($n=2$) 与金属 M^{2+} 结合的配位体 X^- 的数目.

(b) 如果简单金属离子可逆还原的 $E_{1/2}$ 是 +0.081 (V vs SCE), 计算此络合物的不稳定常数. 假设络离子和金属离子的 D 值相等, 并且所有的活度系数均为 1.

- 2.20 (a) 许多有机物的还原都有氢离子参加, 推导可逆反应 $\text{O} + \text{pH}^+ + ne \rightleftharpoons \text{R}$ 的极

谱波方程式。式中 O 和 R 均为可溶性物质,并且最初溶液中只有 O 以浓度 C_0 存在。(b)测定 p 应采用什么实验步骤?

- 2.21 探讨可逆体系 $O + ne \rightleftharpoons R$, O 和 R 最初都存在。推导一个阶跃实验的初始电势是平衡电势,终止电势是任一 E 值。以此处叙述的方式导出进行采样电流实验中电流-电势曲线的形状。 $E_{1/2}$ 值是多少?它取决于浓度吗?
- 2.22 有一含镍的未知液,测得波高为 $3.75 \mu A$,取 20ml 此未知液加入 1 毫升 $0.01M Ni^{2+}$ 标准溶液后测量其波高为 $6.80 \mu A$,求未知溶液中镍的浓度。
- 2.23 在 $25^\circ C$ 时测定某一电极反应($Ox + ne = Red$)

$E(V \text{ vs SCE})$	平均扩散电流 $i(\mu A)$
-0.295	0.48
-0.406	0.97
-0.415	1.46
-0.422	1.94
-0.431	2.43
-0.445	2.92

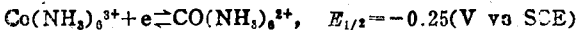
平均极限扩散电流为 $3.24 \mu A$,求:(a)电极反应的电子数 n ;(b)电极反应是否可逆;(c)假定氧化态和还原态的活度系数和扩散系数相等,求氧化还原系统的标准电势(vs SCE)。

- 2.24 $1.00 \times 10^{-4} M Cd^{2+}$ 离子在 $0.100M KNO_3$ 底下,加入不同浓度的 X^{2-} 离子与 Cd^{2+} 离子络合并进行极谱分析,实验数据如下:

浓度 $X(M)$	$E_{1/2}(V \text{ vs SCE})$
0.00	-0.586
1.00×10^{-3}	-0.719
3.00×10^{-3}	-0.743
1.00×10^{-2}	-0.778
3.00×10^{-2}	-0.805

问此络合离子可能的组成及其稳定常数是什么?

- 2.25 Zn^{2+} 离子在 $0.1M NaClO_4$ 中 $E_{1/2}$ 为 $-0.998V$,加入 $0.04M$ 乙二胺时, $E_{1/2}$ 为 $-1.132V$;加入 $1.93M$ 乙二胺时, $E_{1/2}$ 为 $-1.450V$ 。计算锌和乙二胺生成的络合物稳定常数,并估计络合物可能的形式。
- 2.26 在 $0.1M KCl$ 溶液中, $Co(NH_3)_6^{3+}$ 在滴汞电极上进行下列电极反应而产生极谱波(已加极大抑制剂并除 O_2):



(a)在同一图上画出其极谱曲线。(b)两个波中哪个波较高?为什么?

- 2.27 用极谱法测定未知铅溶液.取25.00ml的未知铅溶液,测得扩散电流为 $1.86\mu\text{A}$.然后,在同样实验条件下加入 $2.12\times 10^{-2}\text{M}$ 的铅标准溶液5.00ml,测得其混合液扩散电流为 $5.27\mu\text{A}$,试计算未知铅溶液的浓度.
- 2.28 在 1FNaOH 介质中, 0.00400M 的 TeO_3^{2-} 在滴汞电极上还原产生一个可逆极谱波.汞在毛细管中的流速为 1.50mg/s ,汞滴滴下的时间为 3.15s ,测得其扩散电流为 $61.9\mu\text{A}$.若 TeO_3^{2-} 的扩散系数为 $0.75\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$,那么在这样的条件下,镉波还原到什么状态?
- 2.29 某一物质在滴汞电极上还原得一可逆波,其平均扩散电流为 $6.72\mu\text{A}$.如果 $n=1$, $m=1.37\text{mg/s}$, $t=3.93\text{s}$,浓度 $c=1.21\times 10^{-3}\text{M}$,试计算该物质的扩散系数 D .
- 2.30 某一种浓度为 $4\times 10^{-3}\text{M}$ 的金属离子,在滴汞电极上还原反应为 $\text{M}^{2+}+\text{Hg}+2\text{e}\rightleftharpoons\text{M}(\text{Hg})$.如果该物质的扩散系数 D 为 $8\times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$,汞滴滴落的时间为 t ,汞的流速为 1.5mg/s ,试计算平均扩散电流.
- 2.31 某一物质在滴汞电极上还原为一可逆波.当汞柱高度为 64.7cm 时,测得平均扩散电流为 $1.71\mu\text{A}$.如果汞柱高度为 83.1cm ,那么平均扩散电流为多少?
- 2.32 已知某金属离子的还原是可逆的,为 $\text{M}^{2+}+2\text{e}+\text{Hg}\rightleftharpoons\text{M}(\text{Hg})$.写出极谱波的方程式,并分别计算当 $i=1/2i_d$, $1/4i_d$, $3/4i_d$ 时电极电势与标准电极电势的差值 $(E-E^0)$.设 $D_0=D_R$,温度为 25°C .
- 2.33 由某一溶液所得到的铅的极谱波,当 m 为 2.5mg/s 及 $t=3.4\text{s}$ 时扩散电流为 $6.7\mu\text{A}$.调整毛细管上的汞柱高度使 t 变成 4.00s ,问在此新条件下铅波的扩散电流是多少?
- 2.34 在 0.1M 及 1M NaOH 中铅的半波电位为 -0.681 及 -0.764 (V vs SCE).在这些介质中极谱波是可逆的,问在这些介质中铅-氢氧根络合物的化学式是怎样的?
- 2.35 在 0.1M NaClO_4 中,铅的半波电位为 -0.998 (V vs SCE).当加入 0.04M 乙二胺($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)后 $E_{1/2}$ 移到 -1.309V .问在 0.1M NaClO_4 和 1.96M 乙二胺溶液中铅和乙二胺络合物的解离常数是什么?

3 非扩散控制的极谱电流

3.1 引言

在第二章中，我们曾经介绍了溶液中的传质方程(2.2节)，讨论了由扩散、对流和电迁移过程引起的浓度变化，并且具有加和性[见(2.11)式]。在电极表面，除了上述传质过程可引起浓度变化外，还存在着异相电荷传递反应或均相化学反应以及吸附或其它表面过程等引起的浓度变化，且都具有加和性。即

$$\left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{\text{total}} = \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{\text{diff}} + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{\text{conv}} + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{\text{migr}} + \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right]_{\text{cr}} + \dots, \quad (3.1)$$

(3.1)式中下标 diff, conv, migr 和 cr 分别表示扩散、对流、迁移和化学反应。

异相动力学是指电荷在电极/溶液间传递的动力学。众所周知，当物质在电极上发生氧化或还原反应时，电子的传递是在电极/电解质溶液之间进行的，即反应是发生在两相界面上的，故称为异相反应。如果电子在两相间的传递非常快速，阻力很小，说明电极过程是可逆的，能斯特方程成立。如果电子传递的阻力较大，电极过程则不可逆。不可逆过程的极谱波同可逆过程的极谱波有较大差别。异相过程动力学和不可逆极谱波将分别在3.2和3.3两节中进行讨论。

如果电极反应的反应物或产物在溶液相或电极相(汞齐)发生化学反应，称为均相化学反应，它不直接依赖于电极/电解质溶液界面。

讨论电极反应 $A + ne \rightarrow B$, 如果产物 B 可以发生化学反应 $B \xrightarrow{k} C$, 设反应为一级, 则对于组分 A, B 分别有扩散方程:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - kC_B \quad (3.3)$$

(3.3)式中多出一项 $-kC_B$ 是由均相化学反应引起的浓度变化。

若均相化学反应发生在电极反应之前, 称为前行反应(CE过程); 若均相化学反应发生在电极反应之后, 称为后行反应(EC过程)。若电极反应的产物, 经过一均相化学反应后, 其化学反应产物又可在电极上发生反应, 称为 ECE 过程; 若化学反应的产物

表 3.1 常见伴随均相化学反应的电极过程

Mechanism		Reaction sequence	Differential equations(planar diffusion)
1. CE	$X \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$	$O + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$	$\frac{\partial C_X}{\partial t} = D(\frac{\partial^2 C_X}{\partial x^2}) + k_{-1}C_O - k_1C_X$ $\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}) + k_1C_X - k_{-1}C_O$ $\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2})$
2. EC	$O + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$	$R \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Y$	$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2})$ $\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}) + k_{-1}C_Y - k_1C_R$ $\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D_Y(\frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2}) + k_1C_R - k_{-1}C_Y$
3. ECE	$O + n_1e \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$	$R \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Y$	$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2})$ $\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}) + k_{-1}C_Y - k_1C_R$
	$Y + n_2e \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} X$		$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D(\frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2}) + k_1C_R - k_{-1}C_Y$ $\frac{\partial C_X}{\partial t} = D_X(\frac{\partial^2 C_X}{\partial x^2})$
4. Catalytic	$O + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$	$R + Z^* \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} O$	$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}) + k_1C_R - k_{-1}C_O$ $\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}) + k_{-1}C_O - k_1C_R$

表 3.2 常见伴随均相化学反应的电极过程的初始和边界条件

Mechanism	Mechanism		Mechanism	
	$t=0$ $x \geq 0$	$t > 0$, $x \rightarrow \infty$	CT reversible	CT irreversible
1. CE	$C_0/C_X = K$	$C_0/C_X \rightarrow K$	$C_0/C_X = \theta(E)$	$D_0(\partial C_0/\partial x) = k_f C_0 - k_b C_X$
	$C_0 + C_X = C^*$	$C_0 + C_X \rightarrow C^*$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$
	$C_R = C_R^*$	$C_R \rightarrow C_R^*$	$D_X(\partial C_X/\partial x) = 0$	$D_X(\partial C_X/\partial x) = 0$
2. EC	$C_0 = C_0^*$	$C_0 \rightarrow C_0^*$	$C_0/C_X = \theta(E)$	$D_0(\partial C_0/\partial x) = k_f C_0 - k_b C_X$
	$C_R = C_R^*$	$C_R \rightarrow C_R^*$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$
	$C_Y = K C_R^*$	$C_Y \rightarrow K C_R^*$	$D(\partial C_Y/\partial x) = 0$	$D_Y(\partial C_Y/\partial x) = 0$
3. ECE	$C_0 = C_0^*$	$C_0 \rightarrow C_0^*$	$C_0/C_X = \theta(E)$	$D_0(\partial C_0/\partial x) = k_f C_0 - k_b C_X$
	$C_R = C_R^*$	$C_R \rightarrow C_R^*$	$C_X/C_Y = \theta(E)$	$D_Y(\partial C_Y/\partial x) = k_f C_Y - k_b C_X$
	$C_Y = K C_R^*$	$C_Y \rightarrow K C_R^*$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$
4. Catalytic	$C_X = C_X^*$	$C_X \rightarrow C_X^*$	$D_Y(\partial C_Y/\partial x) + D_X(\partial C_X/\partial x) = 0$	$D(\partial C_Y/\partial x) + D_X(\partial C_X/\partial x) = 0$
	$C_0/C_R = K$	$C_0/C_R \rightarrow K$	$C_R/C_0 = \theta(E)$	$D_0(\partial C_0/\partial x) = k_f C_0 - k_b C_X$
	$C_0 + C_R = C^*$	$C_0 + C_R \rightarrow C^*$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$	$D_0(\partial C_0/\partial x) + D_R(\partial C_R/\partial x) = 0$
	$C_R = C_R^*$	$C_R \rightarrow C_R^*$	$D_X(\partial C_X/\partial x) = 0$	$D_X(\partial C_X/\partial x) = 0$

注 表中CT是英文charge transfer的缩写.

就是发生电极反应的物质,则称为催化反应(Catalytic 过程)。常见伴随均相化学反应的电极过程及其微分方程列于表 3.1, 表 3.2 给出了这些微分方程的初始和边界条件。详细讨论将在 3.4 节中进行。

3.2 异相电荷传递动力学

研究电极上发生单一电极反应



O 为氧化态, R 为还原态, 设它们都溶于溶液。 k_f 为正向反应速率常数, k_b 为逆向反应速率常数。同时我们假定, 参比电极为理想的去极化电极, i_R 降可以忽略或补偿掉。

若电极过程为一级反应, 按反应动力学, 异相反应的速率为

$$v = -\frac{dN_O}{dt} = \frac{dN_R}{dt} = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t) \quad (3.5)$$

式中 $C_O(0, t)$ 和 $C_R(0, t)$ 分别为氧化态和还原态在电极表面 $x=0$ 处的浓度。这是因为反应在电极和溶液的界面进行, 式中应用表面浓度, 不能用本体浓度。

3.2.1 一般的 $i-E$ 方程式

欲使物质进行电化学反应, 它需要获得一定量的活化能。基于活化络合物的理论, 以反应的进程为横坐标, 势能为纵坐标, 得到的势能图如图 3.1 所示。设图中实线代表在任意习惯坐标上电极电势为零时的势能曲线, 在此电极电势值, 阴极反应和阳极反应的活化能分别为 ΔG_{oc}^* 和 ΔG_{oa}^* 。若电极电势从零变到 E , 引起电极上电子的能量变化为 $-nFE$ 。因此势能曲线的 $O + ne \rightarrow$ 部份将向上 ($E < 0$) 或向下 ($E > 0$) 移动相应于 $-nFE$ 的量。设 E 为正

值，则下移 nFE 的量，如图中虚线所示。

容易由图 3.1 看出，由于电极电势变化量为 E ，引起阳极反应活化能从 ΔG_{0a}^{\ddagger} 变为 ΔG_a^{\ddagger} ， $\Delta G_a^{\ddagger} < \Delta G_{0a}^{\ddagger}$ ($E > 0$)。减小的量我们用 $(1-\alpha)nFE$ 表示，即

$$\Delta G_a^{\ddagger} = \Delta G_{0a}^{\ddagger} - (1-\alpha)nFE. \quad (3.6)$$

同时，致使阴极反应的能垒增加了 αnFE

$$\Delta G_c^{\ddagger} = \Delta G_{0c}^{\ddagger} + \alpha nFE, \quad (3.7)$$

α 称为转换系数，其值为 $0 < \alpha < 1$ 。有时 α 亦称传递系数，描述电极电势对阳极反应和阴极反应影响的程度。

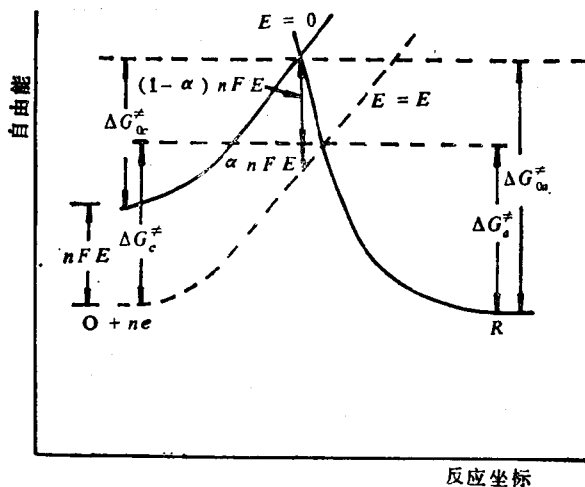


图 3.1 电极电势的变化对氧化和还原的活化能的影响

按照阿累尼乌斯理论，反应速率常数 k_f 和 k_b 可表示为

$$k_f = A_f \exp(-\Delta G_c^{\ddagger}/RT), \quad (3.8)$$

$$k_b = A_b \exp(-\Delta G_a^{\ddagger}/RT). \quad (3.9)$$

分别代入 ΔG_c^{\ddagger} 和 ΔG_a^{\ddagger} 得到

$$k_f = A_f \exp(-\Delta G_{0c}^{\ddagger}/RT) e^{-\alpha nFE}, \quad (3.10)$$

$$k_b = A_b \exp(-\Delta G_{0a}^{\ddagger}/RT) e^{(1-\alpha)nFE}. \quad (3.11)$$

其中 $f = \frac{F}{RT}$, 若令 $E = 0$ 时的速率为所用标度的标准速率常数,

$$k_f^0 = A_f \exp(-\Delta G_{oc}^*/RT), \quad (3.12)$$

$$k_b^0 = A_b \exp(-\Delta G_{oa}^*/RT), \quad (3.13)$$

代入(3.10)和(3.11)式得到

$$k_f = k_f^0 e^{-\alpha n f E}, \quad (3.14)$$

$$k_b = k_b^0 e^{(1-\alpha)n f E} \quad (3.15)$$

现在讨论一特例。设电极和溶液处于平衡, 且 $C_o^* = C_R^*$ (C_o^* 和 C_R^* 分别为氧化态和还原态的本身浓度)。平衡时的电极电势等于标准电势 E^0 , 即 $E = E^0$ 。同时平衡时净反应速度为零, $k_f C_o^* = k_b C_R^*$ 。因此 $k_f = k_b$, 即

$$k_f^0 e^{-\alpha n f E^0} = k_b^0 e^{(1-\alpha)n f E^0} = k^0 \quad (3.16)$$

k^0 称为标准速率常数, 为 $E = E^0$ (标准式量电极电势) 时的 k_f 或 k_b 值。

由(3.16)式求得 k_f^0 和 k_b^0 分别代入(3.14)和(3.15)式得到

$$k_f = k^0 e^{-\alpha n f (E - E^0)}, \quad (3.17)$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha)n f (E - E^0)}. \quad (3.18)$$

由(2.4)式, (3.5)式和(3.17), (3.18)式能够得到电流和电极电势的一般表示式

$$i = nFAk^0 \{ C_o(0, t) e^{-\alpha n f (E - E^0)} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha)n f (E - E^0)} \}. \quad (3.19)$$

由(3.19)式可以直接看出标准速率常数 k^0 的作用。 k^0 愈大, 反应速度愈快; 反之 k^0 愈小, 反应则迟纯。但另一方面, 从(3.17)和(3.18)式可以看出, 即或 k^0 很小, 使电极电势远离平衡电势 E^0 时, 仍能得到很大的速率常数 k_f (当 E 很负) 或 k_b (当 E 很正), 使电极反应仍能够高速的进行, 这是电极反应的一个重要特点, 通过控制电极电势便能控制反应速度。

(3.19)式也可改写为阳极电流和阴极电流和的形式

$$i = i_a + i_c \quad (3.20)$$

i_c 为阴极电流

$$i_c = nF A k^0 C_O(0, t) e^{-\alpha n f (E - E^{0'})}, \quad (3.21)$$

i_a 为阳极电流

$$i_a = -nF A k^0 C_R(0, t) e^{(1-\alpha) n f (E - E^{0'})}. \quad (3.22)$$

显然, 由(3.19)式知, 欲得到电流的更明晰的表示式, 就需要知道电极表面浓度 $C_O(0, t)$ 或 $C_R(0, t)$ 的表示式, 这要藉助于传质过程方程的求解。

3.2.2 能斯特方程式

对给定浓度为 C_O^* 和 C_R^* 的任何体系, 当通过电化学池的电流为零 ($i = 0$) 时, 体系处于平衡状态, 电极电势等于平衡电势即 $E = E_{eq}$, 体系浓度均匀分布, $C_O(0, t) = C_O^*$, $C_R(0, t) = C_R^*$. 因此由(3.19)式能够得

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*}. \quad (3.23)$$

这就是可逆电极电势的能斯特方程式, 从这个公式的推得也证明了(3.19)式的正确性。

$i = 0$ 的实际意义系正向和逆向反应速度相等。电化学常用交换电流 i_0 来描述平衡时 ($E = E_{eq}$) 的阳极电流或阴极电流值

$$i_0 = i_c = i_a \quad (E = E_{eq}), \quad (3.24)$$

或

$$i_0 = nF A k^0 C_O^* e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^{0'})} \quad (3.25)$$

$$i_0 = nF A k^0 C_R^* e^{(1-\alpha) n f (E_{eq} - E^{0'})}. \quad (3.26)$$

由上两式不难得到

$$e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^{0'})} = \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^{-\alpha}, \quad (3.27)$$

将(3.27)代入(3.25)能够得到

$$i_0 = nF A k^0 C_O^* (1-\alpha) C_R^{\alpha}. \quad (3.28)$$

交换电流 i_0 比例于标准速率常数 k^0 , 可用它代换数学处理中的

i_0 。类似电流密度，交换电流密度 $j_0 = \frac{i_0}{A}$ ，为单位面积的交换电流值。

3.2.3 $i-\eta$ 关系式

电流和超电势的关系可由(3.19)、(3.28)式得到

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_O(0,t)e^{-\alpha n f (E-E^0)'}}{C_O^{*(1-\alpha)} \cdot C_R^{*\alpha}} - \frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)n f (E-E^0)'}}{C_O^{*(1-\alpha)} \cdot C_R^{*\alpha}}, \quad (3.29)$$

由(3.27)式和(3.18)能够得到

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha)n f \eta} \right\}. \quad (3.30)$$

其中 η 为超电势

$$\eta = E - E_{eq}. \quad (3.31)$$

由(3.31)式描述的电流—超电势关系曲线，总电流 $i = i_a + i_c$ ，在平衡电势附近电流变化较大，在高的负超电势 $i_a \rightarrow 0$ ， $i = i_c$ ，在高的正超电势， $i_c \rightarrow 0$ ， $i = i_a$ 。在极高的超电势，电流变化平缓，这时反应速率不取决于电子交换反应，而受传质过程控制。

下面对(3.30)式的特例进行一些讨论。

1) 当溶液充分地搅拌，通过的电流值很小，这时电极表面浓度和溶液本体浓度的差别很小。因此 $C_O(0,t) \approx C_O^*$ ， $C_R(0,t) \approx C_R^*$ ，于是由(3.30)式得：

$$i = i_0 [e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha)n f \eta}]. \quad (3.32)$$

(3.32)式称为 Butler-Volmer 方程，当通过的电流小于10%的阳极极限电流 $i_{i,a}$ 或阴极极限电流 $i_{i,c}$ 时，(3.32)式是较好的近似表示式。按(3.32)式，在 $n=1$ ， $\alpha=0.5$ 时，对不同的交换电流密度得到 $j-\eta$ 曲线。容易看出曲线在平衡电势 E_{eq} 处的弯曲程度依赖于交换电流的大小。

由于不包括传质过程的影响，超电势全部用做电子交换反应的活化能。交换电流愈小，动力学愈迟钝，欲得到某电流值所需活化超电势就愈大。若交换电流很大，很小的活化超电势，甚至在传

质控制的过程，亦能得到很大的电流。此时，所观察到超电势系由于物质 O 和 R 的表面浓度的变化所致，即所谓的浓差极化产生的浓度超电势。这时可以看成是欲维持通过的电流值，活化能用于驱动传质过程。若 $C_O^* \approx C_R^*$ ，则 $E_{eq} \approx E^{0'}$ ，在距 $E^{0'}$ 几十毫伏处电流便达到极限值。

若交换电流极小，除非加很大的活化超电势，否则没有可测量的电流通过。在足够高的超电势，亦能使非均相过程进行的速度足够快，得到扩散控制的极限平台电流。当传质过程有影响时，将需要获得除了电荷转换反应所需活化超电势外，尚需提供浓度超电势。此时，还原波出现在更负的电势，氧化波出现在更正的电势。

2) 超电势很小时的线性特征。当 α 足够小时， $e^x \approx 1 + x$ 。因此，若 η 足够地小，(3.32)式可近似表示为

$$i = i_0(-nf\eta), \quad (3.33)$$

因此，在 E_{e_0} 附近一窄的电势范围，电流和超电势间呈线性关系。其比值 $-\eta/i$ 叫做电荷转换电阻

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF i_0}, \quad (3.34)$$

这是评价反应速度的动力学参数。

3) Tafel 线性关系。当 η 值很高(很正或很负)，(3.32)式括弧中的某一项值可以忽略。如高的负超电势， $\exp(-\alpha n f \eta) \gg \exp[(1-\alpha)n f \eta]$ ，此时(3.32)式近似表示为

$$i = i_0 e^{-\alpha n f \eta} \quad (3.35)$$

或

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i, \quad (3.36)$$

这便是 Tafel 方程式。当逆向反应(如研究还原过程，逆向过程为氧化反应，或者相反)对电流的贡献小于 1% 时，即

$$e^{(1-\alpha)n f \eta} / e^{-\alpha n f \eta} = e^{n f \eta} \leq 0.01. \quad (3.37)$$

或者在 25°C 时 $|\eta| > 0.118/n \text{ V}$ 时, Tafel 线性关系一般能够成立。

如果电荷转换过程进行相当容易, 同样在极高的超电势时达到传质过程的极限电流, 对这样的体系 Tafel 关系不成立, 因它成立的前提是不存在传质过程的影响。如果电荷转换过程很迟钝, 需要高的活化超电势, 这样的体系 Tafel 关系成立。因此实际上是说, Tafel 关系表征完全不可逆过程。

4) Tafel 图。 $\lg i - \eta$ 关系图叫做 Tafel 图, 它用于测量动力学参数。一般说来, Tafel 图的阳极支的斜率为 $(1-\alpha)nF/2.303 RT$, 阴极支的斜率为 $-\alpha nF/2.303 RT$ 。两支曲线的线性部份外延与纵轴 ($\lg i$) 相交于 $\lg i_0$ 处。而实际曲线在 η 接近零时明显偏离直线, 这是因为逆向反应不再能够看成是可以忽略。因此, 由 Tafel 图容易求得交换电流 i_0 和转换系数 α 。

此外, Allen 和 Hickling 建议将 (3.32) 式改写为

$$i = i_0 e^{-\alpha n f \eta} [1 - e^{n f \eta}], \quad (3.38)$$

或

$$\lg \frac{i}{1 - e^{n f \eta}} = \lg i_0 - \frac{\alpha n F \eta}{2.303 R T} \quad (3.39)$$

因此, 由 $\lg \frac{i}{1 - e^{n f \eta}} - \eta$ 图同样可求得 i_0 和 α , 这种方法用于准可逆反应较好。这样的体系阳极电流或阴极电流在所研究的超电势范围不能忽略。当然, 仍然要求传质过程的影响很小。

3.3 不可逆极谱波

首先讨论准可逆反应, 然后讨论完全不可逆反应。

3.3.1 线性扩散

由传质过程和电荷交换动力学同时控制的电流, 求解半无限线性扩散方程的一般解同于 2.3 节的结果。即

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x}, \quad (3.40)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = -\xi A(s)e^{-(s/D_R)^{1/2}x}. \quad (3.41)$$

其中 $\xi = (D_O/D_R)^{1/2}$.

对于准可逆反应 $O + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} R$ 可利用如下条件求 $A(s)$, 即

$$\frac{i}{nFA} = D_O \left[\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t), \quad (3.42)$$

其中

$$k_f = k^0 e^{-\alpha n_a f / (E - E^0)},$$

$$k_b = k^0 e^{(1-\alpha) n_a f / (E - E^0)},$$

$$f = F/RT.$$

注意 n_a 和 n 的区别, n 为电极过程的总电子数, n_a 为决定速率步骤的电子数.

对(3.42)式作 Laplace 变换

$$D_O \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_f \bar{C}_O(0, s) - k_b \bar{C}_R(0, s). \quad (3.43)$$

将(3.40)和(3.41)式代入得到

$$A(s) = -\frac{k_f}{D_O^{1/2}} \frac{C_O^*}{s(H+s)^{1/2}}, \quad (3.44)$$

其中

$$H = \frac{k_f}{D_O^{1/2}} + \frac{k_b}{D_R^{1/2}}.$$

因此

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{k_f C_O^*}{D_O^{1/2} s (H + s^{1/2})} e^{-(s/D_O)^{1/2}x} \quad (3.45)$$

$$\bar{i}(s) = nFA D_O \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{nFA k_f C_O^*}{s^{1/2} (H + s^{1/2})} \quad (3.46)$$

对(3.46)作 Laplace 逆变换得到电流的表示式

$$i(t) = nFA k_f C_O^* \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2}), \quad (3.47)$$

若 R 起始存在, 其浓度为 C_R^* , 则上式应变为

$$i(t) = nFA(k_f C_O^* - k_b C_R^*) \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2}). \quad (3.48)$$

上式若用过电势 η 来表示, 可写成

$$i = i_0 [e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta}] \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(Ht^{1/2}). \quad (3.49)$$

其中

$$\eta = E - E_{eq}$$

$$i_0 = nFAk^0 C_O^* e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^0')}$$

$$H = \frac{i_0}{nFA} \left[\frac{e^{-\alpha n f \eta}}{C_O^* D_O^{1/2}} + \frac{e^{(1-\alpha) n f \eta}}{C_R^* D_R^{1/2}} \right]$$

(3.47) 或 (3.49) 式在特定条件下可进一步简化。当 $Ht^{1/2}$ 很小时

$$e^x \operatorname{erfc}(x) \approx 1 - \frac{2x}{\pi^{1/2}}.$$

于是 (3.47) 式可简化为

$$i = nFAk_f C_O^* \left(1 - \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right). \quad (3.50)$$

对于 R 起始不存在的体系, 在波脚处, k_r 很小, 即 H 很小, 根据 (3.50) 式绘制 $i-t^{1/2}$ 图外延至 $t=0$ 处, 由截距可求得 k_r 。

同样在 $Ht^{1/2}$ 很小时, (3.49) 式可简化为

$$i = i_0 [e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta}] \left(1 - \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right), \quad (3.51)$$

若同时 η 也很小, 可进一步简化为

$$i = - \left(\frac{nFAi_0}{RT} \right) \eta \left(1 - \frac{2Ht^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right). \quad (3.52)$$

显然由准可逆反应的 (3.50), (3.51) 和 (3.52) 式能够得到动力学参数 k_r , i_0 。

对于完全不可逆反应, 某一电流组分 (如阳极电流) 可以忽略, 或者说逆反应速度趋于零, 这时不难得到

$$i = nFA C_O^* k_f \exp\left(\frac{k_f t}{D_O}\right) \operatorname{erfc}\left[k_f \left(\frac{t}{D_O}\right)^{1/2}\right]. \quad (3.53)$$

令 $\lambda = Ht^{1/2} = k_f t^{1/2} / D_O^{1/2}$, 上式可改写为

$$i = \frac{nFA D_O^{1/2} C_O^*}{t^{1/2}} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda). \quad (3.54)$$

而极限扩散电流 i_a

$$i_a = \frac{nFA D_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

因此能够得到

$$\frac{i}{i_a} = F_1(\lambda) = \pi^{1/2} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda). \quad (3.55)$$

由于 λ 为 E 的函数, 因此(3.55)描述的为 $i-E$ 曲线, 同时因为 $F_1(\lambda)$ 为无量纲参数, (3.55)式为描述任何完全不可逆波的形状。

3.3.2 不可逆极谱波方程式

对于滴汞电极, 采用与以前同样的方法, 由线性扩散的解进行面积和扩散层厚度的校正或者说用有效扩散系数 $7/3D$ 代换线性扩散的 D 值。对完全不可逆反应, 由(3.55)式可得到滴汞电极极谱波的方程式

$$\frac{i}{i_a} \cong \pi^{1/2} \left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} \lambda \exp\left[\frac{3}{7}\lambda^2\right] \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} \lambda\right], \quad (3.56)$$

或定义 $x = 2 \cdot \left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} \lambda = \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2} \lambda$, (3.56)可写为

$$\frac{i}{i_a} \cong F_1\left(\frac{x}{2}\right). \quad (3.57)$$

Koutecky 给出了更严格的解

$$\frac{i}{i_a} = F_2(x). \quad (3.58)$$

式中 $F_2(x)$ 乃从幂级数计算求得。

近似函数 $F_1(x)$ 的值较准确函数 $F_2(x)$ 约高 10%, 这种偏差乃因此时表面浓度同时受扩散和电子交换反应确定, 而不是如可逆反应仅由电极电势所确定。

Meites 和 Israel 给出完全不可逆极谱波的简化方程。由 x 和 k_f 的定义

$$\chi = \left(\frac{12}{7}\right)^{1/2} \frac{k_t^{0t^{1/2}}}{D_0^{1/2}} e^{-\alpha n_\alpha f E} \quad (3.59)$$

k_t^0 为 $E=0$ 时的 k_t 值,

$$k_t^0 = k^0 e^{\alpha n_\alpha f E^0}$$

由(3.59)式容易得到

$$\ln\left(\frac{7}{12}\right)^{1/2} \chi = \ln \frac{k_t^{0t^{1/2}}}{D_0^{1/2}} - \alpha n_\alpha f E. \quad (3.60)$$

或

$$E = \frac{2.303 RT}{\alpha n_\alpha F} \lg \frac{k_t^{0t^{1/2}}}{D_0^{1/2}} - \frac{2.303 RT}{\alpha n_\alpha F} \lg\left(\frac{7}{12}\right)^{1/2} \chi, \quad (3.61)$$

由 Koutecky 的 $F(\chi)$ 值在 $0.1 < i/i_a < 0.94$ 范围, 如下关系式成立

$$\lg\left(\frac{7}{12}\right)^{1/2} \chi \cong -0.0130 + 0.9163 \lg \frac{i}{i_a - i}. \quad (3.62)$$

将(3.62)代入(3.61)并用 k^0 代换 k_t^0 得到

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \ln\left(1.359 \frac{k^0 t^{1/2}}{D_0^{1/2}}\right) + 0.916 \times 2.303 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \lg \frac{i_a - i}{i} \quad (3.63)$$

或在 25°C 时

$$E = E_{1/2} + \frac{0.0542}{\alpha n_\alpha} \lg\left(\frac{i_a - i}{i}\right), \quad (3.64)$$

$$E_{1/2} = E^0 + \left(\frac{0.059}{\alpha n_\alpha}\right) \lg\left(1.349 \frac{k^0 t^{1/2}}{D_0^{1/2}}\right). \quad (3.65)$$

需指出(3.63)–(3.65)式中 t 即为滴下时间 t_{\max} .

显然, $E - \lg \frac{i_a - i}{i}$ 图也是一线性直线, 其斜率为 54.2

$/\alpha n_\alpha \text{mV}$. 同样

$$|E_{3/4} - E_{1/4}| = 51.7/\alpha n_\alpha \text{mV} (25^\circ\text{C})$$

一般说来, 不可逆波比可逆波所跨电极电势范围大, 半波电

势远远偏离 $E^{0'}$ 值。具同样 n 和 $E^{0'}$ 值的可逆波和不可逆波的比较如图 3.2 所示。

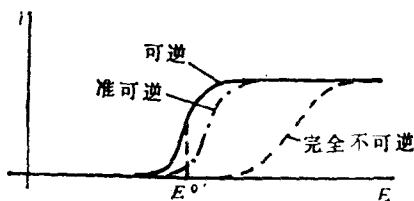


图 3.2 可逆、准可逆和不可逆波的波形和位置的比较

对于准可逆反应，电子交换反应具中等速度，不能得到类似 (3.63) 的简单表示式。 $E - \lg \frac{i_a - i}{i}$ 图为弯曲的，其极限斜率为 $2.303RT/nF$ 和 $2.303RT/\alpha n_a F$ ，如图 3.3，为氟化物介质中 Zn^{2+} 的还原的实验结果。因此对数图广泛用于判断可逆反应、准可逆反应和完全不可逆反应。

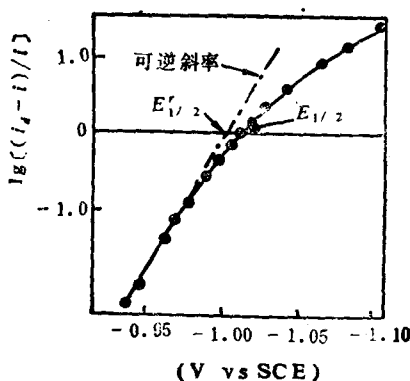


图 3.3 $i-E$ 曲线的对数分析
准可逆还原过程 $4 \times 10^{-4} M Zn^{2+}$ 在 $0.3 M NaF$ 中，
由波脚较正电势处曲线的外延，能求得可逆半波电势 $E_{1/2}'$

3.4 动力学反应控制的极限电流

直流极谱分析，绝大多数乃基于扩散控制的极限电流，然而，许多时候，波高是部分地或全部地受化学反应的速率所控制。这样的电极过程一般说来不适宜作为分析用，因此，直流极谱极限电流的性质的知识十分重要，一般动力学控制极限电流的性质不同于扩散控制的电流。下面我们就动力学控制的电流做简要讨论。

1. 前行反应(CE过程)

在电极反应前进行一化学反应(C)，化学反应的产物进行电极反应(E)



其中 k_1 和 k_2 为一级或假一级速率常数 (sec^{-1})。在其它情形 k_1 和 k_2 可能为二级或更高级次的速率常数。

显然，动力学控制的电极过程的极限电流依赖于溶液本体 X 和 O 的平衡浓度比值， k_1 和 k_2 值。当 O 的平衡浓度低时，同时若 k_1 很小，这时极限电流 i_l 完全受动力学控制，

$$i_l = i_k,$$

i_k 为动力电流表示符号。若 O 的平衡浓度具相当的值，这时极限电流为扩散电流和动力电流的和

$$i_l = i_d + i_k, \quad (3.66)$$

其中 i_d 比例于 O 的本体平衡浓度， i_k 为在电极表面 X 转变成的 O 所产生的动力电流。

第三种情况为，当 k_1 很大，化学反应进行得很快，这时扩散控制的电流所占分数很大，在极限情况下，X 转变为 O 以扩散控制的速率进行

$$i_t = i_{t_1}$$

CE 问题的求解乃基于修改扩散控制问题的边界条件后求解，见表 3.1 和表 3.2。

Koutecky 给出了平均电流的表示式

$$\frac{i_k}{i_d - i_k} = 0.886 \frac{k_1}{k_2^{1/2}} t^{1/2}, \quad (3.67)$$

式中 i_d 为扩散电流， i_k 为动力电流。在纯动力学控制的极限电流条件下，即 $i_k \ll i_d$ 。

$$i_t = i_k = 538 n D^{1/2} [X] m^{2/3} t^{2/3} \frac{k_1}{k_2^{1/2}}, \quad (3.68)$$

由 (3.68) 式看出，动力电流与汞柱高度无关。即 $m \propto h$ ， $t \propto \frac{1}{h}$ ，所以 $m^{2/3} t^{2/3}$ 与 h 无关。而扩散控制的极限电流正比 $h^{1/2}$ 。

据此可区分这两种电流。

若 (3.66) 式成立，则

$$\frac{i_t}{m^{2/3} t^{1/3}} = 607 n D^{1/2} [O] + 538 n D^{1/2} [X] t^{1/2} \frac{k_1}{k_2^{1/2}}, \quad (3.69)$$

由 (3.68) 和 (3.69) 式可以看出动力学控制电流的极限电流和 [X] 的浓度间可以有线性关系。但动力波波高尚受影响 k_1 和 k_2 的实验条件的影响，如温度，pH 或离子强度。

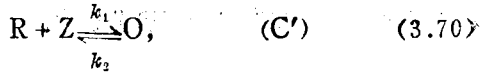
2. 后行反应 (EC 过程)

电极反应 (E) 的产物紧接着参加化学反应 (C)。这种情况的极限电流不受后行反应动力学的影响，因此描述扩散控制过程的方程对 EC 过程仍然适用。这类过程适于进行极谱分析，但这并不是任何时间都能采用。

3. 催化反应

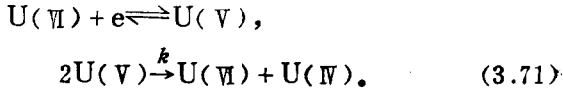
这类过程为电极反应物通过一平行的化学反应再生，其机理可用下式表明





因此，由于电活性物质的再生，电极表面的反应物系由化学反应和扩散共同提供。极限电流将大于扩散控制的电流，其增大程度依赖于平行化学反应(C')的速率。

这类反应如



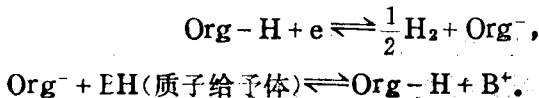
按(3.70)反应历程，若试剂Z的浓度很高，催化步骤的速率可以按假一级速率常数表示， $k_1[Z]_{x=0}$ ，这样可简化催化波的数学处理。

若 $k_1[Z]_{x=0}$ 很小，几乎R不被氧化为O，波高将等于无Z存在时A的扩散电流。随着 $k_1[Z]_{x=0}$ 的增加，化学反应再生电活性物质的量比扩散达到电极表面的量多得多，因此催化电流 i_c 比扩散电流大得多， $i_c \gg i_d$ ，已给出平均催化电流的表示式

$$i_c = 0.493 nD^{1/2} [O] m^{2/3} t^{2/3} \{ (k_1 + k_2) [Z]_{x=0} \}^{1/2}. \quad (3.72)$$

显然，催化电流也与汞柱高度无关。同样，极限电流为催化电流和扩散电流的和 $i_c + i_d$ 。可以在不存在Z测得扩散电流，然后由极限电流减去扩散电流便得到催化电流。(3.72)预期 i_c 和浓度 $[O]$ 呈线性关系。但方程(3.72)为特定条件下推导出来的，实际的催化过程的种类很多，因此，象CE过程一样，线性的或非线性的极限电流—浓度关系都可能出现。极限电流和波形常常远离理想情形，因此难于求得准确的极谱参数。

一般氢离子在很负的电势还原，是不可逆反应，当溶液中存在质子给予体时，使氢离子在较正的电势还原，产生灵敏度很高的氢催化波。这类过程的一般表示式为



氢催化波常用在有机和无机分析中。

3.5 吸附或其它表面过程控制的极限电流

在滴汞电极表面的吸附现象影响电容电流，同时也影响法拉弟电流，本节讨论后者。

1) 电活性物质或电极反应的产物被吸附，产生一吸附波。在极限电流区域普通极谱的其它特性仍可能出现(如极大,极小或其它不规则现象)。

2) 溶液中的其它组分被吸附，或存在在电极表面，将影响电极过程，使波形失真或位移和分裂。

其它类似于吸附的极谱特征的现象，如不溶产物在电极表面的淀积(薄膜的形成)。图 3.4 为存在 S^{2-} 时汞的氧化的极谱图。电极过程为

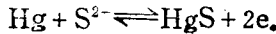


图 3.4 至少 3 个波是由于不溶硫化汞薄膜的形成。

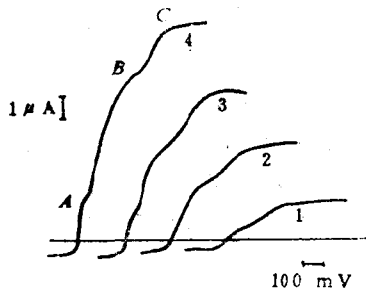
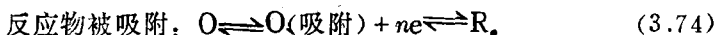
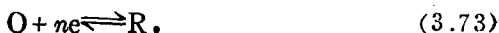


图 3.4 在 0.1M KCl 中 Na_2S 的极谱图
从 -0.9 伏向阳极方向扫描, Na_2S 浓度为
(1) $2 \times 10^{-4} M$, (2) $4 \times 10^{-4} M$,
(3) $6 \times 10^{-4} M$, (4) $8 \times 10^{-4} M$

吸附及有关表面现象的处理较复杂。我们的目的主要是辨认吸附的存在和减少其产生的不良影响。

吸附系由于表面力,其作用范围不超过分子的大小。因此,理论处理仅仅考虑吸附的单分子层。

设电极过程为



当反应物 O 被吸附,降低了体系的自由能,吸附在电极表面的 O (吸附)的还原比不存在吸附的 O 更困难,因此(3.74)反应,受电活性物质吸附控制的波的半波电势比正常的扩散控制波更负。相反,产物被吸附使还原更容易,(3.75)反应,受吸附控制的波的半波电势将比正常扩散控制的波更正。

对于(3.75)反应,若 O 的浓度很低,将呈现单一的波,其极限电流为扩散控制,比例于 O 的浓度和 $h^{1/2}$,并遵守 Ilkovič 方程。当 O 的浓度增加,到产生的 R 足以在一滴汞寿命期间复盖整个汞的表面时,再增加的 O 量的还原只能通过“正常”的过程,此时过量的 R 溶解在溶液,由电极表面层向本体溶液扩散。这部份 O 的还原较产物被吸附的那一部份 O 的还原更困难,因此在更负的电位产生第二个波。在低浓度 O 时呈现的第一波这时不再是扩散控制而是吸附过程所控制。当第二波呈现时受吸附控制的第一波的波高不再随 O 的浓度增加而变化。因此,两个波的总和仍然是受扩散控制的,比例于 O 的浓度和 $h^{1/2}$ 。但任何单一波都不是单独受扩散控制的。类似可分析反应物被吸附时的情形,但此时, O 浓度较低时的波较正常波为负。上述如图 3.5 所示。

设氧化态的还原为可逆反应,且氧化态能被电极表面吸附,基于 Langmuir 等温方程可以得到如下结果。单位滴汞表面积上吸附的分子数为 α

$$\alpha = \frac{zW[O]_{s=0}}{1 + W[O]_{s=0}}, \quad (3.76)$$

其中 z 为单位面积能吸附的最大分子数，

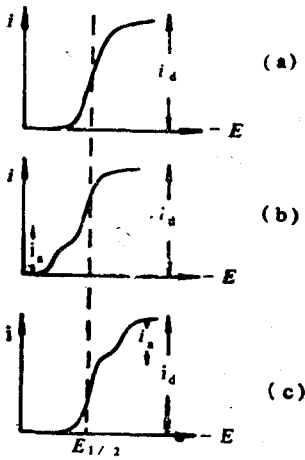


图 3.5 (a) 不存在吸附时的正常波，(b) 还原态被吸附(产物吸附)，(c) 氧化态被吸附(反应物吸附)

W 为吸附系数， $[O]_{x=0}$ 为在电极表面氧化态的平衡浓度。

若吸附平衡建立的速度很快，电极表面积用 $A = 0.85m^{2/3}t^{2/3}$ 表示，由法拉第定律

$$\begin{aligned} i &= nFA \frac{dA}{dt} \\ &= nF \frac{dA}{dt} \frac{zW[O]_{x=0}}{1 + W[O]_{x=0}} \end{aligned} \quad (3.77)$$

若假定一当滴生成，其表面即完全被覆盖，则 $W[O]_{x=0} \gg 1$ ，

$i = i_a$ ， i_a 为吸附电流。

$$i_a = nFz \frac{2}{3} 0.85m^{2/3}t^{-1/3}, \quad (3.78)$$

平均吸附电流为

$$\bar{i}_a = nFz 0.85m^{2/3}t^{-1/3}. \quad (3.79)$$

显然，极限吸附电流与汞柱高度成正比，与浓度无关，这是吸附电流的两个重要特征。

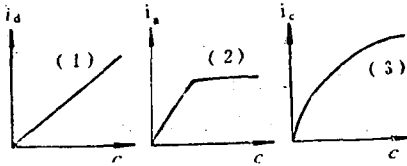


图 3.6 极限电流与浓度的关系

(1) 纯扩散控制电流 i_d ，(2) 吸附控制的电流 i_a ，(3) 催化电流 i_c

对于还原态被吸附或形成不溶产物薄膜时可得出类似的结果。在分析中，波的总高度比例于物质的分析浓度，而不是仅用吸

附波绘制校正曲线。

图 3.6 和 3.7 表示出各类极谱电流与汞柱高度和浓度的依赖关系, 这是判断电流性质的两个最简单的判据。

学习本章请参考文献[19—26]。

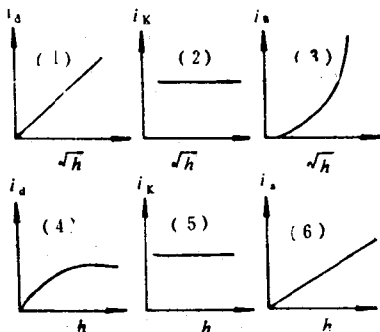


图 3.7 极限电流和汞柱高度的关系

i_d 扩散控制电流, i_k 动力电流, i_a 吸附电流

习 题

- 3.1 试讨论电极反应 $O + ne \rightarrow R$, 已知, $C_R^* = C_O^* = 1 \text{ mM}$, $k^0 = 10^{-7} \text{ cm/s}$, $\alpha = 0.3$, $n=1$; (a) 计算交换电流密度 $j_0 = i_0/A$ (以 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 表示) (b) 画出阳极电流和阴极电流在 $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 范围内, 反应的电流密度-超电势曲线. 物质传递的影响可忽略. $T=298\text{K}$. (c) 画出 (b) 中电流范围内的 $\lg |j| - \eta$ 曲线 (塔菲尔曲线)
- 3.2 试讨论单电子电极反应, 其 $\alpha = 0.50$ 和 0.10 , 试计算用于下面每种情况时电流相对误差. (a) $i - \eta$ 为线性关系 当超电势为 10mV , 20mV , 50mV 时. (b) 塔菲尔关系 (完全不可逆), 当超电势为 50mV , 100mV 和 200mV 时
- 3.3 电池 $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (2.0\text{mM}), \text{NaCl} (1.0\text{M})$ 在 25°C 时的交换电流密度为 $2.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 这个体系的传递系数 α 为 0.50 . 计算: (a) k^0 的值; (b) 当溶液中两种络合物的浓度都为 1M 时的 j_0 值; (c) 当电极面积为 0.1 cm^2 , 溶液中铁氰化物和亚铁氰化物的浓度都为 10^{-4}M 时的电荷传递电阻.
- 3.4 研究反应: $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$. 得到如下数据: 当 $C_{\text{Cd}(\text{Hg})} = 0.40\text{M}$ 时

$C_{O_d}^{2+}(\text{mM})$	1.0	0.50	0.25	0.10
$j_s(\text{mA/cm}^2)$	30.0	17.3	10.1	4.94

(a) 计算 k^0 . (b) 计算 α .

- 3.5 (a) 证明一级均相反应 $A \xrightarrow{k_t} B$, A 的平均寿命为 $1/k_t$. (b) 当进行异相反应 $O + ne \rightarrow R$ 时, 试推导出物质 O 的平均寿命表达式. 注意, 只有在离电极表面的距离 d 之内的物质能起反应. 讨论一个假想的体系, 它的溶液相从电极表面仅仅延伸到 d (约 10\AA). (c) 1ms 的寿命要求 k_t 值为多大? 寿命为 1ns 那么短, 可能吗?
- 3.6 讨论铂电极泡在含 Fe(III) 和 Fe(II) 的 1M HCl 溶液中电势保持平衡的机理. 为使电极电势移动 100mV 大约需要多少电荷? 为什么当 Fe(II) 和 Fe(III) 的浓度低时, 即使它们的浓度比保持在接近 1, 电势值也变得不稳定了呢? 这个实验事实反映热力学原则吗? 你认为此答案应用到离子选择电极电势的建立上合适吗?
- 3.7 怎样判断扩散电流、动力电流和吸附电流?
- 3.8 Ilkovic 方程是否适合于不可逆极谱波? 为什么?
- 3.9 由解菲克方程式和用以下条件:
- (a) $C_0(x, 0) = C_0^*$ (b) $\lim_{x \rightarrow \infty} C_0(x, t) = C_0^*$ (c) $D_0[\partial C_0(x, t)/\partial x]_{x=0} = k_t C_0(0, t)$

推导出一个完全不可逆过程 $O + ne \rightarrow R$ 在阶跃到恒定电势过程中 $i(t)$ 和 $C_0(x, t)$ 的方程式. 证明 $i = nFA C_0^* k_t \exp(H^2 t) \text{erfc}(Ht^{1/2})$, 式中 $H = k_t / D^{1/2}$.

4 脉冲极谱法

普通直流极谱法其检出限受到充电电流的限制,因此,许多研究致力于减小或消除充电电流的影响,以提高信噪比。本章将介绍的脉冲极谱法便是基于此发展起来的现代最重要的电分析化学法。脉冲极谱法是 Barker 在交流方波极谱研究的基础上,为了进一步降低充电电流和毛细管噪声电流等的影响,发展的一个新方法。基于我们已经建立的普通直流极谱的理论能够清晰地阐明它的基本原理。交流极谱法的阐述需建立一些新的概念,因此,在讨论交流极谱法前,首先学习脉冲极谱法理论和应用。

脉冲极谱法又分为常规(或积分)脉冲极谱法(Normal pulse polarography)和差分(或微分)脉冲极谱法(Differential pulse polarography)。后者是现代灵敏度最高的直接极谱测定法。本章参考文献见[22,27—35]。

4.1 常规脉冲极谱

4.1.1 概 述

常规脉冲极谱加于电化学池的电压和时序关系如图 4.1 所示。

工作电极的电势首先保持在 E_i , τ' 秒钟,此时不发生电极反应,没有法拉第电解电流通过。在 τ' 秒,电极电势突然阶跃至 E 值 40—60ms。在加脉冲期间,在脉冲末期一预定时刻 τ 开始记录通过电化学池的电流。脉冲结束时,工作电极的电势又回复到起始值 E_i , 开始下一个周期。每个周期的电极电势保持在 E_i 的时

间及加脉冲的时间、采样电流的时间和脉冲结束的时间完全相同，仅脉冲电压较前一周期增加数毫伏。若采用滴汞电极作为工作电极，则要求每个周期与汞滴的滴下时间同步，总是在滴汞生长末期的预定时刻 τ' 加电压脉冲，这时汞滴的面积可视为恒定，脉冲结束的同时汞滴掉落。

由于在加脉冲期间的末期采样电流，此时充电电流已衰减至可以忽略，而法拉第电解电流仍有相当值，达到了提高信噪比的目的。

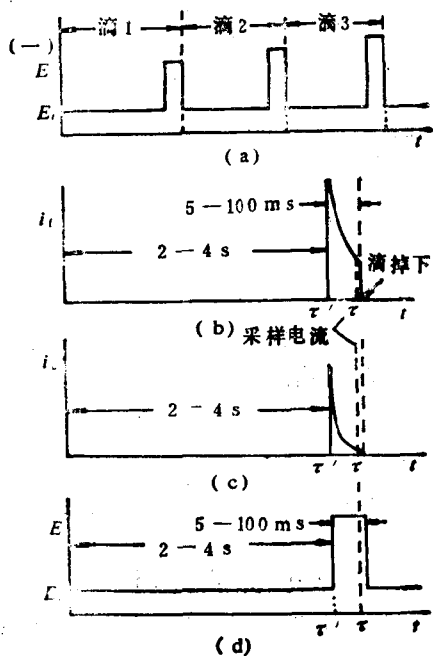


图 4.1 常规脉冲极谱时序图

(a) 极化电势波形, (b), (c), (d) 一滴汞期间的电流和电势波形, τ' 为加脉冲时间, τ 为采样电流时间

一般说来，记录电流的方法有两种：(1) 在加脉冲后的预定时刻 τ 至脉冲结束前的一极短时间间隔内记录电流的积分值、故亦称

为积分脉冲极谱。(2) 记录加脉冲后的时间 τ 的电流和加脉冲前瞬间的电流的差值。对常规脉冲极谱, 加脉冲前, 如上述, 工作电极维持在起始电势 E_i , 此时无电极反应发生。

4.1.2 充电电流和毛细管噪声电流

加入脉冲前, 工作电极电势维持在恒定值 E_i , 充电电流按 $t^{-1/2}$ 衰减。若加脉冲前的等待时间 τ' 足够长, 由于直流电压 E_i 对双电层充电产生的这一充电电流已衰减至可以忽略。但由于脉冲电压的加入, 双电层又需充电至 $E + \Delta E$ 其中 ΔE 为脉冲的幅度, 其新的充电电流组分由电子学知识容易得到其表示式为

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} e^{-t/RC}, \quad (4.1)$$

式中 R 为溶液电阻和线路电阻的和, C 为双电层电容, 在加脉冲期间采样电流信号时的充电电流值由 $t = \tau - \tau'$ 可以得到

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} e^{-(\tau - \tau')/RC}, \quad (4.2)$$

因此, 对一定的 RC 常数值, $\tau - \tau'$ 足够长 (40—60ms), 此时的充电电流值近似为零。脉冲极谱与方波极谱(第七章)相较的重要特点便是脉冲持续时间长(方波极谱仅~4ms), 使充电电流充分衰减, 同时毛细管噪声电流亦能得到较好地衰减, 因而比方波极谱具更高的灵敏度。

所谓毛细管噪声电流。它来源于每滴汞落下时, 由于毛细管汞线的收缩, 毛细管管口的溶液渗透进入毛细管, 在汞线和毛细管管壁之间形成不规则的溶液薄膜。这部份汞线的电势跟随滴汞电极电势的变化, 产生了不规则的充电电流和电解电流。这层液膜对于每滴汞无重

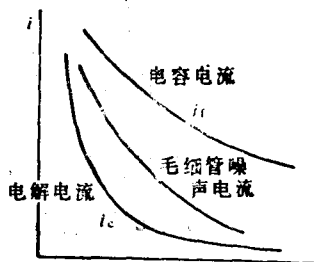


图 4.2 电解电流, 充电电流和毛细管噪声电流随时间的衰减

现性，不规则，因此表现为噪声，故称毛细管噪声电流。毛细管噪声电流的衰减速度比充电电流慢，但仍比法拉第电解电流快，因此若加入脉冲到采样电流的时间 $\tau - \tau'$ 足够长，仍能得到较好地消除。如图 4.2 所示。

4.1.3 常规脉冲极谱电流方程式

若脉冲幅度足够高(0—2V)，使工作电极电势 $E = E_i + \Delta E$ 达到极限扩散电流电势范围，在加脉冲期间的电势维持在 E ，其电流表示式应与第二章 2.3 节讨论的情况完全相同，即遵守 Cottrell 方程。

$$i_d(t) = \frac{nFA D_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}}, \quad (4.3)$$

因此，在加脉冲期间，法拉第电解电流按 $t^{-1/2}$ 衰减，其衰减速度较充电电流的指数衰减慢得多，因此在时刻 τ 采样电流时，法拉第电解电流仍具相当值

$$i_d(\tau) = \frac{nFA D_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} (\tau - \tau')^{1/2}}. \quad (4.4)$$

而充电电流近似为零，用高灵敏度放大器放大后输出的电流信号具有良好的信噪比。

(4.4) 式描述平面电极上记录的极限扩散电流，若采用滴汞电极为工作电极，用普通极谱中同样的校正方法，可得到滴汞电极上常规脉冲极谱的极限扩散电流。

在 τ' 时的滴汞面积为

$$A = 0.85 m^{2/3} \tau'^{2/3},$$

视 A 值在加脉冲过程恒定，代入(4.4)式并对扩散层进行校正，用

$\left(\frac{7}{3} D_0\right)^{1/2}$ 代换 $D_0^{1/2}$ 得到

$$i_d(\tau') = 0.85 m^{2/3} \tau'^{2/3} nF \left(\frac{7}{3} D_0\right)^{1/2} C_0^* (\tau - \tau')^{-1/2},$$

合并常数项后得到

$$i_a(\tau') = 706nD_0^{1/2}C_0^*m^{2/3}\tau'^{1/6}\left(\frac{\tau}{\tau'} - 1\right)^{-1/2}. \quad (4.5)$$

如果令 $\tau = \tau' + t_1$, t_1 为加入脉冲时计起到采样电流的时间, 上式可改写为

$$i_a(\tau') = 706nD_0^{1/2}C_0^*m^{2/3}\tau'^{1/3}\theta^{1/2}, \quad (4.6)$$

其中 $\theta = \frac{\tau'}{t_1}$, 即加入脉冲前的等待时间和加入脉冲到采样电流的时间的比值, 与普通直流极谱的 Ilkovič 扩散电流方程相较

$$\frac{i_a(\text{常规脉冲极谱})}{i_a(\text{直流极谱})} \approx \theta^{1/2}.$$

若 $t_1 = 40\text{ms}$, $\tau' = 3\text{s}$, $\theta^{1/2} = 9$, 因此常规脉冲极谱的扩散电流比普通直流极谱约高 9 倍。同时较好地消除了充电电流的影响, 测定下限达 10^{-6} — 10^{-7}M 范围。

若考虑球形校正, 常规脉冲极谱扩散问题的精确解已有报告。Brinkman 和 Los 给出准确解的近似表示式为

$$i_a = 706nD_0^{1/2}C_0^*m^{2/3}\tau'^{1/6} \frac{(1+\theta)^{4/3}}{\{(1+\theta)^{7/3}-1\}^{1/2}} \\ \times \left[1 + 4.4D_0^{1/2}m^{-1/3}\tau'^{1/6} \frac{\{(1+\theta)^{7/3}-1\}}{(1+\theta)} \right]^{1/2}. \quad (4.7)$$

(4.7) 式中的方括弧内的因子为球形扩散校正项。 i 的单位为安培, 浓度 C_0^* 为克分子/升, 扩散系数 D_0 为厘米²/秒, 汞流速 m 为毫克/秒。

其它表示方法参见文献。一般(4.6)式已具较好的准确度, 以后的讨论乃基于(4.6)式。

4.1.4 常规脉冲极谱波方程式

对于可逆过程, 由第二章 2.4 节(2.79)式

$$i(t) = \frac{nFA D_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2} (1 + \xi\theta)} \quad (4.8)$$

或

$$i(t) = \frac{i_a(t)}{1 + \xi\theta} \quad (4.9)$$

式中 $\xi = \left(\frac{D_0}{D_R}\right)^{1/2}$, $\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^{0'})\right]$ 。式中 t , 对于普通直流极谱为滴下时间 t_{\max} , 在常规脉冲极谱中为 $t_1 = \tau - \tau'$ 。

如果令 $P = \xi\theta = \exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)(E - E_{1/2})\right]$, (4.8) 和 (4.9) 式可改写为

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t_1} \cdot \frac{1}{(1+P)} \quad (4.10)$$

或

$$i = i_a / (1 + P) \quad (4.11)$$

(4.10) 或 (4.11) 描述了电流和电极电势的关系, 若采用 2.4.1, 2.4.2 节同样的处理方法, 能够得常规脉冲极谱波方程式

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_a - i}{i} \quad (4.12)$$

因此, 常规脉冲极谱波和普通直流极谱波具同样的波形, 但无锯齿状振荡。似定时采样普通直流极谱图, 但灵敏度更高。典型的常规脉冲极谱图如图 4.3 所示。

对于完全不可逆过程, 准可逆过程或偶合化学反应的各类过

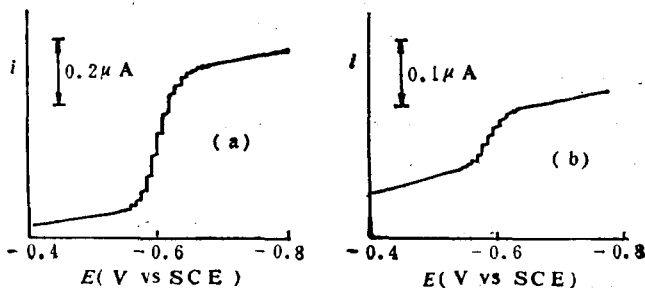


图 4.3 0.01M HCl 中 10^{-5} M Cd²⁺ 的极谱图

(a) 常规脉冲极谱图, (b) 定时采样普通直流极谱图

程的处理可参照第二章和第三章进行,能得到类似的表示式,这里不再赘述。事实上,我们已经认识到常规脉冲极谱实质上是采样电流伏安法,但其时间标度(40—60ms)比普通极谱或采样伏安法($\sim 3s$)短得多。因此,某一体系,用普通极谱法研究,其行为是可逆体系,但在常规脉冲极谱中却可能行为似准可逆或不可逆体系。另一方面,若某体系电极过程速率很快,但其电极反应的产物以一定速度衰减(设时标为秒),在常规脉冲极谱研究时将表现为可逆行为,这是因为在测量期间产物的衰减量可以忽略。而用普通极谱将呈现由于均相化学反应引起的波形失真。

4.2 差分(微分)脉冲极谱

差分脉冲极谱的基本原理同于常规脉冲极谱,加于电化学池的极化电压和时序关系如图 4.4 所示。比较图 4.1 和图 4.4 可知,它们之间存在如下重要的差别:

1) 差分脉冲极谱的直流电势不是恒定的。滴间呈阶梯式增加或随时间呈线性增加,其扫描速度似普通直流极谱。

2) 在整个分析过程中,脉冲的幅度保持一恒定值,可选择范围为 2—100mV,这一恒振幅的脉冲迭加在阶梯式扫描电压或线性扫描电压上。

3) 在每个周期,或每滴汞寿命期间采样两次电流值。一次在加入脉冲前瞬间 τ' ,一次在加入恒振幅的脉冲后 τ ,记录两点间电流的差值和电极直流电势关系曲线。

一般在加脉冲前的预电解时间为 0.5—4s。脉冲持续时间为 40—60ms,这些参数同常规脉冲极谱。

4.2.1 电流方程式

下面我们采用一直观的方法推导差分脉冲极谱电流方程式,所得到的结果具较好的准确性。

差分脉冲极谱不同于常规脉冲极谱，在加入脉冲前电极上存在电极反应，有电流（包括法拉第电解电流和充电电流）通过。由于预电解时间 τ' 比脉冲间隔 $(\tau - \tau')$ 长 60 倍以上，因此，在加入脉冲前，在电极表面建立了一个很厚的扩散层，建立了电极表面浓度 $C_O(0, \tau')$, $C_R(0, \tau')$ 。在 τ' 时加入脉冲电压，由于持续时间很短，对已建立的很厚扩散层的影响将十分有限，可以忽略。所以，我们假设脉冲电压不能区分预电解建立的表面浓度分布和真正的溶液本体浓度 C_O^* 。加入脉冲的实验可以近似看成在“本体”溶液 $C_O(0, \tau')$ 和 $C_R(0, \tau')$ 进行电势阶跃实验。把 $C_O(0, \tau')$ 和 $C_R(0, \tau')$ 分别视为加入脉冲电压时的表观本体浓度 $C_{O,app}^*$ 和 $C_{R,app}^*$ 是合理的，即

$$C_{O,app}^* = C_O(0, \tau'), \quad (4.13)$$

$$C_{R,app}^* = C_R(0, \tau'). \quad (4.14)$$

由 2.4 节 (2.88) 和 (2.89) 式给出，对于可逆体系

$$C_O(0, t) = C_O^* \left(1 - \frac{1}{1 + \xi \theta} \right) = C_O^* \frac{\xi \theta}{1 + \xi \theta}, \quad (4.15)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* \frac{\xi}{1 + \xi \theta}. \quad (4.16)$$

其中 $\xi = (D_O/D_R)^{1/2}$, $\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^{0'})\right]$ 。

因此

$$C_{O,app}^* = C_O^* \frac{\xi \theta}{1 + \xi \theta}, \quad (4.17)$$

$$C_{R,app}^* = C_R^* \frac{\xi}{1 + \xi \theta}. \quad (4.18)$$

由于体系为可逆体系，问题简化为电势从 E 阶跃至 $E + \Delta E$ (ΔE 为脉冲振幅)，求 O 和 R 共存时，具表观本体浓度 $C_{O,app}^*$ 和 $C_{R,app}^*$ 的电解电流，容易得到

$$\delta_i = \frac{nFA D_O^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \frac{[C_{O,app}^* - \theta' C_{R,app}^*]}{(1 + \xi \theta')}, \quad (4.19)$$

式中 $\theta' = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E + \Delta E - E^{0'})\right]$, $t = \tau - \tau'$, 并代入(4.17)和

(4.18)式得到

$$\delta_i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}} \frac{\xi\theta - \xi\theta'}{(1 + \xi\theta)(1 + \xi\theta')}, \quad (4.20)$$

令 $P_A = \xi \exp\left[\frac{nF}{RT}\left(E + \frac{\Delta E}{2} - E^{0'}\right)\right]$, $\sigma = \exp\left[\frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Delta E}{2}\right]$, 因此

$\xi\theta = P_A/\sigma$, $\xi\theta' = P_A\sigma$, (4.20)式可重新整理为

$$\delta_i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}} \left[\frac{P_A(1 - \sigma^2)}{(\sigma + P_A)(1 + P_A\sigma)} \right], \quad (4.21)$$

当 E 远较 $E^{0'}$ 为正时, P_A 很大, $\delta_i \rightarrow 0$. 当 E 远较 $E^{0'}$ 为负时, $P_A \rightarrow 0$, $\delta_i \rightarrow 0$. 因此 δ_i 具极大值, 由 $d(\delta_i)/dP_A = 0$ 可求得 $P_A = 1$ 时 δ_i 具极大值, 此时的电极电势即峰电势为

$$E_p = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_0}\right)^{1/4} - \frac{\Delta E}{2} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}, \quad (4.22)$$

由于 ΔE 较小, 因此峰电势接近于半波电势。

峰电流为

$$i_p = (\delta_i)_{\max} = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}(\tau - \tau')^{1/2}} \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right). \quad (4.23)$$

峰电流因子 $\left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma}\right)$ 随 $|\Delta E|$ 的减小而减小, 当 $\Delta E = 0$ 时其值为

零。当 ΔE 为负值 ($E + \Delta E$ 更负), i_p 为正值 (阴极电流)。相反, ΔE 为正值, i_p 为负值 (阳极电流)。在极限情况下, i_p 等于常规脉冲极谱的极限扩散电流。但一般 ΔE 不是足够大以致达到其极限值。通常采用 $\Delta E = 50\text{mV}$, 所得到的峰电流仅为极限值的 45 ($n=1$)—90% ($n=3$)。

此外, 若 ΔE 很大, 使脉冲极谱波的分辨能力降低。 ΔE 越大, 半峰宽度 ($W_{1/2}$) 越宽。一般 $W_{1/2}$ 为 ΔE 的函数如图 4.5 所示。但在 ΔE 趋于零时, 存在如下关系

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (4.24)$$

在 25°C, $n=1, 2, 3$ 时, $W_{1/2}$ 分别为 90.4, 45.2, 30.1 mV, 实际得到的值一般还要大些。

$$\text{同时 } \Delta E \text{ 趋于零时, } \sigma \approx 1 + \frac{nF \Delta E}{RT} \frac{1}{2}, \quad \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \approx \frac{nF \Delta E}{RT} \frac{1}{4},$$

(4.23) 式可进一步简化为

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \frac{AD^{1/2} C_0^* \Delta E}{\pi^{1/2} (\tau - \tau')^{1/2}} \quad (4.25)$$

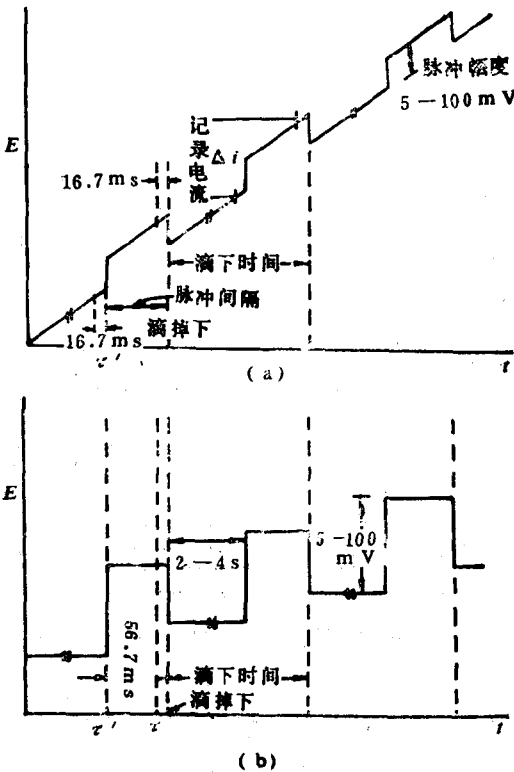


图 4.4 差分脉冲极谱时序图

(a) 线性扫描电势迭加脉冲电压 (b) 阶梯扫描电势迭加脉冲电压

此式在 $\Delta E \rightarrow 0$ 时也能从 (4.12) 式描述的常规脉冲极谱波的微分曲线的极大值 ($P=1$) 得到。(4.25) 式表明当 ΔE 很小时, i_p 正比于 ΔE 值。

峰电流 i_p 与脉冲幅度的理论曲线和实验值如图 4.6 所示, 由图 4.6 证实了 (4.23) 式的准确性。

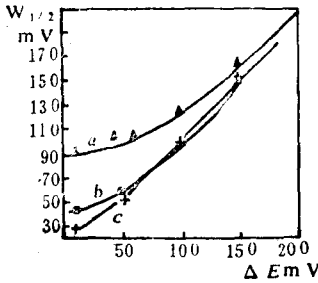


图 4.5 半峰宽度 $W_{1/2}$ 和脉冲幅度的关系
(a) 一价离子, 如 Tl^+ , (b) 二价离子, 如 Cd^{2+} , (c) 三价离子, 如 Bi^{3+}

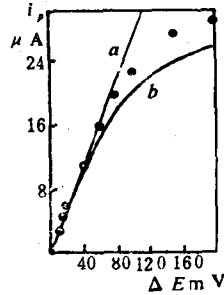


图 4.6 峰电流和脉冲幅度的关系为实验值 ($10^{-5}M Tl^+$, $0.1M KNO_3$), (a) 按 (4.25) 式的理论曲线, (b) 按 (4.23) 式的理论曲线

4.2.2 灵敏度

上节表明差分脉冲极谱的电流比常规脉冲的极限扩散电流低, 但由于常规脉冲极谱的背景电流较大, 同时差分脉冲极谱采取措施进一步消除干扰电流, 其灵敏度一般比常规脉冲极谱高 10—100 倍, 能直接测定 $10^{-8}M$ 的物质。

在 4.1.2 节有关充电电流和毛细管噪声电流的讨论, 同样适用于差分脉冲极谱。但由于差分脉冲极谱不同于常规脉冲极谱, 在加入脉冲前, 扫描电势达到了能够发生电极反应的电势以及扫描电势的线性变化的影响应予以考虑。

1. 线性扫描电势叠加恒振幅的脉冲电压

1) 法拉第电解电流。在加入脉冲前瞬间 τ' , 扫描电势达到

了能够进行电极反应的电势如 E_1 ，此时便有法拉第电解电流流过， $i_{dc}(\tau')$ ，其值可由 Ilkovič 方程描述。同样，在采样电流时刻 τ ，即或不加入脉冲，也有法拉第电解电流流过， $i_{dc}(\tau)$ 。今加入脉冲产生的法拉第电解电流为 i_{pulse} ，差分脉冲的输出电流为 δ 。

$$\delta_i = i_{pulse} + i_{dc}(\tau) - i_{dc}(\tau') \quad (4.26)$$

若 $i_{dc}(\tau) - i_{dc}(\tau')$ 为零，则输出电流将完全遵守(4.21)式。事实上，由于 τ 和 τ' 时刻电极面积不同，由于线性扫描电势的变化，电极电势亦有微小差别，致使 $i_{dc}(\tau) - i_{dc}(\tau')$ 具有某一值，与脉冲产生的法拉第电解电流迭加作为输出，将引起波形的失真。若忽略电极电势的微小差别，

$$\Delta i_{dc} = i_{dc}(\tau) - i_{dc}(\tau') = 706nD_0^{1/2}m^{2/3}C_0^*(\tau^{1/6} - \tau'^{1/6}) \quad (4.27)$$

对高灵敏度的测定， Δi_{dc} 将有影响。

2) 充电电流按

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = E \frac{dC}{dt} + C \frac{dE}{dt} \quad (4.28)$$

或写为

$$i_c = i_c(A) + i_c(E) \quad (4.29)$$

式中 $i_c(E)$ 为电极电势变化产生的充电电流，对普通极谱由于电势扫描速度很慢，这项可以忽略，但由于脉冲的加入，其值不可忽略，其表示式为 4.1.2 节公式(4.2)

$$i_c(E) = \frac{\Delta E}{R} e^{-(\tau - \tau')/RC} \quad (4.30)$$

(4.29)式中 $i_c(A)$ 为电极面积变化引起电容量的变化产生的充电电流，其表示式为普通直流极谱的充电电流公式(2.114)。

在时刻 τ' ，无 $i_c(E)$ 项

$$i_c(\tau') = i_c(A_1) = E_1 C' \left(\frac{dA}{dt} \right)_{t=\tau'} \quad (4.31)$$

式中 C' 为微分电容。

在时刻 τ

$$\begin{aligned} i_c(\tau) &= i_c(E) + i_c(A_2) \\ &= \frac{\Delta E}{R} e^{-(\tau-\tau')/RC} + (E_2 + \Delta E) C' \left(\frac{dA}{dt} \right)_{t=\tau}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

理想的情况下，

$$\Delta i_c = i_c(\tau) - i_c(\tau'). \quad (4.33)$$

若 Δi_c 为零，则完全消除了充电电流的影响。若 $\tau - \tau'$ 足够长，

$i_c(E) = \frac{\Delta E}{R} e^{-(\tau-\tau')/RC}$ 项可以忽略，但由于滴面积变化项的贡献，

不能完全除去，产生的 Δi_c 值迭加在法拉第电解电流上将干扰高灵敏度的测量。

2. 阶梯形扫描电势上迭加脉冲电压和 M303 型静态汞滴电极

加电压的方式如图 4.4(b) 所示。每滴汞的寿命期间，在恒定的电极电势上迭加一脉冲电压，随后的汞滴的基电势较前一滴汞变化一小的增量，滴间基电势呈阶梯形，阶梯幅度为 2—10mV，由此决定了电势扫描速度。由于在一滴汞寿命期间电极电势的基值维持不变，就克服了上述电势扫描线性变化带来的一些影响。为了尽可能地完全除去 Δi_{ac} 和 Δi_c 的影响，EG&G Princeton Applied Research 公司近年来设计了 M303 型静态汞滴电极 (static mercury drop electrode)，简称 SMDE。其电极面积和电流 (包括法拉第电解电流和充电电流) 波形图与普通的滴汞电极的比较如图 4.7 所示。由图 4.7 可以看出，SMDE 电极体系的汞流速很高，在汞滴寿命初期的很短时间内便形成希望大小的汞滴，然后汞停止流入汞滴，滴的面积保持恒定直到敲击掉下。普通滴汞电极的汞流速较慢，在整个滴寿命期间滴面积随时间连续变化，产生了上述干扰电流 Δi_{ac} 和 Δi_c 。显然采用 M303 型静态汞滴电极，在汞滴形成后，面积维持不变的时间相当长，便消除了面积变化产生的法拉第干扰电流 Δi_{ac} 和充电电流差 Δi_c 。

因此，采用阶梯扫描电势迭加脉冲电压和 M303 型静态汞滴电

极,改善了差分脉冲的信噪比,提高了分析灵敏度,是现代最灵敏的直接极谱测定法,其灵敏度的进一步提高受溶液中的杂质,振动电流和吸附电流的控制。一般脉冲极谱仪采用三电极体系,分析浓度很低,因此可使用低浓度的支持电解质,减少杂质的干扰,但一般也不能太低,以致影响脉冲加入时充电电流的衰减速度和引起背景曲线的变化,不利于波高的测量。

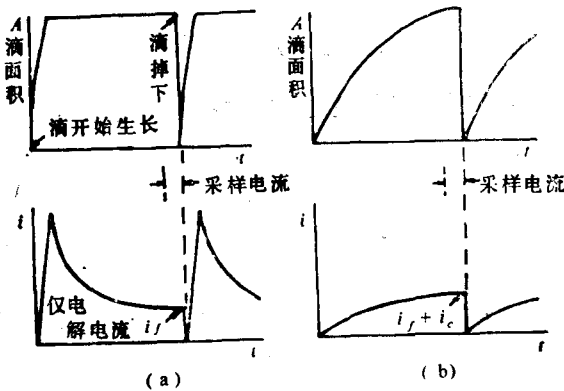


图 4.7 (a) M303 静态汞滴电极
(b) 普通的滴汞电极性能比较

4.3 脉冲伏安法

4.3.1 常规脉冲伏安法

常规脉冲极谱的工作电极可用固体电极,由于脉冲实验的时标取决于脉冲持续时间,上述滴汞电极的理论同样适用于静止电极。

用常规脉冲伏安法,研究电极反应 $A + ne \rightleftharpoons B$ 具有一些优点。在扫描开始时,起始电势选择在一适宜值 E_s ,此时无 $A + ne \rightarrow B$ 的电极反应发生,但加脉冲使电极电势达到较负的值时,发

生还原反应,在电极表面产生了B。脉冲结束时,电极电势又恢复到起始电势 E , 若为可逆体系,电极表面的B又将迅速氧化为A。因此在加入脉冲电压之间的时间,电极表面周期地被清洗,这样也就周期地被更新。这对于B为淀积在电极表面上的固态物质,或吸附在电极表面上时,周期地清洗电极表面使其具有滴汞电极的优点。当然,若电极过程为完全不可逆过程,便无此优点。

如在铂电极上 $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$ 为可逆体系,淀积在电极表面的Ag能够重新氧化,能得到良好的常规脉冲极谱图。但是,在热解石墨电极上, $\text{Au(III)}/\text{Au(0)}$ 过程是一个相当的不可逆过程,不能找到一个起始电势 E_i ,使析出的金属 Au(0) 重新氧化。因此,在加入脉冲的短时间内将发生耗竭效应,脉冲结束到加入下一脉冲前的休止时间里也不能消除耗竭效应。一般说来,在加脉冲期间的扩散层比溶液搅拌时电极表面与对流层间距离小得多,所以搅拌对于银的可逆还原的常规脉冲极谱图没有影响,但确能消除不可逆还原过程(如金)的耗竭效应。因此建议不可逆体系的常规脉冲伏安测定宜在搅拌条件下进行。图4.8为金的不可逆还原和搅拌消除耗竭效应记录的常规脉冲伏安图,上述表明静电极的常规脉冲伏安法有许多优点,是一个有价值的方法。由

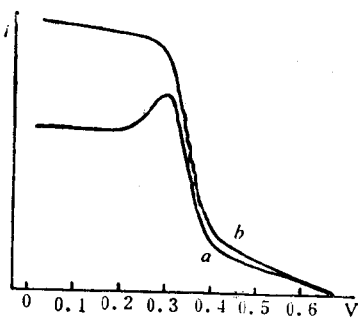


图 4.8 Au^{3+} 在热解石墨电极上的还原的常规脉冲伏安图
(a) 未搅拌 (b) 快速搅拌

$E - \lg \frac{\bar{q}_a - \bar{q}}{\bar{q}}$ 图同样可用于判断过程的可逆性。

4.3.2 差分脉冲伏安法

对于可逆过程,静止电极上脉冲伏安法的理论与滴汞电极相

同。但由于差分脉冲极谱的迭加脉冲的基电势为线性变化电势或阶梯形电势，不具备能使产物重新氧化的常规脉冲极谱的优点。用静止电极的差分脉冲伏安法的优点为电极面积恒定；可用大面积电极，便能测量较大的电流，此外，能提高分析速度。由于电极面积恒定，便不存在 4.2 节讨论的差值电流的干扰。

已表明，用悬汞电极在硝酸钾介质能测定 $4 \times 10^{-8} \text{MC}_a(\text{II})$ ，灵敏度达到滴汞电极的值。在静止电极上加脉冲间的休止时间可以短一些，一般以 2—10 倍于脉冲间隔为宜，故能提高分析速度。因此静止电极脉冲伏安法也是一个良好的分析方法。

4.3.3 旋转电极脉冲伏安法

旋转电极体系的讨论将在第八章进行，这里就使用旋转电极的脉冲伏安法作简要讨论。

上述已表明脉冲伏安法对于搅拌对流传质过程不灵敏。同样，当能斯特扩散层厚度小于对流所建立的截断层时，可以预期，脉冲伏安法不受电极旋转速度的影响，但在很高旋转速度时这个结论不成立。有关旋转电极脉冲伏安法的理论处理已有讨论。

若脉冲持续时间较短，旋转速度低，电流将遵从 Cottrell 方程。脉冲持续时间较长，旋转速度快，电流将遵从旋转盘电极电流公式——Levich 方程（见第八章）。在对流贡献较小时，常规脉冲伏安极限电流为

$$i_a = nFAD_0C_0^* \left[\frac{1}{[\pi(\tau - \tau')]^{1/2}} + \frac{1.02\omega^{3/2}(\tau - \tau')}{\nu^{1/2}} \right] \quad (4.34)$$

式中 ω 为旋转速度， ν 为动力学粘度。(4.34) 式第一项为 Cottrell 电流，第二项为旋转电极的贡献，欲使第二项的贡献小于 Cottrell 电流的 10%， $\omega(\tau - \tau')$ （转数/秒 × 秒）必须小于 1.4。在实际中，在湍流或在旋转电极（层流）条件下进行脉冲伏安法不是很普遍。主要的优点是搅拌和旋转速度较低的实验条件下，电流不受

端流影响,其分析应用具一定价值。

差分脉冲电流,对于旋转电极,其值为常规脉冲电流乘以因子 $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$,因此旋转速度的影响同常规脉冲伏安法。

4.4 脉冲新技术

近年来由于脉冲极谱法获得了广泛应用。并企求更高的灵敏度,提出了不少新的脉冲技术,下面做简要介绍。

1. 逆向脉冲极谱

逆向脉冲极谱(Reverse Pulse Polarography),简称RPP,极化电压波形如图4.9(a)所示。起始电势维持在很负的值,即极限扩散控制的电势区域。加正向脉冲,使加入脉冲时电极电势越来越正,记录得到逆向常规脉冲极谱图,如图4.9(b)所示。这个方法可用于研究电极过程机理,特殊的分析化学应用如有机卤化物的测定。

2. 差分常规脉冲技术

差分常规脉冲技术(Differential Normal Pulse)简称DNP。极化电压为差分脉冲和常规脉冲的结合,如图4.10(a)所示。电极电势开始在常规脉冲的起始电势 E_1 ,在适宜的延迟后迭加一双脉冲,脉冲幅度分别为 $E_1, E_1 + \Delta E = E_2$,双脉冲结束时回复

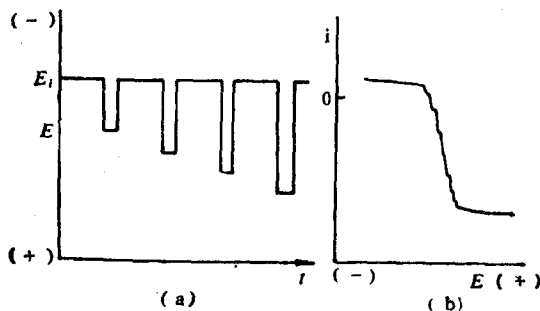


图4.9 逆向脉冲极谱极化电势波形和极谱图

到起始电势，在延迟后加下一个双脉冲，其幅度分别为 $E_1, E_1 - \Delta E = E'_2$ ，其 E_1 和 ΔE 值与第一个双脉冲同，脉冲结束时，回复到起始电势，完成了加双脉冲的周期。下一个周期， E_1 增加一小的增量， ΔE 值不变，迭加两个双脉冲，如此循环。在每个周期中，在第一个双脉冲 E_2 的末期采样电流为正向电流 i_{for} ，在第二个双脉冲 E'_2 采样电流为逆向电流 i_{rev} 。记录正向和逆向电流的差值 Δi 如图 4.10(b) 所示。此法能极好地消除充电电流，具有很高的灵敏度。

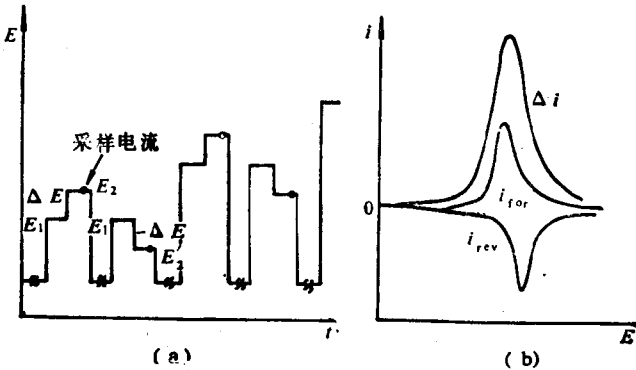


图 4.10 差分常规脉冲极谱极化电势和极谱图

3. 方波伏安法

方波极谱法是 Barker 发展的分析技术。它是在线性变化电势上迭加频率较高(225Hz)的小振幅的连续方波电压，在每个方波半周期的末期采样电流而消除了充电电流的影响，脉冲极谱乃基于方波极谱的概念，延长方波半周期，在每滴汞末期仅加一个脉冲，使干扰电流(充电电流和毛细管噪声电流)得到更好地消除，使灵敏度高于方波极谱，并不需要高浓度的支持电解质，因此优于方波极谱法。

这里提出的方波伏安法(Square Wave Voltammery)，简称 SWV。不同于Barker的迭加方波的方法，是线性扫描伏安技术与

差分脉冲技术的结合,极化电势波形如图 4.11(a)所示。在滴汞生长初期 t_d , 滴汞电极保持在起始电势, 然后加阶梯形快速扫描电势迭加脉冲电压的复合电势, 脉冲间的延迟时间至少应等于脉冲持续时间, 由此控制了扫描速度。如采用 100mV/s 的扫描速度, 在单一滴汞上能够记录出完整的伏安波。或者复合电压为阶梯电势迭加连续方波电压(延迟时间等于脉冲持续时间, 在点 1 和 2 采样电流, 分别为正向电流和逆向电流, 其差值输出如图 4.11 (b), 即方波伏安图。这种方法, 不仅在一滴汞上完成伏安图的记录, 且 SWV 法较普通的差分脉冲极谱法(DPP)灵敏度更高, 已计算出 $i_p(\text{SWV})/i_p(\text{DPP})$ 的理论值如表 4.1。

表 4.1 方波伏安法与差分脉冲极谱法
峰电流的比值

方波频率	10Hz	100Hz
可逆体系	1.3	4.0
不可逆体系	1.1	3.3

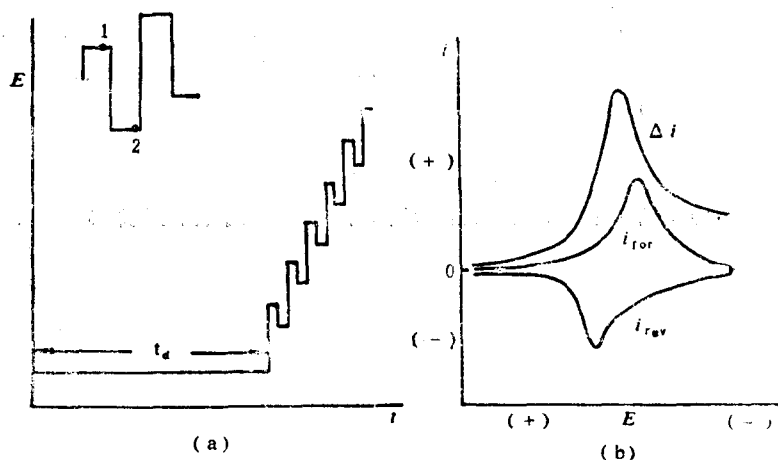


图 4.11 方波伏安法极化电势和伏安图

习 题

- 4.1 简述常规脉冲极谱的基本原理。
- 4.2 简述差分脉冲极谱的基本原理。
- 4.3 脉冲极谱是如何消除毛细管噪声电流和充电电流的？
- 4.4 为什么脉冲极谱比直流极谱具有更好的分析灵敏度？
- 4.5 取某一矿样 2.0g，处理成 10.0ml 溶液，用差分脉冲极谱法测定铅含量得峰电流为 4.53 μ A，加入 1.0ml 2.0×10^{-4} M 的标准铅溶液，峰电流增加了 1.57 μ A。试计算矿样中的铅含量。计算时考虑体积变化与忽略体积变化引起的偏差有多大？
- 4.6 讨论废水中有毒离子 Ti(I) 的分析，此废水中还含有 10—100 倍过量的 Pb(II) 和 Zn(II)。论述一下阻碍极谱测定的障碍，并提出不用附设分离技术就可越过这些障碍的方法。对于 0.1MKCl，有

$$E_{1/2}(\text{Ti}^+/\text{Ti}) = -0.46(\text{V vs SCE})$$

$$E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.40(\text{V vs SCE})$$

$$E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.995(\text{V vs SCE})$$

- 4.7 草绘某物质在圆盘上进行不可逆电极反应所预期的常规脉冲伏安图（例如在 1MKCl 中 $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ）。假设还原态最初不存在，并且在初始溶液中起始电势下不发生电解。解释图的形状（注意，图的位置在这里不重要）。如此再做电极反应是可逆的情况。如果在记录极谱图的过程中圆盘旋转，曲线应有什么不同？你的曲线对于常规脉冲伏安法在比 0.0(V vs SCE) 更正电势下的应用能说明什么？
- 4.8 (a) 证明可逆采样电流伏安波的导数是

$$\frac{di}{dE} = \frac{n^2 F^2 A C_0^*}{E T \pi^{1/2} \tau^{1/2}} \frac{\xi \theta}{(1 + \xi \theta)^2}$$

- (b) 证明当 $\Delta E \rightarrow 0$ 时， $\delta i / \Delta E \approx di/dE$ 。(4.21) 式可得到与此类似的结果。

5 有机极谱分析

5.1 引言

极谱法在无机分析方面的应用，已为大家所公认，它能在同一溶液中同时测定许多种金属，比其它技术更容易适应于困难的基体，已成了大量金属的分析方法。采用微分脉冲极谱技术，很容易达到 10ppb 级的灵敏度。采用微电极（悬汞、玻碳等）微分脉冲溶出伏安法时，其灵敏度可达 1ppb 级，甚至个别元素可达 ppt 数量级(10^{-12})。极谱催化波的发展，也可使灵敏度提高百倍甚至万倍，个别元素在普通极谱仪上就可用极谱法直接或间接地测定。

极谱法更惹人注目的是应用于有机分析，它和色谱法、质谱法、光谱法互相配合和联用，可解决各种各样的有机分析问题。卷积伏安法(新极谱法)和方波伏安法的发展，脉冲技术和线性扫描伏安法的进一步改进，微电极和化学修饰电极的应用，以及吸附伏安法和液/液界面电化学在分析化学中的突起，大大地加快了有机极谱分析的发展。事实上，所有已知的有机官能团都具有极谱活性，再加上有机物的多组分性能特点，为极谱法提供了解决困难的有机测定的独特优点。

1922 年提出了极谱分析，1925 年就用极谱法研究了第一个有机物——硝基苯，有机极谱分析和无机极谱分析一样，也取得了迅速发展，发表了大量论文和专著。虽然它可从一个单一的分析记录就可快速地进行多组分的分析，而且许多实例表明，它是测定一定类型有机官能团的最简单的办法，但由于其分辨率和灵敏度不

高而受到了限制。所以 1950 年—1960 年期间，它和整个极谱学一样，出现了在日常应用中的衰落阶段。由于脉冲极谱法的出现和普林斯顿应用研究公司制成了 PAR-174 型脉冲极谱仪，使极谱分析的分辨率和灵敏度有了很大的提高，致使 70 年代极谱分析进入光复时代。70 年代以来，极谱分析的发展迅速，它特别适合于中小型实验室，且成本低廉，方法简便、快速、灵敏、可靠，是有机分析的重要工具。利用它不但可以进行有机物的定性鉴定和混合物的定量分析工作，而且还可以进行 (1) 有机反应的物理现象研究，如测定反应速度，结构式的鉴定，顺反异构和互变异构平衡的研究等。(2) 采用控制电位技术，可选择有机合成的可能方法。(3) 观察反应过程，测量其动力学与机理，确定反应的终产物，以及研究有机化合物的一些性质，研究反应中间体(自由基)等。(4) 利用微电极技术，可直接进行生物活体研究工作。

有机极谱分析理论和无机极谱分析基本上是相同的。有机极谱电流的类型有：氧化还原电流(扩散电流、受电极反应控制的极谱电流、动力电流和催化电流)、吸附伏安法的吸附电流和液/液界面电化学的转移电流(传输电流)。常采用的方法和技术有普通极谱法，示波极谱法，脉冲极谱法和在静态微电极上的线性扫描伏安法，在旋转电极上的伏安法，循环伏安法，现代方波伏安法，吸附伏安法和液/液界面电化学等。经验表明，以用脉冲极谱、示波极谱、卷积伏安法(新极谱法)及线性扫描伏安法较方便，尤以卷积伏安法和逆向脉冲技术在有机极谱分析中为较好的分析方法。

5.2 能用极谱法测定的有机物范围

1) 能在电极上还原的有机物中的键和官能团。表 5.1 所列的各种官能团都能起还原反应。文献还报道过二千多种有机化合物的半波电位表。

2) 能在电极上氧化的有机物中的键和官能团。表 5.2 所示的各种官能团都能起氧化作用产生阳极波。如用汞以外的材料做微电极时,能向正电位方向扩大很多,只受溶剂、存在的阳离子及电极材料氧化作用的限制。

表 5.1 能进行电还原的官能团

Dienes: Conjugated Double Bonds	双烯: 共轭双键类
Acetylenes	乙炔类
Conjugated Aromatics	共轭芳族化合物类
Aldehydes	醛类
Ketones	酮类
Quinones	醌类
Hydroquinones	氢醌类
Conjugated Carboxylic Acids	共轭酸类
Peroxides	过氧化物类
Sulfones	砜类
Sulfides	硫化物类
Sulfonium Salts	砷盐类
Thiocyanates	硫氰酸盐或酯类
Disulfides	二硫化物类
Halides	卤化物类
Heterocycles	杂环化合物类
Organometallics	有机金属化合物类
Aromatic Carboxylic Acids	芳族羧酸类
Imines	亚胺类
Oximes	肟类
Nitriles	腈类
Diazo Compounds	重氮化合物类
Nitroso Compounds	亚硝基化合物类
Nitro Compounds	硝基化合物类

3) 能产生用作氢催化波的有机官能团。如胺类、醌类、酸类及杂环含氮化合物等。

表 5.2 能进行电氧化的有机官能团

Aromatics	芳族化合物类
Ethers	醚类
Heterocyclics	杂环类 (吡喃)
Nitroaromatics	亚硝基芳族类
Olefins	烯烃类
Amines	胺类
Aromatic Amines	芳胺类
Heterocyclic Amines	氮杂环类 (吡啶)
Phenols	酚类
Aliphatic Halides	脂肪族卤化物类
Aromatic Halides	芳族卤化物类
Organometallics	有机金属化合物类
Carboxylic Acids	羧酸类
Alcohols	醇类

4) 非电活性物质。有些有机化合物虽然没有电活性,但可用化学处理的方法转变为极谱活性物质。对这些化学方法要求反应速度快,产率接近定量,且不产生干扰物质。常用的处理方法有:

(a) 加入活性基团。如苯不能直接测定,但可硝化后进行测定。

(b) 转化为极谱活性物质。

氧化: 如将醇氧化为醛后测定。

分解: 如空气、气油中的四乙基铅, 可用 HCl 分解后测 Pb^{2+} 。

水解: 测定纤维素中的成糖时, 用 HCl 使之水解成醛, 再测定醛。

(c) 测定所消耗的极谱活性剂——间接测定。

如脂环酮 + 过量 Na_2SO_3 , 测余下的 Na_2SO_3 量, 即可求出前者的量; 测肥皂时, 加入过量的硫酸镉, 使肥皂全部沉淀, 测余下

的 Cd^{2+} ，求出肥皂量。

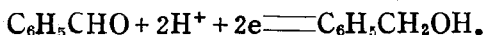
(d) 形成一个电活性络合物。

5) 采用吸附伏安法或液/液界面电分析化学法，能测定一些用常规方法难以测定的许多有机物、药物、或生物物质，以及高分子化合物等非电活性物质。

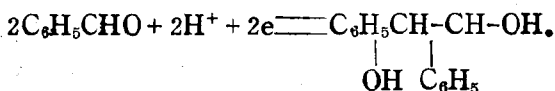
5.3 有机极谱分析的一般特点

5.3.1 pH 的影响

由于有机化合物的电极反应常有氢离子参加，因此通常都在缓冲溶液中进行，其半波电位与氢离子浓度有关，而且，pH 的改变经常会导致反应产物的改变。例如，苯甲醛在碱性溶液中被还原时，在 -1.4V 处有一个波是由于形成苯甲醇所致：



当溶液 $\text{pH} < 2$ 时，在大约 -1.0V 处出现一个波，波高为前者的一半，此为均二苯基乙二醇，即



如果 pH 在两者之间，则两个波都可以观察到，说明上两个反应都发生了。上述事实说明，极谱波的个数、波形及半波电位值都与 pH 有很大的关系。因此，良好的缓冲液对于得到重现性的结果是十分重要的。

在研究生物物质时，最好采用两性离子(生化)缓冲溶液，因为一般的缓冲剂有许多不足之处：

首先，单就化学上考虑，选用的缓冲剂的 pK 值应尽量接近欲加稳定的 pH 值。生物、生化实验最重要的 pH 值范围一般在 6.5—8.5 之间，而许多传统的缓冲剂由于 pK 值过大或过小，就不很理想。这是因为，只有当起缓冲作用的共轭酸碱的浓度相等或十分

接近时,体系才具有最大或相对大的缓冲能力,这时它的 pH 值就正好等于或十分接近它的 pK 值。以在生物、生化实验中广泛使用的碳酸-碳酸盐缓冲剂为例,因碳酸的 pK 值为 6.3,若将它配成 pH 值为 7.0—7.5 的缓冲溶液,其缓冲能力便不足以有效地维持溶液的一定 pH 值。其它传统缓冲剂也有类似的缺点。

其次,作为生化缓冲剂,它不应当干扰生化反应的进程,许多传统的缓冲剂就难以满足这一要求。例如,碳酸-碳酸盐体系的两个组分皆是许多重要生化反应的参与者。常用的磷酸盐缓冲剂的磷酸根离子对二价及高价阳离子有不可忽视的络合能力,因而抑制一系列跟金属离子相关的生化反应。同时,磷酸根离子又是许多生化反应的激活剂,抑制剂或活性参与物的代谢产物,这就使得对实验结果的分析变得复杂化。TRIS (即三羟甲基氨基甲烷)是自 1960 年以来细胞培养和组织培养技术广泛发展而大量使用的另一种传统缓冲剂,它的缺点也是显而易见的,因为它是一个一级脂肪胺,具有一定反应性,经常是生化反应的抑制剂。其它缓冲剂,如柠檬酸、硼酸及它们的盐,甘氨酸、巴比妥等等也都有相应的缺点。

鉴于上述缓冲剂的缺点,人们提出了使用两性离子缓冲剂(Zwitterionic Buffer)的建议。这些两性离子缓冲剂为牛磺酸($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$)、或甘氨酸($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)的各种 N 取代衍生物。它们跟氨基酸一样,一个分子上同时有正、负极性基团,因而一身两职,既可作为共轭酸,亦可作为共轭碱,而且,除个别例外,可直接使用而不必以钠盐等盐类形式来使用。表 5.3 按 pK 值的顺序列出了 13 种两性离子缓冲剂的名称、缩写名称、pK 值及其它性质。

综上所述,由于有机极谱中常涉及到键的断裂,这与无机极谱的价态改变是有区别的,在有机极谱中氢离子常参与反应,所以要达到恒定的 E_p 值,需采用良好的缓冲底液。

5.3.2 溶剂的选择

由于很多的有机物以及它们的电化学反应的产物都是不溶于水的，而绝大多数却能溶于适当的有机溶剂或混合溶剂（水和有机物）中，所以在有机极谱分析中常采用有机溶剂或混合溶剂。

常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、丙酮、二氧六环、乙二胺、甲酰胺、冰醋酸和乙二醇等。目前常用二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)，支持电解质则常采用季胺盐(如四丁基碘化胺等)和锂盐(如氯化锂等)。

选择有机溶剂的条件：溶解度，溶剂纯化的难易，溶剂稳定阴阳离子基的能力，使用的电位范围，其它如电极的类型、价格、毒性、熔点、沸点等。

早期文献报道对氧化反应的研究用苯腈或丁腈，对还原反应的研究用 DMF 或 DMSO。近期研究氧化还原反应多使用非络合性的溶剂二氯甲烷，这种溶剂的优点在于，自由基和阴阳离子都可在溶液中可逆地形成，而且还可用其它方法（如紫外可见吸收光谱，核磁共振等）来配合研究。

二氯甲烷沸点低(40°C)，虽采用特殊设计的电解池，除氧和挥发问题仍较大。为此，改用 1,5-二氯乙烷代替之，沸点高(83.4°C)，其它方面性质与二氯甲烷相似。

非水溶液中支持电解质的选择取决于：价格的高低，纯化的难易和平衡阳离子的络合作用。一般采用四烷基铵盐作为支持电解质。常用高氯酸四丁基铵(TBAP)、高氯酸四乙基铵(TEAP)、氯化四丁基铵，溴化四丁基铵、碘化四丁基铵、高氯酸锂等。其中以前两种较好，卤化四丁基铵在 $< +1.0\text{V}$ 电位时，易被氧化为 I_2 ， Br_2 和 Cl_2 ，因此在氧化反应中使用不太好。

有许多有机化合物是溶于水的，应使用水溶液进行研究。对于不溶于水的有机物，应尽量采用水和有机溶剂的混合液作溶剂较好，尽可能少用纯的有机溶剂。另外，如果迫不得已要用苯、甲

表 5.3 两性离子缓冲剂表

中英文名称	缩名	pK _a (20°C)	ΔpK _a /度	0°C 时在水 中的溶解度 M/升	缓冲剂与金属离子的络合 常数 LgK _m Mg ²⁺ Ca ²⁺ Mn ²⁺ Cu ²⁺
2-(N-Morpholino) ethanesulphonic acid 2-(N-吗林)-乙磺酸	MES	6.15	-0.011	0.65	0.8 0.7 0.7 —
N-(2-Acetamido) iminodiacetic acid N-(2-乙酰氨基)亚氨基二乙酸	ADA	6.62	-0.011	0.09	2.5 4.0 4.9 9.7
Piperazine-N,N'-bis(2-ethanesulphonic acid) N,N'-双(2-乙磺酸)哌嗪	PIPES	6.80	-0.0085	1.4	— — — —
N-(2-Acetamido)-2-aminoethanesulphonic acid N-(2-乙酰氨基)-2-氨基乙磺酸	ACES	6.88	-0.020	0.22	0.4 0.4 — 4.6
N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulphonic acid N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸	BES	7.15	-0.016	3.2	— — — 3.5
3-(N-Morpholino) propanesulphonic acid 3-(N-吗林)-丙磺酸	M(O)PS	7.20	-0.011	3.09	— — — —

(续表)

中英文名称	缩写名	pK _a (20°C)	ΔpK _a /度	0°C时在水 中的溶解度 M/升	缓冲剂与金属离子的络合 常数 ¹ /gK _m Mg ²⁺ Ca ²⁺ Mn ²⁺ Cu ²⁺
N-[Tris(hydroxymethyl)-methyl]-2-aminooethanesulphonic acid N[三-(羟甲基)-甲基-1,2-氨基乙磺酸]	TES	7.50	0.020	2.6	— — — 3.2
N-2-Hydroxyethylpiperazine-N'-2-ethanesulphonic acid N-(2-羟乙基)-N'-(2-乙磺酸)哌嗪	HEPES	7.55	-0.015	2.25	— — — —
N-2-Hydroxyethylpiperazine-N'-3-propanesulphonic acid N-(2-羟乙基)-N'(-3-丙磺酸)哌嗪	(H)EPPS	8.00	-0.011	1.58	— — — 不詳
N-[Tris(hydroxymethyl)methyl]-glycine N-三-(羟甲基)-甲基-甘氨酸	TRICIN(E)	8.15	-0.021	0.8	1.2 2.4 2.7 7.3
N,N-(Bis-2-hydroxyethyl) glycine N,N-双羟甲基-甘氨酸	BICIN(E)	8.35	-0.018	1.4	1.5 2.8 3.1 8.1
2-(Cyclohexylamino) ethanesulphonic acid α-环己氨基-乙磺酸	CHES	9.55	-0.011	1.14	不詳 不詳 不詳 不詳
3-(Cyclohexylamino) propanesulphonic acid β-环己氨基-丙磺酸	CAPS	10.40	-0.021	0.47	不詳 不詳 不詳 不詳

注 “—”为忽略不计

苯或苯胺时,也应取苯(或甲苯、苯胺)与甲醇(或乙醇)的混合溶剂较好,否则很难选用支持电解质。

应该指出的是,在有机极谱分析中,底液的选择是十分重要的。如在分析 F3038 时,在生理食盐水中峰高 i_p 值约为盐酸底液中的 14 倍。对于某些物质(尤其是在药物分析中),选用生理食盐水做底液较好。

综上所述,只要选择好底液,利用适当的电极(固体或汞电极),采用合适的方法,并结合微电极和化学修饰电极技术,就可在 $+1.5\text{V} \sim -3.01(\text{V vs SCE})$ 的电位范围内,对所有的(原则上说)有机物进行电化学研究和极谱分析。

5.3.3 电极反应的不可逆性

可逆的有机电极反应几乎没有。普通极谱法的阶梯形曲线,本来分辨率和灵敏度就差,再应用于有机物时就更差了,所以要求半波电位相差很大的两有机物才能进行鉴别和分别测定,其灵敏度一般只能达到 10^{-4} M 级。只有记录峰形曲线的脉冲极谱法才能克服由于不可逆反应而使波形拉长、变斜的缺点和提高灵敏度。

总之,只有严格地保持恒定不变的相同电解条件,其半波电位值和波形才能重现,才能作为官能团或取代基存在及相互比较的依据,才能进行定性和定量分析。

显然, $E_{1/2}$ 是与电活性基团的性质、立体结构及取代基的性质等等有关。

在有机极谱分析中,为确保结果的正确性,常采用标准加入法进行定性分析,而不用半波电位或峰电位单独做鉴定的依据。在定量分析时,则常采用校正曲线法或标准加入法。

5.4 有机极谱分析的实际应用

由于吸附伏安法和液/液界面电化学的迅速发展,以及各种化学修饰电极的使用,大大地推动了有机极谱分析的发展,扩大了应用范围,提高了灵敏度,无论在药物分析、生物物质的检测或在食品、卫生、环保、地质、冶金、医学与生化中的应用,都取得了很大的成绩。各种有机物质都可进行极谱分析和电化学研究,在此不一一举例,有关参考文献上都有综述。本书附录Ⅱ表B中列出了常见的有机物质的半波电势表。本章参考文献见[36—40]。

习 题

- 5.1 为什么说极谱分析是一种有效的有机分析手段?它用于有机物的分析时有何优点?有何缺点?
- 5.2 有机极谱分析的介质如何选择?应注意哪些问题?

6 暂态分析技术

6.1 引言

6.1.1 稳态与暂态

什么是电化学暂态和稳态?一般地说,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,或基本上可认为不变,这种状态称为电化学稳态。反之,未达到稳态的阶段称为暂态。

绝对的稳态是不存在的,稳态和暂态是相对而言的。从暂态到稳态是逐渐过度的,暂态和稳态的划分是以参量变化显著与否为标准的。例如,普通直流极谱曲线(图 2.2),在残余电流阶段和达到极限扩散电流阶段,由于电极电势和电流的变化都很缓慢,可认为系统处于稳态。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例。

6.1.2 稳态电流与暂态电流

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,因此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应是由于电极

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速度，这对于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，一部分称为法拉第电流，这种电流是由电极界面的氧化或还原反应所产生的。另一部分可称为非法拉第电流，这种电流是由于双电层电荷的改变所产生的，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

$$i_c = \frac{dq}{dt} = \frac{d(C_d \varphi_a)}{dt} = C_d \frac{d\varphi_a}{dt} + \varphi_a \frac{dC_d}{dt}, \quad (6.1)$$

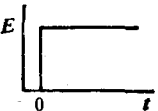
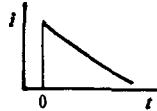



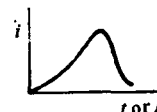
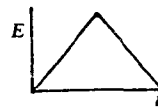

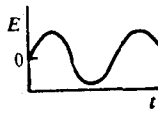
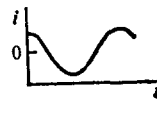
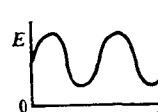
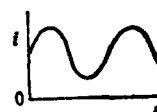
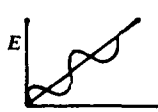
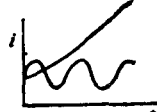
式中 C_d 为双电层电容， φ_a 为从零电荷电势算起的电极电势。上式右边第一项为电极电势改变时引起的双电层充电电流。第二项为双电层电容改变时引起的双电层充电电流。当表面活性物质在电极界面吸(脱)附时，双电层电容发生剧烈变化，这时等二项可达很大数值，表现为吸(脱)附电容峰。利用暂态电流可以研究电极界面的吸附和测定电极的实际表面积。

6.1.3 暂态分析法

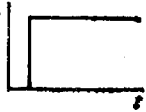
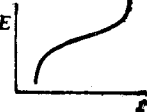

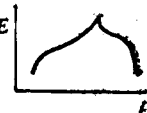
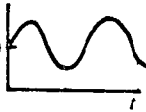
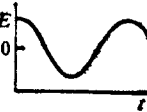
暂态系统虽然比较复杂，但是暂态方法比稳态方法多考虑了时间因素，因此可以利用各基本过程对时间的不同响应，达到研究各基本过程和控制电极总过程的目的。

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。常用的方法有计时分析法、线性扫描伏安法、循环伏安法以及交流技术等。表 6.1 列出了常用的暂态分析方法。本章只介绍其中的直流方法，交流方法将在下一章进行讨论。

表 6.1 电极分析化学中常用的暂态分析方法

Method	Perturbation	Typical response
1. Potential perturbation (a) Single potential step		
(b) Double potential step		
(c) Linear sweep voltammetry		
(d) Cyclic voltammetry		
(e) Nonbiased impedance using a controlled sinusoidal potential		
(f) Impedance with dc potential bias		
(g) Impedance with dc ramp (including ac polarography)		

续表 6.1

Method	Perturbation	Typical response
2. Current perturbation		
(i) Single-current step		
(j) Double-current step		
(k) ac impedance		

6.2 计时电流法和计时库仑法

在电分析化学中，记录电流或电极电势等与时间的关系曲线的方法称为计时分析法。测量电流—时间的关系方法，称为计时电流法。记录电势—时间的关系方法，称为计时电势法，而记录电量—时间关系的方法，称为计时库仑法等。

计时电流法是一种控制电极电势的分析方法。事实上，我们前面介绍的极谱法和伏安法，以及第7章的交流技术，都属于控制电极电势的方法，或迫使电极电势按规定方式变化，记录电流—直流电势的关系曲线。在对这些问题进行理论处理时，首先求得一滴汞寿命期间的 $i-t$ 曲线（普通直流极谱），或一个脉冲持续期间的交流电流 $i-t$ 曲线，都是计时电流曲线。这里我们要讨论的计时电流法，系静止平面电极的半无限线性扩散条件下，由于

电势阶跃所产生的 $i-t$ 曲线, 其理论表示式已在第 2 章给出, 即 Cottrell 方程式

$$i_a(t) = \frac{nFA D^{1/2} C_0^*}{(\pi t)^{1/2}}, \quad (6.2)$$

若电极电势不是阶跃达到极限电流电势则

$$i(t) = \frac{nFA D_0^{1/2} (C_0^* - C_0^0)}{(\pi t)^{1/2}}. \quad (6.3)$$

其中 C_0^0 为电极的表面浓度。

若记录电流的积分, 由 (6.2) 式

$$Q(t) = \int_0^t i_a(t) dt = \frac{2nFA D_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2}} t^{1/2}. \quad (6.4)$$

与时间的关系曲线, 便得到计时库仑曲线。

一般电极电势的起始值 E_i 选择不发生电极反应的电势值, 突然阶跃至一新电势值 E_f , 使电极反应发生, 典型的阶跃电势波形, $i-t$ 曲线如表 6.1(a) 所示。显然也能采用逆向技术, 即电势由 E_i 阶跃至 E_f , 保持于 E_f 一段时间后又阶跃回到 E_i 值。逆向技术或称环路技术的 $i-t$ 曲线如表 6.1(b) 所示。

计时电流法和计时库仑法, 一般作为电极过程动力学的研究方法, 可用来测定电子反应数 n 、电极的实际面积 A 及物质的扩散系数 D_0 等。

6.3 计时电势法

与控制工作电极的电势法不同, 若控制流过工作电极的电流 (常常为一恒定值), 记录工作电极电势与时间的关系曲线的方法, 称为计时电势法。其仪器方框图如图 6.1 所示。

一般说来, 控制电流的仪器较控制电势法简单, 用恒流源即能工作, 控制电流法的数学处理也较简单。但双电层充电效应影响大, 不易消除, 多组分体系处理较复杂, 记录的 $E-t$ 曲线, 不如

控制电势法的 $i-E$ 曲线容易准确测量。常用的控制电流方法,和 $E-t$ 曲线如表 6.1(i)(j)所示。

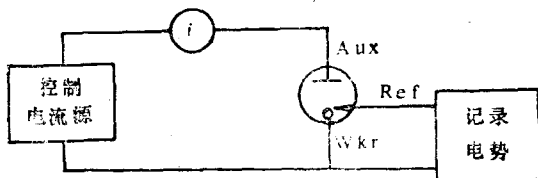


图 6.1 计时电势法装置框图

6.3.1 一般理论

若电极反应为：



起始仅氧化态 O 存在,其本体浓度为 C_O^* ,还原态 R 起始不存在。并假定电极为平面电极,溶液不搅拌,这些条件与 2.3 节相同,因此有同样的扩散方程和界面条件

$$\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2}, \quad (6.5)$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2}. \quad (6.6)$$

$$\left. \begin{aligned} C_O(x, 0) = C_O^*, \quad C_R(x, 0) = 0, \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O^*, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x, t) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (6.7)$$

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0. \quad (6.8)$$

因为外加于电解池的电流 $i(t)$ 已知,因此,在任何时刻的电极表面浓度应遵从(2.22)式,在这里为

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA}. \quad (6.9)$$

由于(6.9)式包含有界面浓度梯度,使得我们求解扩散方程不需要考虑电极反应的速率或者说可逆性。参照第二章的方法,对

(6.5)–(6.7)式求解得到

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x} \quad (6.10)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = B(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x} \quad (6.11)$$

由(6.8)式界面条件, 可得

$$B(s) = -A(s)\xi, \quad (6.12)$$

其中 $\xi = (D_O/D_R)^{1/2}$. 对(6.9)式作 Laplace 变换得到

$$D_O \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\bar{i}(s)}{nFA} \quad (6.13)$$

将(6.10)式代入(6.13)式, 求得积分常数 $A(s)$, 可得

$$A(s) = -\frac{\bar{i}(s)}{nFAD_O^{1/2}s^{1/2}}, \quad (6.14)$$

因此,

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} - \left[\frac{\bar{i}(s)}{nFAD_O^{1/2}s^{1/2}} \right] e^{-(s/D_O)^{1/2}x}, \quad (6.15)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}} e^{-(s/D_R)^{1/2}x}. \quad (6.16)$$

利用卷积处理, 直接对(6.15)和(6.16)作 Laplace 逆变换, 能够得到积分方程。由

$$\bar{C}_O(0, s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_O^{1/2}s^{1/2}}, \quad (6.17)$$

作逆变换得到

$$C_O(0, t) = C_O^* - (nFAD_O^{1/2}\pi^{1/2})^{-1} \int_0^t \bar{i}(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau. \quad (6.18)$$

同样

$$C_R(0, t) = (nFAD_R^{1/2}\pi^{1/2})^{-1} \int_0^t \bar{i}(\tau)(t-\tau)^{-1/2}d\tau. \quad (6.19)$$

下面对不同的控制电流函数作一些讨论。

1) 恒电流, $i = \text{常数}$ 。因此, $\bar{i}(s) = i/s$, 代入(6.15)式后作 Laplace 逆变换, 得到恒电流电解的浓度方程式

$$C_o(x, t) = C_o^* - \frac{i}{nFAD_o} \left\{ 2 \left(\frac{D_o t}{\pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_o t}\right) - x \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}}\right] \right\}. \quad (6.20)$$

电解开始后的所有时间, 由 $\left[\frac{\partial C_o(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i}{nFA}$ 为常数, $C_o(0, t)$ 连续地减小, 由(6.20)式能够得到 $C_o(0, t)$ 的表示式, 或直接由(6.17)式, 代入 $\bar{i}(s) = i/s$ 得到

$$\bar{C}_o(0, s) = \frac{C_o^*}{s} - \frac{i}{nFAD_o^{1/2}s^{3/2}}, \quad (6.21)$$

作逆变换得到

$$C_o(0, t) = C_o^* - \frac{2it^{1/2}}{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}. \quad (6.22)$$

我们把加恒电流电解开始, $C_o(0, 0) = C_o^*$ 到 $C_o(0, \tau) = 0$ 的时间 τ , 叫做过渡时间。由(6.22)式, $t = \tau$ 时可求得

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_o^*} = \frac{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 85.5 nD_o^{1/2} A \frac{\text{mA s}^{-1/2}}{\text{cm}^{-3} \cdot \text{mM}}. \quad (6.23)$$

(6.23)式叫做 Sand 方程。当 $t > \tau$ 时, 电极表面的氧化态 O 的流量将不足够大, 以达到外加电流 i 所应建立的电量, 电极电势将迅速变负, 引起新的电极反应, 如表 6.1(i) 所示。显然由 $E-t$ 曲线测得的 τ 值, 或 $i\tau^{1/2}$ 能够用于测定电活性物质的浓度 C_o^* 和扩散系数 D_o , 这是计时电势分析法的基础。若过渡时间常数 $i\tau^{1/2}/C_o^*$ 随 i 或 C_o^* 的变化不为常数, 则表明电极过程偶合均相化学反应、吸附等; 或者由于双电层充电, 或对流开始发生作用致使测量不准确。

若令 $\lambda_o = x/2(D_o t)^{1/2}$ ($0 \leq t \leq \tau$), (6.20)式也能写成无量纲形式

$$\frac{C_o(x, t)}{C_o^*} = 1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \left[\exp(-\lambda_o^2) - \pi^{1/2} \lambda_o \operatorname{erfc}(\lambda_o) \right], \quad (6.24)$$

$$\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} = 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}. \quad (6.25)$$

同样对还原态($0 \leq t \leq \tau$)时有

$$\frac{C_R(x, t)}{C_O^*} = \xi \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} \left[\exp(-\lambda_R^2) - \pi^{1/2} \lambda_R \operatorname{erfc}(\lambda_R) \right]. \quad (6.26)$$

$$C_R(0, t) = \frac{2it^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}D_R^{1/2}} = \xi \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2} C_O^*, \quad (6.27)$$

其中
$$\lambda_R = \frac{x}{2(D_R t)^{1/2}}.$$

2) 程序电流 $i(t) = \beta t$. 可以采用任何函数形式的电流, 对随时间线性变化的电流, $i(t) = \beta t$, β 为常数.

$$\bar{i}(s) = \beta/s^2. \quad (6.28)$$

(6.17)式变为

$$\bar{C}_O(0, s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{\beta}{nFAD_O^{1/2}s^{5/2}}, \quad (6.29)$$

$$C_O(0, t) = C_O^* - \frac{2\beta t^{3/2}}{nFAD_O^{1/2}\Gamma(5/2)}. \quad (6.30)$$

若

$$i(t) = \beta t^{1/2}, \quad (6.31)$$

$$\bar{i}(s) = \frac{\beta\pi^{1/2}}{2s^{3/2}}, \quad (6.32)$$

$$\bar{C}_O(0, s) = \frac{C_O^*}{s} - \frac{\beta\pi^{1/2}}{2nFAD_O^{1/2}s^2}, \quad (6.33)$$

$$C_O(0, t) = C_O^* - \frac{\beta\pi^{1/2}t}{2nFAD_O^{1/2}}. \quad (6.34)$$

6.3.2 恒电流电解的 E-t 曲线

1. 可逆波

遵从 Nernst 方程, 由(6.25)和(6.27)式代入 Nernst 方程得到

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}, \quad (6.35)$$

其中

$$E_{\tau/4} = E^{0'} - \frac{RT}{2nF} \ln(D_O/D_R). \quad (6.36)$$

为 $t = \frac{\tau}{4}$ 时的电势。 $E_{\tau/4}$ 的性质似半波电势 $E_{1/2}$ 。 同样, 对可逆过

程 $E - \lg[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ 为一直线, 其斜率为 $2.303 \frac{RT}{nF}$ 。

$$|E_{\tau/4} - E_{3\tau/4}| = 47.9/\text{nmV}(25^\circ\text{C}).$$

2. 完全不可逆波

对完全不可逆过程, (6.9)式应改写为

$$\frac{i}{nFA} = k_i^0 C_O(0, t) \exp\left[\frac{-\alpha n_a F E}{RT}\right]. \quad (6.37)$$

$$\frac{i}{nFA} = k^0 C_O(0, t) \exp\left[\frac{-\alpha n_a F (E - E^{0'})}{RT}\right], \quad (6.38)$$

将(6.25)式代入上式得到

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln\left(\frac{nFA C_O^* k^0}{i}\right) + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln\left[1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right]. \quad (6.39)$$

与 sand 方程结合, 能够得到

$$E = E^{0'} + \left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right) \ln\left[\frac{2k^0}{(\pi D_O)^{1/2}}\right] + \left(\frac{RT}{\alpha n_a F}\right) \ln(\tau^{1/2} - t^{1/2}). \quad (6.40)$$

由(6.39)式知, 随着电流的增加, 完全不可逆波向负的方向移动。 且 $|E_{\tau/4} - E_{3\tau/4}| = 33.8/\alpha n_a \text{mV}(25^\circ\text{C})$ 。

3. 准可逆波

对准可逆反应, 基于(若起始存在 R) (3.38)式

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_O(0, t) e^{-\alpha n_f \eta}}{C_O^*} - \frac{C_R(0, t) e^{(1-\alpha) n_f \eta}}{C_R^*}. \quad (6.41)$$

和(6.25), (6.27)式能够得到

$$\frac{i}{i_0} = \left[1 - \frac{2i}{nFAC_0^*} \left(\frac{t}{\pi D_0} \right)^{1/2} \right] e^{-\alpha n f \eta} - \left[1 + \frac{2i}{nFAC_R^*} \left(\frac{t}{\pi D_R} \right)^{1/2} \right] e^{(1-\alpha)n f \eta}.$$

或写为电流密度 j 的表示式

$$j = k_f \left[nFC_0^* - 2j \left(\frac{t}{\pi D_0} \right)^{1/2} \right] - k_b \left[nFC_R^* + 2j \left(\frac{t}{\pi D_R} \right)^{1/2} \right]. \quad (6.43)$$

当 $C_k = 0$ 时

$$j = k_f nFC_0^* - \frac{2jt^{1/2}}{\pi^{1/2}} \left(\frac{k_f}{D_0^{1/2}} + \frac{k_b}{D_0^{1/2}} \right). \quad (6.44)$$

一般用恒电流技术研究电极过程时,用小的电流扰动,使电势变化较小,即 η 较小,由(6.42)式线性化得到

$$-\eta = \frac{RT}{nF} i \left[\frac{2t^{1/2}}{nFA\pi^{1/2}} \left(\frac{1}{C_0^* D_0^{1/2}} + \frac{1}{C_R^* D_R^{1/2}} \right) + \frac{1}{i_0} \right]. \quad (6.45)$$

因此,当 η 值较小时, $\eta - t^{1/2}$ 为线性直线,由截距能求得交换电流.

6.3.3 双层电容的影响

外加电流阶跃,引起电极电势随时间变化,双电层的充电电流总是存在的

$$i_c = -AC_a \frac{d\eta}{dt} = -AC_a \frac{dE}{dt}. \quad (6.46)$$

因此,外加的电流 i 仅一部分(i_f)用于法拉弟电解反应,一部分用于双电层充电.

$$i = i_f + i_c \quad (6.47)$$

由于 i_c 正比于 $\frac{dE}{dt}$, 其影响在 $E-t$ 波的起始部分和过渡时间 τ 时

最大, $E-t$ 曲线失真, 使测量 τ 困难。最简单的校正方法, 乃假设 i_c 为常数(显然不成立), 于是

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_0^*} = \frac{i_f\tau^{1/2}}{C_0^*} + \frac{i_c\tau^{1/2}}{C_0^*} \quad (6.48)$$

令 $A = i_f\tau^{1/2}/C_0^*$, 为真实的计时电势常数, 其值由(6.23)式给出为 $nFAD_0^{1/2}C_0^*/2$, 令 $B = i_c\tau$ 为对平均双层电容 (C_d) 平均从起始电势充电至 τ 时电势(其差值为 ΔE) 所需总电量数。为校正因子, 由(6.48)式得到

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_0^*} = A + \frac{B}{C_0^*\tau^{1/2}} \quad (6.49)$$

由(6.49)式, 用 $i\tau - \tau^{1/2}$ 作图, 其斜率为 AC_0^* , 截距为 B , 便求得了真实的计时电势常数。用这种方法也可校正氧化膜的形成以及吸附物质的影响。(6.47)式变为

$$i = i_f + i_c + i_{ox} + i_{ads} \quad (6.50)$$

其中 i_{ox} 为氧化膜的形成(或还原)电流, i_{ads} 为吸附物质消耗的电流。类似的处理方法参见文献。

C_d 影响校正的更严格的处理方法见文献。显然, 在 τ 值小时, 双层电容的影响不能忽视, 由于 $E-t$ 曲线失真, 测量的准确校正困难, 使控制电流法不比控制电势法更好。此外长时间实验, 引起的自然对流也应注意。

6.3.4 循环计时电势法

电流逆向技术或循环电流技术所外加电流的波形如表 6.1(j) 所示。若定义阶跃函数

$$S_{\tau_i}(t) = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_i \\ 1, & t > \tau_i \end{cases} \quad (6.51)$$

则对循环计时电势法外加电流可表示为

$$i = i + S_{\tau_1}(-2i) + S_{\tau_1}(2i) + \dots, \quad (6.52)$$

理论处理表明, 这些过渡时间具不同的长度, 若令 $a_n = \tau_n/\tau_1$, 则

$\alpha_1 = 1.00$, $\alpha_2 = 0.333$, $\alpha_3 = 0.588$, $\alpha_4 = 0.355$, $\alpha_5 = 0.546$, $\alpha_6 = 0.366$, ...。详细讨论见文献。

6.3.5 导数计时电势法

对可逆反应, 由(6.35)式求 $\frac{dE}{dt}$ 得

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{RT}{2nF} \left[\frac{\tau^{1/2}}{t(\tau^{1/2} - t^{1/2})} \right], \quad (6.53)$$

由导数的极大值可求得 τ 。Peters 等推荐用导数极小值, 对可逆过程, 极小在 $t = 4\tau/9$ 处。因为

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{\text{极小, 可逆}} = - (27/8) \left(\frac{RT}{nF\tau} \right). \quad (6.54)$$

τ 能够由测得 $\left(\frac{dE}{dt} \right)$ 极小值求得。

对完全不可逆反应, 由(6.40)式可得

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{RT}{2\alpha n_a F} [t^{1/2}(\tau^{1/2} - t^{1/2})]^{-1}. \quad (6.55)$$

在 $t = \frac{\tau}{4}$ 时 $\frac{dE}{dt}$ 有极小值。

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_{\text{极小, 不可逆}} = -\frac{2RT}{\alpha n_a F \tau}.$$

用导数法求 τ 值较少受充电电流的影响, 这是因为在过渡时间 τ 前的 $E-t$ 曲线段充电电流小。但曲线起始部分的影响仍不能忽略。

6.4 线性扫描伏安法

加一快速线性变化电压于电化学池, 或工作电极电势随外加电压快速地线性的变化。记录 $i-E$ 曲线的方法, 称为线性扫描伏安法, 简称 LSV。一般地说, 普通直流极谱 (DC) 滴汞电极

电势也是一线性变化电压,但不同于线性扫描伏安法,变化速度很慢,在一滴汞的寿命期间仅变化约 2mV 左右。因此,在处理直流极谱问题时,把一滴汞生长期间的工作电极电势视为恒定,理论处理结果,为描述一滴汞寿命期间的恒电势—电流曲线。第 2 章的结果都是基于此得出的。线性扫描伏安法则不同,恒电势的假设不成立,工作电极电势变化速度很快,可用表 6.1(c)和下式描述

$$E(t) = E_i - vt, \quad (6.56)$$

式中 E_i 为起始电极电势, v 为电压扫描速度, $E(t)$ 为扫描开始后任何时间的电极电势。

由于扫描速度很快,记录的 $i-E$ 曲线如表 6.1(c)所示,其特征和数学表示式与普通直流极谱相较有很大的不同。同时,快速扫描 $i-E$ 曲线的记录需用响应快的示波器或 $x-y$ 函数仪。过去一些教科书仅讲述线性扫描示波极谱,目前响应快的 $x-y$ 函数仪或数字显示仪器同样能很好地显示线性扫描 $i-E$ 曲线,因此用概括的名称“线性扫描伏安法”为宜。另一方面,不少研究使用固体电极作为工作电极,而不是仅仅用滴汞电极或静汞滴电极,因此理解线性扫描伏安法的一般原理是有益的和必要的。

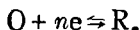
本章仍讨论无对流传质的过程,即溶液不搅拌,同时加入支持电解质消除迁移电流。有关对流传质过程的讨论,将在第八章进行。

6.4.1 线性扩散问题的求解

由于电压变化速度快,数学处理较为复杂,我们仍从平面电极入手。一方面固体电极(如 Pt, Au, C, Ag 等)多为平面电极形式。静汞电极(也称悬汞电极),或用滴汞电极的示波极谱也是在滴生长后期加线性变化电压,其面积可视为不变。特别是近年来 Princeton Applied Research 公司设计的 M303 电极体系,汞滴在极短时间长至最大面积,并保持恒定直到掉下。对这类面

积恒定的球形电极,在一定条件下可用平面电极的公式来描述,必要的话,也可作球形校正。

若研究反应



设向平面电极的传质为半无限线性扩散,溶液起始仅含氧化态 O,无还原态 R,在起始电势 E_i 时无电极反应发生。

由 2.3 节知,应用 Laplace 变换处理扩散方程和界面条件得到

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s) \exp\left[-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2} x\right], \quad (6.57)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = -A(s) \xi \exp\left[-\left(\frac{s}{D_R}\right)^{1/2} x\right], \quad (6.58)$$

式中 $\xi = (D_O/D_R)^{1/2}$,

由(2.22)式电流的表示式可得

$$\bar{i}(s) = nFA D_O \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0}. \quad (6.59)$$

将(6.57)式代入(6.59)式得到

$$\bar{i}(s) = nFA D_O [-A(s) D_O^{-1/2} s^{1/2}], \quad (6.60)$$

$$A(s) = -\bar{i}(s) / nFA D_O^{1/2} s^{1/2}. \quad (6.61)$$

因此

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} - [\bar{i}(s) / nFA D_O^{1/2} s^{1/2}] \exp\left[-\left(\frac{s}{D_O}\right)^{1/2} x\right], \quad (6.62)$$

$$\bar{C}_O(0, s) = \frac{C_O^*}{s} - \bar{i}(s) / nFA D_O^{1/2} s^{1/2}. \quad (6.63)$$

利用卷积定理,对(6.63)式作 Laplace 逆变换得到

$$C_O(0, t) = C_O^* - [nFA D_O^{1/2} \pi^{1/2}]^{-1} \int_0^t \bar{i}(\tau) (t - \tau)^{-1/2} d\tau. \quad (6.64)$$

若令函数 $f(\tau) = \bar{i}(\tau) / nFA$, 上式可写为

$$C_{\text{O}}(0, t) = C_{\text{O}}^* - (\pi D_{\text{O}})^{-1/2} \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau. \quad (6.65)$$

对还原态 R，能够得到类似的表示式

$$C_{\text{R}}(0, t) = (\pi D_{\text{R}})^{-1/2} \int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau. \quad (6.66)$$

方程(6.65)和(6.66)，仅从求解线性扩散方程，利用边界条件和流量平衡条件得到，未涉及电极过程的可逆性。因此，(6.65)和(6.66)式为适合任何电极过程的通用方程式。

6.4.2 可逆体系

下面的讨论，涉及电极过程的可逆性。首先讨论可逆过程。

1. 电流方程式

对可逆电极反应，当电极电势按(6.56)式线性地变化时，尽管电压变化速度快，但电极反应速度很快，体系能迅速建立平衡，电极表面氧化态和还原态的浓度比遵守 N Nernst 方程式

$$\frac{C_{\text{O}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)} = f(t) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^{0'})\right], \quad (6.67)$$

其比值为时间(或电极电势)的函数。

由于(6.67)式不能得到 Laplace 变换形式，使问题复杂化。为了数学处理方便，(6.67)式可改写为如下形式

$$\frac{C_{\text{O}}(0, t)}{C_{\text{R}}(0, t)} = \theta e^{-\sigma t} = \theta S(t). \quad (6.68)$$

其中 $S(t) = e^{-\sigma t}$ ， $\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - E^{0'})\right]$ ， $\sigma = \left(\frac{nF}{RT}\right)v$ 。

将(6.65)和(6.66)式代入(6.68)式能够得到

$$\int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau = \frac{\pi^{1/2} D_{\text{O}}^{1/2} C_{\text{O}}^*}{1 + \theta \xi S(t)} \quad (6.69)$$

或

$$\int_0^t i(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau = \frac{nFA\pi^{1/2} D_{\text{O}}^{1/2} C_{\text{O}}^*}{1 + \theta \xi S(t)}. \quad (6.70)$$

式中 $\xi = (D_0/D_R)^{1/2}$

这个积分方程的一般解的形式为 $i(t) = \text{常数} \cdot g(t)$, $g(t)$ 为时间的函数。但(6.69)或(6.70)式的准确解无法得到,一般需藉助于数值解法。在求解前,首先将 $i(t)$ 函数转换为 $i(E)$ 函数,这是因为我们习惯于用 $i-E$ 曲线。同时为了使我们求得的解对任何实验条件都适用,应把(6.69)或(6.70)变为无量纲(或无因次)方程。这些可由下列步骤完成。因为

$$\sigma t = \left(\frac{nF}{RT}\right) v = \left(\frac{nF}{RT}\right) (E_i - E). \quad (6.71)$$

定义 $f(\tau) = g(\sigma\tau)$, 令 $z = \sigma\tau$. 因此 $\tau = z/\sigma, d\tau = \frac{dz}{\sigma}$. 显然积分限 $\tau = 0, z = 0; \tau = t, z = \sigma t$, 于是(6.69)式的积分能够用 $g(z)$ 函数表示:

$$\int_0^t f(\tau) (t-\tau)^{-1/2} d\tau = \int_0^{\sigma t} g(z) \left(t - \frac{z}{\sigma}\right)^{-1/2} \frac{dz}{\sigma}, \quad (6.72)$$

(6.69)式可写为

$$\int_0^{\sigma t} g(z) (\sigma t - z)^{-1/2} \sigma^{-1/2} dz = \frac{C_0^*(\pi D_0)^{1/2}}{1 + \xi \theta S(t)}, \quad (6.73)$$

令函数

$$x(z) = \frac{g(z)}{C_0^*(\pi D_0 \sigma)^{1/2}} = \frac{i(\sigma t)}{nFAC_0^*(\pi D_0 \sigma)^{1/2}}, \quad (6.74)$$

(6.73)式可改写为

$$\int_0^{\sigma t} \frac{x(z) dz}{(\sigma t - z)^{1/2}} = \frac{1}{1 + \xi \theta S(t)}. \quad (6.75)$$

(6.75)式即为无量纲参变量 $x(z), \xi, \theta, S(\sigma t)$ 和 σt 表示的方程。

电流可由(6.74)式得到

$$i = nFAC_0^*(\pi D_0 \sigma)^{1/2} x(\sigma t). \quad (6.76)$$

$S(\sigma t)$ 为电极电势 E 的函数,对任何的 $s(\sigma t)$ 值,求解方程(6.75),得到 $x(z)$ 后,代入(6.76)便得到电流值。因为 $x(\sigma t)$ 在任何给定的 E 值,都是一个纯数值,所以(6.76)式描述的是 $i-E$ 曲线上任何

一点的电流和参变量之间的关系式。

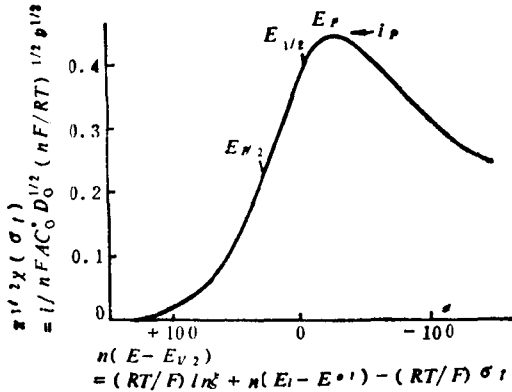


图 6.2 由无量纲电流函数表示的线性扫描伏安图

表 6.2 可逆电极过程的电流函数 $\sqrt{\pi\chi(\sigma t)}$

$(E - E_{1/2})n$ mV	$\sqrt{\pi\chi(\sigma t)}$	$\phi(\sigma t)$	$(E - E_{1/2})n$ mV	$\sqrt{\pi\chi(\sigma t)}$	$\phi(\sigma t)$
120	0.009	0.008	-5	0.400	0.548
100	0.020	0.019	-10	0.418	0.596
80	0.042	0.041	-15	0.432	0.641
60	0.084	0.087	-20	0.441	0.685
50	0.117	0.124	-25	0.445	0.725
45	0.128	0.146	-28.5	0.4463	0.7516
40	0.160	0.173	-30	0.446	0.763
35	0.185	0.208	-35	0.443	0.796
30	0.211	0.236	-40	0.438	0.826
25	0.240	0.273	-50	0.421	0.875
20	0.269	0.314	-60	0.399	0.912
15	0.298	0.357	-80	0.353	0.957
10	0.328	0.403	-100	0.312	0.980
5	0.355	0.451	-120	0.280	0.991
0	0.380	0.499	-150	0.245	0.997

问题集中到求解(6.75)式,以得到 $\chi(z)$ 值,求解的方法如用计算机得到数值解,或级数解,或解析解。求解的结果得到 $\chi(\sigma t)$ 作为 σt 或 $n(E - E_{1/2})$ 的函数的表列值,如表 6.2 和图 6.2 所以。

2. 峰电流和峰电势

从表 6.2 知,在 $n(E_p - E_{1/2}) = -28.50 \pm 0.05 \text{mV}$ 或

$$E_p = E_{1/2} - (1.109 \pm 0.002) \left(\frac{RT}{nF} \right), \quad (6.77)$$

此时函数 $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$ 具极大值 0.4463, 因此最大电流即峰电流为

$$i_p = 0.4463 n F A C_0^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2}, \quad (6.78)$$

或在 25°C

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*. \quad (6.79)$$

式中参数的单位为: i_p (A), A (cm^2), D_0 (cm^2/s), v (V/s), C_0^* (M/cm^3) (6.79) 是藉以进行定量分析的依据。同时由 (6.77) 式得到

$$E_p - E_{1/2} = E_p - E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \xi = - (1.109 \pm 0.002) \frac{RT}{nF}, \quad (6.80)$$

因此, E_p 与半波电势的差值为一常数, 在 25°C 时为 $-28.5/\text{nmV}$ 。但由于峰不尖削, 一般峰电势测量较困难。为了方便, 常测量 $i = i_p/2$ 时半峰电势, 其值为

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09 \frac{RT}{nF}. \quad (6.81)$$

在 25°C 时 $E_{p/2} = E_{1/2} + 28.0/\text{nmV}$ 。

注意到 $E_{1/2}$ 大约在 E_p 和 $E_{p/2}$ 间的中点处, 因此作为可逆波的判据可藉助于

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.2 \frac{RT}{nF}, \quad (6.82)$$

有时也用 $|E_p - E_{p/2}| = 56.5/\text{nmV}$ (25°C) 作判据。

因此, 可逆波 E_p 与扫描速度无关, 而峰电流 i_p 比例于扫描速度的平方根。同时, 对线性扫描伏安法 $i_p/v^{1/2} C_0^*$ 常数比例于 $n^{3/2}$ 和 $D_0^{1/2}$, 可用于计算电极反应的 n 值。

3. 球形校正

若线性扫描伏安法的工作电极用静汞电极（或称悬汞电极），或者用 Princeton M303 型汞电极，可用上述类似的处理方法，得到的电流方程式为

$$i = i(\text{平面}) + \frac{nFAD_0C_0^*\phi(\sigma t)}{r_0}, \quad (6.83)$$

式中 r_0 为球形电极的半径， $\phi(\sigma t)$ 为表值函数，列在表 6.2。峰电流的表示式为

$$i_p = i_p(\text{平面}) + (0.725 \times 10^5) \frac{nAD_0C_0^*}{r_0}, \quad (6.84)$$

式中 r_0 的单位为厘米，其它参数的单位与 (6.79) 式相同。由 (6.84) 式知，当扫描速度很快时， $i_p(\text{平面})$ 远大于球形校正项，在这样的条件下，电极能够看成是平面电极。

6.4.3 不可逆体系

1. 完全不可逆体系

对于完全不可逆体系，不遵守 Nernst 条件 (6.67) 式。应采用

$$\frac{i}{nFA} = D_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_f(t) C_0(0, t), \quad (6.85)$$

其中

$$k_f(t) = k^0 \exp\{-\alpha n_a f [E(t) - E^0]\}. \quad (6.86)$$

将 (6.56) 式的 $E(t)$ 表示式代入上式得到

$$k_f(t) C_0(0, t) = k_f C_0(0, t) e^{bt}, \quad (6.87)$$

其中

$$k_f = k^0 \exp[-\alpha n_a f (E - E^0)], \quad (6.88)$$

$$b = \alpha n_a f v, \quad f = \frac{F}{RT}. \quad (6.89)$$

用 6.4.2 节类似的方法能够得到一积分方程，由积分方程的数字解可给出电流方程式

$$i = nFAC_0^*(\pi D_0 b)^{1/2} \chi(bt), \quad (6.90)$$

$$i = nFAC_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{1/2} \pi^{1/2} \chi(bt). \quad (6.91)$$

式中 $\chi(bt)$ 为一表列值函数，但其值不同于 $\chi(\sigma t)$ 。由 (6.91) 知，与可逆过程相同， $i_{\infty} v^{1/2}, i_{\infty} C_0^*$ 。

函数 $\pi^{1/2} \chi(bt)$ 的最大值为 0.4958。因此，峰电流的表示式为

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} AC_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (6.92)$$

相对应峰电势可由下式求出

$$\left. \begin{aligned} \alpha n_a (E_p - E^{0'}) + \left(\frac{RT}{F} \right) \ln \left[\frac{(\pi D_0 b)^{1/2}}{k^0} \right] &= -5.34 \text{ mV}, \\ E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (6.93)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857 RT}{\alpha n_a F}, \quad (6.94)$$

或在 25°C $|E_p - E_{p/2}| = \frac{47.7}{\alpha n_a} \text{ mV}.$

由上述可知，完全不可逆过程的峰电流亦与 C_0^* 和 $v^{1/2}$ 成正比。但是峰电势 E_p 为扫描速度的函数，随着扫描速度的增加，向负的方向移动，在 25°C，扫描速度变化 10 倍，峰电势变化 $30/\alpha n_a$ mV，同时看出 E_p 包括与 k^0 有关的活化超电势。由 (6.93) 和 (6.91) 式能够得到峰电流的另一表示式

$$i_p = 0.227 nFAC_0^* k^0 \exp \left[- \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right) (E_p - E^{0'}) \right]. \quad (6.95)$$

$\ln i_p - (E_p - E^{0'})$ 为一直线，其斜率为 $-\alpha n_a f$ ，截距比例于 k^0 。

对于球形电极，引入球形校正因子 $\phi(bt)$ ，

$$i = i(\text{平面}) + \frac{nFAD_0 C_0^* \phi(bt)}{r_0}. \quad (6.96)$$

2. 准可逆体系

准可逆体系的处理较复杂，Matsuda 和 Ayabe 首先处理了这个问题。对准可逆体系

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k^0 e^{-\alpha n F [E(t) - E^{0*}]} \{ C_0(0, t) - C_R(0, t) e^{n F [E(t) - E^{0*}]} \}, \quad (6.97)$$

峰形状和各参数可表示为 α 和参数 Λ 的函数

$$\Lambda = k^0 / \left[D_0^{1-\alpha} D_R^\alpha \left(\frac{nF}{RT} \right) \nu \right]^{1/2}, \quad (6.98)$$

若 $D_0 = D_R = D$

$$\Lambda = k^0 / D^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2}, \quad (6.99)$$

电流可表示为

$$i = nF A C_0^* D_0^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \Psi(E) \nu^{1/2}. \quad (6.100)$$

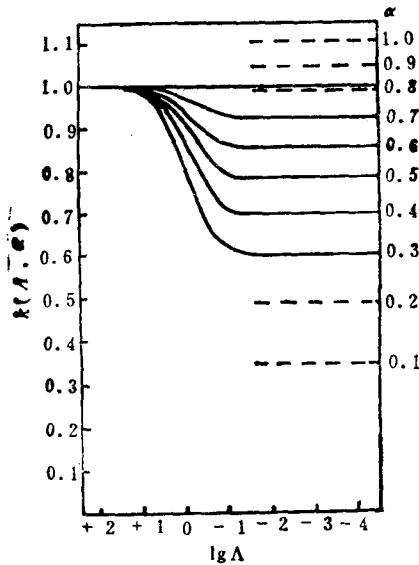


图 6.3 $k(\Lambda, \alpha)$ 函数图, $k(\Lambda, \alpha) = i_p / i_p^{\text{可逆}}$
虚线表完全不可逆反应

当 $\Lambda \geq 10$ 时, 接近于可逆体系。对准可逆体系 $i_p, E_p, E_{p/2}$ 依赖于 Λ 和 α 。峰电流的近似表示式为

$$i_p = i_p(\text{可逆})k(\Lambda, \alpha), \quad (6.101)$$

其中 $i_p(\text{可逆})$ 为可逆过程的峰电流((6.78)式)。 $k(\Lambda, \alpha)$ 函数值如图(6.3)所示。对于准可逆过程 i_p 与 $v^{1/2}$ 不成正比。峰电势

$$E_p - E_{1/2} = -E(\Lambda, \alpha) \left(\frac{RT}{nF} \right). \quad (6.102)$$

函数 $E(\Lambda, \alpha)$ 如图 6.4 所示。由半峰电势可以给出

$$E_{p/2} - E_p = \Delta(\Lambda, \alpha) \left(\frac{RT}{nF} \right), \quad (6.103)$$

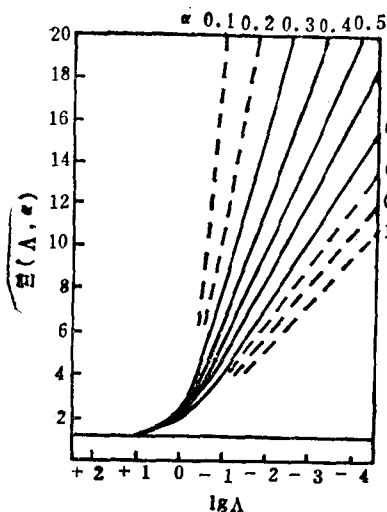


图 6.4 $E(\Lambda, \alpha)$ 函数图, 虚线表示完全不可逆反应, $E(\Lambda, \alpha) = -(E_p - E_{1/2})nF/RT$

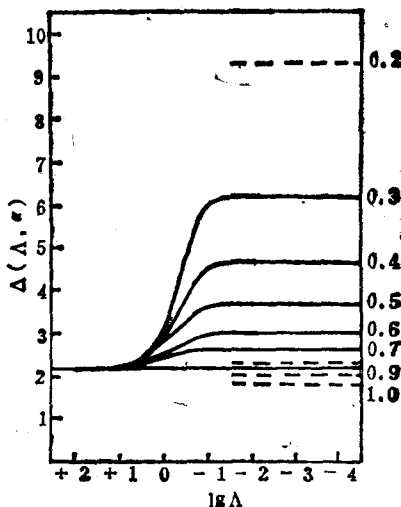


图 6.5 $\Delta(\Lambda, \alpha)$ 函数图, 虚线表示完全不可逆反应, $\Delta(\Lambda, \alpha) = (E_{p/2} - E_p)nF/RT$

函数 $\Delta(\Lambda, \alpha)$ 如图 6.5 所示。这些参数取极限值时可得到可逆波或完全不可逆波。例如函数 $\Delta(\Lambda, \alpha)$, 若 $\Lambda \geq 1$, $\Delta(n, \alpha) \approx 2.2$, 求得的 $E_{p/2} - E_p$ 为可逆波的特征值。若 $\Lambda < 10^{-2}$, $\alpha = 0.5$, $\Delta(\Lambda, \alpha) \approx 3.7$ 为完全不可逆波的特征值。因此, 所研究体系为

Nernst 可逆体系, 准可逆或不可逆体系依赖于 Λ 值, 即依赖于扫描速度。在扫描速度低时, 体系可以是可逆波, 当扫描速度高时, 同一体系将显示不可逆行为。Matsuda 和 Ayabe 建议

可逆体系为 $\Lambda \geq 15, k^0 \geq 0.3\nu^{1/2}\text{cm/s}$,

准可逆体系为

$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}, 0.3\nu^{1/2} \geq k^0 \geq 2 \times 10^{-5}\nu^{1/2}\text{cm/s}$,

完全不可逆体系为 $\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}, k^0 \leq 2 \times 10^{-5}\nu^{1/2}\text{cm/s}$ 。

线性扫描伏安法, 对于可逆过程和完全不可逆过程 $i_p \propto \nu^{1/2}$, 对准可逆过程不存在这样的比例关系, 一般作为分析用希望可逆过程具有较高的灵敏度。因此可以增加扫描速度来提高灵敏度, 但这仅仅是问题的一方面。另一方面线性扫描伏安法的主要干扰电流仍然是充电电流, 由于电极面积视为恒定, 其充电电流

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} = Ac'\nu, \quad (6.104)$$

c' 为单位面积的电容值。

法拉弟电解电流乃基于充电电流基线进行测量。法拉弟电解电流 $i_p \propto \nu^{1/2}$, 而充电电流 $i_c \propto \nu$, 因此随着扫描速度的增加, 充电电流增加的速度比法拉弟电解电流快得多

$$|i_c|/i_p = c'\nu^{1/2}(10^{-5})/2.69n^{3/2}D_0^{1/2}C_0^* \quad (6.105)$$

若 $D_0 = 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$, $c' = 20\mu\text{F}/\text{cm}^2$

$$|i_c|/i_p = \frac{(2.4 \times 10^{-8})\nu^{1/2}}{n^{3/2}C_0^*}. \quad (6.106)$$

因此, 当测定低浓度物质时, 高的扫描速度将严重干扰测定, 需选择最大的适宜扫描速度, 以得到有利的信噪比。

为了减小充电电流的影响, 也有采用阶梯斜坡式电压扫描的方法, 如图 6.6 所示。即将线性扫描电压分成 N 个阶梯, 每个阶梯间的电压增量均为 ΔE , 在每个阶梯电压的后期采样电流值, 事实上当 τ (图 6.6) 很长时, 此法接近于采样电流直流极谱, τ 很小, 此时过程就由 ΔE 的变化速率或扫描速度所控制, 所得到的 $i-E$

曲线的形状便类似普通线性扫描伏安法的峰形曲线。

至于溶液电阻和线路电阻的影响，一般采用三电极恒电位体系，它们的影响可以忽略。

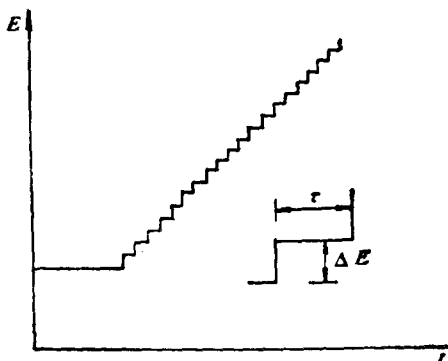


图 6.6 阶梯斜坡扫描电压(图中表示的为一个阶梯的参数)

6.5 循环伏安法

当线性扫描达到一定时间 $t = \lambda$ 时(或电极电势达到开关电势 E_λ 时)，将扫描方向反向，这样加于工作电极的电势变化如表 6.1(d)所示。所加扫描电压为三角波，工作电极的电势可表示为

$$E = E_i - ut, \quad (0 < t \leq \lambda), \quad (6.107)$$

$$E = E_i - 2v\lambda + ut, \quad (t > \lambda), \quad (6.108)$$

对这类问题的处理， $0 < t \leq \lambda$ 时与前述相同，仅当 $t > \lambda$ 时，时间-电势方程式，需用(6.108)式表示电极电势，然后进行数学处理。

循环伏安法一般说不作为成分分析方法，成分分析不需用三角波，单向扫描就达到目的。环路伏安法一般用于研究电极过程，是一个十分有用的方法。

6.5.1 可逆体系

对可逆体系, 6.4.2 节定义的函数 $S(t)$ 可以写为

$$S(t) = e^{\sigma t - 2\sigma\lambda}, \quad (t > \lambda). \quad (6.109)$$

然后便可按 6.4.2 节的方法进行处理。反向扫描的曲线的形状依赖于开关电势 E_λ , 或者说, 正向扫描的阴极波经过波峰后何时开始逆向扫描。若 E_λ 较 E_p 负 $35\text{mV}/n$, 一般地逆向扫描的 $i-E$ 曲线与正向扫描曲线的形状大体相同, 其基线为阴极波的衰减电流。不同开关电势时的 $i-t$ 曲线如图 6.7 所示。由循环伏安图可以直接测得的重要参数为阳极峰电流和阴极峰电流的比值 i_{pa}/i_{pc} , 阳极峰电势和阴极峰电势的差 $E_{pa} - E_{pc}$ 。对于可逆体系, 若阴极还原反应的产物是稳定的, 则 $i_{pa}/i_{pc} = 1$, 与扫描速度, 开关电势

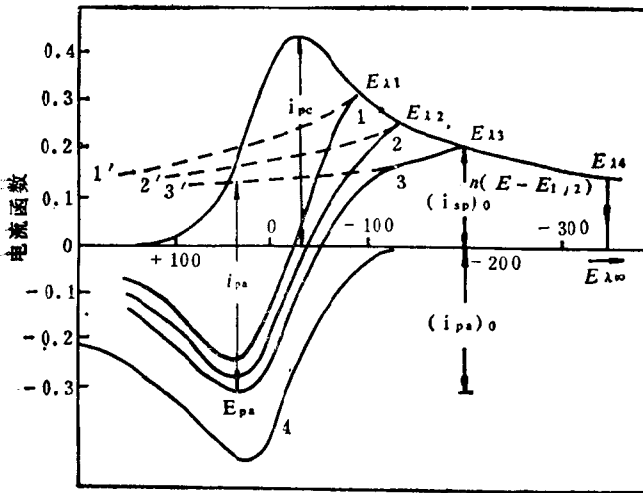


图 6.7 不同 E_λ 值时环路伏安图 ($i-E$ 曲线)

- (1) $E_\lambda = E_{1/2} - 90/n$, (2) $E_\lambda = E_{1/2} - 130/n$,
- (3) $E_\lambda = E_{1/2} - 200/n$, (4) 保持电极电势在 $E_{\lambda 4}$ 直到阴极电流衰减至零; (图中虚线为阴极电流衰减曲线, 作为测量阳极电流的基线)

E_λ (比 E_p 负 35mV/n 以上) 和扩散系数无关。这时的 $i_{p,a}$ 的测量应以衰减的阴极电流作为基线 (见图 6.7)。如果阴极扫描达到开关电势 E_λ 时, 保持在 E_λ , 使阴极电流衰减至零, 然后开始逆向扫描得到的 $i-E$ 曲线与阴极曲线相同 (图 6.7, 曲线 4) 但方向相反。这是因为阴极电流衰减至零, 意味着扩散层氧化态 O 耗竭, 产生的还原态 R 的浓度在扩散层近似为 C_0^* , 阳极扫描就相当于从起始仅含 R 的溶液进行的一样。 $i_{p,a}/i_{p,c}$ 偏离 1, 可预期存在动力学或别的复杂情况。Nicholson 提出若测量 $i_{p,a}$ 的基线不易得到时, 可以用如下关系式计算比值

$$\frac{i_{p,a}}{i_{p,c}} = \frac{(i_{p,a})_0}{i_{p,c}} + \frac{0.485(i_{s,p})_0}{i_{p,c}} + 0.086. \quad (6.110)$$

其中 $(i_{p,a})_0$ 为相对零电流基线测得的阳极峰电流, $(i_{s,p})_0$ 为在开关电势 E_λ 时的电流。

阳极峰和阴极峰电势的差值 $\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$, 能够用于判断反应是否可逆。对可逆过程, 虽然 ΔE_p 对 E_λ 有一定的依赖性, 但其值一般接近于 $2.3RT/nF$ (或 59mV/n, 25°C), 在 25°C 的实际值与 E_λ 的依赖性如表 6.3 所示。当重复地进行三角波扫描时, 阴极峰电流减小, 阳极峰电流增加, 最后达到稳态值。稳态时, $\Delta E_p = 58/n\text{mV}$ (25°C)

表 6.3 可逆体系 ΔE_p 与 E_λ 的关系

$n(E_{p,c} - E_\lambda)$ mV	$n(E_{p,a} - E_{p,c})$ mV
71.5	60.5
121.5	59.2
171.5	58.3
271.5	57.8
∞	57.0

6.5.2 准可逆体系

由(6.107)和(6.108)式, 参照 6.4.3 节准可逆过程的推导, 可以得到准可逆过程的循环伏安曲线的表示式. 此时波形和 ΔE_p 为 ν , k^0 , α 和 E_λ 的函数. 如前, 若 E_λ 比 E_p 负 $50/n$ 毫伏以上, E_λ 的影响就较小了. 这样循环伏安曲线为无量纲参数 α 和 λ 的函数. 或定义一等效参数 ψ .

$$\psi = \Lambda \pi^{-1/2} = \left(\frac{D_o}{D_R} \right)^{\alpha/2} k^0 / [D_o \pi \nu (nF/RT)]^{1/2}. \quad (6.111)$$

$i-E$ 曲线为 ψ 的函数. 典型的结果如图 6.8 所示. 但是若 $0.3 < \alpha < 0.7$, ΔE_p 值几乎不依赖于 α , 仅依赖于 ψ , 如表 6.4 所示. 由测量 ΔE_p 随 ν 的变化, 可用于计算准可逆反应的 k^0 值. 但这样做时, 一定要注意消除未补偿的电阻的影响.

本章参考文献见 [19, 21, 41-52]

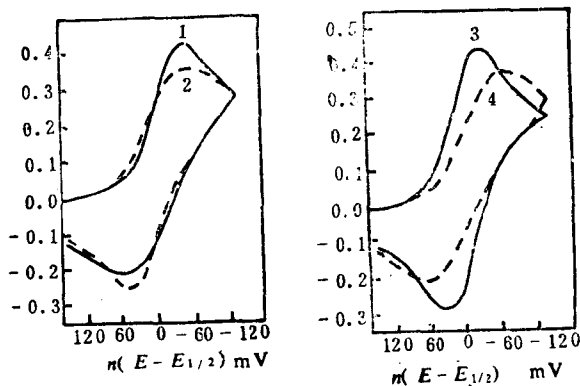


图 6.8 ψ 和 α 对理论得出的环状伏安图的影响

曲线 (1) $\psi=0.5$, $\alpha=0.7$, (2) $\psi=0.5$,
 $\alpha=0.3$, (3) $\psi=7.0$, $\alpha=0.5$, (4) $\psi=0.25$,
 $\alpha=0.5$

表 6.4 ΔE_p 随动力学参数 n 的变化*

ϕ	$n(E_{pa} - E_p)$ mV (25°C)
20	61
7	63
6	64
5	65
4	66
3	68
2	72
1	84
0.75	92
0.50	105
0.35	121
0.25	141
0.10	212

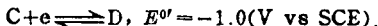
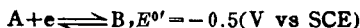
* $E_a = E_p - 112.5/n$, $\alpha = 0.5$, ϕ 按(6.111)式计算

习 题

- 何谓稳态? 何谓暂态?
- 暂态分析法能否用于稳态研究?
- 线性扫描伏安法用于定性、定量分析的依据是什么?
- 可逆体系、准可逆体系与不可逆体系的循环伏安图有何区别? 画出示意图, 并解释之。
- 某物质在电极上的反应 $M^{2+} + 2e \rightarrow M$, $E_{1/2} = -0.40$ (V vs SCE). 现将一面积为 0.20 cm^2 的平面电极插入含该物质 $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的溶液中, 进行电势阶跃实验. 电势阶跃至 -0.6 V , 记录 $i-t$ 曲线. 对 $i-t$ 曲线处理得到 $it^{1/2} = 450 \mu\text{As}^{1/2}$, 试计算该物质在溶液中的扩散系数.
- 对于在半无限线性扩散条件下, 物质 O 的正向还原电流反向计时电势法来说, 通过恰当地选择正向(还原)反应的电流 i_f 和反向(氧化)反应的电流 i_r 可使反向的过渡时间等于正向过渡时间. 试求出 $\tau_r = \tau_f$ 时的 i_f/i_r 的比值.
- 某分析工作者在汞池阴极上由计时电势法测定铅和镉的混合物. 在所用的电解

池中, Pb^{2+} 溶液的浓度为 1.00mM , 通过的电流为 273mA , 测得 $\tau = 42.0\text{s}$ 和 $E_{\tau/4} = -0.56(\text{V vs VCE})$. 有一未知的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 混合物, 通以 56.5mA 的电流进行还原时产生双波, $\tau_1 = 7.08\text{s}$, $\tau_2 = 7.00\text{s}$. 试计算在混合物中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度. 双层和其他基底物质的影响可以忽略.

- 6.8 试证明: 如果程序电流计时电势法中采用 $i(t) = \beta t^{1/2}$, 对于某一种物质的分步还原 $n_1 = n_2$, 则有 $\tau_1 = \tau_2$.
- 6.9 试由(6.57)式和(6.59)式导出(6.64)式.
- 6.10 通过测量能斯特线性电势扫描伏安曲线的 $i_p/v^{1/2}$ 和在同一溶液及同一电极上用电势阶跃实验求得 $it^{1/2}$, 可以在不知道 A , C_O^* 或 D_O 的情况下确定电极反应的 n 值. 对此情况进行论证. 为什么这种方法对不可逆反应不适宜?
- 6.11 邻联二茴香胺(*o*-DIA)的氧化是 $2e$ 的能斯特反应. 当 $2\text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液中(*o*-DIA)浓度为 2.27mM 时, 在面积为 2.73mm^2 的碳糊电极上, 用 0.500V/min 的扫描速度, $i_p = 8.19\mu\text{A}$. 计算(*o*-DIA)的 D 值. 当 $v = 100\text{mV/s}$ 时所预期的 i_p 是多少? 当 $v = 50\text{mV/s}$, 且(*o*-DIA)为 8.2mM 时所得之 i_p 是多少?
- 6.12 讨论下列体系



B 的半衰期是 100s . 两个电荷传递反应均有大的 k^0 值. 画出在 $0.0(\text{V vs SCE})$ 开始扫描, 在 $-1.2(\text{V vs SCE})$ 反向所预期的循环伏安图谱. 表明速度为 50mV/s , 1V/s 和 20V/s 的曲线.

- 6.13 下面的数据是由一系列循环伏安法实验记录的, 实验的目的是推断涉及某化合物还原的电极反应机理. 列出反应机理以解释判据函数的行为, 然后简要地说明数据中符合你所提出机理的一些趋势. 回扫电势维持在 $-1.400(\text{V vs SCE})$ 不变.

v (V/s)	$E_{pc/2}$ (V vs SCE)	$E_{pa/2}$ (V vs SCE)	i_{pa}/i_{pc}	$i_{pa}/v^{1/2}$ $\mu\text{As}^{1/2}\text{V}^{-1/2}$
0.1	-1.253	-1.17	0.1	35
2.0	-1.260	-1.185	0.51	34.4
10	-1.265	-1.197	0.84	33.0
20	-1.270	-1.208	0.91	32.8
100	-1.271	-1.212	1.01	32.6
200	-1.270	-1.212	1.01	32.7

- 14 循环伏安法在分子性能(例如, 离子化电势, 电子亲和力, MO 计算等)相关的研究中, 常被用来得到标准电势的信息。由这类数据如何求取标准电势? 包括什么假设? 如果电极过程是 EC, 会出现哪类误差? 如果涉及的是电子传递到化学稳定产物上是缓慢的, 将又如何?

7 交流技术

7.1 引言

电化学中的交流技术，系相对直流技术而言。它是在普通直流极谱的缓慢线性扫描电压上迭加一小振幅的交流电压，将此复合电压加于电化学池，进行电化学测量的一类方法，所采用的交流电压波形，主要为正弦波和方波。一般所说的交流伏安法或极谱法，系指迭加正弦波的交流电压的方法。迭加方波电压的方法称为方波极谱法，它的进一步发展为脉冲极谱法。脉冲极谱已在第四章进行了讨论，实际上它们都属于交流技术一类。本章参考文献见[19, 20, 22, 53—59]。

7.1.1 交流电路的复矢量

正弦交流电压能够表示为

$$e = E \sin \omega t, \quad (7.1)$$

其中 ω 为角频率， $\omega = 2\pi f$ 。或将其用旋转复矢量表示为 \dot{E} ，如图 7.1 所示。

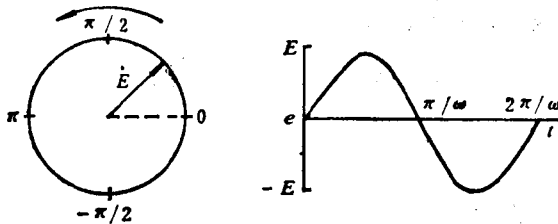


图 7.1 交流电压 $e = E \sin \omega t$ 复矢量图

借助于复矢量图,容易表示两个相关的正弦信号,如电流 \dot{I} 和电压 \dot{E} 间的相位关系。设电流滞后电压的相位为 ϕ

$$\dot{i} = I \sin(\omega t + \phi), \quad (7.2)$$

此例中 ϕ 为负值, \dot{I} 和 \dot{E} 间的关系如图 7.2 所示。

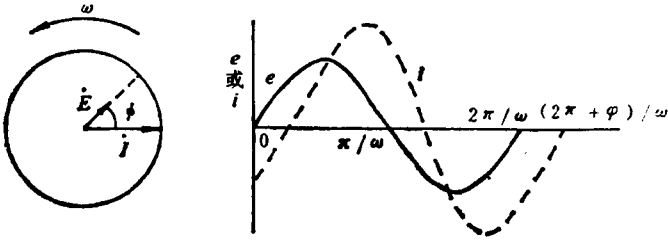


图 7.2 交流电流和交流电压的复矢量关系图

若将电压 $e = E \sin \omega t$ 加于纯电阻上,由欧姆定律 $i = (E/R) \sin \omega t$,用复矢量表示则为

$$\dot{I} = \frac{\dot{E}}{R} \quad \text{或} \quad \dot{E} = \dot{I} R. \quad (7.3)$$

对于纯电阻元件,电流和电压的相位差为零,如图 7.3 所示。

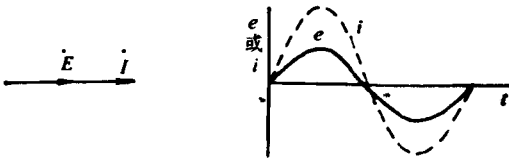


图 7.3 纯电阻元件的电流和电压复矢量

对于纯电容元件,由

$$Q = C\theta \quad \text{或} \quad i = \frac{dQ}{dt} = C \frac{d\theta}{dt}, \quad (7.4)$$

$$i = \omega C E \cos \omega t = \frac{E}{X_c} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right), \quad (7.5)$$

其中 $X_c = 1/\omega C$ 称为容抗。此时电流超前电压 $\pi/2$ 用复矢量表示如图 7.4 所示,即

$$\dot{E} = -jX_C \dot{I}. \quad (7.6)$$

对于电阻和电容串联的线路，

$$\dot{E} = \dot{E}_R + \dot{E}_C. \quad (7.7)$$

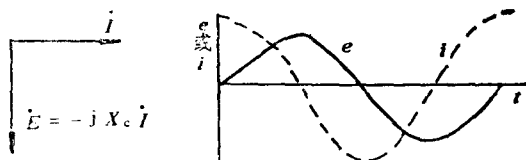


图 7.4 纯电容元件的电流和电压矢量

其中 \dot{E}_R 和 \dot{E}_C 分别为电阻上和电容上的压降，或写为

$$\dot{E} = \dot{I}(R - jX_C), \quad (7.8)$$

$$\dot{E} = \dot{I}Z, \quad (7.9)$$

矢量 $Z = R - jX_C$ 称为阻抗。这些量间的关系如图 7.5 所示。Z 的值为 $(R^2 + X_C^2)^{1/2}$ ，其相位角 ϕ 为

$$\tan \phi = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC}. \quad (7.10)$$

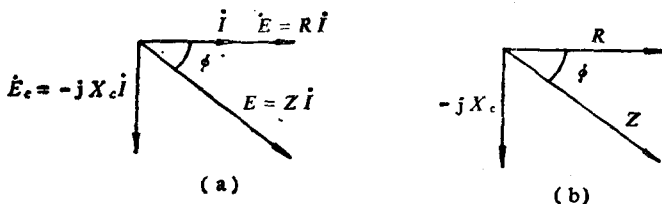


图 7.5 电阻和电容串联网路的电流和电压矢量

(a) 电流和电压矢量图 (b) 阻抗矢量图

基于上述方法，更复杂的电路也能处理。此外有时用导纳 Y 分析更为方便，其值为阻抗的倒数，因此(7.9)式的欧姆定律形式可改写为

$$\dot{I} = \dot{E}Y. \quad (7.11)$$

若表示矢量阻抗 Z 为

$$Z = Ze^{j\phi}, \quad (7.12)$$

则矢量导纳 Y 为

$$Y = \frac{1}{Z} e^{-j\phi} \quad (7.13)$$

容易看出 Y 的数值为 $\frac{1}{Z}$ ，相位为 $-\phi$ ，如图 7.6 所示。

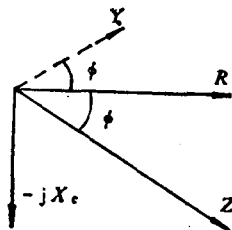


图 7.6 阻抗 Z 和导纳的关系

7.1.2 电化学池的等效电路

对于小振幅的正弦激励信号，电化学测量池可用一阻抗来表示：即由电阻和电容组成的等效电路来表示，通过等效电路的电流与通过电化学池的电流相同。如图 7.7(a) 所示。图中的并联元件 Z_f 和 C_d ，是由于电极溶液界面上通过的电流为法拉第电解电流和双层充电电流的总和。双电层电容十分类似于纯电容元件，用等效元件 C_d 表示。法拉第电解过程由阻抗 Z_f 表示。显然所有这些电容都将通过溶液未补偿的电阻 R_o ，因此，在等效电路中 R_o 为串联元件，以表示溶液电阻的影响。

已报告用多种方法研究法拉第阻抗，图 7.7 (b) 为表示 Z_f 的两个等价的方法。最简单的方法乃表示 Z_f 为电阻 R_s 和假电容 C_s 的串联。或者表示为电荷转换电阻 R_{ct} 和传质过程阻抗 Z_w 的和。后者又称为 Warburg 阻抗。事实与近理想的电路元件 R_o 和 C_d 不同，法拉第阻抗 Z_f 不是理想的元件，其值依赖于频率。给出一定值的等效电路仅能代表某一频率时电化学池的性质，不能代表一系列频率值的电化学池的性质。法拉第阻抗实验

的主要目的就是得到 R_s , C_s 和频率的依赖关系, 然后通过理论将这些函数关系转换为化学信息。

上述等效电路仅描述最简单的电极过程。涉及吸附, 均相化学反应和多步骤电子转换等复杂过程的等效电路可参阅有关文献。

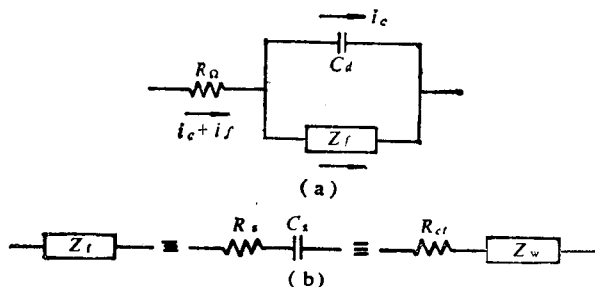


图 7.7 (a) 电化学池的等效电路
(b) 法拉第阻抗分解成 R_s 和 C_s 或 R_{ct} 和 Z_w

7.2 法拉第阻抗

将电化学池置于交流电桥中所测得的 R_B 和 C_B 的串联为溶液的总阻抗。它包含有溶液电阻 R_D 和电双层电容 C_d 的贡献, 由总阻抗求得法拉第阻抗的方法的讨论已超出电分析化学的范围, 有兴趣可参阅文献, 一个最简单的方法系首先测量不含电活性物质的底液的阻抗, 然后从加入电活性物质测得的值中用图示法或解析法减去, 便求得法拉第阻抗。

下面我们假设法拉第阻抗 Z_f 为 R_s 和 C_s 的串联, R_s 和 C_s 能够实验测得。当正弦电流流过 R_s 和 C_s 时, 其总压降为

$$E = iR_s + \frac{Q}{C_s}, \quad (7.14)$$

因此

$$\frac{dE}{dt} = R_s \frac{di}{dt} + \frac{i}{C_s} \quad (7.15)$$

已知电流为

$$i = I \sin \omega t, \quad (7.16)$$

则

$$\frac{dE}{dt} = (R_s I \omega) \cos \omega t + \frac{I}{C_s} \sin \omega t. \quad (7.17)$$

7.2.1 化学体系的性质

研究反应



设 O 和 R 都为可溶性物质, 可以写出

$$E = E[i, C_O(0, t), C_R(0, t)], \quad (7.18)$$

即电极电势为电流和表面浓度的函数。因此

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & \frac{\partial E}{\partial i} \frac{di}{dt} + \left[\frac{\partial E}{\partial C_O(0, t)} \right] \frac{dC_O(0, t)}{dt} + \left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0, t)} \right] \\ & \cdot \frac{dC_R(0, t)}{dt} \end{aligned} \quad (7.19)$$

或

$$\frac{dE}{dt} = R_{ct} \frac{di}{dt} + \beta_O \frac{dC_O(0, t)}{dt} + \beta_R \frac{dC_R(0, t)}{dt}, \quad (7.20)$$

其中

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{C_O(0, t), C_R(0, t)} \quad (7.21)$$

$$\beta_O = \left[\frac{\partial E}{\partial C_O(0, t)} \right]_{i, C_R(0, t)}, \quad (7.22)$$

$$\beta_R = \left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0, t)} \right]_{i, C_O(0, t)}. \quad (7.23)$$

欲得到化学体系的 $\frac{dE}{dt}$ 的表示式, 就需得到(7.20)式右边的

6 因子。其中 3 个因子 R_{ct} , β_o 和 β_R 依赖于电极反应的动力学性质, 其余 3 个因子可以按下述方法求得。

由(7.16)电流表示式

$$\frac{di}{dt} = I \omega \cos \omega t, \quad (7.24)$$

另外两个因子则需考虑传质过程。假设为半无限线性扩散, 起始条件下 $C_o(x, 0) = C_o^*$, $C_R(x, 0) = C_R^*$ 由第二章 2.3 节的公式, 能直接写出

$$\bar{C}_o(0, s) = \frac{C_o^*}{s} + \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_o^{1/2}s^{1/2}}, \quad (7.25)$$

$$\bar{C}_R(0, s) = \frac{C_R^*}{s} - \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}}. \quad (7.26)$$

用卷积法作 Laplace 逆变换得到

$$C_o(0, t) = C_o^* - \frac{1}{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{u^{1/2}} du, \quad (7.27)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* + \frac{1}{nFAD_R^{1/2}\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{u^{1/2}} du \quad (7.28)$$

由(7.16)式 $i = I \sin \omega t$ 可代入(7.27)和(7.28)式。因为 $\sin \omega(t-u) = \sin \omega t \cos \omega u - \cos \omega t \sin \omega u$, 有

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{I \sin \omega(t-u)}{u^{1/2}} du &= I \sin \omega t \int_0^t \frac{\cos \omega u}{u^{1/2}} du \\ &\quad - I \cos \omega t \int_0^t \frac{\sin \omega u}{u^{1/2}} du. \end{aligned} \quad (7.29)$$

我们的兴趣在于求得稳态值, 一般几个周期后便达到, 为了求得此值, 令 $t = \infty$ 。则

$$\begin{aligned} \int_{\text{稳态}} \frac{I \sin \omega(t-u)}{u^{1/2}} du \\ &= I \sin \omega t \int_0^\infty \frac{\cos \omega u}{u^{1/2}} du - I \cos \omega t \int_0^\infty \frac{\sin \omega u}{u^{1/2}} du \\ &= \left(\frac{\pi}{2\omega}\right)^{1/2} I [\sin \omega t - \cos \omega t]. \end{aligned} \quad (7.30)$$

因此,

$$C_O(0, t) = C_O^* - \frac{I}{nFA(2D_O\omega)^{1/2}} (\sin \omega t - \cos \omega t), \quad (7.31)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* + \frac{I}{nFA(2D_R\omega)^{1/2}} [\sin \omega t - \cos \omega t]. \quad (7.32)$$

于是可求得表面浓度的导数

$$\frac{dC_O(0, t)}{dt} = -\frac{I}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_O}\right)^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t), \quad (7.33)$$

$$\frac{dC_R(0, t)}{dt} = -\frac{I}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_R}\right)^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t). \quad (7.34)$$

将(7.33), (7.34), 以及(7.24)式代入(7.20)式得到

$$\frac{dE}{dt} = \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}\right) I \omega \cos \omega t + I \sigma \omega^{1/2} \sin \omega t, \quad (7.35)$$

其中

$$\sigma = \frac{1}{nFA\sqrt{2}} \left(\frac{\beta_O}{D_O^{1/2}} + \frac{\beta_R}{D_R^{1/2}}\right) \quad (7.36)$$

将(7.35)式与(7.17)式比较, 用系数相等法, 可求得 R_s 和 C_s 的表示式

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}, \quad (7.37)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}}. \quad (7.38)$$

其中 R_{ct} 为电荷转换步骤电阻, 由图 7.7(b) 的另一种等效法拉弟阻抗表示法

$$Z_f = R_{ct} + Z_\omega.$$

显然, Warburg 阻抗的电阻项为 $R_\omega = \frac{R}{\omega^{1/2}}$, 假电容项为 $C_\omega = C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}}$, 这里 σ 为与传质过程有关的参数, 因此 Warburg 阻抗的物理意义为传质过程阻抗。

7.2.2 由阻抗求动力学参数

由法拉弟阻抗测量的实验知, 测量在工作电极处在平衡电势条件下进行, 由于正弦调制电压的振幅较小, 可以用线性 $i-\eta$ 关系来描述偏离平衡电势的响应, 在 η 很小时, 按泰勒级数展开, 忽略高次项后得到

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left[\frac{C_O(0, t)}{C_O^*} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} + \frac{i}{i_0} \right]. \quad (7.39)$$

因此

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF i_0}, \quad (7.40)$$

$$\beta_O = \frac{RT}{nF C_O^*}, \quad (7.41)$$

$$\beta_R = \frac{RT}{nF C_R^*}, \quad (7.42)$$

因为

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} = R_{ct} + \frac{1}{\omega C_s},$$

因此

$$R_{ct} = R_s - \frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{nF i_0}, \quad (7.43)$$

所以当 R_s , C_s 已知时, 能求得交换电流 i_0 , 进而求得 k^0 值。

由(7.43)式知, 原则上我们可以从单一频率的测得值求 i_0 。但最好是研究阻抗与频率的依赖关系, 因 R_s 和 $1/\omega C_s$ 都与 $\omega^{-1/2}$ 呈线性关系(图 7.8), 其斜率都为 σ , 因此可以由实验数据求得 σ , 将(7.41)和(7.42)式代入(7.36)式得到

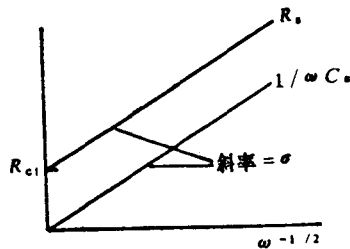


图 7.8 R_s 和 $1/\omega C_s$ 和频率的关系

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_0^{1/2} C_0^*} + \frac{1}{D_K^{1/2} C_R^*} \right), \quad (7.41)$$

对于可逆体系, 电荷转换步骤速度很快, $i_0 \rightarrow \infty$. 因此 $R_{ct} \rightarrow 0$, $R_s \rightarrow \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$, 相应的阻抗图如图 7.9 所示。由于可逆体系, 电阻性和电容性阻抗完全相等。法拉弟阻抗为

$$Z_f = \left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \sigma. \quad (7.45)$$

这实际上仅仅是 Warburg 阻抗, 即传质过程阻抗。对于任何电极过程, 这是最小的阻抗值。若电极过程不可逆, 有 R_{ct} 的贡献, 法拉弟阻抗 Z_f 必然更大, 如图 7.10 所示。

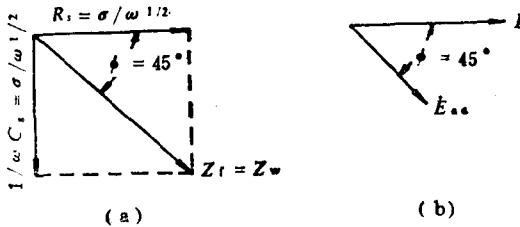


图 7.9 (a) 可逆体系法拉弟阻抗矢量图
(b) 交流电流和交流电压的相位关系

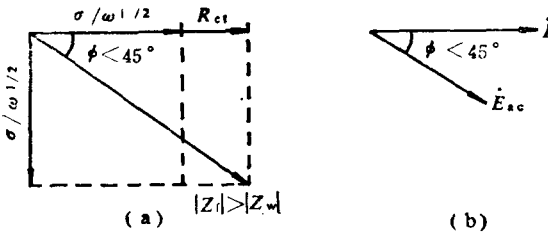


图 7.10 (a) R_{ct} 对阻抗的影响
(b) 准可逆体系 i 和 E_{ac} 的关系

因此, 对可逆体系, Z_f 最小, 流过的正弦电流的振幅最大, 随着过程的不可逆性增加, 电子转换反应速度越来越慢, R_{ct} 增加,

Z_f 增加,流过的交流电流组分越来越小。

电活性物质浓度的影响,可由 σ 看出。浓度高,传质阻抗小。若改变 C_O^*/C_R^* 的比值,便改变了平衡电势。 C_O^*/C_R^* 大或者小,都意味着其中一个浓度较小, σ 则大,即 Z_f 大,流过的电流较小。可以预期当 $C_O^*/C_R^* = 1$ 即电极在标准式量电势 $E^{0'}$ 时, Z_f 最小。

最后,讨论一下电流复矢量和电势复矢量间的相位差。因为 \dot{I}_{ac} 沿 R_s 方向,而 \dot{E}_{ac} 沿 Z_f 方向,容易求得

$$\phi = \tan^{-1} \frac{1}{\omega R_s C_s} = \tan^{-1} \frac{\sigma/\omega^{1/2}}{R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2}}$$

对可逆体系

$$R_{ct} = 0, \phi = 45^\circ \text{ 或 } \frac{\pi}{4}$$

对准可逆体系

$$R_{ct} > 0, \phi < \frac{\pi}{4}$$

交流电解电流与外加的交流电压间的相位差为 $0 \leq \phi \leq 45^\circ$ 。与 \dot{E}_{ac} 同相的方向总是存在一交流电解电流的分量,可用相敏检波器测出,而充电电流,由(7.5)式知,它超前外加交流电压 $\pi/2$ 。因此,理想情况下与外加交流电压同相的方向的充电电流分量为零。所以借助相敏检波器能消除充电电流影响,这对于交流极谱法或伏安法灵敏度的提高十分重要。详细讨论见 7.5 节。

7.3 交流极谱法

交流极谱法是在线性地缓慢变化的直流电势上迭加小振幅的交流电压,以控制工作电极电势的测量方法。交流电压 \dot{E}_{ac} 的频率一般为 10—100kHz,记录交流电解电流 $-E_{dc}$ 的关系曲线,同时交流电压和交流电流间的相位差也是一重要数据。

本节着重讨论与交流电压 \dot{E}_{ac} 的频率 (ω) 相同的交流电解电

流成分。亦称基次谐波交流极谱法。

7.3.1 完全可逆电极过程

对于可逆电极反应



若起始仅存在 O, 直流电势 E_{dc} 的作用在于建立 O 和 R 的平均表面浓度 $C_O(0, t)$, $C_R(0, t)$ 。由于电势线性变化, 不同于平衡值 E^0 。因此 $C_O(0, t)$ 和 $C_R(0, t)$ 不同于 C_O^* 和 C_R^* , 存在一扩散层, 一般扩散层的厚度远大于迭加小振幅快速变化的交流电压的扰动所能达到的范围。因此在交流实验中, 由缓慢线性扫描直流电势所建立的平均表面浓度 $C_O(0, t)$ 和 $C_R(0, t)$ 可视为迭加交流电压信号的本体浓度。差分脉冲极谱的处理也是基本同样的假设。

由于完全可逆反应的电荷转换电阻 $R_{ct} \cong 0$, 可以应用(7.44)式, 但用 $C_O(0, t)$ 和 $C_R(0, t)$ 代换 C_O^* 和 C_R^* 得到

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left[\frac{1}{D_O^{1/2} C_O(0, t)_m} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R(0, t)_m} \right], \quad (7.46)$$

$C_O(0, t)_m$ 和 $C_R(0, t)_m$ 为时间 t 的表面平均浓度, 遵从 Nernst 关系

$$\frac{C_O(0, t)_m}{C_R(0, t)_m} = \theta_m = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_{dc} - E^0) \right]. \quad (7.47)$$

按第二章(2.88)和(2.89)式知, 由直流电势所建立的表面浓度亦遵从(7.48)和(7.49)式

$$C_O(0, t)_m = C_O^* \left(\frac{\xi \theta_m}{1 + \xi \theta_m} \right), \quad (7.48)$$

$$C_R(0, t)_m = C_O^* \left(\frac{\xi}{1 + \xi \theta_m} \right). \quad (7.49)$$

其中 $\xi = (D_O/D_R)^{1/2}$ 。将(7.48)和(7.49)式代入(7.46)式, 由(7.45)式得到法拉弟阻抗

$$Z_f = \left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \sigma$$

$$Z_f = \frac{RT}{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D_0^{1/2} C_0^*} \left(\frac{1}{\xi \theta_m} + 2 + \xi \theta_m \right). \quad (7.50)$$

由于 $\xi \theta_m$ 可表示为

$$\xi \theta_m = e^a \quad (7.51)$$

其中

$$a = \frac{nF}{RT} (E_{ac} - E_{1/2}), \quad (7.52)$$

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_B}{D_O} \right)^{1/2}. \quad (7.53)$$

将(7.51)式代入(7.50)式得到

$$\begin{aligned} Z_f &= \frac{RT}{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D_0^{1/2} C_0^*} (e^{-a} + 2 + e^a) \\ &= \frac{4RT}{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D_0^{1/2} C_0^*} \cosh^2 \left(\frac{a}{2} \right). \end{aligned} \quad (7.54)$$

在7.2.2节, 已知可逆过程电流超前电压 \dot{E}_{ac} 的相位为 $\frac{\pi}{4}$, 若 $E_{ac} = \Delta E \sin \omega t$, 则

$$i_{ac} = \frac{\Delta E}{Z_f} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{4} \right). \quad (7.55)$$

因此交流电流的振幅 I

$$I = \frac{\Delta E}{Z_f} = \frac{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D_0^{1/2} C_0^* \Delta E}{4 RT \cosh^2(a/2)}. \quad (7.56)$$

(7.56)式即为可逆交流伏安波或极谱波的电流方程式。如图7.11所示。这个铃形曲线来源于 $\cosh^{-2}(a/2)$ 因子, 表征了阻抗对电势的依赖关系, 在 $a/2 = 0$ 或 $E_{ac} = E_{1/2}$ 时电流具极大值。峰电流

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D_0^{1/2} C_0^* \Delta E}{4 RT}. \quad (7.57)$$

由(7.56)和(7.57)式可以得到交流极谱波方程式

$$E_{ac} = E_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p + I}{I} \right)^{1/2} \right]. \quad (7.58)$$

(7.56)和(7.57)式是基于平面电极得到的公式,对于滴汞电极,仅需校正面积即可。由于滴汞面积正比于 $t^{2/3}$,因此在一滴汞寿命期间电流将波动,记录的交流极谱图如图 7.12 所示。

由(7.56)和(7.57), (7.58)式可以看出:峰电流比例于 n^2 , $\omega^{1/2}$, C_0^* 和 ΔE , 但 ΔE 值需较小,否则 $i-\eta$ 线性关系不成立。一般 $\Delta E < 10\text{mV}/n$ 为宜,半高宽度可由(7.58)式 $I = I_{p/2}$ 得到

$$E_{dc} = E_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln(\sqrt{2} - 1)$$

或

$$E_{dc} = E_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln(\sqrt{2} + 1)$$

$$\begin{aligned} \text{因此半高宽度} &= \frac{2RT}{nF} (\ln\sqrt{2} + 1) - \frac{2RT}{nF} \ln(\sqrt{2} - 1) \\ &= 1.52 \left(2.303 \frac{RT}{nF} \right). \end{aligned}$$

在 25°C 半高宽度为 $90/n\text{mV}$, 由实验测定半高宽度可以判断电极过程的可逆性。同样由(7.58)式, $E_{dc} - \lg \left[\left(\frac{I_p}{I} \right)^{1/2} \pm \left(\frac{I_p - I}{I} \right)^{1/2} \right]$

为一直线,其斜率为 $2 \times 2.303 \frac{RT}{nF}$, 这是可逆过程的特征。

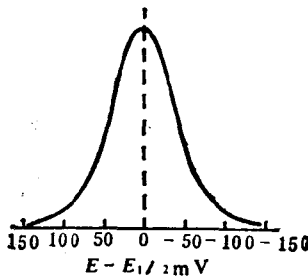


图 7.11 可逆交流伏安波波形($n=1$)

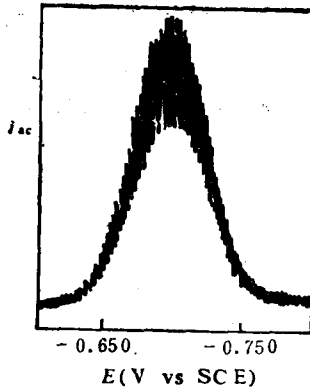


图 7.12 可逆交流极谱图
 $3 \times 10^{-9} \text{M} \text{Ca}^{2+}$, $0.1 \text{M} \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $\Delta E = 5 \text{mV}$, $\omega/2\pi = 320 \text{Hz}$

7.3.2 准可逆和不可逆过程

这里仅讨论一特例。设直流电极过程为可逆的，交流电极过程为准可逆或不可逆。这种情况在实际体系中由于两个不同的时标（一个是缓慢变化的信号，一个是快速变化的信号）而常常出现。在这种情况下，反应速率常数 k^0 足够大，平均表面浓度仍能由 E_{ac} 和 Nernst 方程确定。但 k^0 值又不是很大，以致快速变化的交流电压的扰动的电荷转换电阻 R_{ct} 可以忽略。此时法拉第阻抗包含 R_{ct} 和 σ ，由(7.37)和(7.38)式以及阻抗定律给出

$$Z_f = \left[\left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (7.59)$$

(7.59)式中的 R_{ct} 和 σ ，可基于直流可逆性的假设求得。如上节采用平均表面浓度，由(7.46)式

$$\sigma = \frac{4RT}{\sqrt{2} n^2 F^2 A D_0^{1/2} C_0^*} \cosh\left(\frac{\alpha}{2}\right). \quad (7.60)$$

对于交流过程，把平均表面浓度视为其本体浓度，由交流电压扰动产生的有效交换电流为

$$(\dot{i}_0)_{\text{eff}} = nF A k^0 [C_{\text{O}}(0, t)_m]^{1-\alpha} [C_{\text{R}}(0, t)_m]^{\alpha}. \quad (7.61)$$

由 E_{ac} 的值决定了平均表面浓度 $C_{\text{O}}(0, t)_m$ 和 $C_{\text{R}}(0, t)_m$ 的值, 因而也就决定了 $(\dot{i}_0)_{\text{eff}}$ 值, R_{ct} 值。由(7.48), (7.49)和(7.51)式代入(7.61)式, 可以给出更清楚的表示式

$$(\dot{i}_0)_{\text{eff}} = nF A k^0 C_{\text{O}}^* \zeta^{\alpha} \left(\frac{e^{\beta\alpha}}{1 + e^{\alpha}} \right), \quad (7.62)$$

其中 $\beta = 1 - \alpha$ 。因为由(7.40)式

$$R_{\text{ct}} = \frac{RT}{nF \dot{i}_0}.$$

因此

$$R_{\text{ct}} = \frac{RT}{n^2 F^2 A k^0 C_{\text{O}}^* \zeta^{\alpha}} \left(\frac{1 + e^{\alpha}}{e^{\beta\alpha}} \right). \quad (7.63)$$

将(7.63)式的 R_{ct} 值和(7.60)式的 σ 值代入(7.59)式便能求得法拉弟阻抗 Z_f 的表示式, 描述了 Z_f 和 E_{ac} 的关系。这是一个十分复杂的表示式, 下面考虑极限情况。

1) 交流电压的频率很低。此时 R_{ct} 与 $\sigma/\omega^{1/2}$ 相比较为小, 体系可视为可逆体系, 能应用 7.3.1 节的公式描述。

2) 交流电压的频率很高。当外加交流电压的频率增加, R_{ct} 与 $\frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$ 相较不能忽略。随着频率的增加, 交流电极过程的不可逆程度增加, 在很高频率时, R_{ct} 远大于 $\frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$, Z_f 近似等于 R_{ct} 。

这时产生的交流电解电流的振幅为

$$I = \frac{\Delta E}{R_{\text{ct}}} = \frac{n^2 F^2 A k^0 C_{\text{O}}^* \Delta E \zeta^{\alpha}}{RT} \left(\frac{e^{\beta\alpha}}{1 + e^{\alpha}} \right). \quad (7.64)$$

(7.64)式所描述的交流极谱图的形状也为铃形, 十分类似可逆体系的交流极谱图, 但波形不对称。

由(7.64)式对 α 微分, 在 $e^{\alpha} = \beta/\alpha$ 时具极大值, 因此峰电势为

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\beta}{\alpha}, \quad (7.65)$$

峰电流为

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A k^0 C_0^* \Delta E_s^{\alpha^*}}{RT} \beta^{\alpha^*} \alpha^* \quad (7.66)$$

由上述可知在可逆的情况下或很低频率时 $I_p \propto \omega^{1/2}$ ，但随着频率的增加， I_p 对频率的依赖性减少，直到很高频率时， I_p 与频率无关，这时电流完全受电极过程速率所控制，传质过程的作用趋于零。因此不奇怪，在高频时 I_p 比例于 k^0 值，而在低频时 k^0 的影响很小可以忽略。但无论在低频或高频时 I_p 都与本体浓度 C_0^* 和交流电压的振幅 ΔE 成正比。这是进行定量分析的基础。

此外，测量交流电流和交流电压的相位差与 E_{ac} 和频率的关系，可以求得动力学参数，有兴趣者可参阅文献。

7.4 交流伏安法

7.4.1 线性扫描交流伏安法

在静止电极上，如悬汞电极，盘电极等，不同于滴汞电极，扩散层不能周期地更新。但只要扫描速度与交流电压的频率相较不是太大，或确切的说，直流电势扫描速率 $\frac{dE_{dc}}{dt} = v$ 比 $\frac{dE_{ac}}{dt}$ 的幅度 ($\Delta E \omega$) 小得多时，仍可把直流电势所建立的表面平均浓度视为交流电压扰动的本体浓度，电流和相位差容易由阻抗求得。

1. 可逆体系

对完全可逆体系， $O + ne \rightleftharpoons R$ ，起始 R 不存在。线性扫描的起始电势远较 $E^{0'}$ 为正，向负的方向扫描，同时假设为半无限线性扩散传质。平均表面浓度 $C_O(0, t)_m$ 和 $C_R(0, t)_m$ 由不迭加交流电压的线性扫描电势所建立，遵从 Nernst 关系(7.47)式。

在第二章，由平面电极上的扩散方程求解得到浓度的 Laplace 变换解

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_O^*}{s} + A(s)e^{-(s/D_O)^{1/2}x}, \quad (7.67)$$

$$\bar{C}_R(x, s) = B(s)e^{-(s/D_R)^{1/2}x}. \quad (7.68)$$

因此

$$A(s) = \bar{C}_O(0, s) - \frac{C_O^*}{s}, \quad (7.69)$$

$$B(s) = \bar{C}_R(0, s). \quad (7.70)$$

由电极表面的流量平衡条件

$$D_O \left[\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \quad (7.71)$$

作 Laplace 变换得到

$$D_O \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial \bar{C}_R(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \quad (7.72)$$

代入(7.67)和(7.68)式得到

$$-A(s)D_O^{1/2}s^{1/2} - B(s)D_R^{1/2}s^{1/2} = 0$$

或

$$-D_O^{1/2}A(s) - D_R^{1/2}B(s) = 0. \quad (7.73)$$

这些处理未对电极过程和极化电压做任何限制, 将(7.69)和(7.70)式代入(7.73)式, 并作 Laplace 逆变换得到

$$D_O^{1/2}C_O(0, t)_m + D_R^{1/2}C_R(0, t)_m = C_O^*D_O^{1/2}. \quad (7.74)$$

由(7.47) Nernst 关系式和上式同样可以得到(7.48)和(7.49)式, 因此 7.3.1 节的所有结果对线性扫描交流伏安法也是成立的。

2. 准可逆体系

当直流过程为可逆, 交流过程为准可逆时, 同上述, 7.3.2 的结果对线性扫描交流伏安法也是成立的。

当直流过程的可逆性不成立时, 线性扫描交流伏安法和交流极谱法的数学处理将不同。

在固体电极上采用线性扫描交流伏安法, 能够精确地快速测

量动力学参数，可用于许多不适于在滴汞电极上进行的反应的研究。

7.4.2 循环交流伏安法

普通的循环伏安法，特别适合于得到电极过程的定性资料。但由于波形不好，由它得到的定量资料的准确性较差。环路交流伏安法保留了普通环路伏安法的优点，但响应波形好，容易得到准确的定量的资料，这个方法是一个十分有用的方法。

环路交流伏安法问题的处理与前面 7.3 节介绍的方法相同。电极为止电极，在直流电势扫描时溶液为静止的。

1. 可逆体系

由于无论正向扫描或逆向扫描，平均表面浓度都遵从(7.48)，(7.49)式，同时， E_{ac} 一定， $C_o(0, t)_m$ 和 $C_r(0, t)_m$ 与扫描方向无关，因此，正向和逆向扫描的 $i_{ac}-E_{ac}$ 曲线完全重合，得到峰形的交流伏安图，与平面电极上的交流伏安图完全相同。

图 7.13 所示，比较了可逆体系的交流和直流循环伏安图。在直流循环伏安法中，若阴、阳极峰相差 $60/nmV$ ，并不依赖于扫描

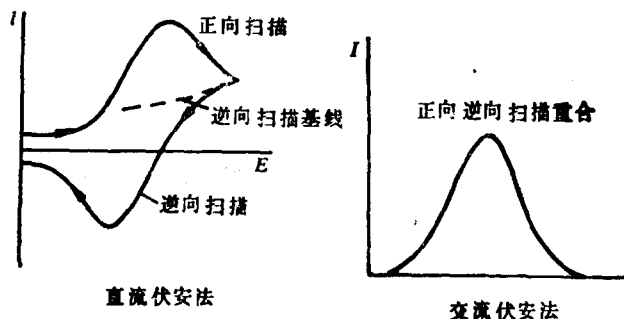


图 7.13 环路直流和交流伏安图的比较(可逆过程)

速度，则过程为可逆的。在交流循环伏安实验中，二峰电势重合，半峰宽为 $90/nmV(25^{\circ}C)$ ，同样与扫描速度无关，则电极过

程可逆。在直流循环伏安法中，由 $|i_{pr}/i_{pf}| = 1$ ；而在交流循环伏安法中，由 $I_{pr}/I_{pf} = 1$ ，以表明还原态 R 为化学上稳定的电极反应产物。交流循环伏安法的逆向扫描峰电流的基线清楚，容易测量。而直流循环伏安法的逆向扫描电流的基线则较难确定。

2. 准可逆体系

若直流过程可逆，其平均表面浓度仍遵从(7.48), (7.49)式，与扫描方向无关。因此，正向和逆向扫描波仍然重叠，峰形和波的

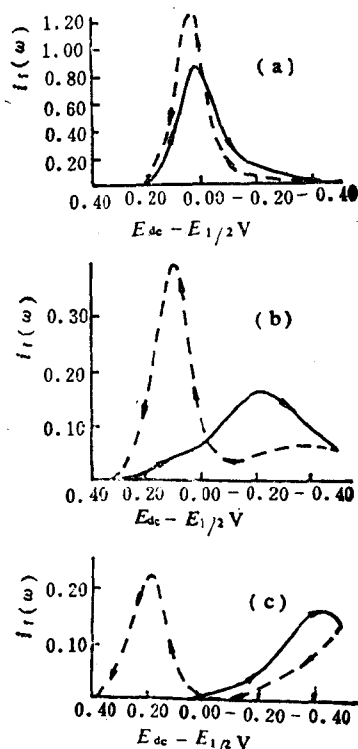


图 7.14 直流过程不可逆的体系的环路交流伏安图

(a) $k^0 = 4.4 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}$, (b) $k^0 = 4.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$,
(c) $k^0 = 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ $\omega/2\pi = 400 \text{ Hz}$, $n = 1$, 25°C ,
 $A = 0.30 \text{ cm}^2$, $C_0^* = 1.0 \text{ mM}$, $D_0 = D_R = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,
 $v = 50 \text{ mV/s}$, $\Delta E = 5 \text{ mV}$, $\alpha = 0.5$

位置遵从 7.3.2 节的结果。

若直流过程的可逆性不成立，情形就远为复杂。在给定电势的表面浓度依赖于直流电势扫描方向，因此，同一直流电势值时，正向和逆向扫描的表面浓度不同，因而正向和逆向扫描的伏安波不重叠。在直流循环伏安法中，电极过程不可逆性增加，使逆向和正向峰电势之差增加，此乃因需较大的活化超电势以驱动电子交换过程。同样，交流循环伏安图的正向和逆向峰将分开，标准式量电势 $E^{0'}$ 介于两峰电势之间，如图 7.14 所示。我们把正向和逆向扫描曲线的交点所对应的电势叫做 Crossover 电势 E_{co} 。

$$E_{co} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (7.75)$$

由 E_{co} 容易求得转换系数 α 。在 E_{co} 时，交流电流的振幅和相位完全与直流过程无关，因此， E_{co} 是一特征电极电势值。在此电势时，由相位和频率的关系，或从两峰电势之差，能够求得 k^0 值。

3. 非均相化学反应

普通的直流循环伏安法，由 $|i_{pr}/i_{pf}|$ 可以判断电极过程是否偶合化学反应。显然，交流循环伏安法，由于峰电流容易准确测量，由 I_{pr}/I_{pf} 来判断化学复杂性和估算均相速率常数优于直流循环伏安法。

7.5 充电电流的区分——锁相技术

前面我们已经提到充电电流和法拉弟电解电流的区分，本节较详细地予以讨论。

1. 基次谐波交流电解电流与充电电流的区分

若外加的交流电压为

$$E_{ac} = \Delta E \sin \omega t, \quad (7.76)$$

产生的法拉弟交流电解电流，对可逆过程为

$$i_{ac} = I \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{4} \right)$$

$$= \frac{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D_0^{1/2} C_0^* \Delta E}{4 RT \cos h^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right). \quad (7.77)$$

产生的充电电流为

$$\begin{aligned} i_c &= \frac{dQ}{dt} = C_d \frac{dE_{ac}}{dt}, \\ i_c &= \omega C_d \Delta E \cos \omega t \\ &= \omega C_d \Delta E \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \quad (7.78)$$

分析(7.77)和(7.78)式可以得到:

1) 法拉第电解电流和充电电流都与外加的交流电压的振幅 ΔE 成正比。因此,原则上选择任何 ΔE 值对于分析应用没什么影响。但若 ΔE 太小,对低浓度的测定,法拉第电解电流太小,易受仪器噪声的干扰。因此在分析化学测量中宜选用较大的 ΔE 值,一般为 5—25mV。而采用其它方法(见下)消除充电电流。

2) 对可逆过程,如(7.77)式,法拉第电解电流与正弦交流电压的频率的平方根 $\omega^{1/2}$ 成正比,但随着交流电极过程不可逆程度的增加,交流电解电流对频率的依赖性减小,如图 7.15 所示。因此一般地说交流电解电流对频率的依赖性小于或等于 $\omega^{1/2}$ 。

而由(7.78)式,充电电流正比于正弦交流电压的频率,因此增加正弦交流电压的频率,充电电流增加的速度大于法拉第电解电流。因此采用高频正弦交流电压,法拉第电解电流虽有所增加,但生产很大的充电电流,因此一般交流极谱采用低频的正弦交流电压,约 50Hz,但频率不能太低,因虽有良好的电解电流和充电电流比值,但在低浓度时仪器噪声干扰。常用频率范围为 20—100Hz。此外在较低的频率时,交流电极过程较使用较高频率接近于可逆电极过程,这对分析化学应用是有益的。

3) 比较(7.77), (7.78)和(7.76)式知,法拉第交流电解电流与正弦交流电压的相位差为 $\pi/4$, 而充电电流与正弦交流电压

的相位差为 $\pi/2$, 如图 7.16 所示。因此, 在外加交流电压的方向, 存在法拉第电解电流的分量 $I_f(0^\circ)$, 而充电电流在这个方向的分

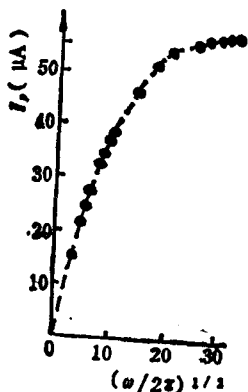


图 7.15 电流随频率 $f = \omega/2\pi$ 的变化
 $1 \times 10^{-3} \text{MCu}^{2+}, 1 \text{MNaNO}_3, \Delta E = 5 \text{mV}$

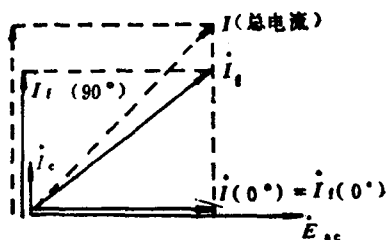


图 7.16 总电流 \dot{I} 、法拉第电流 \dot{I}_f 和充电电流 \dot{I}_c 的矢量关系图

量 $i_c(0^\circ) = 0$, 因此现代的交流极谱仪都采用相敏检波器 (或锁相放大器) 能检出与交流电压同相位的电流分量, 便不包含充电电流分量。这样的仪器叫做相敏交流极谱仪, 以与早先的不能进行相位选择的交流极谱仪相区别。

图 7.16 为理想情况, 对于交流准可逆电极过程, 交流电解电流与交流电压的相位差小于 45° , 由于溶液电阻, 也使其值有所减少, 但法拉第交流电解电流在 $\phi = 0^\circ$ 方向总是存在一分量, 可以进行测定。问题在于, 若溶液电阻较大, 将使充电电流和交流电压的相位差小于 90° , 在交流电压方向便存在小的充电电流分量, 包含在测量电流内, 影响灵敏度的提高。为了减小溶液电阻的影响, 一般采用三电极交流极谱仪, 但仍存较小的未补偿的电阻。由此限制了基次谐波交流极谱仪的灵敏度, 一般达 10^{-7}M 。为了改善记录的波形, 也可采用定时采样电流技术, 但在这里并不能改善信噪比。

2. 二次谐波电流

由于双电层电容基本上是一个线性元件，因此充电电流的二次谐波电流很小，在交流电压方向的分量趋于零。因此二次谐波电流不包含充电电流的贡献，具有很高的灵敏度，达 10^{-7} — 10^{-8} M。

此外，测量二次谐波电流峰到峰的值，容易准确测量，不受背景的影响。

上述表明，采用相敏技术，能较好地地区分充电电流，同时利用交流极谱可逆过程灵敏度高，不可逆过程灵敏度低的特点，可选择支持电解质，使干扰离子的电极过程为不可逆，欲测离子的电极过程可逆，能得到特有的选择性。如，大多数溶液氧的还原不可逆，因此可减少除氧的时间，微量氧不干扰测定。

7.6 方波极谱

不用正弦波交流电压，而用小振幅的方波电压迭加在普通直流极谱的缓慢性线扫描直流电压上的方法，称为方波极谱。我们已在脉冲极谱一章中谈到，脉冲极谱是基于方波极谱发展起来的。所不同的方波极谱在一滴汞上加许多个连续方波电压，而脉冲极谱仅在汞滴生长末期加一持续时间较长的方波脉冲。它们消除充电电流的原理是完全相同的，仅脉冲极谱的脉冲持续时间较长，电容电流的衰减更好。方波极谱记录的所加方波电压产生的交流电解电流，在每个方波半周期的末期采样电流，记录一周二期采样电流的差值，因此较好地消除了充电电流的影响。

由于方波极谱属于交流极谱，前面对交流极谱已进行了讨论。同时对方波极谱的发展一脉冲极谱已进行讨论。因此这里不再讨论其理论处理。

Barker 给出了可逆过程的峰电流表示式为

$$I_p = \frac{kn^2 F^2 D_0^{1/2} C_0^* \Delta E}{RT}, \quad (7.79)$$

其中 k 为与方波电压频率 $\omega^{1/2}$ 和方波半周期内采样电流的时间有关的常数, (7.79) 式类似于 (7.57) 式。一般方波极谱仪, ω 为定值, 如 MK—III 型方波极谱仪为 225 Hz。同时采样电流的时间也固定。

同样, 对可逆过程, 半峰宽度为

$$W = 3.52 \frac{RT}{nE}.$$

电极过程可逆性的影响同交流极谱。可逆过程灵敏度高, 可测量低至 $4 \times 10^{-8} \text{MC}_3^{2+}$ 。不可逆过程的灵敏度较低, 一般为 10^{-6}M 。

方波极谱的缺点, 主要是需高浓度的支持电解质, 以便 RC 常数较小, 电容电流在采样电流前能得到充分的衰减。脉冲极谱由于脉冲持续时间较长, 支持电解质的浓度可以很稀。其次是毛细管噪声电流的干扰 (见脉冲极谱一章)。因此作为分析化学应用, 脉冲极谱包含了方波极谱的优点, 同时更优于它。作为电极过程动力学研究, 正弦波交流相敏极谱能得到更多可靠的资料。而方波伏安法 (第四章 4.4 节) 或许是一个正在发展的快速极谱法。能在一滴汞上记录出完整的 $i-E$ 曲线, 而又保留方波极谱和脉冲极谱消除充电电流的优点。

习 题

- 7.1 何为法拉第阻抗?
- 7.2 循环交流伏安法与普通的循环伏安法相比有何优点?
- 7.3 法拉第阻抗时常表示成电阻电容的并联而不是串联形式。求出以 R_{ct} , β_o , β_R 和 ω 表示的该阻抗并联形式中各组元的表达式 (提示: 用已知的串联组元表达式和串并联电路转换的方程式)。
- 7.4 法拉第阻抗方法用于研究反应 $O + ne \rightleftharpoons R$, 对电解池施加一个很小的正弦信号 (5 mV), 并测定电解池的等效串联电阻 R_B 和电容 C_B 。当 $C_O^* = C_R^* = 1.00 \text{ mM}$, $T = 25^\circ \text{C}$, 以及 $A = 1 \text{ cm}^2$ 时得到以下数据:

频率($\omega/2\pi$) (Hz)	$R_B(\Omega)$	$C_B(\mu F)$
49	146.1	290.8
100	121.6	158.6
400	63.3	41.4
900	30.2	25.6

在完全相同的条件下,只是不存在电活性物质时作一个独立的实验,求出电解池电阻 R 是 10Ω , 电极的双层电容 C_d 为 $20.0\mu F$. (a) 由这些数据计算每一频率时的 R_B , C_d , 以及法拉弟阻抗分量间的相角 φ . (b) 计算反应的 i_0 和 η^0 , 并确定 D (假设 $D_O=D_R$).

7.5 方波极谱是如何消除充电电流(电容电流)的影响?

8 流体动力学法

许多电化学技术，电极和溶液间存在相对运动。它又分为两类。一类是电极本身运动，如旋转盘电极、旋转丝电极，溪流（泉汞）电极，旋转汞电极和振动电极等。另一类则为溶液流过静止的电极，如壁面——射流电极，管电极，屏电极和包床电极等。事实上，滴汞电极的电极和溶液间也存在相对运动，但采用了前面诸章的近似处理方法。这种体系存在对流传质过程，故叫做流体动力学法。

流体动力学法具有一些优点。首先，它的传质稳态达到比较快，测量值具高的精密密度；其二，稳态时记录的电流不包含双层充电电流；其三，电极表面的传质速度远大于扩散速度，因此传质步骤对电极过程动力学的影响程度就小得多。

流体动力学法是研究电极过程的重要手段，同时也是一个成分分析方法，如连续监测流动体系的成分。欲得到良好的结果，就要求传质条件具备良好的再现性，因此，流体动力学电极体系的设计远较静止电极困难，其理论处理亦困难。目前流行的电极体系为旋转盘电极及其衍生的电极，已得到较好的理论表示式，本章着重对它进行讨论。本章参考文献见[60—66]。

8.1 对流体系的理论处理

8.1.1 对流—扩散方程

第二章已给出离子 j 的流量的一般表示式

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{Z_j E}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j \mathbf{V}, \quad (8.1)$$

式中第一项为扩散传质的贡献，第二项为电迁移的贡献，第三项为对流传质的贡献。若溶液含大量支持电解质，离子 j 在电场中迁移的贡献可以忽略。设 \mathbf{V} 代表直角坐标系溶液运动的速度矢量，可表示为

$$\mathbf{V}(x, y, z) = iV_x + jV_y + kV_z, \quad (8.2)$$

其中 i, j, k 为单位矢量， V_x, V_y, V_z 分别为速度矢量在 x, y, z 方向的值。同样在直角坐标系中

$$\nabla C_j = \text{grad}C_j = i \frac{\partial C_j}{\partial x} + j \frac{\partial C_j}{\partial y} + k \frac{\partial C_j}{\partial z}, \quad (8.3)$$

C_j 随时间的变化为

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla J_j = \text{div}J_j, \quad (8.4)$$

若无电迁移的贡献， D_j 与 x, y, z 无关，将(8.1)和(8.4)式结合，便得到一般的对流-扩散方程

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - \mathbf{V} \nabla C_j, \quad (8.5)$$

其中 ∇^2 为 Laplace 算符。对于线性扩散和对流问题，(8.5)式变为

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} - V_y \frac{\partial C_j}{\partial y}, \quad (8.6)$$

若不存在对流 ($\mathbf{V} = 0, V_y = 0$)，(8.5) 和(8.6)便变为扩散方程。

显然，欲求解对流-扩散方程(8.5)或(8.6)，需预先求得流速的表示式 $\mathbf{V}(x, y, z)$ ，然后才能得到电极表面的浓度分布和求得电流的表示式。

8.1.2 流速的表示式

流体力学问题的处理已超出本章的范围，这里定性地提供一些初步知识。

对于不可压缩的液体(密度与时间和空间无关), 求解连续性方程(8.7)和 Navier-Stokes 方程(8.8)以及问题的相应边界条件, 可求得流速的表示式。

由于液体的不可压缩性质, 它遵从连续性方程

$$\Delta \bar{V} = \text{div} \bar{V} = 0, \quad (8.7)$$

同时基于牛顿第一定律($F = m\alpha$)能够得到

$$d_s \frac{d\bar{V}}{dt} = -\nabla p + \eta_s \nabla^2 \bar{V} + f, \quad (8.8)$$

上式左边表示 $m\alpha$, d_s 为密度, 等式右边代表作用于单位体积上的力, p 为压力, η_s 为粘度, f 为重力, $\eta_s \nabla^2 \bar{V}$ 为摩擦力。(8.8)式一般可改写为如下形式

$$\frac{d\bar{V}}{dt} = -\frac{1}{d_s} \nabla p + \nu \Delta^2 \bar{V} + \frac{f}{d_s}, \quad (8.9)$$

其中 $\nu = \eta_s/d_s$ 称为动力学粘度 (cm^2/s)。对稀的水溶液 $\nu \approx 0.01 \text{cm}^2/\text{s}$ (20°C), f 描述溶液密度梯度产生的自然对流的影响。

流体力学中常常研究两种类型的流体: (1) 流动是平滑稳定的, 每层液体具稳态特征速度, 这种流体叫做层流。如水流过一光滑的管道, 便产生层流, 管中心流速最大, 管壁处由于摩擦阻力, 流速为零。(2) 流速不稳定形成涡流, 在某一方向仅存在一平均流速, 这种液体叫湍流。在管中设置障碍物, 便形成湍流。层流和湍流示意图如图 8.1 所示。

流体力学方程的求解, 首先需设计所研究问题的数学模型, 指定边界条件, 一般采用数值解法。电化学问题仅对稳态的流速有兴趣, 因此可由 $d\bar{V}/dt = 0$ 简化(8.9)式来求解。为了便于处理, 数学方程通常转换为无量纲(或说无因次)参数表示的方程。如 Reynolds 数 Re 。

$$Re = v_{ch} l / \nu \quad (8.10)$$

其中 v_{ch} 为特征速度 (cm/s), l 为特征长度 (cm), ν 的单位为

cm^2/s , 因此 Re 即为无量纲参数。由于 Re 比例于流速, 因此 Re 高, 即意味着流速高或电极旋转速度快。当 Re 小于某一临界值 Re_{cr} 时的流体为层流, $Re > Re_{cr}$ 为湍流。

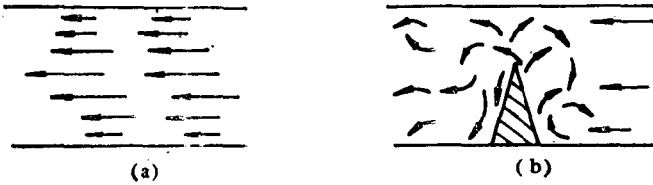


图 8.1 (a) 层流 (b) 湍流

8.2 旋转盘电极

旋转盘电极的流体动力学问题的严格处理已经求得了稳态解, 电极的制作较简单, 如图 8.2 所示。电极的腔体为绝缘材料, 如聚四氟乙烯, 环氧树脂或其它塑料。电极盘材料一般为铂、金、银、玻璃状碳等。将盘垂直于电极腔体轴线嵌入, 用适宜粘结剂粘牢,

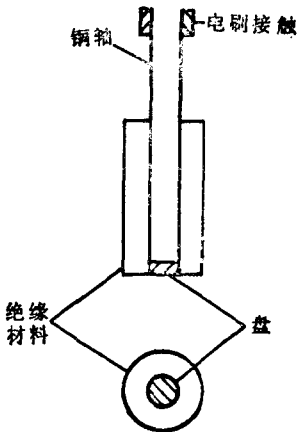


图 8.2 旋转盘电极

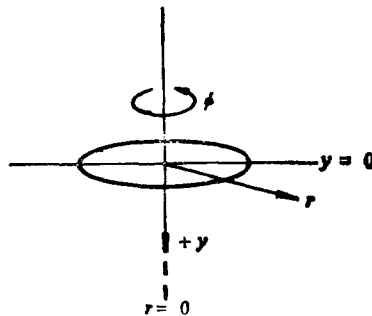


图 8.3 旋转盘的圆柱坐标系

不漏水。盘的中心应正对腔体的轴线，否则高速旋转易产生湍流或涡流。电极由马达带动旋转，用电刷作电极电性接触引线，噪声的大小依赖于接触的方式。国内已有商品出售，可提供旋转盘电极或环-盘电极体系。

8.2.1 流速剖面

当电极旋转时，按图 8.3 所示坐标系，盘拖带附着于其表面的液体运动，同时由于离心力，径向地向外抛出，在盘表面的液体又不断地由垂直于表面向上运动的溪流所代换。流速矢量图和溪流线如图 8.4 所示。

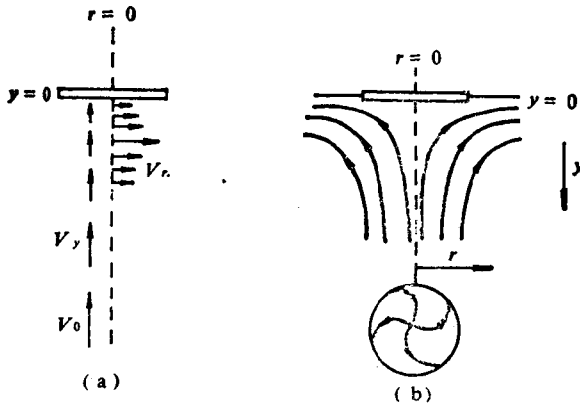


图 8.4 (a) 盘附近的流速矢量, (b) 溪流线

若设(8.9)式的重力因子 $f = 0$ ，盘电极没有边缘效应，设无量纲参数 ν

$$\nu = \left(\frac{\omega}{\nu}\right)^{1/2} y, \quad (8.11)$$

ω 为旋转角速度，速度分量的表示式已给出为

$$V_r = r\omega F(\nu) = r\omega \left(a\nu - \frac{\nu^2}{2} - \frac{1}{3}b\nu^3 + \dots \right), \quad (8.12)$$

$$V_y = r\omega G(\nu) = r\omega \left(1 + b\nu + \frac{1}{3}a\nu^3 + \dots \right), \quad (8.13)$$

$$V_y = (\omega\nu)^{1/2} H(\nu) = (\omega\nu)^{1/2} \left(-a\nu^2 + \frac{\nu^3}{3} + \frac{b\nu^4}{6} + \dots \right), \quad (8.14)$$

其中 $a = 0.51023$, $b = -0.6159$.

电化学研究中应用的盘电极,重要的速度分量为 V_r 和 V_y ,如图 8.5 所示。在旋转盘的表面附近, $y \rightarrow 0$ 或 $\nu \rightarrow 0$, 因此有

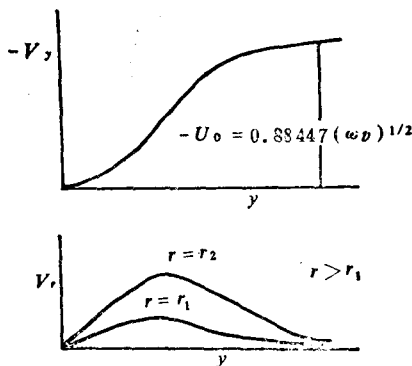


图 8.5 V_y 和 V_r 随 y 的变化

$$V_y = (\omega\nu)^{1/2} (-a\nu^2) = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}y^2, \quad (8.15)$$

$$V_r = r\omega(a\nu) = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}ry. \quad (8.16)$$

在 y 方向的极限速度 U_0

$$U_0 = \lim_{y \rightarrow \infty} V_y = -0.88447(a\nu)^{1/2}, \quad (8.17)$$

当 $\nu = (\omega/\nu)^{1/2}y = 3.6$ 时 $V_y \approx 0.8U_0$, 相对应的距离 $y_h = 3.6(\nu/\omega)^{1/2}$ 叫做流体力学界面层厚度, 它粗略地代表盘表面附着的一层液体的厚度。对于水溶液 $\nu = 0.01\text{cm}^2/\text{s}$, $\omega = 100$, 和 10^4s^{-1} 时, y_h 分别为 0.036 和 $3.6 \times 10^{-3}\text{cm}$ 。

8.2.2 Levich 方程式

首先讨论稳态极限电流。当 ω 值一定时, 稳态的流速表示式由上节给出, 电极电势阶跃至极限电流区域, 即 $C_0(y=0) = 0$, 这

时电极表面的浓度不再是时间的函数, 即 $\frac{\partial C_0}{\partial t} = 0$ 于是 (8.5) 式可写为

$$D_0 \nabla^2 C_0 - V \nabla C_0 = 0. \quad (8.18)$$

或写为(用圆柱坐标系)

$$\begin{aligned} V_r \left(\frac{\partial C_0}{\partial r} \right) + \frac{V_\phi}{r} \left(\frac{\partial C_0}{\partial \phi} \right) + V_y \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right) \\ = D_0 \left[\frac{\partial^2 C_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_0}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_0}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 C_0}{\partial \phi^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.19)$$

(8.19)式求解的边界条件为:

$$y = 0, C_0 = 0,$$

(1) 极限电流条件:

$$\lim_{y \rightarrow \infty} C_0 = C_0^*,$$

(2) 基于对称性, C_0 与 ϕ 无关,

$$\frac{\partial C_0}{\partial \phi} = \frac{\partial^2 C_0}{\partial \phi^2} = 0.$$

(3) 由(8.14)式知, V_y 与 r 无关, 因此 $y = 0$ 时 $\frac{\partial C_0}{\partial r} = 0$. 在盘表面下, 对任一给定 y 值, $0 \leq r \leq r_1$ (r_1 为盘半径), $\frac{\partial C_0}{\partial r} = 0$.

基于上述条件, (8.19)式可简化为

$$V_y \frac{\partial C_0}{\partial y} = D_0 \frac{\partial^2 C_0}{\partial y^2}, \quad (0 \leq r \leq r_1), \quad (8.20)$$

由(8.15)式代入 V_y , 重排后得到

$$\frac{\partial^2 C_0}{\partial y^2} = -\frac{y^2}{B} \frac{\partial C_0}{\partial y} \quad (8.21)$$

$$B = D_0 \omega^{-3/2} \nu^{-1/2} / 0.51 \quad (8.22)$$

(8.21)式可直接用积分求解, 设 $x = \frac{\partial C_0}{\partial y}$, $\frac{\partial x}{\partial y} = \partial^2 C_0 / \partial y^2$, $y = 0$,

有

$$x = x_0 = \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0}$$

(8.21)式变为 $\frac{\partial x}{\partial y} = \left(-\frac{y^2}{B} \right) x$, 有

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = -\frac{1}{B} \int_0^y y^2 dy,$$

$$\frac{x}{x_0} = \exp \left[-\frac{y^3}{3B} \right], \quad (8.23)$$

因为 $x = \frac{\partial C_0}{\partial y}$, $x_0 = \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0}$, (8.23) 式可写为

$$\frac{\partial C_0}{\partial y} = \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0} \exp \left[-\frac{y^3}{3B} \right], \quad (8.24)$$

$$\int_0^\infty C_0^* dC_0 = \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0} \int_0^\infty \exp \left[-\frac{y^3}{3B} \right] dy. \quad (8.25)$$

等式右边的积分

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \exp \left(-\frac{y^3}{3B} \right) dy &= \int_0^\infty \exp \left(-z \right) \frac{(3B)^{1/3}}{3} z^{(1/3-1)} dz \\ &= \frac{(3B)^{1/3}}{3} \int_0^\infty z^{1/3-1} e^{-z} dz \\ &= \frac{(3B)^{1/3}}{3} \Gamma \left(\frac{1}{3} \right) = (3B)^{1/3} \Gamma \left(1 + \frac{1}{3} \right) \\ &= 0.8934 (\mathcal{E}B)^{1/3}. \end{aligned}$$

于是(8.25)式变为

$$C_0^* = \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0} \cdot 0.8934 (3B)^{1/3}. \quad (8.26)$$

由 $\left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0}$ 可计算电流

$$i = nFAD_c \left(\frac{\partial C_0}{\partial y} \right)_{y=0}. \quad (8.27)$$

由于(8.25)式左边积分限为 $C_o = 0$ 至 C_o^* , 因此得到极限电流

$$i_{lc} = nFAD_o^{2/3}C_o^*\omega^{1/2}\nu^{-1/6} \frac{1}{0.8934} \cdot \frac{1}{\left(\frac{3}{0.51}\right)^{1/3}}$$

$$i_{lc} = 0.62nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_o^* \quad (8.28)$$

(8.28)式即称为 Levich 方程式, 描述旋转盘电极在完全受传质过程控制条件下的电流表示式。极限电流 i_{lc} 正比于浓度 C_o^* 和电极旋转角速度的平方根 $\omega^{1/2}$, $i_{lc}/\omega^{1/2}C_o^*$ 称为 Levich 常数。

Levich 方程具有较高的准确性, 适用于许多电化学研究和电分析化学研究。

8.2.3 $i-E$ 曲线

在非极限电流条件下, 需要换 (8.25) 式左边的积分限, 从 $(y=0)$ 到 C_o^* 。于是得到

$$C_o^* - C_o(y=0) = \left(\frac{\partial C_o}{\partial y}\right)_{y=0} \int_0^\infty \exp\left(\frac{-y^3}{3B}\right) dy. \quad (8.29)$$

因此

$$i = 0.620nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}[C_o^* - C_o(y=0)]. \quad (8.30)$$

由(8.28)和(8.30)可得到

$$i = i_{lc} \left[\frac{C_o^* - C_o(y=0)}{C_o^*} \right]. \quad (8.31)$$

同样对于还原态 R

$$i = i_{la} \left[\frac{C_R^* - C_R(y=0)}{C_R^*} \right]. \quad (8.32)$$

$$i_{lc} = -0.620nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_R^* \quad (8.33)$$

(8.30) — (8.33) 式的推导未加电极过程步骤的限制, 现在予以讨论。

1. 可逆反应

可逆反应, 氧化态和还原态的浓度比遵守能斯特方程, 于是

可以得到熟悉的伏安波方程式

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\dot{i}_{ic} - \dot{i})}{(\dot{i} - \dot{i}_{ia})}, \quad (8.34)$$

若起始 R 不存在, $C_R^* = 0$, $\dot{i}_{ia} = 0$ 则有

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\dot{i}_{ic} - \dot{i}}{\dot{i}}, \quad (8.35)$$

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2}, \quad (8.36)$$

可以看出, 完全可逆波的形状与 ω 无关, 这里 \dot{i} 和 \dot{i}_i 都比例于 $\omega^{1/2}$, 成线性关系。若 $\dot{i} - \omega^{1/2}$ 偏离线性关系就意味着电极反应中包含动力学步骤。

2. 完全不可逆反应

对完全不可逆反应, 逆向步骤速度为零

$$\dot{i} = nFAk_f(E)C_O(y=0), \quad (8.37)$$

式中

$$k_f(E) = k_f^0 \exp[-\alpha r_a F(E - E^{0'})/RT]. \quad (8.38)$$

由(8.31)式和(8.37)式可以得到

$$\dot{i} = nFAk_f(E)C_O^* \left[1 - \frac{\dot{i}}{\dot{i}_{ic}} \right] \quad (8.39)$$

若定义

$$\dot{i}_k = nFAk_f(E)C_O^* \quad (8.40)$$

\dot{i}_k 为不存在传质过程时的电流, 如不可逆波的波脚部份, 将(8.39)式整理重排得到

$$\frac{1}{\dot{i}} = \frac{1}{\dot{i}_k} + \frac{1}{\dot{i}_{ic}} = \frac{1}{\dot{i}_k} + \frac{1}{0.620nFAD_O^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_O^*} \quad (8.41)$$

由(8.41)知, 当 $k_f(E)$ 或 \dot{i}_k 很大时, $\dot{i}/\omega^{1/2}C_O^*$ 为常数, 否则, $\dot{i} - \omega^{1/2}$ 为一曲线, 趋向于极限值 $\dot{i}_k(\omega^{1/2} \rightarrow \infty)$, 如图 8.6 所示。

然而, (8.41)式亦表明, $\frac{1}{\dot{i}} - \frac{1}{\omega^{1/2}}$ 仍为线性关系, 外延至

$\omega^{-1/2} = 0$, 便求得 $1/i_s$ 和 $k_f(E)$ 。测定一系列 E 值时的 i_s 值, 从而可由 (8.38) 式测定动力学参数 k^0 和 α 。 $1/i - \frac{1}{\omega^{1/2}}$ 关系曲线如图 8.7 所示。

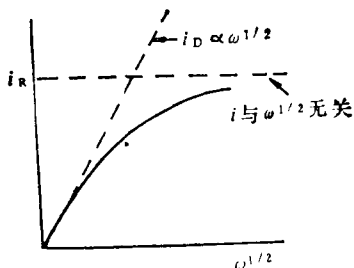


图 8.6 在旋转盘电极上在恒定盘电势时, 电极过程较慢时的 $i - \omega^{1/2}$ 关系

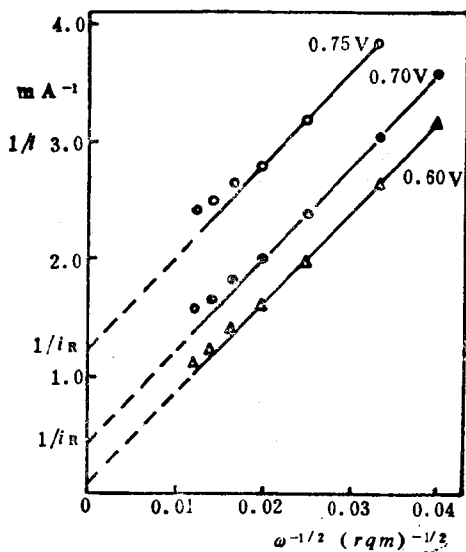


图 8.7 $1/i - \omega^{-1/2}$ 图, $C_2 + 2e = HO_2^-$, $0.1MNaOH$, 金盘电极

3. 准可逆反应

由 $i-\eta$ 关系

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_O(0, t)}{C_O^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) n f \eta} \right\} \quad (8.42)$$

式中 $\eta = E - E_{eq}$, 或改写为

$$\frac{i}{i_0} = \left[\frac{C_O(y=0)}{C_O^*} \right] b^{-\alpha} - \left[\frac{C_R(y=0)}{C_R^*} \right] b^{1-\alpha}. \quad (8.43)$$

其中 $b = \exp(nF\eta/RT)$. (8.43)式与(8.31), (8.32)式结合得到

$$\frac{1}{i} = \frac{b^\alpha}{1-b} \left[\frac{1}{i_0} + \frac{b^{-\alpha}}{i_{lc}} - \frac{b^{1-\alpha}}{i_{la}} \right]. \quad (8.44)$$

或

$$\frac{1}{i} = \frac{b^\alpha}{1-b} \left[\frac{1}{i_0} + \frac{1}{0.62nFA\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \left(\frac{b^{-\alpha}}{D_O^{2/3}C_O^*} - \frac{b^{1-\alpha}}{D_R^{2/3}C_R^*} \right) \right]. \quad (8.45)$$

因此对于准可逆反应, 在给定 η 值时, $\frac{1}{i} - \frac{1}{\omega^{1/2}}$ 同样为线性关系, 由截距可求得动力学参数.

文献中尚给出如下的表示式

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFA(k_f C_O^* - k_b C_R^*)} \left[1 + \frac{D_O^{-2/3}k_f + D_R^{-2/3}k_b}{0.62\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} \right] \quad (8.46)$$

若逆向(阳极)反应可以忽略, 上式简化为

$$i = \frac{nFAk_f C_O^*}{1 + k_f / 0.62\nu^{-1/6} D_O^{2/3} \omega^{1/2}} = \frac{nFAk_f C_O^*}{1 + k_f \delta_0 / D_O}. \quad (8.47)$$

$$\delta_0 = 1.61 D_O^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{-1/6} \quad (8.48)$$

δ_0 的意义为扩散层厚度. 当 $k_f \delta_0 / D_O \ll 1$, 电流完全受电极过程动力学控制. 当

$$k_f \delta_0 / D_O \gg 1,$$

电流完全受传质过程控制. 因此, 旋转盘电极用于动力学参数测

量时 $k_f \delta_o / D_o$ 应较小, 如小于 0.1, 即 $k_f \leq 0.1 D_o / \delta_o$.

8.2.4 电极的旋转速度

当 ω 很小时, 流体力学界面层厚度 $y_h = 3(\nu/\omega)^{1/2}$ 变得很大, 当其值接近于盘半径 r_1 时前述近似处理方法不成立。因此 ω 的下限可从 $r_1 > 3(\nu/\omega)^{1/2}$ 得到, 即 $\omega > 10\nu/r_1^2$ 。若 $\nu = 0.01\text{cm}^2/\text{s}$, $r_1 = 0.1\text{cm}$, ω 值应大于 10s^{-1} 。

此外, 当 ω 较小时, 记录 $i-E$ 曲线。若扫描速度很快, 致使电极表面浓度

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = 0$$

不成立, 似线性扫描伏安法, 将得到峰形曲线。

ω 的上限为湍流开始形成的值。由 Reynolds 数 $\text{Re}_{cr} > 2 \times 10^5$ 出现湍流, $V_{ch} = \omega r_1$ 为盘的边缘速度。

$$\text{Re} = \frac{V_{ch} l}{\nu} = \frac{\omega r_1^2}{\nu}$$

式中 $l = r_1$, 因此, $\omega < 2 \times 10^5 \nu / r_1^2$ 。对于上述的 r_1 和 ν 值, ω 的上限为 $2 \times 10\text{s}^{-1}$ 。当盘表面抛光不好, 或偏心, 或距容器壁太近, 湍流在更低的 ω 值便开始形成。实际采用的 $\omega \approx 10^3\text{s}^{-1}$ 或 10^4rpm 。

因此 ω 和 f 的适宜范围为 $10\text{s}^{-1} < \omega < 1000\text{s}^{-1}$, 或 $100\text{rpm} < f < 10000\text{rpm}$ 。

8.3 旋转环和旋转环-盘电极

在旋转盘电极研究的基础上, 为了研究电极反应过程的中间体, Frumkin 和 Nekrasov 发表了一个双工作电极体系, 即旋转环-圆盘电极 (Rotating Ring Disc Electrode), 简称 RRDE, 如图 8.8 所示。盘电极被一个同心环电极所围绕, 环和盘间的间隙极薄, 一般内环半径和盘半径之比为 1.06, 1.09, 但要求绝缘良好。

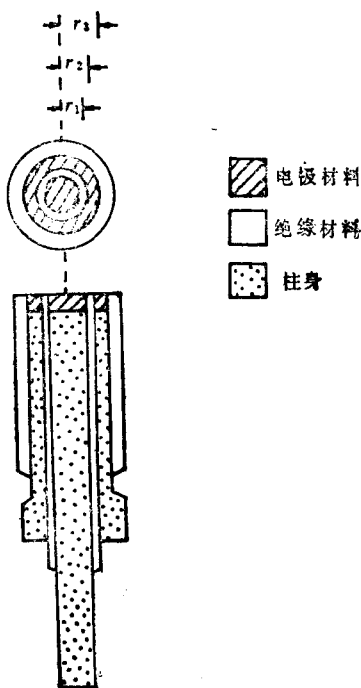
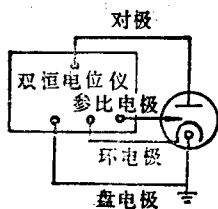


图 8.8 旋转环盘电极

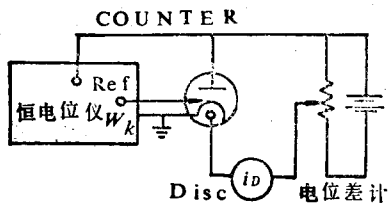
常用环氧树脂、聚四氟乙烯等作为隙材料。环-园盘电极表面可划分为活性和非活性区域

- $0 < r < r_1$, 活性盘电极;
- $r_1 < r < r_2$, 非活性绝缘隙;
- $r_2 < r < r_3$, 活性环电极;
- $r > r_3$, 非活性绝缘材料。

盘电极材料如前述, 环电极一般用铂或其它材料, 要求有较正的工作电势范围。为了能够独立地控制环电极电势和盘电极电势, 常用双恒电位仪, 实验电路示意图如图 8.9 所示。一般使用旋转环-盘电极, 系记录极限环电流与盘电极电势的关系曲线, 用环电极检出盘电极反应的产物, 从而可推测盘电极反应过程。这个电极广泛用于研究电极过程, 同时也用在电分析化学中。



(a)



(b)

图 8.9 旋转环盘电极实验装置

(a) 双恒电位仪,

(b) 普通的恒电位仪结合一分压器

8.3.1 旋转环电极

环电极能够单独作为工作电极,此时盘电极线路断开,成为旋转环电极。环电极上的极限电流已给出为

$$i_{Rlc} = 0.62nF\pi(r_3^2 - r_2^2)^{2/3} D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0^*, \quad (8.49)$$

其中 r_2 为内环半径, r_3 为外环半径。

由(8.28)式盘电极上的极限扩散电流表示式,用 i_{Dlc} 代换 i_{lc} ,结合(8.49)式,可以得到盘电极或环电极单独作为工作电极时,在同样的条件下,环电流和盘电流的比值

$$\frac{i_{Rlc}}{i_{Dlc}} = \beta^{2/3}. \quad (8.50)$$

其中 β 为描述电极几何参数的因子

$$\beta = \left(\frac{r_3}{r_1}\right)^3 - \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3. \quad (8.51)$$

不难得到,非极限电流条件下

$$\frac{i_R}{i_D} = \beta^{2/3} \quad (8.52)$$

同样成立。因此对于一定的 C_0^* 和电极旋转速度 ω ,同样面积的环电极和盘电极,前者得到更大的电流。因此环电极的分析灵敏度比盘电极好,特别薄环电极如此,但环电极制作困难。

8.3.2 旋转环-盘电极

在旋转环-盘电极上,盘电极的电流-电势特征不受环存在的影响,盘电极的性质已在8.2节讨论过。旋转环-盘电极实验需研究两个电极的电势(盘电势和环电势),两个电流(盘电流 i_D 和环电流 i_R),使用双恒电位仪便能独立地控制 E_D 和 E_R ,进行参数的测量。

1. 收集实验和扩散层测定

设在盘电极上进行电极反应 $A \rightarrow B$ 。若同时环电极维持在适

宜的电势，以便能在环电极上发生反应 $B \rightarrow A$ ，即环电极能够收集盘电极反应的产物 B ，故称收集实验。盘电极反应的产物 B ，随着溪流-传质达到环电极，立即发生电极反应，转变为 A ，产生环电流。显然环电流的值比例于收集到的 B 量。由于部份 B ，因对流扩散进入本体溶液，不发生环电极反应。因此环电极仅能收集到部份的盘电极反应的产物 B 。 B 的总量比例于盘电流 i_D ，因此把环电极所能收集到的 B 的分数 N_0 。

$$N_0 = - \frac{i_R}{i_D} \quad (8.53)$$

定义为收集系数，其负号乃因环电流和盘电流的符号相反。

基于求解环-盘电极体系的对流-扩散方程，Albery 等推导出收集系数 N_0 的准确数学表示式

$$N_0 = 1 - F(\alpha/\beta) + \beta^{2/3} \{1 - F(\alpha)\} - (1 + \alpha + \beta)^{2/3} [1 - F\{(\alpha/\beta)(1 + \alpha + \beta)\}] \quad (8.54)$$

其中 α 和 β 都为描述电极几何参数的因子， β 的表示式为(8.51)式， α 的表示式为

$$\alpha = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^3 - 1 \quad (8.55)$$

函数 F 的表示式为

$$F(\theta) = \frac{3^{1/2}}{4\pi} \ln \left\{ \frac{(1 + \theta^{1/3})^3}{1 + \theta} \right\} + \frac{3}{2\pi} \arctg \left(\frac{2\theta^{1/3} - 1}{3^{1/2}} \right) + \frac{1}{4} \quad (8.56)$$

由(8.54)式可知，收集系数 N_0 仅与电极的几何参数有关，可由测量 r_1 ， r_2 和 r_3 ，通过函数 F 来计算。收集系数也能通过实验测得的环电流和盘电流，由(8.53)式求得。若盘电极反应的产物 B 稳定，已实验证明测得值 N_0 和理论计算值一致， N_0 为一电极体系的特征常数。例如， $r_1 = 0.187\text{cm}$ ， $r_2 = 0.200\text{cm}$ ， $r_3 = 0.332\text{cm}$ ，求得 $N_0 = 0.555$ ，即 55.5% 的盘电极反应产物能被环电极所收

集。定性地讲，当环盘间隙 $r_2 - r_1$ 越小，环厚 $r_3 - r_2$ 越大， N_0 越大。

上述表明，收集系数是旋转环-盘电极体系的特征常数。但若盘电极反应的产物 B 不稳定，或者参加某一均相化学反应，使达到环电极的 B 量将减少，实验测得的 N_0 值将小于理论计算值，这就预示着过程的复杂性，能提供有关的资料。所谓扩散层滴定便是基于这个原理。

若溶液中存在欲测物质 S，它能与盘电极反应的产物 B 发生快速的化学反应 $B + S \rightarrow \text{产物}$ ，因此，S 可以由盘电极反应的中间体（或产物）B 来滴定，终点可由环电极上的环电流的变化来指示。由于 B 和 S 间的反应足够地快，其反应将在电极表面上 B 占优势的区域和 S 占优势的区域的分界面上进行。若盘电极的电流足够地大，以致产生的 B 的量能够和对流扩散达到电极表面的所有 S 起反应，这个盘电流值叫做临界盘电流，用 i_M 表示。这时在盘电极的表面 S 的浓度为零，同时也没有 B 能对流扩散达到环电极，环电流为零。若盘电流 $|i_D| > i_M$ ，将存在未与 S 反应的 B，在盘电极表面附近建立 B 占优势的区域，并随着盘电流的增加，延伸以致达到环电极的内边缘，这时的盘电流为

$$|i_D| = i_M / [1 - F(\alpha)] \quad (8.57)$$

继续增加盘电流，B 区域将延伸达到环电极表面下，便可检出环电流。最后一当 B 区域覆盖了整个环电极表面，继续增加盘电流，环电流为盘电流的线性函数

$$i_R = N_0 i_D - i_M \beta^{2/3} \quad (8.58)$$

典型的扩散层滴定曲线 $i_R - i_D$ 关系如图 8.10 所示。由上述不难明白，反应 (B + S) 在扩散层区域进行，故称扩散层滴定。

滴定曲线的直线部份与理论收集系数 $N_0 = i_R / i_D$ 直线间的位移量，正比于 S 的浓度。将直线部份外延与盘电流坐标的截距为 i_D^0 ，此时 $i_R = 0$ ，由 (8.58) 式得到

$$i_M = \frac{N_0 |\dot{i}_D^0|}{\beta^{2/3}}, \quad (8.59)$$

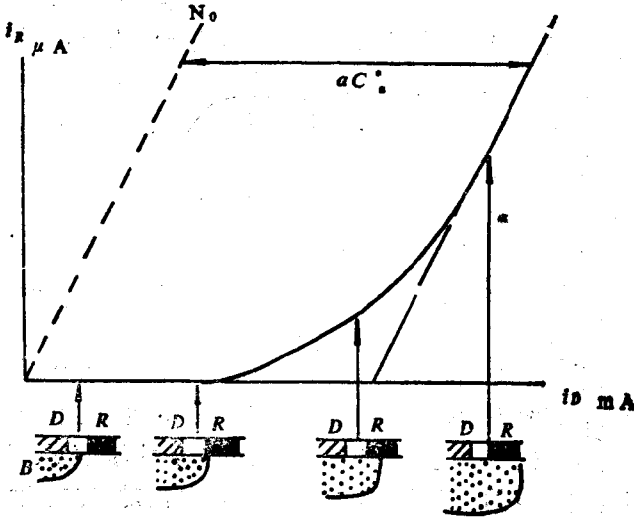


图 8.10 典型的扩散层滴定曲线

欲测定物质 S 的浓度为

$$C_S^* = \frac{0.205 \nu^{1/6} i_M}{r_1 r_D F D^{2/3} \omega^{1/2}} \quad (8.60)$$

式中 n_D 为盘电极反应的电子数。因此,由实验滴定曲线,便可求得欲测物质 S 的浓度。这个技术已用于测定 $\Delta s(\text{III})$, 苯酚和甲酚,氨基酚、酚和蛋白质等。

2. 屏蔽实验

在同样的条件下,环盘电极的环电极和盘电极分别地单独作为工作电极,研究如下电极反应



极限环电流 i_{Rl} (以下用 i_{Rl}^0 表示不存在屏蔽效应的极限环电流) 和极限盘电流的比值如前述为

$$i_{Rl}^0/i_{Dl} = \beta^{2/3} \quad (8.62)$$

也就是说 i_{Rl}^0 为盘电流等于零时的环电极极限电流。从旋转环-盘电极的溪流线(同于旋转盘电极), 盘电流不受环电极存在与否的影响。而环电极却不然, 因电活性物质首先达到盘电极, 然后达到环电极。设环电极和盘电极进行同样的反应 (8.61), 由于盘电流不为零, 盘电极反应消耗了对流扩散达到电极表面的电活性物质 M^{a+} , 余下部份才传质达到环电极, 按照收集系数公式 $N_0 = i_R/i_D$, 极限环电流将减小 $N_0 i_D$ 的量, 即

$$i_{Rl} = i_{Rl}^0 - N_0 i_D \quad (8.63)$$

另一方面, 若 M^{a+} 和 $M^{(a-n)+}$ 同时存在于本体溶液, 盘电极反应仍为(8.61), 但环电极反应却为其逆反应, 此时(8.63)式仍然成立, 盘电极反应产生的 $M^{(a-n)+}$ 将导致环极限电流增加 $N_0 i_D$ 。

若维持适宜的盘电势得到极限盘电流 i_{Dl} , (8.63)式变为

$$i_{Rl} = i_{Rl}^0 - N_0 i_{Dl} \quad (8.64)$$

或

$$i_{Rl} = i_{Rl}^0 (1 - N_0 \beta^{2/3}) \quad (8.65)$$

由于旋转环-盘电极上的盘电极反应 ($i_D \neq 0$), 招致环电极极限电流的减小或增加(相对环电极单独作为工作电极, $i_D = 0$ 时而言), 叫做屏蔽效应。令

$$\Delta i_{Rl} = i_{Rl}^0 - i_{Rl} = N_0 i_{Dl} \quad (8.66)$$

或

$$\Delta i_{Rl} = N_0 \cdot 0.62 n F \pi r_i D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0^* \quad (8.77)$$

由测量 Δi_{Rl} , 可能测定样品的浓度 C_0^* 。由于环电极电势为一恒定值, 消除了充电过程和表面过程的影响。实验表明, $\Delta i_{Rl} - C_0^*$ 法比 $i_{Dl} - C_0^*$ 法更灵敏。已用于测量 $0.1 - 10 \times 10^{-6} M$ 的铜、镉、银、铁以及银和铜的同时测定。

习 题

8.1 写出 Levich 方程式, 并指出式中各参数的意义。

8.2 何谓收集系数? 它与什么因素有关?

8.2 何谓扩散层滴定?

8.4 何谓屏蔽效应?

8.5 有一RDE, 其圆盘半径 r_1 为 0.20cm, 浸于物质 A 的水溶液中 ($C_A^* = 10^{-2}M$, $D_A = 5 \times 10^{-6}cm^2/s$), 以 1000rpm 旋转. A 以 1e 反应而被还原. $\nu = 0.01cm^2/s$. 试计算: 在圆盘边缘与圆盘表面垂直距离为 0.1cm 处的 V_r 和 V_y ; 电极表面上的 V_r 和 V_y ; U_0 ; i_l ; c ; m_A ; δ_A ; 和 Levich 常数.

8.6 多大尺寸(r_2 和 r_3)的旋转圆环电极可以产生与 $r_1 = 0.20cm$ 的 RDE 相同的极限电流? (提示, r_2 和 r_3 有多种可能的配合都满足.) 环电极的面积是多少?

8.7 在下列尺寸的 RRDE 上做实验: $r_1 = 0.20cm$, $r_2 = 0.22cm$, $r_3 = 0.32cm$. 在 2000rpm 的转速下记录圆盘的伏安图谱 (i_D 对 E_D). 为了避免非稳态效应的发生, 最大的电势扫描速度应为多少? 此电极的穿过时间是多少?

8.8 扩散系数可以根据 RDE 上对极限电流的测定而得到, 也可以根据相同电极上 (在 $\omega = 0$) 暂态测量 (例如, 电势阶跃测量) 而得到, 在相同条件下, 并不需要了解电极面积, n , 或 C_0^* . 解释一下这是怎么做的, 并讨论此方法可能的误差.

8.9 RRDE 上的环电极屏蔽测量可以用于分析微摩尔的溶液, 采用的方程式是

$$\Delta i_{RI} = 0.62nF\pi r_2^2 D^{2/3} \nu^{-1/3} \omega^{1/2} C_0^*$$

此处 Δi_{RI} 表示当 $i_D = 0$ 和 $i_D = i_{Dl}$ 时, 极限环电流的变化. 推导此方程式.

9 溶出伏安法

9.1 引言

首先将欲测物质部份地用控制电势电解的方法富集于伏安分析用的汞电极（悬汞滴电极或汞膜电极）或固体微电极上，然后藉助于伏安技术使欲测物质从电极上“溶出”（stripping）进入溶液，记录溶出过程的 $i-E$ 曲线进行分析的方法，称为溶出伏安法。

溶出伏安法，通过预富集后溶出，大大地提高了法拉弟电解电流成分，而充电电流值仍类似于普通的伏安法，因而大大改善了法拉弟电解电流与充电电流的比值。采用差分脉冲、方波或相敏交流溶出伏安法，藉助这些能较好地消除充电电流的方法，使其具有优良的信噪比，成为最灵敏的分析方法，能分析 10^{-10} — 10^{-11} M 的物质。广泛用在微量和超微量分析。

一般说来，溶出伏安法，不进行正向扫描过程，而是用控制电势电解法，维持电势在还原波的极限平台电势值（一般比半波电势负 100—300mV），使分析溶液中的金属离子还原为金属，淀积在固体电极上或形成汞齐（悬汞电极或汞膜电极），这个过程叫做富集过程。为了提高富集期间的效率，溶液一般要搅拌，或旋转电极，但实验条件要有重现性。使电极上被富集的金属氧化转入溶液的过程，叫做溶出过程。溶出过程一般采用线性扫描伏安法，方波、脉冲和交流伏安法。我们把这种在较正的电极电势富集，向更正的电势扫描溶出的方法叫做阳极溶出伏安法（Anodic Stripping Voltammetry）。若在较正的电极电势富集，向负的方向

扫描溶出,则叫做阴极溶出伏安法(Cathodic Stripping Voltammetry)。后者一般用于阴离子的测定。如 X^- 离子,硫离子在汞电极上能够在校正的电势以不溶汞盐的形式沉积于电极表面,电势向负的方向扫描时溶出,便能记录出阴极溶出伏安图。

溶出伏安法极其广泛地用在环境分析和其它微量分析。每年发表的极谱或伏安法文章中,溶出伏安法所占比例甚大。由于溶出伏安法的分析溶液浓度很低($10^7-10^{-10}M$),因此需较熟练和严格的操作技术,除了电化学知识外,涉及微量和超微量分析的技术,只有在严格的实验条件下,才能得到可靠的分析结果。本章参考文献见[22,47,67—80]。

9.2 溶出伏安法的电极

溶出伏安法的电化学池和仪器类似于一般的极谱仪或伏安仪。一般采用三电极体系以消除*iR*降的影响。其工作电极种类很多,大致分为两大类,即汞电极类和固体电极类。

9.2.1 汞电极类

1) 滴汞电极。采用滴汞电极时,富集和溶出过程都要在一滴汞的寿命期间完成。如国产JP-1A示波极谱仪,预富集时间为5秒,溶出扫描时间为2秒。为了得到更长的预电解富集时间,宜采用慢汞滴电极,如已有滴下时间为数10秒至数分钟的滴汞电极。但是一般很少采用滴汞电极进行溶出分析。

2) 悬汞电极。悬汞电极是较广泛采用的溶出伏安法工作电极。其中较好的为机械挤压式悬汞电极,如图9.1所示。旋转千分尺推动顶针挤压贮汞器中的汞,从与贮汞器相联的毛细管流出形成汞滴,汞滴的大小由千分尺旋转的刻度调节。为了防止溶液由毛细管管壁向内渗透,使汞线断开,汞滴不能维持悬挂在毛细管端。毛细管内壁需经疏水处理,其方法如下:

用水泵小心抽取10%氢氟酸通过玻璃毛细管，保持毛细管内壁与氢氟酸接触15—30秒钟。然后离子交换水洗涤。置于65℃干燥，取出冷至室温。将毛细管端浸入硅烷溶液(如5%的二氯二甲基硅烷的四氯化碳溶液约一个半小时)，由于毛细作用，硅烷溶液将上升至毛细管适宜位置，或用水泵抽吸溶液上升至毛细管一半高度。在一小时以后，用水泵排出毛细管内的硅烷溶液，置于65℃干燥过夜。

机械挤压式悬汞电极，也有商品出售。在实验室没有此装置时，可采用挂汞式悬汞电极和镀汞悬汞电极，如图9.1(c)所示。将直径为0.1mm的铂丝(或金丝、银丝)封在一适宜直径的玻璃管的一端，露出部分的长度约0.1mm，另一端用汞接触的方法引出导线。将此铂微电极浸入饱和硝酸亚汞的硝酸(0.2—0.5M)溶液中，在25—30mA电流下电解1—3分钟，汞沉积在铂丝上，可制得直径为1.0—1.5mm的悬汞滴。或者，将上述制得的铂微电极外端磨平，用 Cr_2O_3 抛光，用热王水腐蚀电极磨平端的铂丝，使铂丝比玻璃板平面凹进去一些，再在1:1 HNO_3 中浸洗，用水洗涤，浸入5%的 FeSO_4 溶液，除去铂丝表面的氧化膜。用水洗净后置于上述镀汞溶液作为阴极，在1—5mA电流下电解5分钟。取出用滤纸擦去露出电极端面的汞滴，用玻璃勺从普通滴汞电极下接一滴汞沾在此电极上便成为挂汞式悬汞电极。

悬汞电极的特点是重现性好，简单和处理方便。其中以机械挤压式为佳。悬汞电极的主要缺点有两个：(1)表面积与体积比 A/V 小，因此预电解富集的效率低，同时随电解时间的延长溶解在汞中的金属由汞滴表面向汞滴内部扩散，在溶出时扩散方向相反，使溶出峰变宽，分辨能力减小。(2)溶液的搅拌速度不能太高以致使汞滴震掉，这同样影响预电解富集的效率，需较长的预电解时间。实际上，这些问题主要是对线性扫描溶出伏安法而言。若采用交流相敏、方波、常规脉冲和差分脉冲溶出伏安法，用悬汞电极，其检出限远低于化学试剂的纯化所残留的杂质浓度。

因此，用悬汞电极的灵敏度不是一个严重问题。

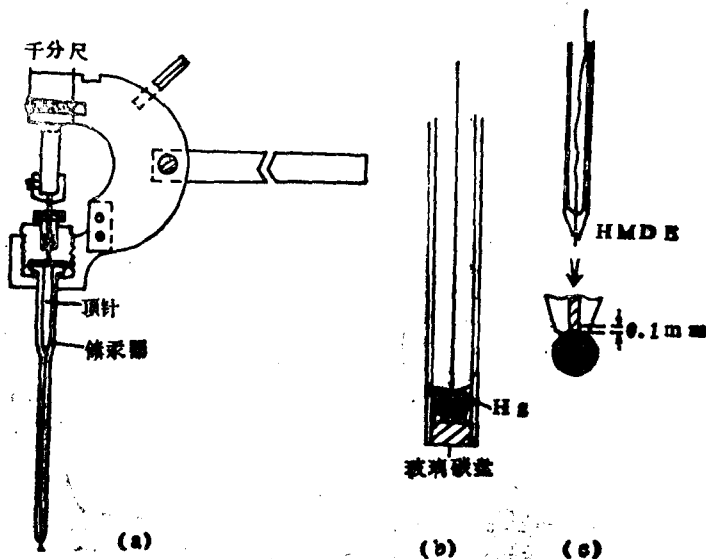


图 9.1 溶出伏安法的汞电极

(a) 机械挤压悬汞电极 (b) 汞膜电极, (c) 挂汞式悬汞电极

3) 汞膜电极, 在固体电极(常用为碳电极)表面镀上一层薄的汞膜, 它与悬汞电极相较, 既具有汞电极的特征, 又具大的 A/V 比值, 便克服了上述悬汞电极的缺点。固体电极可以高速旋转以搅拌溶液, 电解效率高。汞膜很薄, 预电解时, 金属向深处的扩散和溶出时向外的扩散路程极短或几乎不存在。与同样电极面积的悬汞电极相较, 在相同预电解时间, 汞膜中的金属浓度高很多, 因而溶出时峰电流高, 峰尖锐, 分辨能力好。汞膜电极的制备, 可预先置电极于含 Hg^{2+} 的溶液中镀上汞膜, 或将 $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}$ M Hg^{2+} 加入欲分析溶液, 在预电解富集时, 汞和金属一起同时沉积于电极表面。汞膜电极的缺点为重现性不如悬汞电极, 电极的预处理十分重要。

9.2.2 固体电极类

前面诸章,已多次谈到固体电极。固体电极与悬汞电极相较,具某些优点。如电极用马达带动能高速旋转,能在校正的电势范围使用,在连续流动监测体系使用方便和无汞污染等。几十年来,特别近10年来对固体电极的性质和应用做了许多研究,其中的企求之一便是欲代替滴汞电极,但至今未成功。滴汞电极以它的优良重现性而著称,这恰好是固体电极的最大缺点,即重现性较差,欲得到良好的结果,固体电极表面的预处理和活化十分重要,缺乏经验的操作者常常不能给出准确的重现的结果。虽然如此,固体电极仍有众多的应用,特别是电极过程研究,在汞电极上不能进行研究的物质的测定(受工作电势范围的限制),流体动力学法和连续监测,和高灵敏度的溶出伏安分析中都有较多的应用。

固体电极的制作较简单,最复杂的或许是旋转盘和旋转环-盘电极(第八章)。一般将适当形状的电极材料密封在适当腔体的一端即成(如图9.1(b)),现在分析上应用较流行的为盘电极,其次为球形固体电极。其它如网状,丝状,管状等。

常用做固体电极的材料多为贵金属材料和各种碳电极,如Pt, Au, Ag, 碳和石墨等。

1) 铂电极,铂是优良的情性金属材料,能在校正的电势范围工作。

2) 金电极在 $\text{pH}4-10$, 氢超电势为 $0.4-0.5\text{V}$, 因此与铂电极相较更适合阴极电势范围的研究。在盐酸或含氯离子的酸性介质,阳极电势范围主要受金氧化形成氯离子的络合物的限制。一般金电极作为阳极时不宜使用含氯离子的介质。

3) 碳或石墨电极,碳电极是在目前使用最广泛的固体电极。一方面碳或石墨便宜,同时能得到好的结果。它们大致包括:(1) 能浸渍型电极。光谱石墨,用适宜的填充剂如石蜡、聚乙烯,树脂类或者它们的混合物在真空浸渍处理,除氧和堵塞其孔隙,便

用做伏安电极材料。(2) 碳糊电极。用光谱纯的石墨或碳粉与适宜的不溶水的稀释剂研磨成糊，填充在电极腔体一端，固化便成。常用的稀释剂如：苯、四氯化碳，硅油、溴仿、三甲苯，乙萘， α -溴萘等。碳糊电极的阳极电势限：1M KCl, +1.10V; 0.1M H_2SO_4 , +1.30V; 0.2M NaOH, +0.87V，其阴极电势限约为 -1.0V。(3) 热解石墨和玻璃状碳电极。这种电极又是碳电极中应用最多的一种。热解石墨和玻璃状碳材料都是致密的、坚硬的，孔度很低的材料，尤其玻璃状碳电极不需任何浸渍处理，热解石墨系碳水化合物热分解淀积在碳棒上制成，而玻璃状碳系用特殊方法制备以逐渐减小其孔度，十分致密和坚硬，具玻璃状光泽。它们作为电极材料，具高的导电率和化学惰性，表面更新容易，与其它碳电极的工作电势范围的比较如图 9.2 所示。其中以玻璃状碳电极最宽，并且玻璃状碳电极也是制作汞膜电极的最适宜基质电极。

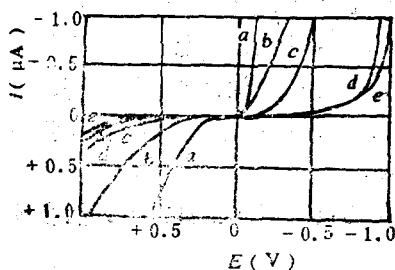


图 9.2 0.2 MKNO₃ 中碳电极的 i - E 曲线

- (a) 蜡浸石墨电极 (b) 蜡浸碳电极 (c) 碳糊电极
(d) 热解石墨电极 (e) 玻璃碳电极

固体电极的预处理并无一般的方法，应依据不同的电极性质采用相应的方法。概括地说分为：

物理处理法：用适宜的抛光剂抛光，先粗后细，以得到高光洁度的表面。这也是常用的更新电极表面的方法。至于油污或脏物可用适宜溶剂清洗除去。

化学处理法：用酸或适宜试剂以除去表面氧化膜。

电化学处理法：将电极保持在适宜电势一段时间，使电极上的一些杂质溶出转入溶液。这个处理法同时适用于悬汞电极和汞膜电极，这样做不仅使电极本身包含的活性杂质除去，而且在每次富集——溶出操作完成时，保持在适宜的电势使淀积在电极上的物质全部溶出，以便于进行下一次富集——溶出，这样使每次的表面状态相同，才能得到重现的结果。这个方法也叫做电化学清洗。

例如铂盘电极的预处理：将表面积为 0.15cm^2 的铂电极用 $50\mu\text{A}$ 的阳极电流极化处理30分钟，浸入新配制的王水中1分钟以除去氧化物，迅速用蒸馏水淋洗，然后在除氧的 0.1M 盐酸中阴极极化2分钟，在使用前再置于0伏5分钟以除去吸附氢。

上例表明，电化学处理不仅仅是除去杂质，也有报告是“活化”电极的方法。对于已抛光的玻璃碳电极一般置于 $+0.65\text{V}$ 预处理，且每次实验需重复此操作。事实上这些仅可作为参考，实际工作尚依赖于电极材料的制备工艺和分析溶液的性质，以选择适宜的预处理条件。

9.3 基本理论

9.3.1 阳极溶出伏安法

实验原理示意图如图9.3所示。由图9.3看出，这些操作涉及的理论的基本概念已经在前述诸章中介绍。如悬汞滴电极阳极溶出伏安法，在预电解富集阶段需要计算的为控制电势电解条件下的汞齐浓度，同时需考虑溶液的搅拌速度，或电极的旋转速度。为了使汞滴中汞齐的浓度均匀，在溶出前常常停止搅拌约一段时间，叫做平衡时间。虽然在平衡时间电解的贡献与整个的预电解富集量相较很小，但也需予以考虑。总括地说，预电解富集阶段的理论乃基于控制电势电解的理论，溶出过程的法拉第电解电流可依据相应的伏安法（线性扫描、交流相敏、脉冲等）计算，此时电活性物质

的浓度浓度为汞滴中的汞齐浓度。充电电流也同于相应的伏安法,因此采用差分脉冲和交流相敏伏安法,较线性扫描伏安法的溶出法,同样能消除充电电流的影响。

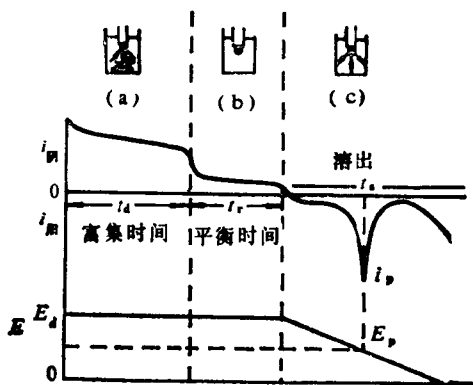
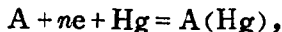


图 9.3 阳极溶出伏安实验

- (a) 控制电势在 E_d 电解富集, 搅拌溶液
 (b) 平衡时间, 停止搅拌, (c) 阳极扫描溶出

由于在搅拌条件下, 传质过程十分复杂, 控制电势电解的严格理论描述极为困难。然而, 实际应用中多采用工作曲线法或标准添加法, 不必要准确知道电解富集的金属绝对量, 这里仅由控制电势电解的理论出发, 以讨论影响电解富集效率的因素。

控制电势电解的富集电势, 一般比半波电势负 100—300mV (阳极溶出法)。搅拌溶液, 或旋转电极以得到较高的传质速度, 在时刻 t 的电流可近似用 Levich 公式描述 (第八章), 或者用与 Levich 公式成比例的方程描述。对于电极过程



$$j(t) = K_1 n F A D_A^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_A(t), \quad (9.1)$$

其中 K_1 为所研究的条件下的电极常数, ω 为电极的旋转速度或溶液的搅拌速度, ν 为溶液的动力学粘度, $C_A(t)$ 为溶液中金属离子在 t 时的浓度。

水溶液的粘度变化较小, $\nu^{-1/6}$ 的贡献对电解效率的影响较小。但溶液的搅拌速度和电极的旋转速度显然是十分重要的因素。对于悬汞滴电极应采用尽可能高的搅拌速度, 以使汞滴不掉落为度。

基于法拉第定律, 能够计算金属在汞滴中的浓度。为简化起见, 设预电解富集电流为恒定值。对于非耗竭电解, 在电解过程 $C_A(t)$ 变化不大, 且溶液的搅拌速度恒定, 这个假设显然近似成立。在这样的条件下, 金属在悬汞滴或汞膜中的浓度可由法拉第定律给出

$$C_{B(\text{Hg})} = it_a/nFV, \quad (9.2)$$

式中 $C_{B(\text{Hg})}$ 为金属在汞中的浓度, i 为预电解富集电流, t_a 为富集时间, V 为汞滴或汞膜的体积。

将(9.1)式改写为

$$i = K_1 m n F A C_A \quad (9.3)$$

其中 m 为(9.1)式的其它有关影响传质过程的参数的积。代入(9.2)式得到

$$C_{L(\text{Hg})} = \frac{K_2 m C_A t_a}{r_0}, \quad (\text{悬汞电极}) \quad (9.4)$$

式中 r_0 为汞滴的半径。或

$$C_{B(\text{Hg})} = \frac{K_3 m C_A t_a}{L}, \quad (\text{汞膜电极}) \quad (9.5)$$

式中 L 为汞膜的厚度。

下面讨论溶出过程的电流, 它依赖所采用的伏安法和电极的类型。

对于悬汞电极上的线性扫描溶出伏安法, 由第六章给出的可逆过程的电流表示式(6.23), 能够写出由汞滴中以本体浓度为 $C_{B(\text{Hg})}$ 的氧化过程的峰电流方程式

$$i_p = -K_4 m n^{3/2} D_B^{1/2} r_0 v^{1/2} C_A \cdot t_a. \quad (9.6)$$

式中 v 为直流电势扫描速度, D_B 为金属在汞齐中的扩散系数。严

格的解尚需考虑球形校正，这种校正仅当扫描速度很低时有意义。若忽略球形校正，并设 $D_A \approx D_B$ ，溶出伏安波形可由线性扫描伏安波描述，其溶出峰电势为

$$E_p = E_{1/2} + \frac{1.1RT}{nF} \quad (9.7)$$

其中 $E_{1/2}$ 为可逆极谱波的半波电势。

线性扫描溶出时，由于电势扫描速度较快，产生较大的充电电流

$$i_c = C \frac{dE}{dt} = Ac'v \quad (9.8)$$

c' 为微分电容， A 为电极面积。因此增加 A 和扫描速度 v ，增加了法拉弟电解电流，但充电电流增加更快。

对于汞膜电极的线性扫描溶出伏安法，已给出峰电流的表示式

$$i_p = -K_5 n^2 AC_{B(Hg)} Lv, \quad (9.9)$$

或

$$i_p = -K_6 mn^2 AC_A v \cdot t_d \quad (9.10)$$

峰电势为

$$E_p = E_{1/2} + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{\delta nF Lv}{D_A R T}, \quad (9.11)$$

其中 δ 为扩散层厚度。

一般汞膜电极并不企求很薄的汞膜，这样薄的膜难于再现。薄膜的厚度一般为 $2-10^5 \text{ \AA}$ ，并不影响其灵敏度。

同样，悬汞电极的差分脉冲或交流溶出伏安法，可以按以前相应章节陈述的方法处理，这里不再赘述。但对于薄膜电极反应将有所不同，具不同的理论表示式。Osteryoung 和 Christie 已对汞膜脉冲溶出伏安法进行了理论处理。将 (9.2) 式 i_{t_d} 用电量 Q_B 表示，在预电解富集期间在薄膜电极上(体积 $V = AL$)通过的总电量为

$$Q_B = nFAIC_{B(Hg)} \quad (9.12)$$

显然(9.5)式为(9.12)式的特例,对于脉冲溶出过程,由(9.12)式可给出近似表示式

$$i_p(\text{脉冲}) = \frac{-0.138Q_B}{t_p}, \quad (25^\circ\text{C}). \quad (9.13)$$

式中 t_p 为脉冲宽度。因此,由这样的简化处理得出,峰电流仅依赖于富集的金属量和脉冲宽度。其成立条件为

$$L/(D_{B(Hg)}t_p)^{1/2} < 0.2,$$

即要求膜足够薄,脉冲间隔适当地长。

若用相同的扫描速度和汞膜,由上述简化处理,也能写出线性扫描薄膜溶出伏安法的峰电流 $i_{p(LSV)}$

$$i_{p(LSV)} = -11.6nvQ_B. \quad (9.14)$$

显然,对于一般的脉冲伏安实验条件,设 $n=1, v=1$ 伏/秒, $t_p=119.5$ 毫秒,此时可以得出两种方法所得到的法拉第电解电流组分近似相等,即

$$i_p(\text{脉冲}) = i_{p(LSV)}.$$

但是,线性扫描溶出伏安法包含很高的充电电流,而脉冲溶出伏安法则能区分充电电流,因此脉冲溶出伏安法的灵敏度仍高于线性扫描溶出伏安法。

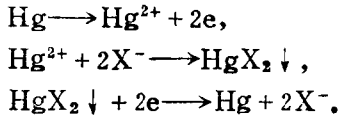
薄膜汞电极上的交流溶出伏安法已有讨论,但由于薄膜电极的电阻较大,并不显示出优越性。用悬汞电极交流溶出伏安法,对可逆过程同样能得到很高的灵敏度。

9.3.2 阴极溶出伏安法

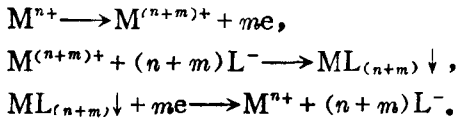
阴极溶出伏安法是近年才发展起来的一种用于测定不能生成汞齐的金属离子、阴离子和有机生物分子的灵敏而有效的方法。阴极溶出伏安法分为两种情况:

1) 利用电极材料(如金属汞)本身的电化学氧化,产生的阳离子(如 Hg^{2+})和溶液中某些欲测的阴离子 X^- (卤素离子, SCN^- , 生

物分子等),在电极表面生成难溶化合物而富集,然后电势向负方向扫描,难溶化合物溶脱,得到



2) 使用惰性电极(如玻碳、石墨等),溶液中加入某种有机试剂,它可与被测金属离子电极反应所产生的高价氧化态在电极表面生成难溶化合物而富集,然后进行阴极溶出,有



第二种情况通常称为变价离子的阴极溶出伏安法。上述两种情况,它们的电化学反应过程是相似的,都属于电极—化学—电极(ECE)反应过程。

对于阴极溶出伏安法的沉积过程,要求电极反应产生的 $\text{M}^{(n+m)+}$ 和电极周围溶液中 L^- 的反应是快速的,是瞬间完成的。即难溶化合物 $\text{ML}_{(n+m)}$ 在电极表面形成的速度,一定要比电极反应产物 $\text{M}^{(n+m)+}$ 从电极表面向溶液本体转移的速度快。只有满足这个条件,在电极表面产生的沉积物(难溶化合物)的量才能和溶液中待测物(变价离子)浓度成正比。

难溶化合物受溶度积控制,只有当电活性离子的本体浓度 C_0^* 大于某个临界值 C_0^* 最小时,才能形成难溶化合物。只要溶液中电活性离子浓度 C_0^* 满足上述要求,同时电极表面还没有形成致密完整的难溶化合物膜,沉积物的量是 $C_0^* \cdot \tau$ 的线性函数(τ 为富集时间)。当 C_0^* 达到一定值时,由于形成难溶化合物的结构和导电性的变化,出现临界“钝化”状态,沉积物量和 $C_0^* \tau$ 乘积之间的关系接近一定值,线性关系被破坏。沉积物电阻越大,反应物浓度越高,“钝化”现象越易发生。

综上所述,在电极表面形成难溶化合物所需电量

$$Q = nFD_1A \frac{C_{M^{n+}}^* - C_{M^{n+}}^{*最小}}{\delta} \tau, \quad (9.15)$$

若 $C_{M^{n+}}^* \gg C_{M^{n+}}^{*最小}$, 则

$$Q = nFD_1A \frac{C_{M^{n+}}^* \tau}{\delta}. \quad (9.16)$$

式中 δ 为扩散层厚度(厘米), 其它符号意义如通常所定义。

表示电极反应产生金属高价氧化态离子, 并由化学反应生成难溶化合物时的电流为

$$i = nFD_1A \left(\frac{dC_{M^{n+}}}{dx} \right)_{x=0} = -nFD_2A \left(\frac{dC_{M^{(n+m)+}}}{dx} \right)_{x=0}, \quad (9.17)$$

静止状态下,

$$\frac{dC_{M^{n+}}}{dx} = -\frac{C_{M^{n+}}^*}{\delta}, \quad (9.18)$$

$$\frac{dC_{M^{(n+m)+}}}{dx} = -\frac{C_{M^{(n+m)+}}^0}{\mu}. \quad (9.19)$$

式中 D_1 和 D_2 分别为 M^{n+} 和 $M^{(n+m)+}$ 的扩散系数, μ 为化学反应层厚度, $C_{M^{(n+m)+}}^0$ 为 $M^{(n+m)+}$ 在电极表面的浓度。

$$\text{设 } D_1 = D_2, \text{ 则 } C_{M^{(n+m)+}}^0 = \frac{\mu}{\delta} C_{M^{n+}}^*, \quad (9.20)$$

因 $C_{M^{(n+m)+}}^0 = K_{sp}/[L]^{n+m}$, 故对于 $ML_{(n+m)}$ 型难溶化合物, 有

$$C_{M^{n+}}^{*最小} \geq \frac{K_{sp}}{[L]^{n+m}} \frac{\delta}{\mu}. \quad (9.21)$$

δ 随搅拌速率增加而降低, μ 随化学反应速度增加而降低。实际上扩散层厚度一定大于反应层厚度, $\delta > \mu$ 。为了避免电极表面上的沉积物被带到溶液中去, 电积时必须选择适当的搅拌速度。

阴极溶出伏安法的溶出过程取决于所形成的难溶化合物膜的电化学特性。如果形成的难溶化合物膜具有良好的导电性, 这样过程的动力学由电子转移速率和反应产物经溶液本体内移动速率

比所决定,在数学处理上和金属从电极表面的溶出是相似的。如果形成的难溶化合物膜的电阻较大,导电性差,则电活性物质转移至电极表面,是先通过离子化阶段。这样的沉积物溶出包含了一个先行化学反应。对先行化学反应所控制的电化学过程,可以把 Fick 第二定律以及化学反应速率方程式结合起来进行描述,Brainina 给出了膜溶出时的峰电流表达式

$$i_p = \frac{(nFDA)^2 \alpha_{\infty} \sqrt{v}}{\sigma' \mu \delta \sqrt{\pi k_1 E_p}} C_{M^{n+}}^* \tau. \quad (9.22)$$

(9.22)式中 k_1, k_2 是化学反应速度常数, α_{∞} 是大相活度, v 为电势扫描速率, $\sigma' = f(k_2/k_1)$, 相当于平衡常数。

由(9.22)式可知,当其它试验条件固定时,电极表面上沉积物的溶出峰电流与化学反应平衡常数,反应速率常数,流体动力学因素,电势扫描速率,富集时间以及电活性离子浓度等有关。但不管形成的难溶化合物的导电性如何,它们的溶出峰电流都与待测物浓度成正比,这就是阴极溶出伏安法的定量依据。

阴极溶出伏安法具有很好的选择性。凡在测试液中不与所用有机试剂形成难溶化合物,在所用电势范围内为电不活性离子;虽与有机试剂反应,但为电不活性元素,都不干扰测定。

阴极溶出伏安法具有较高的灵敏度。由于有机试剂与被测元素的高价氧化态形成难溶化合物,方法就能有较低的检测限,一般为 10^{-8} — 10^{-9} M。

一些具有生物意义的物质,如嘧啶类衍生物等,由于能和 Hg^{2+} 生成难溶化合物,因而能够用阴极溶出伏安法检测它们。

9.4 实验技术

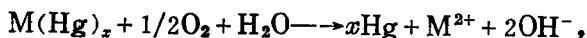
溶出伏安法的实验技术涉及范围很广,这里不能详细阐述,仅就一些基本问题予以简要说明。

1. 杂质的影响和试剂的纯化

象所有微量和超微量分析技术一样，溶出伏出伏安法对容器的清洗和试剂的纯度提出了很高的要求。在稀溶液中由于容器壁的吸附以及胶体悬浮物的形成都将引起水溶液中的浓度的变化。一般玻璃容器不适宜用做低浓度的测量，因为它具强烈的吸附能力，同时玻璃中的碱金属离子和其它离子能够进入溶液。若使用玻璃容器，最好预先用硅油处理使其器壁变为疏水性质。对很稀的溶液最好用石英或聚四氟乙烯及其它适宜的塑料容器。在使用它们前最好用稀酸浸泡处理，然后用高纯水洗净。

溶出分析所用水一般不宜用离子交换水，这是因为非离子杂质特别是有机物仍残留在水中，且从树脂上也将溶解下来一些有机物。一般可将离子交换水用石英蒸馏器制备高纯水，可加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 或碱性的高锰酸钾溶液蒸馏以分解有机杂质，蒸馏越慢，水质越好，一般用中间蒸出的部分水。

溶出分析同其它极谱分析一样，需除去溶液中的氧。在常温常压下，水中氧的溶解度很高，达 10^{-3}M ，由前述知溶解氧在汞电极上生成双波。在固体电极上氧的不可逆还原波大约在 $+0.5\text{V}$ — -0.1V ，依赖于溶液的 pH 值。氧的存在，除了使残余电流增加外，可能使溶出测定困难。它能氧化已经形成的汞齐，如



降低了电解富集的效率， OH^- 的产生能影响非缓冲溶液局部的 pH 值，引起水解等。为了除去氧，一般通入 N_2 、 Ar 、 H_2 气，极谱分析中的其它除氧方法（加入试剂）一般不宜采用。这些除氧用的气体应不含氧气，可将气体通过邻苯三酚溶液，或 $\text{Cr}(\text{II})$ 或 $\text{V}(\text{II})$ 盐溶液，或 0.2% W/W 的蒽醌磺酸钠的 1M 氢氧化钠溶液以除去残留的氧，然后用蒸馏水洗涤，通过含还原剂的安全瓶，便可通入分析溶液除去溶液中的氧。

支持电解质一般为酸、碱或无机盐类。最常见的杂质为重金属和过渡金属，可采用汞阴极电解法纯化。一些挥发酸或碱可采用蒸馏法纯化，此外离子交换或萃取法也能采用，但需小心有机物

的污染。有时纯化支持电解质困难时，可以使电解富集和溶出在不同的底液中进行。

2. 样品的制备和预处理

对试剂、金属或合金的分析，常常溶样后便能直接进行，水的分析可直接加入底液后便能进行，但是，需注意选择溶解样品的方法。在样品分解时加入的试剂的纯度要高，同时最好在样品处理时能够将干扰组分分离。显然处理样品的容器，和环境大气中的杂质也需留意。这些操作技术和注意事项与一般的微量分析相同，这里不作进一步讨论。

3. 工作电极的选择

主要取决于预电解富集反应的类型，一些反应（如形成汞齐，或与电极材料形成不溶物）仅可采用某一类型的电极。有的反应则不受所选择的电极类型的影响。

重金属测定，宜采用悬汞滴电极，或汞膜电极。

但是汞电极不宜用于测定贵金属，如 Ag, Au, Pt 以及 Hg 本身，可以用固体电极测定，或用汞电极间接测定。

在汞中溶解度很低或不形成汞齐的金属，它们与汞作用不可逆或很慢，如 Fe, Co, Ni, Mn, Cr 等，可以作为金属淀积在固体电极上，或者与溶液中组分生成沉淀富集在固体电极上而测定。

4. 支持电解质的选择

其基本要求同于极谱法或伏安法，其要点为：

(1) 足够的导电能力，以减小 iR 降。

(2) 足够的纯度。

(3) 使测定具有高灵敏度或选择性，即在这样的介质中欲测物质的电极反应尽可能接近可逆反应。同时常加入络合剂以使测定能选择地进行。

(4) 离子强度应适宜，因离子强度对电流和峰电势有一定的影响。

(5) 表面活性物质的影响，随其浓度的降低，一般分析灵敏

度增加。但有时，表面活性物质可用于抑制干扰反应或掩蔽干扰离子。

5. 预电解富集电势的选择

可从半波电势推算，但由于在汞齐中金属的浓度远大于溶液中金属离子浓度，预电解电势应比半波电势更负一些，一般负 $0.2/nV$ 为宜。最好用实验的方法测量预电解电势对峰电流的影响，选择无干扰反应又具最大的峰电流的电势进行富集。常常， $i_p - E_d$ 关系具一极限值，再向负方向增加电势，氢或其它付反应使电解富集效率降低， i_p 减小。

6. 预电解时间的选择

预电解时间越长，富集的量越高，灵敏度也越高。但不宜使分析溶液中待测离子的浓度发生很大的变化。在所有的测量中都需维持适宜的且相同的预电解富集时间。

用悬汞滴电极，测量 10^{-6} — $10^{-7}M$ 的溶液，预电解时间少于 5 分钟即可。 $10^{-8}M$ 溶液需 15 分钟。

7. 溶出分析方法

如上节讨论，可采用线性扫描溶出伏安法，交流相敏溶出伏安法或脉冲溶出伏安法等。溶出曲线的测量同普通伏安法。

9.5 应用和限制

溶出伏安法是一个灵敏度很高的测定技术，且一次能同时测定几个微量元素，测定下限一般达 ppb 数量级或更低达几个 ppt。图 9.4 为在汞膜电极上 $2 \times 10^{-9}M$ Zn, Cd, Pb 和 Cu 的阳极溶出伏安图。一般用阳极溶出伏安法分析的元素有 30 余种，用阴极溶出伏安法的分析项目约 20 个。能分析的样品十分广泛，如超纯物质，半导体材料，冶金产品，矿物、生物体液及生理溶液，农业、环境等方面的样品。

由于溶出伏安法是高灵敏度的微量分析方法，掌握它有一定

的难度，即或对于一个熟练的操作者也时有异常出现。其主要问题有两个：

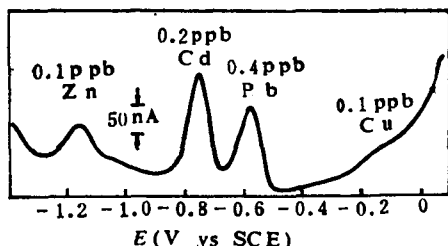


图 9.4 Zn,Cd,Pb,Cu 在汞膜电极上的差分脉冲溶出伏安图

1) 电极表面状况缺乏重现性，对悬汞滴电极一般重现性较好，对汞膜电极和其它固体电极在实验操作时需小心从事，才能得到较重现的结果。需严格保证所有操作条件和电极的预处理方法一致。

2) 电解富集的金属间的相互作用，电解富集在电极上的共存金属，若发生相互作用或形成金属间化合物，将严重影响溶出测定。Brainina 把混合的金属淀积物分为 3 类：

(1) 两金属同时沉积于电极上，或者它们具不同的晶格，它们间没有相互作用，不影响各自的溶出过程，峰电流和峰位置不受影响。这样的体系如：Ag—Bi, Bi—Pb—Cd, Cu—Bi 等。

(2) 淀积物中等量的金属间发生了相互作用，如 Ag—Cu, Cu—Pb, Cu—Co。这时，溶出峰电势较负的元素，由于其相对浓度的降低引起峰电流降低，并在两金属的溶出峰间出现一新的峰，如图 9.5 所示。这类金属一般具相似的晶体结构，但并不形成金属间互化物，形成了固体溶液。当金属的原子半径相似时，这种相互作用越强，如 Cu—Ag 体系的相互作用，比 Cu—Pb 体系大得多。固体溶液中金属氧化需在较正的电势进行，因此记录出新的峰。这种体系此时便被破坏，对下一金属的溶出将产生影响。

(3) 金属间相互作用形成金属间化合物, 这样的体系如 Cu—Cd 体系(已报告的形式有: Cu_2Cd , Cu_4Cd , Cu_5Cd_3 , CuCd_3), Sb—Pb, Sb—Cd(CdSb , Cd_3Sb_2), SnSb, Ag_3Sn , Cu—Fe 等。在

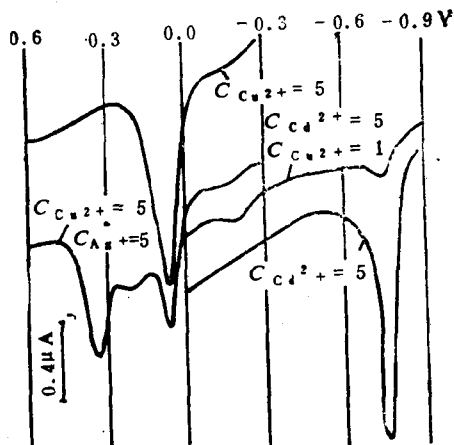


图 9.5 从不同浓度溶液中的溶出伏安曲线(浓度 $\times 10^6\text{M}$)

这样的体系, 只要有微量的较正电势溶出的金属存在, 便将使较负电势溶出的金属的峰电流降低。 如当 $[\text{Cd}^{2+}]:[\text{Cu}^{2+}] = 1:0.1$ 时, Cd 的溶出峰电流降低一倍, 比值小于或等于 $1:0.2$, 峰电流降低更显著, 如图 9.5 所示。

除了淀积上的金属间的相互作用外, 金属和电极材料特别是 Pt, Au 和 Ag 间的相互作用也存在。

上述表明, 金属间的相互作用将影响溶出过程, 但这种类型的划分不是绝对的。我们曾报告了 Cu—Sb 间的相互作用现象, 表明在 Cu—Sb 间出现一中间峰, 似固体溶液的形成, 但锑的峰高亦受铜量变化的影响。因此情况较为复杂, 各类型之间并无截然的界线。

为了克服金属间相互作用, 已进行了许多研究, 如为了克服 Cu—Zn 金属间化合物对 Zn 测定的干扰, 推荐加入 Ga, 它更易

与铜结合,形成 Ga—Cu 互化物,便能较好地测定 Zn。

又如 Cd, Pb, Cu 的同时淀积,在加入 $5 \times 10^{-6} \text{MHg}^{2+}$ 时第二种类型的相互作用消失,加入 $5 \times 10^{-5}—5 \times 10^{-4} \text{MHg}^{2+}$ 时,第三种类型的相互作用便消失。这种方法已用于银、锡同时淀积时锡的测定,镉和铈同时淀积时镉的测定。显然由于汞的析出防止了金属间的固体溶液和金属间化合物的形成。其它尚有一些方法,见有关文献。

9.6 电势溶出法

9.6.1 概 述

电势溶出法 (Potentiometric Stripping Analysis, PSA) 是在溶出伏安法的基础上发展起来的一种新的电分析化学法。此法将离子选择性电极简单性和溶出法的高灵敏度结合在一起,具有高分辨率,特别适合于分析痕量金属和混合金属。

与溶出伏安法不同,在电势溶出分析中,预电解富集在工作电极上的元素的溶出不是靠电氧化还原反应,而是断开加在工作电极上的恒电位,靠化学试剂(氧化剂或还原剂)的氧化还原反应使其溶出,或通过工作电极与参比电极的回路放电而溶出。

根据所用化学试剂性质的不同,电势溶出法可分为氧化电势溶出法(Oxidic PSA)和还原电势溶出法(Reductive PSA)。OPSA 是利用氧化剂将预电解富集的金属或汞齐化的金属氧化使之溶出,RPSA 是利用还原剂将预电解富集的元素(常以难溶化合物的形式被富集)还原使之溶出。根据所记录的溶出信号的不同,电势溶出法又可分为普通电势溶出法(PSA,记录 $E-t$ 曲线)和微分电势溶出法(Differential PSA,记录 $E-t$ 曲线的微分 $dt/dE-E$ 曲线)。与 PSA 相比,DPSA 具有灵敏度高,分辨率强和溶出信号易测量等优点。根据数据处理的方式不同,电势溶出

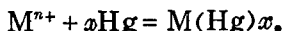
法又可分为非计算机化的电势溶出分析 (Noncomputerised PSA) 和微机化的电势溶出分析 (Microcomputerised PSA)。与 NPSA 相比, MPSA 具有自动程序工作, 记忆显等优点。

9.6.2 电势溶出法的基本原理

电势溶出分析是在恒电位下预电解富集, 将待测元素富集到工作电极上, 然后利用化学试剂(氧化剂或还原剂)的氧化或还原作用使其溶出, 同时记录 $E-t$ 或 $dt/dE-E$ 曲线, 由此进行定性定量分析。

整个分析过程由两步组成:

1) 富集过程(恒电位预电解)。选择合适的阴极电位, 使被测元素在工作电极上发生反应形成汞齐而富集在电极表面, 有



富集的量由法拉第定律给出, 即

$$W = \frac{I_t t_p}{nF}, \quad (9.23)$$

I_t 是极限电流, t_p 是预电解时间。对于汞膜厚度为 l , 面积为 A 的工作电极, 汞膜中被测元素的浓度为

$$C_M(Hg) = \frac{I_t t_p}{nF l A}. \quad (9.24)$$

由于汞膜的体积很小, 所以被测元素在汞膜内的浓度较大, 通常是本体溶液浓度的 1000—10000 倍, 十分有利于被测元素的检出。

2) 溶出过程(断开恒电位电路, 化学溶出)。沉积在电极上的被测物质被氧化剂氧化溶出



Ox 为氧化剂, Red 是它的还原态。溶出过程的电极电势随时间变化,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{2l}{\pi D_{M(Hg)}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{t^{1/2}}{\tau - t}, \quad (9.25)$$

$$\tau = \left[\frac{D_{M^{n+}}}{D_{M(Hg)}} \right]^{2/3} \left[\frac{\omega_1}{\omega_2} \right]^{1/2} \left[\frac{t_p}{\gamma} \right] \left[\frac{C_{M^{n+}}}{C_{M(Hg)}} \right]. \quad (9.26)$$

式中 $D_{M^{n+}}$ 和 $D_{M(Hg)}$ 分别为 M^{n+} 和 $M(Hg)$ 在溶液和汞齐中的扩散系数, ω_1 和 ω_2 分别为富集和溶出时的搅拌速度, $C_{M^{n+}}$ 和 $C_{M(Hg)}$ 分别为金属离子在溶液和汞齐中的浓度, τ 为溶出时间。可以看出, τ 与 $C_{M^{n+}}$ 存在线性关系, 此即为 PSA 的定量分析依据。

对式(9.25)求导, 得

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{2nF} \frac{(\tau+t)}{t(\tau-t)}, \quad (9.27)$$

取其倒数, 得

$$\frac{dt}{dE} = \frac{2nF}{RT} \frac{t(\tau-t)}{(\tau+t)}, \quad (9.28)$$

当 $t = (\sqrt{2} - 1)\tau$ 时, dt/dE 有极大值,

$$\left[\frac{dt}{dE} \right]_{\max} = \frac{nF}{RT} 2(\sqrt{2} - 1)^2 \tau, \quad (9.29)$$

结合(9.26)式, 得到

$$\left[\frac{dt}{dE} \right]_{\max} = \frac{nF}{RT} 2(\sqrt{2} - 1)^2 \left[\frac{D_{M^{n+}}}{D_{M(Hg)}} \right]^{2/3} \left[\frac{\omega_1}{\omega_2} \right]^{1/2} \left[\frac{t_p}{m} \right] \left[\frac{C_{M^{n+}}}{C_{M(Hg)}} \right] \quad (9.30)$$

由(9.30)式可知, $(dt/dE)_{\max}$ 与溶液中被测元素的浓度 $C_{M^{n+}}$ 成正比, 这是 DPSA 定量分析的理论依据。

电势溶出法在溶出过程中记录的是工作电极电势随时间变化的曲线(或微分曲线)。当氧化(还原)剂浓度不变, 在一定富集电位下, 溶出时间 τ 或 $(dt/dE)_{\max}$ 与溶液中被测物质的浓度成正比, 由于对电势和时间都易准确测量, 故 PSA(或 DPSA) 测量的精密度高。因为是在没有外加电压的条件下溶出, 不存在充电电流的影响。测量的是工作电极电势的变化, 溶液电阻的变化无影响, 可以在低浓度介质($10^{-4}M$)和有机溶剂中进行测定。

9.6.3 分析条件的选择

1) 预电解电位 E_D 和富集时间 t_p 的选择。充分而有效的富集在于 E_D 和 t_p 的选择。为了提高富集效率, E_D 应比 E_r (可逆还原电位) 负 0.3V 以上, 即 $|E_D - E_r| > 0.3V$ 。但 E_D 不能太负, 否则可能会引入干扰元素, 甚至在一定酸度下, 出现介质的电化学反应, 如 H_2 的逸出等。

增大富集时间 t_p , 可以增大沉积量, 有利于提高分析灵敏度。但 t_p 也不能过大, 否则可能会出现电解产物在汞中饱和而镀在工作电极表面, 从而改变了溶出时的动力学性质。对于在汞中溶解度较小的被测物质, 更应注意这一点。

2) 介质的选择。很多氧化剂包括常用的溶解氧, 都需要适宜的酸性介质。要保证体系的酸度能使氧化剂有效, 又要保证体系的酸度不至于在 E_D 的阴极电位下产生 H_2 逸出。例如, 以溶解氧做氧化剂测 Pb 和 Zn, 当测 Pb 时需 $pH = 2$, 而测 Zn 时需 $pH = 4-6$ 。

络合剂的加入可使被测元素的溶出电势向负方向移动, 这是因为络合剂与具有空原子轨道的金属离子络合后, 降低了氧化态浓度, 从而改变了电对的电势。对于溶出电势较正的元素, 为了提高溶出速度, 降低背景, 可以考虑引入适当的络合剂, 如以 0.5M 乙二胺—盐酸体系测 Cu 和 Zn, 以 2.6% 草酸—0.006% 中性红体系测 Sn 等, 都是络合剂在 DPSA 中的应用。

有些带电的有机基团, 在电场的作用下能吸附于工作电极表面, 这些表面活性基团又可以吸附被测元素, 从而大大提高检测灵敏度, 这种方法叫做吸附电势溶出法。与之相反, 有些表面活性剂吸附于工作电极后, 会对被测元素产生排斥作用, 从而大大降低检测灵敏度。对未经预处理的样品(如全血等)的测定时, 尤应注意这种现象。

在较负电位下富集时, 可能会把某些干扰物质同时富集上

去。在这些干扰物质中,由于有的 E_r 与被测元素的 E_r 相近,而造成溶出峰的叠加,有的在汞齐内与被测元素形成金属间化合物,使被测元素溶出峰降低。例如,测 Zn 时,同时富集上的 Cu 可与 Zn 形成金属间化合物。此时可以加入 Ga^{3+} 使之生成更稳定的 $CuGa_2$ 化合物释放出 Zn 而消除 Cu 对 Zn 的干扰。测 Cu 时,可以控制预电解电位不负于 $-0.95V$ (vs SCE),使 Zn^{2+} 不被还原,从而消除 Zn 对 Cu 的干扰。

3) 氧化剂的选择。选择合适的氧化剂是电势溶出分析的关键,对氧化剂的要求是:氧化能力适中,被还原后的产物不干扰分析,产生的背景较小,粘度较小。常见的氧化剂有溶解氧, Hg^{2+} , MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, H_2SO_4 等。

9.6.4 电势溶出分析的应用及特点

应用电势溶出法测定的元素有 Cu, Pb, Zn, Cd, Tl, Bi, Sn(II), Ga, Sb(III), Hg, Ag, As, Au, Mn, Te, Ni, Co, In 等。如测定尿中 Pb 和 Cd,海水中 Cu, Pb, Cd, Zn, 饮用水中的 Zn, Tl, Cd, Pb, Bi, Cu, 水中 Hg, 电影洗印废水中的 Ag, 污泥、面粉、烟尘中的 Te, 蔬菜, 水果, 牛肝中 Mn, 煤灰浸出液中 Tl, Ga, 粮食中 Cu, Te, 人发中的 Au, Ag, Cu, Pb, Cd, Zn, 羊毛中 Pb, 全血, 血浆中 Cd, Pb, 血清中 Na, K, 空气中 Pb, 矿石中 Cu, Pb 等。能方便地测定酱油、醋等中的 0.6ppb As(III), 且不需消化和预分离而直接进行测定, 抗干扰能力强。

与溶出伏安法相比,电势溶出法具有以下特点:

(1) 直接测定的浓度范围(线性范围)宽。

(2) 精密度好。主要原因是沉积过程中传质的机理与氧化/还原过程中的传质机理相同,在含有表面活性物质的样品试液中进行连续预电解富集和溶出时,工作电极表面或其一部分表面可被表面活性物质覆盖,这将影响待测元素向电极表面传递,但同

样会影响氧化剂或还原剂在溶出过程中向电极表面传递，因此溶出信号实质上没有发生变化。

(3) 检测下限低。富集7分钟后可检出 0.01ppbCd^{2+} 。

(4) 电势溶出过程中没有电流流过工作电极，因此对样品溶液中的电活性物质干扰不敏感。如用硝酸消解生物样品时，产生大量电活性硝基化合物，不能用阳极溶出伏安法测定，然而电势溶出法对浓度很低的痕量元素也能测定。

(5) 分析试样处理简单。一般说来，对于海水、地表水、饮用水、饮料和体液(尿、血等)中的微量元素来说，只要稍加酸化即可直接测定，对于生物组织、食品、矿物、纯金属、土壤和飘尘等，只须简单消化即可直接测定。

(6) 分辨率较高，特别适合于混合物分析。

(7) 适合于现场分析。

习 题

- 9.1 试说明阳极溶出伏安法的原理。
- 9.2 溶出伏安法中使用的工作电极分几类？各举一例说明其用途和优缺点。
- 9.3 如何选择溶出分析的实验条件？
- 9.4 制备汞膜电极常用哪两种方法？如何制备？
- 9.5 阴极溶出伏安法和阳极溶出伏安法相比，有哪些特点？
- 9.6 简述电势溶出法的基本原理。
- 9.7 用阳极溶出伏安法测定某 Pb^{2+} 试液。准确移取试液 25ml （已加支持电解质，并除 O_2 ），以悬汞电极为工作电极，预电解电势选择在 $-1.0(\text{V vs Ag Cl/Ag})$ 。在搅拌条件下，预电解 2min ，静止半分钟，然后溶出。试大致画出溶出曲线，若电流与时间关系为 $i_t = i_0 10^{-kt}$ ， $k = 2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ，试求在悬汞电极上电积Pb的百分数。
- 9.8 在用溶出分析研究海水时，若沉积是在 -0.5V 下进行，显示高为 $0.13\mu\text{A}$ 的铜阳极峰电流。可是在 -1.0V 下沉积，给出 $0.21\mu\text{A}$ 的峰电流。说明这个结果的原因。

在上述两种情况中，标准添加 10^{-7}MCu^{2+} 都提高峰 $0.24\mu\text{A}$ 。评论一下在此溶液中获得任何形式的极谱图的现实性。对于直流，常规脉冲和分差脉冲实验你能期待一些什么样的响应？其中任何一种实验能够提供些什么有用的分析

数据?

- 9.9 在 HMDE 上分析铅, 当沉积时间保持 5min, 扫描速度为 50mV/s 时, 峰电流是 $1\mu\text{A}$. 那么扫描速度在 25mV/s 和 100mV/s 时, 应观察到的电流为多少?
- 9.10 在玻璃碳上 100\AA 厚的汞膜电极上, 当沉积时间为 1min, 电极转速是 2000rpm, 扫描速度为 50mV/s, 相同的溶液给出峰电流为 $25\mu\text{A}$. 在其他条件不变时, 扫描速度为 25mV/s 和 100mV/s 时峰电流应为多少? 把此情况与沉积时间为 1min, 扫描速度为 50mV/s, 转速为 4000rpm 时观察的情况进行对比? 假如在分析液中采用不同的汞离子浓度以改变膜的厚度, 在其它条件相同时, 对峰电流有何影响?
- 9.11 用差分脉冲阳极溶出伏安法测定人体血清中 Cu 的含量. 取 1.00ml 血清, 消化处理成 10ml 待测溶液. 采用悬汞电极, 富集 3min, 平衡 30s, 测得溶出峰电流为 54.3nA (富集电势为 -0.5V). (a) 加入 100ppb 的 Cu^{2+} 标准溶液, 同样条件下测得溶出峰电流为 78.6nA , 问血清中 Cu 的含量是多少? (不考虑体积变化). (b) 若将富集时间延长, 溶出峰电流是否会增加? 为什么? (c) 若将富集电势变为 -1.0V , 溶出峰电流是否会改变? 为什么?

10 吸附伏安法

吸附伏安法也叫吸附溶出伏安法，它是从阴极溶出伏安法发展起来的吸附阴极溶出伏安法。由于吸附伏安法同一般的溶出伏安法一样，包括被测物在电极上的富集和电化学溶出两个主要过程，所不同是一般溶出伏安法中富集是通过沉积来达到的。正因为其主要过程是两个，因此叫吸附溶出伏安法，但吸附伏安法与溶出伏安法的电极过程实际上有显著的差别，而且反应产物往往仍吸附在电极上而不溶出，所以叫吸附伏安法较为恰当。本章参考文献见[81—88]。

10.1 原 理

吸附伏安法就测定对象可分为3类：

1) 某些可变形的阴离子同一些金属离子形成螯合物后在Hg电极上有吸附作用，使预电解的绝对量增多。

2) 被测元素和溶液中某些有机整合剂(配位体)在电极上形成有吸附作用的螯合物。因此包括化学反应(形成螯合物)而后被吸附，或有机试剂先在电极表面吸附，然后和被测元素形成螯合物。更多的情况是吸附过程和配合物的形成过程同时发生。形成的螯合物仅仅是吸附在电极表面，其元素价态并没有改变，甚至有时在开路的情况下也可吸附富集，然后电极电位向正变化或向负变化进行溶出，得到氧化或还原电流。

3) 被测物质本身为在电极表面上具有吸附性的非电活性物质，这是一般常规溶出伏安法无法相比的。首先把这些物质在适当的电压或在开路的情况下吸附在电极的表面，然后进行溶出测定。

在电压扫描时,由于电极表面张力发生改变,导致电极表面双层变化,从而获得这些物质的溶出电流峰,因此,这种溶出方法也称为张力安培法。在测定一些用常规方法难以测定的有机药物、生物物质和高分子化合物时,这种方法是十分有用的。

吸附伏安法是一种以物质的吸附作用为富集手段的电分析法。首先,在一定的条件下,使被测物吸附在电极上,然后,按照被测物质是否具有电活性,采用伏安法和张力安培法将被测物从电极“溶出”,根据溶出电流峰和张力的测定被测物质的浓度。文献推导了线性扫描吸附伏安法的电流方程式和吸附量公式,整个过程分为三步:

(1) 搅拌下吸附富集。在通常的条件下吸附富集 t_a 时,电极上的吸附量 $\Gamma(t_a)$ 为

$$\Gamma(t_a) = k D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} A t_a C^*, \quad (10.1)$$

式中 D, C^* 分别为化合物在溶液中的扩散系数及浓度。 A, ν, ω 分别为电极面积、溶液粘度、搅拌速度。 k 为常数。在整个富集过程中,被测物质本身没有发生氧化还原反应,即没有电子转移过程。

(2) 停止搅拌至溶液静止。实验上得出这一阶段在电极上的吸附量 $\Gamma(t_a)$ 与 C^*, A, t_r (静止时间)成正比。当 $t_a > 120\text{s}$, $t_r < 15\text{s}$ 时, $\Gamma(t_r)$ 可忽略。

(3) 溶出过程。在线性扫描吸附伏安法(LAV)中,可逆过程的常规型及 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 次微分型的极大值可统一表示为

$$\left[\frac{d i_a}{d t_a} \right]_{\max} = k_{an}^{a+2} F^{a+2} R^{-(a+1)} T^{-(a+1)} D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} A \nu^{a+1} t_a C^*. \quad (10.2)$$

对于不可逆过程,常规型的峰电流 $i_{p, ir}$ 为

$$i_{p, ir} = e^{-1} F^2 R^{-1} T^{-1} n a n_a D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} A \nu t_a C^*. \quad (10.3)$$

在溶出过程中,可能有电子转移过程(伏安法),也可能不发生电子

转移过程(张力安培法)。

10.2 方 法

吸附伏安法可以采用不同的方式记录溶出曲线。当被测物质可以在电极上氧化时,可以采用阳极溶出伏安法,测定其溶出电流。反之,可以采用阴极溶出伏安法。当被测物质为非电活性物质时,既不能在电极上氧化,又不能在电极上还原时,仍然可以测定在电压扫描时,被测物质由于吸附与解吸所产生的张力电流峰。常用的电压扫描类型有线性扫描、微分脉冲波、方波、阶梯波、交流波等等,其中线性扫描和微分脉冲电压是最常用的形式。当被测物质的氧化与还原处于可逆状态时,采用微分脉冲波具有较高的灵敏度,反之,采用线性电压扫描,可以得到更好的效果。

在富集过程中,被测物质可以吸附在不同的电极上。常用的电极有悬汞电极,静止汞滴电极、碳糊电极、充腊石墨电极和铂电极。由于汞电极的使用范围在负电压区间(-0.3V — 2.0V ,取决于溶液的 pH 值),特别适合于还原物质的测定,相反,测定氧化性物质则可以使用碳和金属电极。与经典极谱法一样,使用悬汞电极时,可以通过换汞滴使表面不断更新,从而消除了电极对上一次测定的“记忆”,使测定重现性大大改善,数据更为稳定。当使用固体电极时,则需要一个表面更新的步骤。通常在每次测定完成后,施加一定的电压,使被吸附物质完全从电极上解脱。如果用电解的方法不能完全清除这些残留物质时,则需要采取特殊的机械或化学清洗步骤,例如重新填充碳糊电极表面,或使用特殊的溶液清洗金属电极。由于汞电极的背景电流较低,汞滴可以不断自我更新,在吸附伏安法中,汞电极的检测限可达 10^{-10} — 10^{-11}mol/dm^3 ,相对标准误差约为 2—6%,固体电极相应为 10^{-8} — 10^{-9}mol/dm^3 ,5—12%左右。值得提出的是碳糊电极,使用这种电

极进行测定时，不仅碳本身吸附了被测物质，而且混合碳糊所使用的有机溶剂同时萃取了被测物。由于电极具有吸附—萃取的双重特性，使结果的灵敏度成倍增加。另一方面，通过选择不同的“萃取”溶剂，也可以使电极具有更好的选择性。

为了使被测物质在电极上获得最大量的吸附，必须对吸附条件进行最优化选择。被测物在电极上的吸附与多种因素有关，例如，被测物质本身性质、溶剂性质、电极材料、富集电位、富集时间、溶液成分、酸度、离子强度、传质运动和温度等等。不同的被测物质对这些因素的响应也各不相同。如果被测物质的吸附系数大于 10^{-4}cm ，就可以运用吸附的方式，将该物质富集在电极表面。通常使用实验的方式确定上述各种条件。首先配制 $1 \times 10^{-7}\text{mol/dm}^3$ 被测物质的标准溶液，然后分别改变上述各项因素，根据溶出峰的大小，确定各种因素的最佳测定条件。这些因素有时会互相影响，某一因素的最佳条件并不适合另一因素，因此，必须兼顾灵敏度、重现性、溶出峰形和干扰情况对上述条件进行综合选择。富集电位和溶液的成分在吸附伏安法中起着重要作用。对于中性化合物来讲，最佳吸附电位应当接近电毛细管曲线中的零电位点附近，因此，可以选择在断路的情况下进行富集。适当地选择富集电位，也可以改进方法的选择性和减少干扰程度。对于某些被测物质，当支持电解质浓度降低时，溶出电流相应增加，因此，选用浓度较低的电解质溶液，可以提高测定的灵敏度，特别是选用微分脉冲波作为溶出方式时更为有效。由于大部分中性有机化合物都具有憎水性，所以采用水溶液非常有利于被测物质被吸附到电极的表面。当被测物质具有酸碱性时，调整底液的 pH 具有很重要的作用。当测定金属离子时，选择络合剂的浓度也是十分重要的。最佳络合剂的浓度不仅能够满足与金属离子络合的需要，同时也不因自身浓度太高而产生过大的吸收峰干扰测定。如果被测溶液的成分过于复杂或有严重干扰时，可以把富集过程和溶出过程分开进行。例如，把已经吸附了被测物的电极转移到另一份

空白的底液中进行溶出测定，由此避免了原溶液中其它成分的干扰，使测定的选择性和灵敏度都大大提高。在使用电化学检测器的流动注射分析中，由于样品溶液和底液交替通过检测电极，实际上已经自动进行了上述更换底液的步骤。

对于绝大多数被测物质来说，吸附过程是很快的，因此整个预富集过程的速率取决于溶液的传质过程——即被测物从溶液本体进入电极表面的过程。因此与普通溶出伏安法一样，加速被测物进入电极表面的机械方法，如搅拌、旋转、喷射等都可以加快富集过程。在吸附伏安法中，必须十分注意选择富集时间。与普通溶出伏安法不一样，后者的溶出电流往往在相当大的范围内与电解时间保持线性关系；而在吸附分析中，溶出峰与富集时间的线性范围比较窄。这是因为吸附在电极表面的被测物质趋向饱和时，导致偏离线性。线性范围与被测物质分子的大小、憎水性和吸附的表面状态有关。通常较短的富集时间和较慢的搅拌速度可使线性范围增大。常用的富集时间是，对于浓度为 10^{-7}mol/dm^3 溶液，1—5分钟；浓度为 10^{-8}mol/dm^3 ，10—20分钟。

10.3 应 用

吸附伏安法是新近发展起来的一种灵敏、简便的电分析化学方法。它可利用阳极溶出、阴极溶出和吸附溶出法进行吸附电流的测定，有广泛的应用范围，尤其在常规方法难于测定的有机、药物、环境、生物物质和表面活性物质的测定上，是其它方法无法相比的。它使长期以来分析化学家把吸附看成了干扰测定的不利因素，变成了利用吸附直接进行测定的积极因素，大大地扩大了伏安法的应用范围，特别是化学修饰电极的引入，直接利用了修饰物作为催化剂，来催化被测物质的化学反应，提高了灵敏度，利用某些修饰物分别具有离子交换、吸附、萃取的性能来提高选择性和灵敏度。由于吸附伏安法可以采用开路富集和介质交换溶出

表 10.1 吸附伏安法测定的部分有机化合物

化合物	电解质	浓度 (M)	工作电极	富集电位(特别指出)(V vs SCE)	峰电位 (V)
可卡因	1M NaOH	10 ⁻⁶	SMDE	-0.7	-1.1
	5M NaOH	5 × 10 ⁻⁶	SMDE	-1.0	-1.2
麝香碱	1M NaOH	10 ⁻⁶	SMDE	-0.7	-0.7
	0.05M NaOH	10 ⁻⁶	SMDE	-0.7	-1.3
阿托品 (颠茄碱)	0.05M NaOH	10 ⁻⁶	SMDE	-0.7	-1.2
柯卡因	0.05M NaOH	10 ⁻⁶	SMDE	-0.7	-0.24
异丙基-2(1-(1-甲基-正丙基)4,6-二硝基酚)羰基甲酚甾	pH 6.1 Britton-Robinson 缓冲液	检出限 5.88 × 10 ⁻⁹ 5 × 10 ⁻⁸	HMDE	-0.30	-0.46
	pH 3.5 Britton-Robinson 缓冲液	检出限 7.89 × 10 ⁻¹⁰ 1 × 10 ⁻⁸	HMDE	-0.70	-1.02
2-甲基硫代-4-乙胺基-6-异丙胺基-1,3,5-三嗪	pH 3.5 Britton-Robinson 缓冲液	检出限 3.91 × 10 ⁻⁸ 2 ~ 10 × 14 ⁻⁸	HMDE	-0.70	-1.05
	pH 3.5 Britton-Robinson 缓冲液	检出限 3.91 × 10 ⁻⁸ 2 ~ 10 × 14 ⁻⁸	HMDE	-0.70	-1.05
2-甲基硫代-1,6-双(异丙胺基)-1,3,5-三嗪	pH 3.5 Britton-Robinson 缓冲液	检出限 3.91 × 10 ⁻⁸ 2 ~ 10 × 14 ⁻⁸	HMDE	-0.70	-1.05
地谷新 (异萜基洋地黄毒苷原)	0.005M NaOH	检出限 2.3 × 10 ⁻¹⁰ 5 × 10 ⁻⁹ ~ 2.5 × 10 ⁻⁸	SMDE	-0.9 (vs Ag/AgCl)	-0.51

(续表)

化 物 合	电 解 质	浓 度 (M)	工作电极	富集电位或特别指出外(V vs SCE)	峰电位 (V)
毛地黄毒苷	0.005M NaOH	检出限 8×10^{-10}	SMDE	-0.9 (vs Ag/AgCl)	-1.51
毛地黄毒苷配基	0.005M NaOH	检出限 7.5×10^{-10}	SMDE	-0.9 (vs Ag/AgCl)	-1.42
藜(甾)酮	0.005M NaOH	检出限 1.6×10^{-10} 5×10^{-9} *	SMDE	-0.8 (vs Ag/AgCl)	-1.42
甲基藜(甾)酮	0.005M NaOH	检出限 2×10^{-10}	SMDE	-0.8 (vs Ag/AgCl)	-1.47
孕甾酮	0.05M NaOH	检出限 3.3×10^{-10}	SMDE	-0.8 (vs Ag/AgCl)	-1.52
三氟联苯	pH6.5 Britton-Robinson 缓冲液含20%V/V 甲醇	1×10^{-8} *	HMDE	-0.40 vs Ag/AgCl)	-1.10
硫脲及其他硫脲衍生物	pH5~6 0.1M NaClO ₄	4×10^{-6}	HMDE	正电位或开路 (快扫描微分脉冲 伏安法)	-0.80

(续表)

化合物	电解质	浓度 (M)	工作电极	富集电位除特别指出外(V vs SCE)	峰电位 (V)
核黄素 黄素单核苷酸 (FMN) 咯嗪 (Alloxazine)	0.001M NaOH	4×10^{-6}	SMDE	-0.20	-0.56
	0.001M NaOH	4×10^{-6}	SEDF	-0.20	-0.54
	0.001M NaOH	4×10^{-6}	SMDE	-0.20	-0.61
维生素B ₁₂	0.1M NH ₄ AcO	检出限 2×10^{-9} 10^{-7}	HMDE	-1.45	-1.60
	pH3.0 Britton Robinson 缓冲液(1.2×10^{-5} MCu ²⁺)	$1.0 \times 1.0^{-10} \sim 9.0 \times 10^{-10}$	汞膜电 极**	0.00	-0.26
十二烷基磺酸盐	1M NaOH	10^{-5}	SMDE	-0.9	-1.3
十二烷基磺酸钠	1M NaOH	10^{-6}	SMDE	-0.7	-1.2
	5M NaOH	10^{-7}		-0.1	-1.2
英特卡因 (Intercaïne)	0.05M NaOH	10^{-7}	SMDE	-0.7	-1.2
	0.4M NaCl ⁺ 0.1M H ₂ SO ₄	10^{-6}	SMDE	-0.5	-0.75
柏卡因 (Percaine)	pH 6.1 Britton-Robinson 缓冲液	检出限 4.86×10^{-10} $0.4 \sim 1.4 \times 10^{-6}$	HMDE	-0.2	-0.31
					-0.44

(续表)

化合物	电解质	浓度 (M)	工作电极	富集电位差特别指出外(V vs SCE)	峰电位 (V)
甲氧咪啉 (Methotrexate)	pH3-10 B-R 缓冲液	方波 2×10^{-9} DPP 3×10^{-10}	HMDE	-0.9	-0.64 (附近)
乳酸 (V _{B12})	0.15M pH 10.5 NaH ₂ BO ₃	2×10^{-9}	HMDE	+0.05	-0.08 (附近)
腺嘌呤	0.05M pH 10.5 NaH ₂ BO ₃	2×10^{-9}	HMDE	+0.08	-0.28 (附近)
甲酸磷	0.01M NaAc	1.4ppb	聚膜电极	0.00	-0.23
舒乐安定	0.10M pH 9.3 NH ₃ -NH ₄ Cl	3.0×10^{-9}	SMDE	-0.80	-1.05
奋乃静	pH 9.4B-R 缓冲液	5ppb	碳糊 电极	开路富集	+0.61
毛地黄毒苷	0.12M NaH ₂ BO ₃	3.2×10^{-10}	HMDE	-0.9	
吡啶	0.15M NaH ₂ BO ₃	2.0×10^{-13}	HMDE	+0.10	+0.03 -0.12

(续表)

化合物	电解质	液度 (M)	工作电极	聚集电位除特别指出外 (V vs SCE)	峰电位 (V)
地高辛	$1.0 \times 10^{-5} M$ NaOH	1.0×10^{-9}	HMDE	-1.0	
小牛脑腺啶啉	0.15M KH ₂ PO ₄	1.0×10^{-10}	HMDE	+0.04	
心律平	pH 6.47 磷酸盐缓冲液	5×10^{-9}	HMDE	-1.0	-1.38
香兰素	0.1M HCl	2.0×10^{-11}	HMDE	-0.8	
食用色素 (柠檬黄)	NH ₄ OH-NH ₄ Cl pH 8.6~9.0	2ppb	HMDE	-0.50	-0.65
氟哌啶醇	pH -9.25 NH ₃ -NH ₄ Cl	2.0×10^{-9}	HMDE	-1.30	-1.56
维生素B ₂ (核黄素)	0.219M NH ₄ AcO	检出限 5×10^{-9}	HMDE	-2.0 -0.65	-0.20*** (附近) -0.55*** (附近)
硫辛酸 (Lipoic acid)	0.1M NH ₄ AcO	检出限 10^{-7}	HMDE	0.00	-0.6 (附近)

* 非检出限, 为在较好信噪比的情况下能获得良好峰形的浓度。

** 铂球铍铂汞。

*** 峰电位随维生素B₂的浓度不同有所移动, 第一项阴极溶出, 第二项阳极溶出。

表 10.2 吸附伏安法测定的部分无机离子

被测金属	工作电极	络合剂	检测极限
Zr	静止汞滴	铬紫 RS	$2 \times 10^{-10} \text{M}$
Mn	静止汞滴	铬黑 T	$6 \times 10^{-10} \text{M}$
Ga	静止汞滴	铬紫 RS	$1 \times 10^{-9} \text{M}$
Cr	静止汞滴	DTPA	$4 \times 10^{-10} \text{M}$
Ti	静止汞滴	二羟基偶氮染料	$7 \times 10^{-10} \text{M}$
Al	静止汞滴	铬紫 RS	$5 \times 10^{-9} \text{M}$
		茜素 S	$6 \times 10^{-10} \text{M}$
Fe	静止汞滴	邻苯二酚	$6 \times 10^{-10} \text{M}$
		铬黑 T	0.05ppb
Cu	静止汞滴	邻苯二酚	$1 \times 10^{-11} \text{M}$
V	静止汞滴	邻苯二酚	$1 \times 10^{-10} \text{M}$
		没食子酸	0.1ppb
Co	静止汞滴	丁二酮脒	$1 \times 10^{-10} \text{M}$
		亚硝基萘酚	0.05ppb
La, Ce, Pr	静止汞滴	甲酚酞	$2 \times 10^{-10} \text{M}$
U	静止汞滴	邻苯二酚	$2 \times 10^{-9} \text{M}$
		噻吩甲酰三氟丙酮	0.4ppb
Ni	静止汞滴	丁二酮脒	$4 \times 10^{-10} \text{M}$
Tc	静止汞滴	硫氰酸盐	$5 \times 10^{-11} \text{M}$
Eu	静止汞滴	二甲酚橙	$5 \times 10^{-10} \text{M}$
Nb	静止汞滴	邻菲罗林、硫氰酸根	0.01ppb
Sn	静止汞滴	8-羟基喹啉、甲基橙	0.3ppb
Se	静止汞滴	邻苯二酚	$5 \times 10^{-10} \text{M}$

伏安测定的方法，为检测多种电活性物质提供了一种高灵敏度及具有抗干扰能力强的分析方法。分析中常用 LAV 及示差脉冲吸附伏安法(DPAV)，支持电解质浓度可低至 10^{-4}mol/dm^3 ，甚至无支持电解质。吸附伏安法在生物和药物分析中发挥着越来越重要的作用。表 10.1 列出了吸附伏安法测定的部分有机化合物。表 10.2 列出了利用配合物的吸附伏安法测定的部分无机离子。与其它伏安法联用可在一份溶液中同时测定 6—8 种元素。除了上述在分析化学中的应用外，还可以用于物理化学研究，如：应用

LAV可以测定表面反应总电子数 n ，速度决定步骤反应电子数 n_s ，配合物稳定常数 β 及配位数等，通过这些物理化学参数的测定可以确定表面电极反应的机理。此外，用吸附伏安法还可以方便地研究吸附浓度、吸附等温式、吸附系数及吸附自由能。

习 题

- 10.1 简述吸附伏安法的基本原理。
- 10.2 吸附伏安法与溶出伏安法的区别何在？它有何优点？
- 10.3 物质在电极表面的吸附量与哪些因素有关？

11 电重量分析和库仑分析

11.1 引言

第二章至第十章所讨论的电化学分析法和本章将讨论的方法都属于电解分析法，都遵守法拉第电解定律。但是前面讨论的方法采用微电极，即电极面积 (A) 和溶液体积 (V) 的比值很小。实验能够长时间地进行，或重复多次而不致引起溶液本体浓度有可觉察的变化。或者说在重复实验时，半无限界面条件 (如 $\lim_{t \rightarrow \infty} C_O(0, t) = C_O^*$) 仍成立。例如， $C_O^* = 5 \times 10^{-3} M$ ，溶液体积 $V = 100 \text{ cm}^3$ ，电极面积为 0.1 cm^2 。电流维持在 $100 \mu A$ ，电解进行一小时。在这期间，通过的电量为 0.36 库仑，电活性物质 O 的本体浓度的降低少于 1%。本章所讨论的电重量法和库仑法，以及电化学分离和电化合成法则不同，具大的 A/V 比值，在电解进行期间，电活性物质的浓度将发生很大的变化或趋于零。如前面的实验条件，改用 100 cm^2 的电极，若电流效率为 100%，不到 10 分钟，电活性物质便完全耗竭 (设 $n = 1$)。虽然这些方法采用大面积的电极，但前面讨论的微电极分析法的基本原理仍能适用。

若按实验进行时所控制的参数 (E 或 i) 来划分。本章讨论的方法，可分为控制电势法和控制电流法。控制电势法的工作电极电势维持在恒定值。由于大多数情况下，电解过程完成的程度受电极电势的控制，因此控制电势法较好，然而需用能输出较大电流的恒电位仪。参比电极的电势应稳定，并放置在尽可能接近工作电极，以减小未补偿的电阻的影响。辅助电极 (或对电极) 应适当

放置，使工作电极表面具尽可能均匀的电流密度，同时为了防止辅助电极上所进行的反应的产物对工作电极反应的干扰，常将辅助电极和工作电极分放在不同的电极室，其间用垂熔玻璃砂盘，离子交换膜或素烧陶瓷等隔开。若适当选择对电极，使其与工作电极一起构成一原电池，使工作电极的电势得到某种程度的控制，这样的方法称为内电解法。

控制电流法，通过电化学电解池的电流维持在一定值（有时也采用程序电流，或由某指示电极的信号控制电流值）。这种方法的仪器较简单，但要求溶液具一定的化学条件，有适当的检出电解进行完全的方法和100%的电流效率。库仑滴定和电化学生成，常采用控制电流法。

本章参考文献见[20,89—93]。

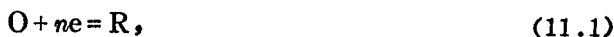
11.2 概 述

11.2.1 电解完成的程度

电解进行完全的程度，可从外加的工作电极电势和适宜的能斯特方程式来预告。分如下几种情况讨论。

1. 氧化态和还原态都溶于溶液

研究还原反应



$$E = E^{o'} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right). \quad (11.2)$$

若O和R均为可溶物质， C_O^* 为O的起始浓度，R起始不存在， V_s 为溶液的体积。设 ω 为在电极电势 E 时还原为R的O所占的分数，因此平衡时

$$V_s C_O = V_s C_O^* (1 - \omega), \quad (11.3)$$

$$V_s C_R = V_s C_O^* \omega. \quad (11.4)$$

代入(11.2)式得

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(1-x)}{x} \right], \quad (11.5)$$

则

$$x = \left\{ 1 + 10^{\left[(E-E') \cdot \frac{nF}{2.303RT} \right]} \right\}^{-1}. \quad (11.6)$$

或在 25°C

$$x = \left\{ 1 + 10^{\left[(E-E')n/0.059 \right]} \right\}^{-1} \quad (11.7)$$

例如, 欲将 99% 的 O 还原到 R, 工作电极的电势应为

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{0.01}{0.99} \right) \approx E^{0'} - 0.059 \frac{2}{n}. \quad (11.8)$$

或者说比 $E^{0'}$ 负 118/nmV.

2. 产物形成汞齐

反应



其中 R(Hg) 为 R 的汞齐, 即 R 溶解在汞电极中。设汞电极的体积为 V_{Hg} , 情况和上述类似, 但 $E^{0'}$ 应为汞齐标准式量电势, C_R 为 R 在汞电极中的浓度(设未达饱和值)

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{V_s C_O^* (1-x) / V_s}{(V_s C_O^* x) / V_{Hg}} \right], \quad (11.9)$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{V_{Hg}}{V_s} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-x}{x}. \quad (11.10)$$

因此, 电解的完全程度尚与工作电极(Hg)和溶液的体积比有关。

3. 产物为不溶固体

反应 $O + ne \rightleftharpoons R$ (不溶固体), 若析出的产物 R, 已完全覆盖了惰性工作电极表面(如铜覆盖了铂电极表面), 这时进行的电解就等于在以 R (如铜) 为材料的工作电极上进行, 此时 R 的活度 a_R 为常数, 等于 1. 因此

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [f_O C_O^* (1-x)], \quad (11.11)$$

其中 f_0 为 O 的活度系数。一般 R 的原子或分子单层覆盖了电极表面后进行的电解，便属上述情形。但在电解开始时，电极表面未完全为单层 R 所覆盖前， $\alpha_R \neq 1$ ， α_R 为覆盖度的函数。若设 α_R 比例于电极表面被覆盖的分数，如

$$\alpha_R \approx f_R \theta = f_R \frac{A_R}{A} = \frac{f_R N_R A_0}{A} \quad (11.12)$$

其中 A_R 为被 R 覆盖的面积， A 为电极面积， A_0 为 R 的分子的截面积 (cm^2)， N_R 为沉积在电极表面的 R 的分子数。在平衡时

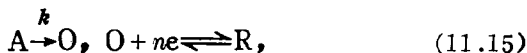
$$N_R = V_0 C_0^* \alpha N \quad (11.13)$$

其中 N 为 Avogadro 数。由能斯特公式和 (11.12)，(11.13) 式得到

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{f_0 A}{f_R V_0 N A_0} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(1-\alpha)}{\alpha} \right] \quad (11.14)$$

此时电解进行的完全程度，与电极面积，溶液体积及产物 R 的分子截面积等有关。

对准可逆或不可逆过程，电子转换速度慢，但电解的最后完成程度仍受平衡条件和能斯特方程所控制，只是在上述预期的电势值时，电解的速度小，电解进行的时间较长。对这些过程，电解应在较负的电势进行，一般在接近于欲电解分析的溶液浓度的条件下记录电流—电势曲线，由此选择适宜的电解电势值，对于均相反应速率控制的电极过程，如前行反应



这时电解进行的速率可能很慢，且依赖于所选择的电势值。一般选择能完全将 O 转换为 R 的电势，同时采取其它措施以增加反应速度，如升温或加入催化剂。

11.2.2 电流效率

电解过程应具有高的电流效率。因此需选择适宜的工作电极电势和其它条件使副反应不发生。如溶剂的氧化或还原，以及支持

电解质，电极材料或杂质的氧化或还原。电重量分析不要求100%的电流效率，只要求副反应不生成不溶产物即可。库仑滴定则要求100%的滴定效率(不是电流效率)，其讨论见后。

11.2.3 电 解 池

本章的方法，由于电解过程进行的时间长，通过的电流大，对于电解池的设计需考虑的问题比瞬态实验多。

1. 电极

若用固体电极，一般为网状或圆柱形箔，汞电极一般为汞池，主要要求有大的面积。电解池中的辅助电极需适当安放以使工作电极的整个表面有均匀的电流密度。电流密度不均匀，致使工作电极表面不同区域和溶液间具不同的电势压降，将引起副反应和减小电极的有效面积。参比电极的电势应稳定，连接盐桥管的端点应尽可能靠近工作电极。

2. 工作电极室和辅助电极室

辅助电极上的反应产物若为可溶性物质，一般说来它在工作电极上也能发生反应。因此宜将辅助电极和工作电极分放在不同的电解室。其间用垂熔玻璃砂盘或离子交换膜隔开，有时也用滤纸，石棉或多孔陶瓷，但较少用它们。需适宜地选择隔离材料使阳极室和阴极室的溶液不能互混，同时电阻要较小。有时可巧妙地选择辅助电极反应，如生成固态产物或无害气体，辅助电极和工作电极便可置于同一室内。例如，在卤化物介质中使用银阳极作辅助电极(如 $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}$)或用铂电极，加入肼做为阳极去极剂($\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$)。

3. 电解池的电阻

若池的电阻高，大电流通过，极有害，产生高的能耗。同时参比电极尖端尽管放置在很接近工作电极，由于溶液的高阻值，也存在相当的未补偿电阻。因此电解池的电阻宜较低。这对非水溶剂电解的电解池的设计尤为主要。

11.3 控制电势电解法

11.3.1 电流—时间关系

本章讨论的方法，一般在强烈搅拌条件下进行，尽可能地消除浓度梯度，视整个溶液为均匀的。因此，在电解过程，重复地记录 $i-E$ 曲线，将表明随着 C_0^* 的降低，极限电流减小，如图 11.1 所示。

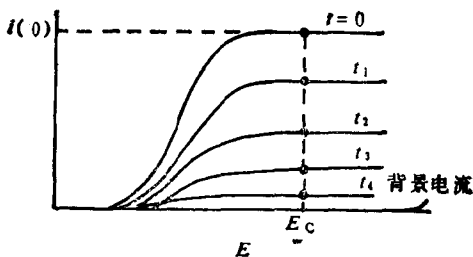


图 11.1 控制电势电解在不同时间的 $i-E$ 曲线
(电势维持在 E_c)

对反应 $O + ne = R$ ，若起始 O 的浓度为 $C_0^*(0)$ 。电极的面积为 A ，保持极限电流平台的电势 E_c 。则在任何时间通过的电流比例于 O 的消耗速度 $\frac{dN_0}{dt}$ mol/s。若维持电流效率 100%，极限电流

$$i_t(t) = -nF \left[\frac{dN_0(t)}{dt} \right], \quad (11.16)$$

式中 N_0 为体系 O 的总克分子数。若忽略扩散层小体积内 ($\delta_0 A$) 的浓度与本体浓度的差别，溶液是完全均匀的。那末

$$C_0^*(t) = \frac{N_0(t)}{V}, \quad (11.17)$$

其中 V 为溶液的总容积，因此(11.16)式可改写为

$$i_i(t) = -(nFV) \left[\frac{dC_o^*(t)}{dt} \right], \quad (11.18)$$

另一方面，由前面诸章知，极限电流 i_i 比例于本体浓度

$$i_i(t) = k_o C_o^*(t) \quad (11.19)$$

结合(11.18)和(11.19)式得到

$$\frac{dC_o^*(t)}{dt} = - \left(\frac{k_o}{nFV} \right) C_o^*(t) = -p C_o^*(t), \quad (11.20)$$

这个方程的边界条件为 $t=0$, $C_o^*(t) = C_o^*(0)$ 。(11.20)式似一级

均相动力学反应，其中 $p = \left(\frac{k_o}{nFV} \right)$ 。比例系数 k_o 可表示为

$nFAm_o$, m_o 为传质速率常数，因此 $p = \left(\frac{m_o A}{V} \right)$ 。方程(11.20)

的解为

$$C_o^*(t) = C_o^*(0) \exp(-pt). \quad (11.21)$$

由(11.19)式，便得 $i-t$ 关系式

$$i(t) = i(0) \exp(-pt) \quad (11.22)$$

其中 $i_0 = k_o C_o^*(0)$ ，为起始电流。因此控制电势电解期间，浓度和电流都随时间呈指数衰减，最后达到背景电流(或残余电流)值。

(11.22)式亦能用于求电解时间

$$- \frac{p}{2.303} t = \lg \left[\frac{C_o^*(t)}{C_o^*(0)} \right] = \lg \left[\frac{-i(t)}{i(0)} \right]. \quad (11.23)$$

如欲电解完成 99%， $C_o^*(t)/C_o^*(0) = 0.01$, $t = 4.6/p$ ；欲完成 99.9%， $t = 6.9/p$ 若进行有效地搅拌， $m_o \approx 10^{-2} \text{cm/s}$, $A(\text{cm}^2) \approx V(\text{cm}^3)$, $p = 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 。电解完成 99.9% 约需 690 秒钟或约 12 分钟，一般电解需时间 30—60 分钟。为了提高电解速度，电极面积应尽可能地大，为此，一些燃料电池或电化学制备用的电化学池采用多孔电极或流动电化学池。

电解期间所消耗的电量为 $i-t$ 曲线下的面积

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt. \quad (11.24)$$

控制电势电解，在给定条件下，电流维持在具 100% 的电流效率的电流的最大值，因此是最有效的电解法。电解进行的速度与起始浓度 $C_0^*(0)$ 无关，也即 0.1M 和 10^{-6} M 物质电解至同样的程度，在相同的 A, E, V 和 m_0 值时，需用同样的时间。

11.3.2 电重量法

欲测定某金属，选择性地将其析出于电极上，称重以进行分析的方法，称电重量法，也是最老的电分析方法。欲使测定金属选择地析出，需控制电极电势，使生成不溶物的干扰反应不发生。电极电势的选择见下节。

电重量法仅能测量生成不溶产物的物质，现代一般都采用库仑法代替，但若库仑法的电流效率不能维持 100% 时仍采用电重量法。此法要求析出的金属致密、光滑。若形成疏松海绵状，在洗涤电极时或称量时容易脱落，造成误差。事实上淀积析出物的物理特征，依赖于溶液中金属离子的形态，存在的表面活性剂等原因。一般溶液中以络离子形式比简单水合离子的析出物致密光滑，如从氰离子溶液中析出的银远较从硝酸盐溶液中析出的光滑。有时加入表面活性剂作为光亮剂，如动物胶以改善沉积物的形态。电解过程如阴极同时析出氧气，使沉积物粗糙疏松。另一个主要参数为电流密度。电流密度过高，沉淀作用太快，并能招致氢气析出，使沉淀附着不牢。电流密度太低，电解时间延长。加速搅拌一般可以采用较大电流密度，使电解时间缩短。

11.3.3 电解分离

在固体电极或汞电极上，定量地析出金属 M_1 ，而不析出有意义量的金属 M_2 ，称为电解分离。由于电解进行的程度为外加电极电势的函数。欲完全析出 (99.9%) M_1 以汞齐的形式，若 $V_{Hg} = V$ ，则要求电极电势 $E_c \leq E_{M_1}^{0'} - 0.118/n_1V$ (25°C)，若要求 M_2 的析出量低于 0.1%，则电极电势 $E_c \geq E_{M_2}^0 + 0.118/n_2V$ 。因

此要求 M_1 和 M_2 的汞齐标准式量电势 $|E_{M_1}^{0'} - E_{M_2}^{0'}| \geq 0.118(n_1^{-1} + n_2^{-1})V$ 。否则, 若 $|E_{M_1}^{0'} - E_{M_2}^{0'}| < 0.118(n_1^{-1} + n_2^{-1})V$, 不能达到 99.9% 的分离。此时可选择支持电解质, 生成络合物, 常常能够改善分离效果。适宜分离的电势范围, 最好在与电解分离相同的条件下(浓度、支持电解质、温度)用微电极记录 M_1 和 M_2 各自的 $i-E$ 曲线, 基于 $i-E$ 曲线来选择。

虽然电重量法很少用汞电极进行, 但汞电极常用于电解分离。在汞阴极上进行电解有两个优点: 其一, 氢在汞阴极上有很高的超电压, 有利于金属从酸溶液中析出; 其二, 许多金属, 包括碱金属和碱土金属能与汞生成汞齐, 并且在汞阴极上的还原为可逆反应。金属汞齐标准式量电势一般比金属的标准式量电势为正, 许多在铂电极上不能析出的金属能够在汞电极上析出。在汞阴极上能够定量析出的金属有 Cr, Mo, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi, Po, 能定量分离不能定量析出的有 Os, Pb, As, Se, Te, 不完全分离的有 Mn, Ru, Sb。

上述定量分离条件, 若用于电重量法测定, 虽然 M_2 析出量小于其总量的 0.1%, 若 M_2 量较大, M_1 量较小, 仍将对 M_1 的测量带来很大的误差。这时需控制工作电极电势正于金属 M_2 的析出电势。所谓析出电势即金属刚刚开始从溶液中析出的电势值, 为 $i-E$ 曲线起始部份电流刚开始从基线上升的电极电势值。析出电势依赖于溶液中金属离子的起始浓度, 可由能斯特公式计算。下面以例说明。

电解含 $0.01MAg^+$ 和 $1MCu^{2+}$ 的硫酸盐溶液, 用铂金电极为工作电极, 银析出的过电势很小可以忽略, 银的析出电势为 (25°C)

$$\begin{aligned} E_{Ag} &= E_{Ag^+/Ag}^{0'} + 0.059 \lg [Ag^+] \\ &= 0.779 + 0.059 \cdot \lg [0.01] \\ &= 0.681 \text{ V} \end{aligned}$$

若溶液 H^+ 离子浓度为 $1M$ ，氧的过电势为 $0.47V$ ，此时阴极的电极电势为

$$1.23 + 0.47 = 1.70V,$$

所以银刚开始析出所需要的外加电压（称分解电压）为 $1.70 - 0.681 = 1.02V$ 。当 Ag^+ 离子浓度降低很低，例如 $10^{-7} M$ 时，我们认为电解已进行完全。欲使 Ag^+ 浓度降低至 $10^{-7} M$ ，阴极应维持的电势值为

$$\begin{aligned} E_{Ag} &= 0.779 + 0.059 \lg[10^{-7}] \\ &= 0.386 V \end{aligned}$$

所以外加电压应为 $1.70 - 0.386 = 1.31V$ （设 H^+ 离子浓度不变），因此，我们只要控制阴极电势在 $0.386V$ 或外加电压在 $1.31V$ ，银便定量析出。

问题在于，在这样的阴极电势值， $0.386V$ ，是否铜离子也析出呢？可从铜离子的析出电势来判断（ $25^\circ C$ ）。

$$\begin{aligned} E_{Cu} &= E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \lg[Cu^{2+}] \\ &= 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg[1] = 0.34V \end{aligned}$$

因此，铜的析出电势（ $0.34V$ ）比银完全析出时的阴极电势（ $0.386V$ ）更负一些，若维持电极电势在 $0.386V$ 或外加电压在 $1.31V$ ，铜将不析出。因此欲使银和铜完全分离，仅定量析出银而不析出铜，阴极电势应维持在比铜的析出电势（ $+0.34V$ ）更正一些，或外加电压不得高于 $(1.70 - 0.34) = 1.36V$

11.3.4 库仑法

法拉第电解定律，描述通过电解池的电量与电极上发生化学反应的物质质量间的定量关系。事实上，在前面诸章中多次用到法拉第电解定律。其主要点为：

- 1) 电流通过电解质溶液时，发生电极反应的物质质量与所通过

的电量成正比，即与电流强度和通过该电流的时间的乘积成正比

$$W \propto Q, Q = i \cdot t.$$

W 为电极上发生反应的物质质量(克)， Q 为电量(库仑)， i 为电流强度(安培)， t 时间(秒)。

2) 相同的电量通过各种不同的电解质溶液时，在每个电极上所获得的产物具相同的当量数。

析出一克当量的任何能发生电极反应的物质，需消耗 1 法拉弟电量(F)，即 96484.6 库仑，近似表示为 96500 库仑。因此法拉弟电解定律的一般表示式可写为

$$W = \frac{M}{n} \cdot \frac{i \cdot t}{F}, \quad (11.25)$$

式中 M 为发生电极反应的物质的分子量， n 为反应电子数。

显然，在控制电势电解过程中，无需称量电极析出物的重量，测量通过的电量，依据法拉弟电解定律，仍能进行定量测定。藉助于测量电量的分析方法称库仑分析法。显然，电极反应产物不适宜称量，或为可溶物质，藉助库仑分析法亦能测定。

库仑法要求电极反应：(1) 按化学计量进行，(2) 无副反应，即电流效率为 100%。这些要求对下节的库仑滴定法同样适用。

库仑法要求恒电位仪的输出功率为 100W 左右，过去采用机械式恒电位仪，现代的恒电位仪采用运算放大器，使用方便，响应快，电解电流可用记录仪记录以便于判断电解是否进行完全。同时 $i-t$ 曲线的形状也能判断恒电位仪工作是否正常或电解池辅助电极室有无泄漏等。如若 $i-t$ 曲线起始时电流维持一段时间不变然后随指数衰减，则表明恒电位仪对现有实验条件(电极面积，浓度，搅拌速度，池电阻)的输出功率不够维持所选择的电势值。

测量通过的电量的仪器称为电量计。以前多用化学电量计，如银库仑计，氢氧库仑计等。

现代的仪器多采用积分运算放大器库仑计或数字库仑计以测定通过的电量。在电解期间可记录 $Q(t)-t$ 曲线。

$$\begin{aligned}
 Q(t) &= \int_0^t i(t) dt \\
 &= \int_0^t i(0) \exp(-pt) dt \\
 &= Q^0 (1 - e^{-pt}), \quad (11.26)
 \end{aligned}$$

$$Q^0 = i(0)/p. \quad (11.27)$$

式中 Q^0 为电解完成 ($t \rightarrow \infty$) 时的电量值。显然若物质总量为 N_0 克分子, 由法拉第电解定律

$$Q^0 = nFN_0 = nFVC_0^*(0), \quad (11.28)$$

这是库仑分析的基础。

此外, 由 $i(t) = i(0)e^{-pt}$,

$$\lg i(t) = \lg i_0 - 2.303pt. \quad (11.29)$$

在无电量计时, 可记录数点电流值, 由 $\lg i-t$ 曲线的截距可求得 i_0 和 p 值, 便能由 (11.27) 式求得 Q^0 , 由 (11.28) 式便能求得分析结果。

一般用电量计测量时, 只要 $pt > 5$ 时, $e^{-pt} \ll 1$, 可以忽略, 便可停止电解, 由记录的电量值得分析浓度。

控制电势库仑法, 在分析化学上有许多应用, 主要是高的选择性, 不需称量, 测定物质的范围广, 不能称重或产物可溶时亦能测定, 如 $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2$ 以及芳香族硝基化合物的还原等。

控制电势库仑法也是研究电极反应机理的方法。测定电极反应的电子数不需事先知道电极面积和扩散系数, 但均相化学反应的影响需仔细考虑。

11.4 控制电流电解法

11.4.1 一般特征

同样, 控制电流电解法能够基于微电极的 $i-E$ 曲线来讨论

(如图 11.2 所示)。

图 11.2 描述在电解进行的不同阶段，具不同的溶液本体浓度时的 $i-E$ 曲线。可以看出，只要外加于电解池的电流 i_{app} 小于给定的本体浓度的极限电流 $i_l(t)$ ，电解进行的效率便是 100%。随着电解的进行，氧化态 O 的本体浓度 $C_O^*(t)$ 降低， $i_l(t)$ 随时间减小，当

$$C_O^*(t) = \frac{i_{app}}{nF A m_O} = \frac{i_{app}}{k_O} \quad (11.30)$$

时， $i_{app} = i_l(t)$ 。继续电解， $i_{app} > i_l(t)$ ，电极电势向更负的值移动，能引起新的电极反应，由这个新反应所提供的电流为 $i_{app} - i_l(t)$ 。因此，电流效率低于 100%。这时电势足够地负，以维持 $O + ne \rightarrow R$ 的还原反应在极限电流平台，受传质过程控制，就好像在控制电势条件下工作，这个还原反应所提供的电流便呈指数衰减。

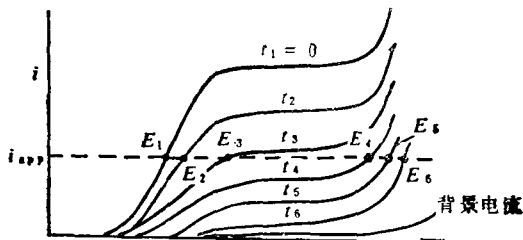


图 11.2 恒电流电解期间，不同时间 t 的 $i-E$ 曲线

因此控制电流电解法的选择性不如控制电势法好。这是由于恒电流电解过程，有时导致电势移向更负的值（参见第六章计时电势法），引起新的电极反应，第二个金属亦将在电极上析出。消除干扰的方法有：(1) 选择外加电流值 i_{app} ，欲 99% 的析出， i_{app} 应小于起始浓度的 i_l 值的 1%。使得电势达到新的电极反应发生的电势前，已 99% 电解完全。这样做有时需很长的电解时间。(2) 对阴极反应使用阴极去极剂，对阳极反应使用阳极去极剂。

如对阴极反应，阴极去极剂还原的电势较干扰反应为正，先于干扰反应，其反应产物为可溶性物质或气体，不影响测定金属的析出纯度。如铜、铅离子共存时，加入 NO_3^- 到溶液中， NO_3^- 将先于 Pb^{2+} 在汞电极上还原，防止了铅的析出。这时 NO_3^- 便起“阴极去极剂”的作用，由它的还原控制了电极电势。

一般说来，控制电流法不比控制电势法优越。仅在大规模电化学生成或分离时，电流很高，或在流动条件下连续地添加反应物，产物不断地除去，恒电流法简单，极其优越。这时调节流速能使工作电极电势得到相对的控制。

11.4.2 库仑滴定

控制电流库仑法一般称为库仑滴定。用恒电流时，电解期间消耗的电量容易计算

$$Q = i_{\text{app}} \cdot t.$$

但采用库仑法，电流效率必须接近于100%。下面以硫酸介质中，在铂电极上 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ 的氧化过程为例，说明恒电流库仑测定。其 $i-E$ 曲线如图11.3所示。

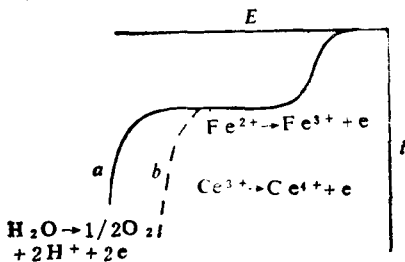


图 11.3 在 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 中 Fe^{2+} 的 $i-E$ 曲线

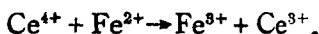
(a) 不存在 Ce^{3+} ，(b) 存在过量 Ce^{3+}

外加一恒定电流 i_{app} 到铂阳极，当 Fe^{2+} 氧化的极限电流低于 i_{app} 时，电流效率便低于100%，部份外加电流将用于第二个电极过程（如氧的逸出）。但是，若我们向溶液加入 Ce^{3+} ，当电流效

率低于 100% 时,发生的第二个电极反应为



其反应产物能与溶液中尚未电解氧化的 Fe^{2+} 发生化学反应



由于化学反应速度很快,等价于部份 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 。因此 Fe^{2+} 氧化的“滴定效率”仍维持 100%。这个方法类似于 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 的普通容量法,由当量点确定终点,因此,叫做库仑滴定法,由电解产生的 Ce^{4+} 滴定 Fe^{2+} 。由于库仑滴定的电流(恒定)和工作电极电势不能指示滴定的终点,需采用其它的终点检测技术(见下节)。

上例中, Ce^{4+} 称为库仑滴定剂,仅部份电流用于产生滴定剂,这部份电流的效率也应接近 100%。在其它许多示例中,如烯烃的库仑滴定,全部滴定剂 Br_2 都由电解产生, $\text{Br}^- - e = \frac{1}{2} \text{Br}_2$ 。这时全部电流都用于产生滴定剂,滴定剂和欲测物质发生化学反应。

库仑滴定的装置简图如图 11.4 所示。产生滴定剂的工作电极(有时称为发生电极)和辅助电极分放在不同的电极室。终点检测指示电极和工作电极置同一电极室,电流由恒流源提供。一般

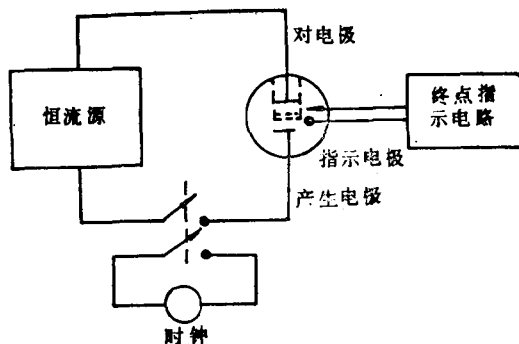


图 11.4 库仑滴定装置框图

用电子恒流源或运算放大器制作的恒流源。最简单的恒流源可由高直流电源 (+400 V) 和一大电阻组成。电流一接通便立即计时。典型的电流为 $10\mu\text{A}$ — 200mA ，滴定时间 10 — 100s 。

库仑滴定的溶液条件似普通容量滴定，化学反应快，单一并按化学计量式进行，终点指示敏锐等。对于产生滴定剂的适宜电流密度，可由分析支持电解质的 i — E 曲线和加入产生滴定剂的离子(A)所得到的 i — E 曲线来确定。

由图 11.5，产生滴定剂的电流效率可由下式计算

$$\text{电流效率} = \frac{100T}{T+S}, \quad (11.31)$$

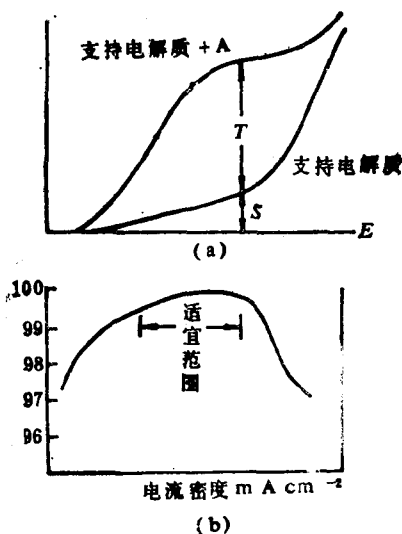


图 11.5 (a) 给定电流密度时计算电流效率的 i — E 曲线；(b) 典型的电流效率—电流密度关系图

绘制电流效率—电流密度关系图，便能确定产生滴定剂的适宜电流密度范围。同时电流值的选择也要参考被测物质的量，使得有

适宜的电解时间，然后由适宜的电流密度求出电极的面积。如欲测 1 微克当量的物质，约需 10^4 微库仑的电量，选择 $100\mu\text{A}$ 的电流，电解 100s，若产生滴定剂的适宜电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ ，应使用 0.1cm^2 面积的电极。

库仑滴定能够用于许多不同类型的测定，包括酸—碱滴定，沉淀滴定、络合滴定和氧化还原滴定。

库仑滴定法与普通的容量滴定法相较具如下优点：

- 1) 容易测量低含量的物质，如用 $i_{\text{app}} = 10\mu\text{A}$ ， $t = 100\text{s}$ ，容易测定 $n = 1$ 的 10^{-9}M 物质(仅几个微克)；
- 2) 不需制备和储存标准溶液；
- 3) 不稳定或使用不方便的物质(如易挥发、发生化学变化等)亦能用做滴定剂，如 Br_2 ， Cl_2 ， Ti^{3+} ， Sn^{2+} ， Cr^{2+} ， Ag^+ 和 Karl Fischer 试剂(含 I^- 和 SO_2 的吡啶—甲醇溶液，电解产生 I_2)等；
- 4) 容易实现自动化；
- 5) 可以遥控滴定(如放射性物质测定)；
- 6) 滴定过程无溶液体积的变化，使确定终点更简单。

此外连续库仑滴定，可用在溪流分析。连续地调节产生滴定剂的电流，维持溶液中存在微量的过剩滴定剂与不断进入溶液的样品(如气体)中的待测物质反应。产生电流的大小比例于注入样品的瞬时浓度。库仑滴定亦能用做色谱检定器和测定均相反应速率。

11.4.3 终点检测

库仑滴定的关键之一在于终点的检测。可以用指示剂指示终点，但一般灵敏度不高。常用电子终点指示法，它分为电流法和电势法。终点检测的电极有普通的伏安法用的微电极，如滴汞电极，铂微电极，也可采用离子选择电极。

1. 电势法

除了产生滴定剂的工作电极，以及辅助电极体系，另设一对电极，基于指示电极电势的变化以指示滴定终点。终点指示电极系统又分为单指示电极体系和双指示电极体系。

1) 单指示电极体系。一般用铂金电极为指示电极，另一电极为具稳定电势的参比电极。指示电极的电势对滴定分数 f 作图，曲线 $E-f$ 上在 $f=1$ 时存在指示电极电势的突跃，便能检出终点。

2) 双指示电极体系。用两支相同的可极化电极(如铂微电极)，其间外加一小的电流值。测量两指示电极间的电势差 ΔE ，得到的 $\Delta E-f$ 曲线具有一峰值，对应的即为库仑滴定终点。

2. 电流法

1) 单指示电极体系。即维持指示电极和参比电极间的电势在一恒定值，测量通过指示电极回路电流的变化，在 $f=1$ 时电流近似为零， $f<1$ 和 $f>1$ 时的电流方向不同，藉此以确定终点。

2) 双指示电极体系。在两相同的指示电极间加一小的恒定的电势差，由于在同一回路，在数值上阳极电流必等于阴极电流。在滴定过程中为了维持 $i_{阴} = |i_{阳}|$ ，每个电极的电势都将做相应的移动，同时保持其差值 ΔE 不变，流过指示电极回路的电流在 $f=1$ 时最小，以此确定终点。

11.4.4 微库仑法

微库仑法是近些年发展起来的一种库仑滴定的发展技术。虽然它与恒电流库仑滴定法比较相似，也是利用电生中间体来滴定被测物质的，但在微库仑法中发生电流是根据被测物质的含量，由指示系统电信号的变化自动调节的。因此这种方法不是传统的恒电流库仑滴定法，而是一种动态库仑分析技术。由于这种方法比较灵敏，常用于微量物质的测定，因而人们习惯地把它称为微库仑法。

微库仑法具有快速，灵敏，较好的选择性以及自动指示终点

等优点，目前已被广泛地应用在石油化工，有机元素分析，环境监测及医学临床化验等各个方面。另外此法具有跟踪滴定的性质，而且响应速度比较快，因此也常与气相色谱联用，称作微库仑鉴定器。用于微库仑滴定的仪器通常称为微库仑仪。如图11.6所示。

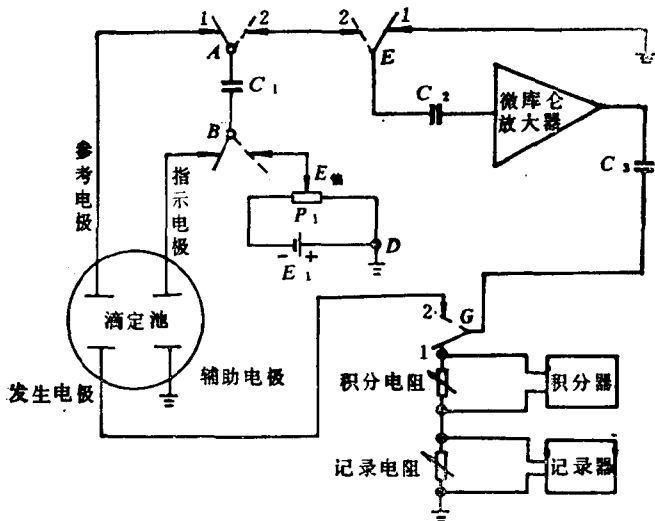


图 11.6 微库仑仪工作原理图

微库仑仪的主要组成部分有微库仑滴定池，微库仑放大器和积分器等。在微库仑滴定池中有4个电极，即发生电极、辅助阳极、指示电极和参考电极。在被测物质进入滴定池之前，滴定池中的电解液预先含有一定浓度的库仑滴定剂。指示电极对滴定剂发生响应，并建立一定的电极电势。A, B, E, G, 是4个同步切换的振动子。当振动子接通1端时，指示电极和参考电极构成的原电池向电容器 C_1 充电。 C_1 是一个容量不大，但绝缘性能很好的电容器。在振动子接通1端的时间内， C_1 很快地充电至原电池的电压，并储存这个电压。因此它又称为采样电容。当4个振动子同时切换，并接通2端时， C_1 所储存的电压与 $E_{偏}$ 串联，并向 C_2 充电。 C_2 为一个绝缘性能良好而容量小于 C_1 数倍的电容器。

因此在振动物子接 2 端的半周期内, C_2 所充到的电压应基本上等于 C_1 储存电压与 $E_{偏}$ 串联后之总电压。 $E_{偏}$ 称为偏置电压, 它由一个十分稳定的水银电池 E_1 供电, 多圈电位器 P_1 调节, 一般可定在 0.000—1.000V。 $E_{偏}$ 所定电压与 C_1 所采到的电压大小相等而符号相反。因此 C_2 实际上所获得的电压为零(平衡状态)。

当被测物质进入滴定池后, 消耗了滴定剂, 此时指示电极的电极电位发生变化。 C_1 所采到的电压也不再等于 $E_{偏}$, 于是 C_2 充到一个差值电压, 并且在振动物子接通 1 端时又把该电压放掉, 使放大器输入端出现一个交流信号。放大器是一个高输入阻抗的交流电压放大器。放大倍数可调为数十至数千, 其输出端通过电容 C_2 耦合至振动物子 G 。当振动物子接通 2 端时, 放大器的输出电压施加至发生电极对, 使之有电流通过。于是在发生电极上就有库仑滴定剂产生, 以补充被消耗的部分。然而通过发生电极的电量是暂时储存在电容器 C_3 上的。在振动物子接通 1 端时, C_2 接零(地), C_3 便把所存电量通过积分电阻或记录电阻放掉。所以放大器和 C_3 的作用相当于一个往复式水泵。在电生滴定剂的周期(即振动物子接通 2 端时), 它吸入流过发生电极的电量。在采样周期(振动物子接通 1 端时), 它又把电量全部输出, 流经积分电阻或记录电阻。在 4 个同步的振动物子不断切换的过程中, C_3 则不断地吸送流过发生电极的电量, 使发生电极不断产生滴定剂, 与被测物质作用。当滴定池中的滴定剂恢复到原来的浓度时, 即指示电极和参考电极构成的原电池电势又等于 $E_{偏}$ 所定的电势时, 差值电压等于零。这时放大器无输出, 发生电流终止, 滴定即到达终点。

滴定过程中所消耗的电量(微库仑), 可以由积分仪显示, 或记录仪上峰形的面积大小计算出来。假设峰形面积等于 A 微伏·秒, 记录电阻为 B 欧, 则所消耗的电量为

$$Q = \frac{A}{B} \text{ (微库仑)}. \quad (11.32)$$

微库仑法常用的滴定池是特殊设计的, 其结构如图 11.7 所

示。滴定池用硬质玻璃烧制而成。中心池内可以放入 10—20ml 电解质溶液。从顶部插入两个电极，其中一个为指示电极，另一个是发生电极。气体样品可以从侧边通至滴定池的底部，被电解液吸收。液体样品则从顶部直接加入。参考电极和辅助电极则分别安置在两个边臂中。边臂内也充满电解溶液，用毛细管束与中心池构通。毛细管束的作用是使中心池与边臂导通，但阻止边臂的溶液与中心池溶液因对流而混合。中心池底部有电磁搅拌器进行搅拌。

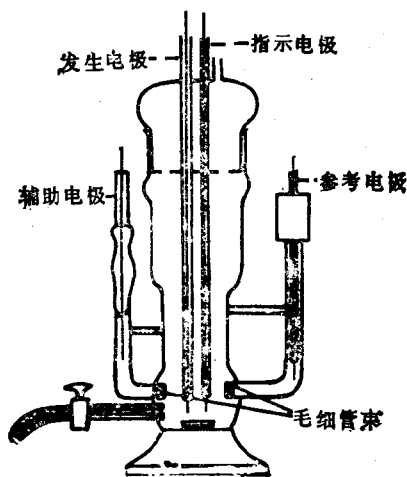


图 11.7 微库仑池结构示意图

习 题

- 11.1 何谓分解电压？写出分解电压的表达式，指出式中各项参数代表的意义。
- 11.2 何谓电重量法？电重量法的基本要求是什么？
- 11.3 何谓电解分离？
- 11.4 控制电势库仑法与电重量法相比有何优点？有何要求？
- 11.5 何谓库仑滴定？与控制电势库仑法相比有何优点？有何缺点？
- 11.6 库仑滴定的终点检测方法有哪些？简述之。
- 11.7 何谓微库仑法？它有何优点？

- 11.8 为什么说电流效率是库仑分析的关键问题? 在库仑分析中用什么方法保证电流效率达到100%?
- 11.9 计算在1N硫酸中0.01N硝酸银的分解电压. 已知在0.01N硝酸银溶液中银电极的电势是0.69V, 氧电极电势为1.3V, 氧超电势是0.4V. 若将银转化为银离子. 且银离子浓度降低至 10^{-10} N, 则分解电压是多少? 假如氢离子浓度保持在1N, 而氢在银电极上的超电势等于-0.5V(即当氢放电时阴极电势为-0.5V), 问在银全部电积之前, 有没有发生氢气的危险.
- 11.10 某一溶液中含有 10^{-1} M Ag^+ 和1M Cu^{2+} 离子. 银和铜的标准电势分别为0.80和0.341V. (a) 欲使铜不析出, 可能施加的最负电势是多少? (b) 在此电势下溶液中还残留有多少银? (c) 使99.9%银电沉积所需的负电势(相对说最小的)是多少?
- 11.11 把50ml的 ZnSO_4 溶液移至具有汞阴极的电解池中, 且加入足够配成0.1MKNO₃溶液的固体硝酸钾. 电解 Zn^{2+} 是在至-1.3(V vs SCE)下完成的, 通过241C的电量. 计算锌离子的初始浓度.
- 11.12 在银电极上以恒电流对碘化物进行电量滴定. 样品是1.0M NaI, 加在pH为4的有0.1M醋酸钠的醋酸溶液中, 总体积为50ml, 叙述滴定过程. 你建议用多大的发生电流, 总滴定时间预计为多少?
- 11.13 某溶液含金属离子 M^{2+} , 浓度为0.010M, 体积为 100cm^3 的溶液, 用大面积(10cm^2)旋转圆盘电极, 采用快速扫描电解时, 观察到由离子 M^{2+} 还原成金属M时的极限电流是193mA. 计算物质传质速率常数 $m_{\text{M}^{2+}}$ 的值, 以 cm/s 表示. 如果溶液的电解是在此电极上采用把电势控制于极限电流区, 那么 M^{2+} 99.9%都镀上去需要多长时间? 此电解需要多少库仑电量?
- 11.14 如果习题11.13中的溶液在80mA的恒电流下以相同条件电解: (a) 当电流效率低于100%时, 在溶液中残留的 M^{2+} 浓度为多少? (b) 达到此点需多长时间? (c) 到此点应通过多少库仑电量? (d) M^{2+} 浓度下降到其初始值的0.1%, 需多长时间? 用这样的恒电流电解99.9%的 M^{2+} 时, 总的电流效率是多少?
- 11.15 含 1.0×10^{-3} M X^{2+} 和 3.0×10^{-3} M Y^{2+} 的 200cm^3 溶液, 其中X和Y都是金属. 用面积为 50cm^2 , 体积为 100cm^3 的汞池电极进行电解. 在搅拌条件下和此电解池的几何尺寸下, X^{2+} 和 Y^{2+} 的传质速率常数 m 是 $10^{-3}\text{cm}/\text{s}$, X^{2+} 和 Y^{2+} 还原到金属汞齐的极谱电势 $E_{1/2}$ 分别是-0.45V和-0.70(V vs SCE). (a) 取上述条件下溶液的电流-电势曲线(假定在扫描时, X^{2+} 和 Y^{2+} 的浓度不变). 作出整齐的、有标注的、定量的、应得到的 $i-E$ 曲线. (b) 如果电解是在控制电势下进行, 在什么电势可以使 X^{2+} 定量地沉积(在溶液中残留小于0.1%)? 溶液中残留的 Y^{2+} 是多少(沉积在汞上的 Y^{2+} 小于0.1%)? (c) 在控

制电势下,完成此电解需要多长时间?

- 11.16 在含有 CdSO_4 溶液电解池的两个铂电极上施加电压,并测定相应的电流,其数据如下表所示:

$V_e(\text{V})$	0.5	1.0	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	3.0
$i(\text{A})$	0.002	0.004	0.007	0.008	0.028	0.069	0.110	0.192

试求 CdSO_4 溶液的分解电压.

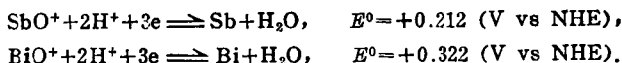
- 11.17 用控制电势电解法分离物质 Ox_1 和 Ox_2 , 该两种物质的还原半反应为:



假定氧化和还原产物均为可溶的, Ox_1 比 Ox_2 更易被还原. Ox_1 与 Ox_2 的起始浓度相同. 要使 99.9% 的 Ox_1 还原, 而 Ox_2 还原不超过 0.1%, 那么两种物质的标准电极电势差(vs NHE)最小应为多少?

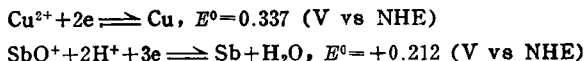
- 11.18 把两个铂电极插入 1F 的高氯酸介质中, 用控制电势电解法分离 0.0300M 的 $\text{Sb}(\text{III})$ 和 0.0200M 的 $\text{Bi}(\text{III})$, 试计算当阴极电势达到 Sb 开始还原时, Bi 的浓度为多少?

已知:



- 11.19 以 Pt 电极为阴极, 用控制电势电解法在含有 0.0100M $\text{Cu}(\text{II})$ 和 0.0750M $\text{Sb}(\text{III})$ 的 1F 高氯酸介质中分离沉积 $\text{Cu}(\text{II})$. Pt 阴极电势必须控制在何值(vs NHE), 才能使 99.9% 的铜沉积? 此时将有百分之几的 $\text{Sb}(\text{III})$ 还原到金属状态? 若溶液的体积为 100ml, 则阴极上可共得金属多少毫克?

已知:



- 11.20 以铜电极为阴极, 铂电极为阳极, 在 pH4 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中电解 0.010M ZnSO_4 溶液, 如果在给定的电流密度下, H_2 在铜上的超电势为 0.75V, O_2 在铂上的超电位 0.50V, ir 降为 0.50V, 试计算:

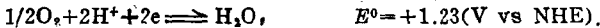
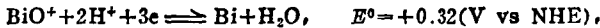
(a) 电解 Zn^{2+} 需要的外加电压为多少? (b) 在电解过程中外加电压是否改变? (c) 当 H_2 析出时 Zn^{2+} 在溶液中的浓度为多少?

- 11.21 在 0.150M BiO^+ 和 0.600F HClO_4 混合溶液中用电解分析法在阴极上沉积 Bi . 在面积为 20cm^2 的铂阳极上放出 O_2 , 其压力为 0.800atm. 若通入的电流 0.200A, 电阻为 1.30 Ω .

(a) 计算该电池的理论分解电压. (b) ir 降为多少? (c) 开始电解沉积 Bi 需要的外加电压为多少? (d) 当溶液中 BiO^+ 的浓度为 0.0800M 时, 阴极电势

为多少?

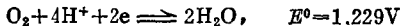
已知:



- 11.22 一个 0.1M CuSO_4 溶液, 其中 H_2SO_4 的浓度为 1M, 用两个铂电极进行电解, 氧在铂上析出的过电势为 0.40V, 氢在铜上的过电势为 0.60V.

(a) 外加电压达到何值时铜才开始在阴极上析出? (b) 若外加电压刚好等于氢析出的分解电压, 当分解完毕时留在溶液中未析出的铜的浓度是多少?

- 11.23 要测定一个 2M HClO_4 , 0.001M $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 及 0.1M TlClO_4 溶液中 Tl 离子的浓度. 它们的标准电势为



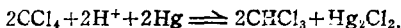
氧在铂上以及氢在 Tl 上析出的过电势依次为 0.40V 及 0.80V.

(a) 要使 Tl 开始析出, 加在溶液中两个铂电极上的电压为多少? (假设阴极上的过电势可以忽略不计). (b) 要使阴极上没有其他物质析出, 在此电解池上所能加的最大电压是多少? (c) 在 (b) 的条件下, Tl 能回收的最大的百分率是多少?

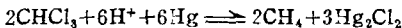
- 11.24 一个氯化物-碘化物混合物试样重 2.10g. 溶解后加氨水使氯化, 移入配有银电极的库仑电解池中. 使银阳极的电势保持在 $-0.06(\text{V vs SCE})$, 碘离子可定量沉积为 AgI 而氯离子不致干扰. 与电解池串联的氢氧库仑计中气体混合物的体积为 38.1ml (已校正了水蒸气), 温度为 23.5°C , 压力为 755mmHg. 当 I^- 离子沉积完全后, 将溶液酸化, 并使阳极电势保持在 $+0.25(\text{V vs SCE})$ 使 AgCl 定量沉积. 在此过程中库仑计中产生的气体体积为 44.6ml. 试计算试样中 BaCl_2 和 BaI_2 的百分含量.

- 11.25 用控制电势库仑分析法测定 100.0ml 溶液中的 Br^- , 在机械电流-时间积分仪上测得的电量为 105.2C, 试计算 Br^- 的含量为多少 mg? 并计算在电解过程中 Ag 电极的电势应控制在什么数值 ($K_{\text{SPA}_{\text{AgBr}}} = 4 \times 10^{-13}$)?

- 11.26 用控制电势库仑分析法测定 CCl_4 和 CHCl_3 的含量. 在 $-1.0(\text{V vs SCE})$ 电势下在汞阴极上, 四氯化碳在甲醇溶液中还原成氯仿:



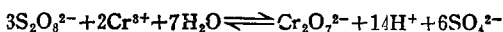
在 -1.80V 氯仿还原成甲烷:



将 0.750g 含有 CCl_4 , CHCl_3 和惰性杂质的样品溶解在甲醇中, 在 -1.0V 下电解, 直至电流趋近于零, 从库仑计上测得的库仑数为 11.63. 然后在 -1.80V

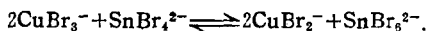
时电解,完成电解需要的库仑数为 44.24,试计算样品中 CCl_4 和 CHCl_3 的含量.

- 11.27 把含有 Cd 和 Zn 的矿样 1.06g 溶解,然后在氨性溶液中用汞阴极沉积.当阴极电势维持在 $-0.95(\text{V vs SCE})$ 时,只有 Cd 沉积.在此电势下,当电流趋于零时,与电解池串联的氢氧库仑计上收集得氢氧混合气体的体积为 44.61ml (水蒸气压已校正), 21°C , 大气压力为 773mmHg. 在 -1.3V Zn^{2+} 还原,在同样的条件下,当电解完成时,收集到的氢氧混合气体为 31.3ml,计算该矿样中 Cd 和 Zn 的百分含量.
- 11.28 取某电镀水样 10.0ml,用库仑滴定法测定其 CN^- , 通入的电流为 43.4mA, 以电解产生的 H^+ 滴定该溶液,用化学指示剂法(甲基橙)指示终点,到达终点需要 $3'22''$, 试计算每升溶液中含有多少克 NaCN ?
- 11.29 用库仑滴定法测定水样中 H_2S , 以电解产生的 I_2 滴定 H_2S : $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$. 把 3.00g KI 加入 25.0ml 水样中,如果通入的电流为 66.4mA,到达终点需要 7.25min. 试计算样品中 H_2S 的含量为多少 ppm?
- 11.30 用库仑滴定法测定 Cr^{3+} , 将沉积在 10.0cm^2 的试验板上的 Cr^{3+} 用酸和氧化剂处理,氧化至 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



溶液煮沸去掉过量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 冷却,然后在 50ml 含有 $0.10\text{M}\text{Cu}^{2+}$ 溶液中电解产生 $\text{Cu}(\text{I})$ 来滴定 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. 若通入的电流为 32.5mA,到达终点需要 $7'33''$, 计算在试验板上每厘米²上沉积的 Cr^{3+} 的量.

- 11.31 用恒电流库仑法测定 Cu^{2+} . 用在 4FNaBr 中电解产生的 Sn^{2+} 滴定 Cu^{2+} , 其反应为



恒电流为 67.63mA, 滴至 291.7s 到达终点. 计算铜在未知样品中的重量.

- 11.32 控制电势电解折法的电流遵守关系式: $i_t = i_0 10^{-kt}$. 在电解过程中,每隔一定时间测量电流,利用作图法求得 $i_0 = 23.03\text{A}$, $k = 1.0 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$. 试计算:
(a) 电解过程中消耗的电量 Q . (b) 如果用氢氧库仑计作为电量测量装置,那么在标准状态下析出的氢氧混合气体的体积是多少? (c) 如果用于电解 Cu^{2+} , 那么在阴极上析出多少克 Cu ? (d) $k = 0.43\text{DA}/V\delta$, 已知电极面积为 40.0cm^2 , 电解液体积为 43.0ml, Cu^{2+} 的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$, 计算电极表面的扩散层厚度.

12 液/液界面电化学

12.1 引言

液/液界面(L/L)又称两不互溶电解液界面(ITIES)或油/水界面(W/O)的电解是70年代中期才开始发展的电化学新领域,是一种新的电分析化学方法。

1974年, Gavach 等开始用计时电势法研究液/液界面离子转移,并设计了四电极系统测量装置。1976年, Koryta 等从理论上对液/液界面进行了系统的热力学和动力学研究并建立了包括滴电解液电极等在内的各种相应的实验方法,如循环伏安法(CV),悬滴液电极法、脉冲极谱法等。1984年,汪尔康等发展了循环线性电流扫描计时电势法,进行了单组分体系、多组分体系和络合推动离子转移的理论分析以及多种类型不同组分体系的系统研究。他们还研究了有机染料的转移特性和过程,非离子型表面活性剂对一些金属的推动转移现象和过程等,为分析应用打下了基础。

液/液界面与金属/电解液界面具有某些相似的电化学性能。如具有类似的双电层结构模型。离子在液/液界面上转移的数学处理方法类似电子在电极/电解液界面转移的情况,能得出类似形状和形式的伏安曲线、电毛细管曲线、界面电荷密度、界面电容、界面电势分布和离子特性吸附性等。这样,电化学方法的基础理论和技术包括经典极谱法等均可应用于研究离子在两相溶液的转移。由于有机相和有机相/水相界面的内阻很大,因此,各种电化学方法均需和四电极系统的装置联用以充分补偿 IR 降。

选择有机相溶剂的条件是:与水的互溶性尽可能小,极性尽

可能大(具有较大的介电常数),与水的比重尽可能不同,常用的溶剂有硝基苯,其次有二氯乙烷、邻二氯苯、2-硝基散花烃等。水相的基础电解质要尽可能地亲水憎油,如碱金属或镁的氯化物、硝酸盐或硫酸盐;有机相基础电解质则尽可能地亲油憎水,常用的有四苯硼酸四丁铵、四苯硼酸四苯铵或二卡宝钴酸四丁铵等。这样,才可得到尽可能宽的极化电势区域(电势窗)。

本章参考文献[94, 95]。

12.2 循环线性电流扫描计时电位法(CLC)

所用线性电流扫描为正向和负向三角波电流波形,表示为

$$I = \begin{cases} Vt, & 0 < t \leq \frac{1}{4}T \\ V\left(\frac{T}{2} - t\right), & \frac{1}{4}T < t \leq \frac{1}{2}T \\ -V\left(t - \frac{T}{2}\right), & \frac{1}{2}T < t \leq \frac{3}{4}T \\ -V(T - t), & \frac{3}{4}T < t \leq T \end{cases}$$

式中 V 为电流扫描速率, T 为电流扫描周期。图 12.1 为具有循环伏安法和线性电流扫描计时电位法性能仪器的基本线路原理图。其中切换开关 K_1-K_7 是联动的。图示状态为电流扫描法工作,当 K_1-K_7 切换到另一位置时为循环伏安法工作。图 12.2 为四电极电解池的等效简化电路,其中两参比电极 $RE1, RE2$ 之间的等效电路是两毛细管间的液体电阻 r 与界面电容 C 相串联,在有电流通过界面时,电容 C 还应并联一个界面动态电阻 R_s 。当电流 I 流过界面时, $RE1, RE2$ 之间的电势差 E , 不仅包括界面电势差 $\Delta\phi$, 而且包括液体电阻 r 上的欧姆降。如果这一欧姆降不能正确地加以补偿,那么,就不能得到真正准确的界面电势差 $\Delta\phi$ 的数值。为了解决这一问题,将与电解池电流 I 成正比的 Y 轴电

压 U_v , 用补偿调节电位器 R_f 取出部分(分压比为 $k, 0 \leq k \leq 1$)至运算放大器 OA5 的反相输入端, 而与输入到同相端的电压 E 相减以达到扣除补偿 IR 降的目的(图 12.1)。

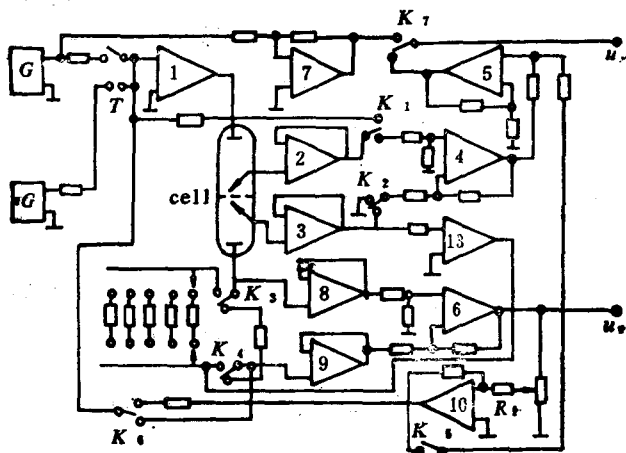


图 12.1 四电极系统附 IR 补偿装置循环伏安仪和循环线性电流扫描计时电势仪原理图

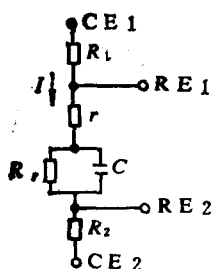


图 12.2 四电极电解池的等效简化电路

1. 单组分体系

在正电流扫描时, 电活性离子由水相转移至有机相的过渡时间可表示为

$$\tau = \left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} V^{-2/3} Z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} \pi^{1/3} D^{1/3} (C^0)^{2/3} \quad (12.1)$$

式中 C^0 为水相转移离子的整体浓度, D 为转移离子在水相的扩散系数, V 为电流扫描速率 ($\mu A/s$), 其它符号具有通常的意义。界面电势

差为

$$\Delta \phi^w = \Delta \phi^w_{0.63\tau} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{t^{3/2}}{\tau^{3/2} - t^{3/2}}, \quad (12.2)$$

或

$$\Delta_0^w \phi = \Delta_0^w \phi_{0.63\tau} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{I^{3/2}}{I_\tau^{3/2} - I^{2/3}} \quad (12.3)$$

$$I_\tau = \left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} V^{1/3} Z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} \pi^{1/3} D^{1/3} (C^0)^{2/3} \quad (12.4)$$

式中, $\Delta_0^w \phi_{0.63\tau}$ 为当 $t = 0.63\tau$ 时的界面电势差, 等于极谱半波电势 $\Delta_0^w \phi_{1/2}$

$$\Delta_0^w \phi_{0.63\tau} = \Delta_0^w \phi_{1/2} = \Delta_0^w \phi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} + \frac{RT}{2ZF} \ln \frac{D}{\bar{D}} \quad (12.5)$$

式中 $\Delta_0^w \phi^0$ 为离子的转移标准式电势, $\bar{\gamma}$ 和 γ 分别为转移离子在有机相和水相中的活度系数, \bar{D} 为转移离子在有机相的扩散系数。

在负电流扫描时, 因正电流扫描时转移到有机相的离子则再反向转移到水相, 于是离子转移的过渡时间为

$$\tau' = \left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} V^{-2/3} Z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} \pi^{1/3} D^{1/3} (C^0)^{2/3}, \quad (12.6)$$

$$\Delta_0^w \phi = \Delta_0^w \phi_{0.63\tau'} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(\tau')^{3/2} - \left(t - \frac{T}{2}\right)^{3/2}}{\left(t - \frac{T}{2}\right)^{3/2}}, \quad (12.7)$$

$$\Delta_0^w \phi = \Delta_0^w \phi_{0.63\tau'} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(-I_{\tau'})^{3/2} - (-I)^{3/2}}{(-I)^{3/2}}, \quad (12.8)$$

$$I_{\tau'} = -\left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} V^{1/3} Z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} \pi^{1/3} D^{1/3} (C^0)^{2/3}. \quad (12.9)$$

$\Delta_0^w \phi_{0.63\tau'}$ 为在 $t - \frac{T}{2} = 0.63\tau'$ 时的界面电势差为

$$\Delta_0^w \phi_{0.63\tau'} = \Delta_0^w \phi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} + \frac{RT}{2ZF} \ln \frac{D}{\bar{D}}, \quad (12.10)$$

显然,

$$\Delta_0^w \phi_{0.63\tau'} = \Delta_0^w \phi_{0.63\tau} = \Delta_0^w \phi_{1/2}. \quad (12.11)$$

则离子转移为可逆过程。以上各式均得到了实验证实。

2. 基础电解质离子 TBA⁺ 在水/硝基苯界面的转移

上述各式是在假定单一电活性离子在水相中的初始浓度为 C^0 ，而在有机相中初始浓度为零的条件下的结果。如果在有机相中的初始浓度为 \bar{C}^0 ，则：

$$\Delta_{\infty}^w \phi = \Delta_{\infty}^w \phi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{C}^0}{C^0}, \quad (12.12)$$

于是当从初始平衡状态正电流扫描时，

$$\Delta_{\infty}^w \phi_+ = \Delta_{\infty}^w \phi^0 + \frac{RT}{2ZF} \ln \frac{D}{\bar{D}} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{I_{\tau(O)}^{3/2} + I^{3/2}}{I_{\tau(W)}^{3/2} - I^{3/2}}, \quad (12.13)$$

$$\Delta_{\infty}^w \phi_+ = \Delta_{\infty}^w \phi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[I_{\tau(O)}^{3/2} + I^{3/2}]/I_{\tau(O)}^{3/2}}{[I_{\tau(W)}^{3/2} - I^{3/2}]/I_{\tau(W)}^{3/2}}, \quad (12.14)$$

$$I_{\tau(O)} = \left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} V^{1/3} Z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} \bar{D}^{1/3} \pi^{1/3} (\bar{C}^0)^{2/3}, \quad (12.15)$$

$$I_{\tau(W)} = \left(\frac{9}{16}\right)^{1/3} V^{1/3} Z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} D^{1/3} \pi^{1/3} (C^0)^{2/3}. \quad (12.16)$$

式中 $I_{\tau(W)}$, $I_{\tau(O)}$ 分别是转移离子在水相和有机相中的极限扩散电流(取绝对值), $\Delta_{\infty}^w \phi^0$ 是体系的初始平衡电势(见 12.12 式)。

当从初始平衡状态负电流线性扫描时，则为

$$\Delta_{\infty}^w \phi_- = \Delta_{\infty}^w \phi^0 + \frac{RT}{2ZF} \ln \frac{D}{\bar{D}} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{I_{\tau(O)}^{3/2} - (-I)^{3/2}}{I_{\tau(W)}^{3/2} + (-I)^{3/2}}, \quad (12.17)$$

$$\Delta_{\infty}^w \phi_- = \Delta_{\infty}^w \phi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[I_{\tau(O)}^{3/2} - (-I)^{3/2}]/I_{\tau(O)}^{3/2}}{[I_{\tau(W)}^{3/2} + (-I)^{3/2}]/I_{\tau(W)}^{3/2}}. \quad (12.18)$$

式中电流 I 前加“-”号,是因为这期间扫描电流是负值.将正电线性扫描曲线和负电线性扫描曲线联合在一起,可以得到一条连续的自初始平衡点向两个方向延伸的完整的界面电势差—电流曲线(图 12.3)。联合曲线在初始平衡点垂直于电势轴($\Delta_{\infty}^w \phi$ 轴)。只有可逆离子传输的界面电势差—电流曲线才具有这一性质。经实验证明 TBA⁺ 离子在水/硝基苯界面上的转移是可逆过程(图 12.4)。

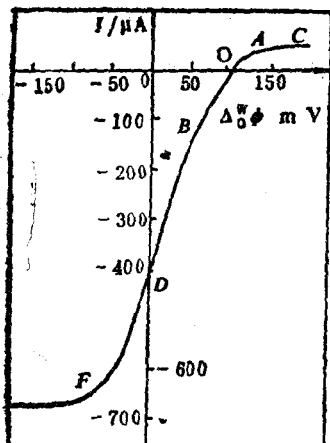


图 12.3 理论计算可逆离子转移的正电流、负电流线性扫描联合曲线
 令 $I_s(O) = 678.5 \mu A$, $I_s(W) = 50 \mu A$, 曲线 OAC; 正电流线性扫描曲线; 曲线 OBDF; 负电流线性扫描曲线

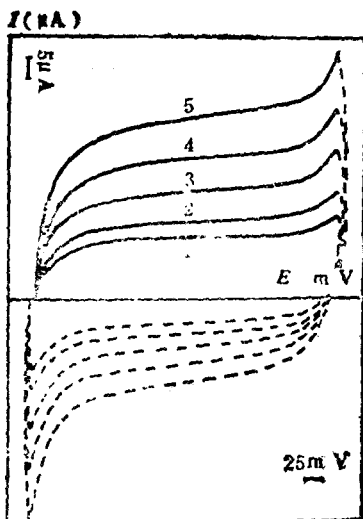


图 12.4 先正电流扫描再负电流扫描 TBA⁺离子转移的界面电势差—电流曲线
 水相(W): 0.01M LiCl; 硝基苯相(NB): 0.01M TBATPB; 线性电流扫描速率 V : (1) 1; (2) 2; (3) 5; (4) 10; (5) 20 $\mu A/s$; 实线: 正电流扫描; 虚线: 负电流扫描过程

8. 络合推动离子转移

令有机相含络合剂 L, 水相含氢离子或金属离子 M^z , 则由于 M^z 与 L 的络合作用而推动离子转移。在 $C_M^0 \gg \bar{C}_L^0$ 时, 则得

$$\Delta(\Delta^0 \phi_{M,0,63\%}) = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{\beta C_M^0}. \quad (12.19)$$

式中 C_M^0 为 M^z 离子在水相中的整体浓度, \bar{C}_L^0 为 L 在有机相中的整体浓度, β 为 ML 络合物的稳定常数。在 $C_M^0 \ll \bar{C}_L^0$ 时, 则得:

$$\Delta(\Delta^0 \phi_{M,0,63\%}) = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{\beta} + \frac{SRT}{ZF} \ln \frac{1}{\bar{C}_L^0}. \quad (12.20)$$

式中 S 为 ML_s 络合物的配位数。由此, 均可研究络合物的形成及计算其稳定常数。

4. 两组分体系

令有两种电活性离子 $M^{z'}$ 和 $N^{z''}$ ，其标准转移式电势分别为 $\Delta^{\circ}\phi_1$ 和 $\Delta^{\circ}\phi_2$ ，有明显差异，则在正电流扫描时， $M^{z'}$ 首先转移通过界面至有机相达其过渡时间 τ_1 时，在水相 $M^{z'}$ 的浓度降为零，则产生正向界面电势跃。然后， $N^{z''}$ ，开始转移通过界面至有机相，达其过渡时间 τ_2 时，在水相表面 $N^{z''}$ 的浓度降为零。在负电流扫描时，转移至有机相的 $N^{z''}$ 再反向转移至水相达其过渡时间 τ'_2 时，则产生负向电势跃，于是转移至有机相的 $M^{z'}$ 再反向转移返回至水相达其过渡时间 τ'_1 时，则在有机相表面 $M^{z'}$ 的浓度也降为零，于是再次产生负向界面电势跃。对于两组分体系，汪尔康等已作了理论推导，并经过在水相同时存在 C_2^{2+} 和 TEA^+ 两种离子进行了实验验证。

12.3 新极谱法

汪尔康等装置了四电极系统新极谱仪研究四甲铵阳离子 (TMA^+) 在水(W)/硝基苯(NB)界面的转移过程，分别得出良好的半积分(m)、半微分(e)、1.5次微分(e')、2.5次微分(e'')曲线(图 12.5)，其波高(峰高)与 TMA^+ 浓度成正比，有很高的灵敏

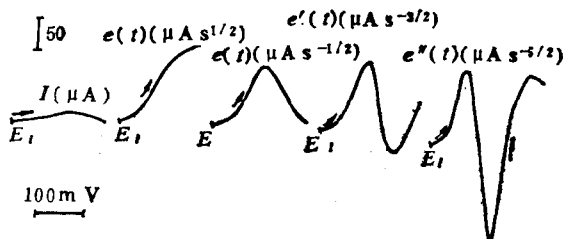


图 12.5 TMA^+ 在水(W)/硝基苯(NB)界面转移的各类新极谱曲线(扣除空白)
 W相: $0.01M LiCl + 3.5 \times 10^{-3}M TMA^+$;
 NB相: $0.01M TBATPB$; $A = 1.35cm^2$, 扫速 $50mV/s$

度,用 2.5 次微分可测定达 10^{-7}M 数量级。推导出类似普通新极谱法表示 m, e, e' 和 e'' 的理论方程式如下

$$m(\tau) = ZAF\sqrt{DC^0} \quad (12.21)$$

$$e_p = \frac{ZFv}{4RT} m(\tau), \quad (12.22)$$

$$e'_p = \left(\frac{ZFv}{2RT}\right)^2 m(\tau), \quad (12.23)$$

$$e''_p = -\left(\frac{ZFv}{2RT}\right)^2 m(\tau). \quad (12.24)$$

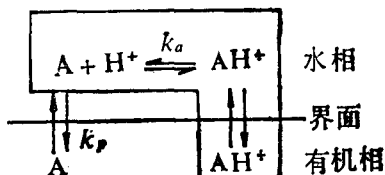
式中 D 为转移质点的扩散系数, C^0 为其在水相的本体浓度, A 为液/液界面的面积, v 为线性电势扫描速率。

12.4 某些物质的液/液界面电化学

1. 抗菌素

抗菌素如两性化合物土霉素(氧四环素)和红霉素等均可与氢离子形成质子化合物。嫩放线菌素可与锂、钠、钾、铯离子;念珠菌素可与锂、钠离子等形成络合物。无论是形成质子化物或形成络合物均能推动难溶于有机相的氢离子及这些碱金属离子转移到有机相,从而产生良好的循环伏安(CV)曲线和线性电流扫描计时电位曲线(CLC)(如图 12.6, 12.7 所示)。

抗菌素推动质子转移的过程可表示为



A 为质子接受体抗菌素, AH^+ 为其质子化物, k_a 为 AH^+ 在水相的解离常数, k_p 为 A 在两相的分配常数。当 A 存在于水相时,按

图中虚线的途径实现推动转移, A 存在于有机相时, 尽管它在水相溶解度低, 但由于质子化反应的推动作用, 促使它通过界面向水

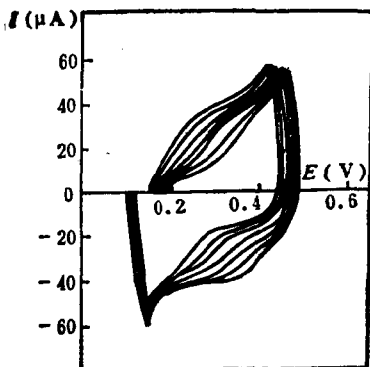


图 12.6 红霉素推动质子转移的线扫电流计时电势曲线
 电流扫速 $5\mu\text{A/s}$; W 相: 0.1M 硼酸缓冲液; pH: (1) 9.5 (2) 9.0 (3) 8.5 (4) 8.0; 0.1M 磷酸盐缓冲溶液
 pH: (5) 7.5 (6) 7.0 (7) 6.5, NB 相: $3\times 10^{-4}\text{M}$ 红霉素, 0.01M MTBAPB

相转移。因此推动转移途径还应包括 A 向水相的分配过程。根据 A 存在于有机相、还是以 AH^+ 形式存在于水相, 可分别推出不同 pH 值的极限扩散电流 I_r^+ 或 I_r^- , $\Delta_0^{\text{w}}\phi_{0.63\tau}$ 的数学表达式。

1) A 在有机相, 难溶于水相, 在高 pH 时, AH^+ 不利生成

$$\Delta_0^{\text{w}}\phi_{0.63\tau} = \Delta_0^{\text{w}}\phi_{\text{AH}^+}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\bar{\gamma}}{\gamma} + \frac{RT}{ZF} \ln k_a k_p + \frac{RT}{2ZF} \ln \frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_{\text{AH}^+}} + \frac{RT}{ZF} \ln \left(\frac{1}{C_{\text{H}^+}} \right), \quad (12.25)$$

$$I_r^+ = \left(\frac{9}{16} \right)^{1/3} V^{1/3} Z^{2/3} F^{2/3} A^{2/3} \pi^{1/3} \bar{D}_A^{1/3} \bar{C}_A^0 \bar{C}_{\text{H}^+}^{-1/3}. \quad (12.26)$$

式中 I_r^+ 为推动质子由水相转到有机相的极限电流, \bar{D}_A 和 \bar{D}_{AH^+} 分别为 A 和 AH^+ 在有机相中的扩散系数; $\bar{\gamma}$ 和 γ 分别是 AH^+ 在有机相和水相的活度系数; \bar{C}_A^0 为 A 在有机相的本体浓度, $\Delta_0^{\text{w}}\phi_{\text{AH}^+}^0$ 为 AH^+ 的标准转移式量电势。此两式对红霉素在 pH7.5—9.5 范

圈内适用并可估算 k_p 值。

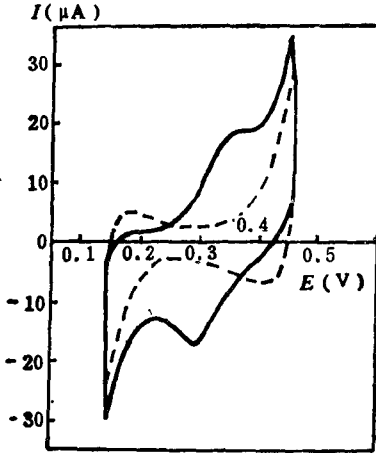


图 12.7 土霉素推动质子转移的循环伏安曲线

电势扫速 50mV/s; W 相: 0.01 M NaCl+0.01 M HNO₃ (pH=2); 虚线和实线分别为不含有和含有 40μg/ml 土霉素; NB 相: 0.01 M TBATPB

2) A 在有机相, 但水相 pH 较低, 有利于 AH⁺ 生成

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_{0.63\tau} = \Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_{\text{AH}^+}^{\text{O}} + \frac{RT}{2ZF} \ln \frac{D_{\text{AH}^+}}{D_{\text{AH}^+}} \quad (12.27)$$

此式适用于红霉素在 pH < 7.5 条件下的转移过程, 按此式可估算 $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_{\text{AH}^+}^{\text{O}}$ 。

3) A 以 AH⁺ 形式存在于水相, 但 pH 较高

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_{0.63\tau} = K + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{C_{\text{H}^+}} \quad (12.28)$$

土霉素在 pH > 3 时其 $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi_{0.63\tau}$ 与 pH 关系符合此式。K 为与 A 的性质有关的常数。

4) A 在水相, 但 pH 低时, 可用(12.27)式描述转移过程, 如土霉素。也可由扩散电流计算 AH⁺ 的扩散系数。

抗菌素推动金属离子转移的过程与推动质子的过程有相似之

表 12.1 土霉素的分析结果

方 法	C V 方 法			C L C 方 法			B A 方 法	
	含 量 (%)	生物效价(单位)	变异系数 V C (%)	含 量 (%)	生物效价(单位)	变异系数 V C (%)	含 量 (%)	生物效价 (单位)
86033	104.2±2.1	919.0±18.5	2.0	103.0±4.4	908.5±38.8	4.2	101.2	892.9
86031	102.8±1.9	906.7±16.8	1.9	104.6±4.1	922.6±36.2	3.9	102.0	895.2
85051	95.5±2.1	842.3±18.5	2.2	94.4±2.1	832.6±18.1	2.2	95.8	845.0
85051	94.5±2.8	833.0±24.7	3.0	92.5±1.7	815.8±15.0	1.9	95.2	840.0
平均偏差*		1.3%			2.3%			

* 相对于标准样品(标准效价 882 单位), 和生物法测定结果比较所得的平均偏差

表 12.2 乳糖酸红霉素的分析结果

方 法	伏 安 法			微 生 物 法		
	含 量*(%)	生物效价(单位)	变异系数(%)	生物效价(单位)	变异系数(%)	标准偏差*
1#	65.9±2.1	590±19	3.2	587±12	0.18	
2#	67.0±2.5	603±22	3.6	592±37	0.42	
3#	65.3±3.5	585±31	5.3	580±39	0.36	
4#	65.1±2.1	583±19	3.3	590±30	0.36	

* 相对于红霉素标准样品。

处，据此可研究和计算所形成的络合物的组成和稳定常数。

此法能快速简便经济灵敏地分析抗菌素得出满意的结果（表 12.1, 12.2）。

2. 中性配位体

除抗菌素实际上多是中性配位体外，还研究过吡啶、联吡啶受质子和镉、锌、镍及钴离子的络合推动，以及大环冠醚对碱金属、碱土金属的络合推动等。与上节抗菌素推动质子转移的情况相似，能得出很清晰的循环伏安曲线和线性电流扫描计时电势曲线，并可借以计算出其热力学参数（表 12.3）。2,2'-联吡啶能与 Ni(II), Co(II), Cd(II) 等金属离子形成逐级络合物分别显示

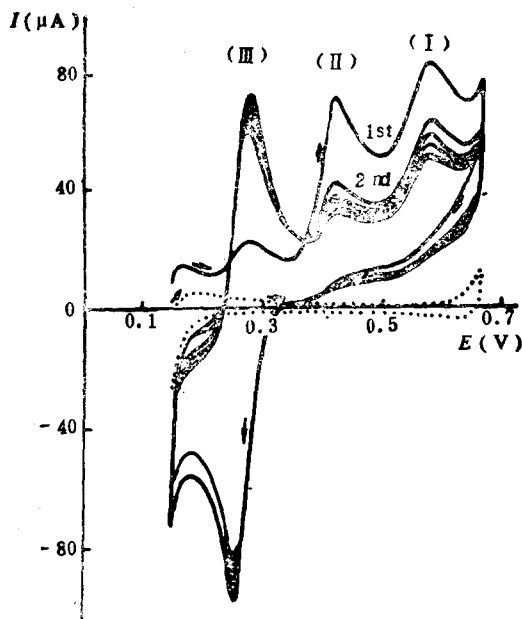


图 12.8 2,2'-联吡啶萃取 Ni(II) 的循环伏安曲线扫描 8 次, 扫速 10mV/s, 两相接触时间 10 分钟 W 相: $5 \times 10^{-3} \text{M NiCl}_2$; NB 相: $5 \times 10^{-3} \text{M TPA} \cdot \text{TPB}$ 联吡啶 (—) $1 \times 10^{-3} \text{M}$; (···) 0

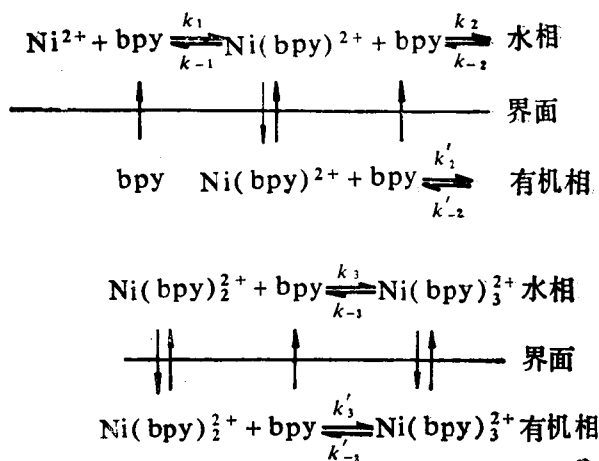
表 12.3 质子接受体在 W/NB 界面上转移的参数

接受体	$\Delta \phi^0$ (V)	$\Delta G_{\text{tr}}^{\text{WO}}/^{**}$ (kJmol ⁻¹)	lgK _p	$10^6 \bar{D}_A$ (cm ² s ⁻¹)	$10^6 D_{\text{HA}^+}$ / (cm ² s ⁻¹)	$10^6 D_{\text{HA}^+}$ / (cm ² s ⁻¹)
红霉素	0.266	-1.66	1.58	1.56	2.32	
土霉素	0.320	6.8				
2'2'-联吡啶	0.253	-0.48	1.3	6.4	7.2	
吡啶					2.2	1.1

* 相对于四丁铵阳离子的标准电势: $\Delta \phi^0_{\text{TBA}^+} = -0.248\text{V}$

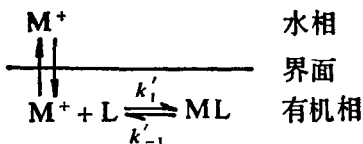
** 假设 $D_{\text{HA}^+} = \bar{D}_{\text{HA}^+}$

良好的转移伏安特征峰。图 12.8 是 2,2'-联吡啶萃取 Ni(II) 的循环伏安曲线,各波(I, II 与 III)分别为 Ni(bpy)²⁺, Ni(bpy)₂²⁺ 和 Ni(bpy)₃²⁺ 的转移。波(I)和波(II)无反扫峰。而波(III)有很明显的反扫峰。其转移反应机理为

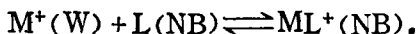


2, 2'-联吡啶与 Co(II) 和 Cd(II) 也能形成逐级络合物具有类似的机制。油溶性中性大环冠醚, 如 DB30C10, DB24C24, DB18C6 等, 推动碱金属离子 (M⁺), 如 Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺ 等, 在水 (W)

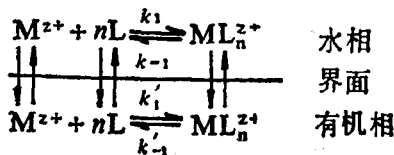
/硝基苯(NB)界面上的转移机理为



或表示为



水溶性冠醚, 如DCH30C10, DCH24C8, DCH18C6, B18C6, 18C6, CH15C5, B15C5, 15C5, B12C4, 12C4等, 推动碱金属和碱土金属离子在水/硝基苯界面的转移机理经研究可表示为



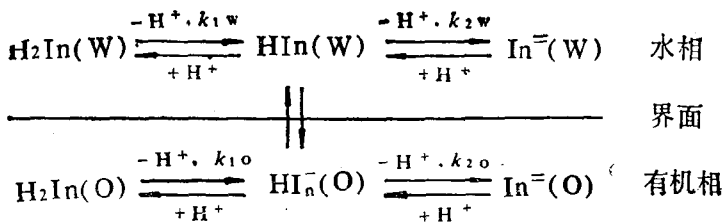
按上式分别推导了离子转移的伏安曲线及转移电流的方程式并计算了各相应体系的热力学函数。

选择合适条件用此法分别测定中性配位体和金属离子的浓度。

3. 染料

汪尔康等发现酸性染料与碱性染料在合适条件下均显示可定量测定的转移信号。用循环伏安法(CV)、循环线性电流扫描计时电势法(CLC)、恒电势电解法以及可见、紫外光谱方法研究了各类染料在水/硝基苯(W/NB), 水/1,2-二氯乙烷(W/1,2-DCE)及水/(硝基苯+氯苯)混合溶剂(W/NB+CB)界面的离子转移过程。

1) 酸性染料 酸性染料阴离子可在液/液界面转移, 以溴酚兰(BPB)为例其转移机理为:



对于可逆转移过程，有

$$\begin{aligned}
 \Delta_0^{\text{w}}\phi_{1/2} &= \Delta_0^{\text{w}}\phi_{\text{HIn}^-}^{\text{o}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{B}^-\text{B}}(\text{W})}{D_{\text{B}^-\text{B}}(\text{O})} \\
 &\quad - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\left[\frac{[\text{H}^+]_{\text{w}}}{K_{1\text{w}}} + 1 + \frac{K_{2\text{w}}}{[\text{H}^+]_{\text{w}}} \right]}{\left[\frac{[\text{H}^+]_{\text{o}}}{K_{1\text{o}}} + 1 + \frac{K_{2\text{o}}}{[\text{H}^+]_{\text{o}}} \right]} \right]. \quad (12.29)
 \end{aligned}$$

由于有机相 pH 恒定，故无论染料从有机相加入，还是从水相加入，均可得

$$\begin{aligned}
 \Delta_0^{\text{w}}\phi_{1/2} &= \Delta_0^{\text{w}}\phi_{\text{HIn}^-}^{\text{o}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_{\text{B}^-\text{B}}(\text{W})}{D_{\text{B}^-\text{B}}(\text{O})} \\
 &\quad - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[\text{H}^+]_{\text{w}}}{K_{1\text{w}}} + 1 + \frac{K_{2\text{w}}}{[\text{H}^+]_{\text{w}}} \right]. \quad (12.30)
 \end{aligned}$$

式中 $\Delta_0^{\text{w}}\phi_{\text{HIn}^-}$ 为转移染料阴离子的表观标准转移电势， $\Delta_0^{\text{w}}\phi_{1/2}$ 为转移半波电势， $D(\text{W})$ 和 $D(\text{O})$ 分别为染料 BPB 在 W 相和 O 相的扩散系数， $K_{1\text{w}}$ 和 $K_{2\text{w}}$ 为 BPB 在水相的解离常数。上述机理得到 CV 法和 CLC 法以及控制电势电解法和电解产物进行紫外光谱实验所证实。借控制电势电解法可直接观察到界面转移过程颜色的变化，并可决定转移离子所带电荷的符号。

有人研究了酞类、磺酞类、偶氮类、羟基蒽醌类以及水杨酸类等试剂在 W/NB 和 W/1, 2-DCE 以及 W/(NB + CB) 界面的转移性能。在有机相使用 TBATPB 为基础电解质时，铬黑 T (EBT)、依来铬兰黑 B (EBBB)、依来铬红 B (ERB)、溴甲酚绿 (BCG)、溴甲酚紫 (BCP)、溴酚兰 (BPB)、溴百里酚兰 (BTB)、铬

表 12.4 一些羧性染料在 W/NB 界面上的转移数据

染料名称	代号	$\Delta^{\circ} \phi / \text{mV}$ vs TBA+ISE	$\Delta^{\circ} \phi^{\circ} / \text{mV}$	$\Delta^{\circ} G^{\circ} / \text{kJ/mol}$	pK ₁	pK ₂
I 溴甲酚绿	BCG	542	102.0	-9.75	3.1	4.5
溴甲酚紫	BCP	250	10	-0.96	2.7	6.1
溴酚兰	BPB	345	105	-10.06	2.6	4.4
溴百里酚兰	BTB		0			
溴邻苯三酚红	BGR		*			
酚红	PR		*			
酚酞	PT		*			
II 铬天青 S	CAS	277	38	-? .64		2.2
羊毛铬菁	ECRS		*			
III 铬黑 T	EBT	238	-2	0.19		6.8
依来铬黑 B	EBBB	338	98	-9.39		8.2
依来铬红 B	EBB	286	46	-4.41		6.0
IV PAR	PAR		*			
V 茜素 S	ARS		0			
VI 5-磺基水杨酸	SSA		*			
水杨酸	SA		*			

* 无转移峰

○ 转移性能复杂

天青 S(CAS)、茜素 S(ARS)均呈现良好的转移伏安峰,未发现酚红、酚酞、磺基水杨酸、水杨酸、PAR 等类染料的转移伏安峰。表 12.4,12.5 分别列出一些染料在 W/NB 界面和 W/1,2-DCE 界面的转移数据。在混合溶剂界面上,转移半波电位 $\Delta_0^{\text{W}}\phi_{1/2}$ 与有机相介电常数 ϵ 有如下经验关系式

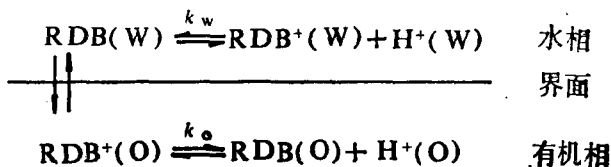
$$\Delta_0^{\text{W}}\phi_{1/2} = A - \frac{B}{\epsilon} \times 10^{-2}. \quad (12.31)$$

A, B 为经验系数,对于不同的染料和介质有不同的数值。因而可借选择不同的溶剂进行转移电势的“调谐”。

表 12.5 一些酸性染料在 W/1,2-DCE 界面上的转移性能

染料名称	$\Delta_0^{\text{W}}\phi_{1/2}$ (mV)	$\Delta_0^{\text{W}}\phi^0$ (mV)	$\Delta_0^{\text{W}}G^0$ (kJ/mol)	pK ₁	pK ₂
溴甲酚绿(BCG)	324	84.0	-8.05	3.0	4.5
溴甲酚紫(BCP)	220	-20	1.92		
溴酚兰(BPB)	280	40	-3.83	2.7	4.3
铬天青 S(CAS)	220	-19	1.82		

2) 碱性染料 碱性染料在水溶液中形成阳离子。由于一般染料阳离子具有较大的亲油性,在 TBA/TPB 用作油相基础电解质的情况下,转移电势比 TBA^+ 更负,不易得到转移峰。但对罗丹明 B(RDB),由于其上有亲水性的基团($-\text{COOH}$),且在一定 pH 下可形成不带电荷的内盐,使得 RD^+ 阳离子的转移电势正移,可得到良好的伏安峰(图 12.9),其转移机理为



无论是酸性染料或碱性染料在界面转移产生的峰电流，均与存在于两相中的浓度成线性关系。有些染料与金属离子形成络合物，

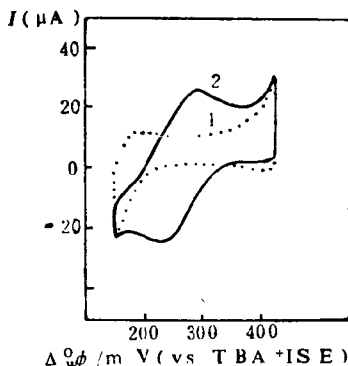


图 12.9 罗丹明 B 转移通过 W/NB 界面的 CV 曲线

W 相: 0.01M LiCl; pH: (1) 5.42, (2) 7.53;
 Britton-Robinson 缓冲液; NB 相: 0.01M
 TBATPB, 0.4 mM RDB, 扫速 30mV/s

在一定条件下,染料转移峰电流便随金属离子的加入而线性降低,例如铬黑 T(EBT) 峰电流随 $\text{Cu}(\text{II})$ 的加入而线性降低,但不受 $\text{Mg}(\text{II})$ 加入的影响。因此这可发展为一种测定染料及能与其形成特性络合物的金属离子的简便、快速、经济实用的方法。

4. 非离子型表面活性剂

汪尔康等发现聚氧乙烯型表面活性剂也是很好的离子载体。如 Triton X-100 能推动碱金属在界面上转移,呈现良好的具有定量特征的伏安峰,可用于对这类表面活性剂及碱金属和碱土金属的特征分析方法。

综上所述,无论是抗菌素、中性配体、酸性染料、碱性染料、非离子型表面活性剂以及许多不溶于水的非电活性物质,由于形成质子化合物或络合物,从而推动(难溶于有机相的)氢离子及碱或碱土金属离子在界面(液/液)的传输(转移),引起转移的传输电流(或称转移电流),能产生良好的循环伏安曲线和线性电流扫描

计时电势曲线，且转移峰电流均与存在于两相中的浓度成线性关系，故可对非电活性有机物进行电分析测定和电化学研究。

12.5 液/液界面电化学在分析化学中的应用

研究液/液界面的电化学现象具有很重要的意义：作为一种新的电分析方法，可测定有机相中和水相中其他方法难于测定的离子载体及能与其形成络合物的金属离子的组分浓度，研究测定反应的热力学和动力学参数及其反应和转移过程，测定络合物稳定常数和探讨络合过程机理。该方法也可用于研究萃取过程、研究有机相反应的动力学、研究相催化过程以及双电层结构和电极过程动力学。用此法也有助于估测离子选择电极的能斯特（包括超能斯特和亚能斯特）响应性能、响应时间和选择性。用于生物物理学方面的研究，如膜过程的模型，考察生物膜上的电化学现象，包括离子载体推动的离子转移，在液/液界面上磷脂单分子层模拟双层脂膜等。

例如，用油/水界面半微分循环伏安法测定麦迪霉素。在水相(W)支持电解质为 1mol/L MgSO_4 和 0.1mol/L LiCl ，硝基苯相(NB)支持电解质为 0.01mol/L 四苯硼酸四丁胺(TBATPB)的体系中，麦迪霉素络合推动金属离子的转移。所得峰形比常规伏安法优越，半微分峰电流与硝基苯相中的麦迪霉素浓度成正比，线性范围为 $37—473\mu\text{/ml}$ (μ 为生物效价)。与生物法相比，相对误差在 $\pm 2\%$ 以内。为测定麦迪霉素提供了简便而快速的新颖电分析法。

麦迪霉素虽是不溶于水的非电活性物质，但由于能与碱金属和碱土金属离子形成络合物，推动金属离子在油/水界面的转移，所得半微分峰电流与油相中麦迪霉素的浓度呈线性关系，从而实现了用电分析法测定麦迪霉素。液/液界面电化学能测定非电活性有机物质，扩大了电分析化学的应用范围。同时， Na^+ ， K^+ 的

传输(转移)与液膜分离中载体的传输及人体中细胞膜的传输有相似之处,故推动了生物膜和生命科学的发展。

习 题

- 12.1 分别画出电极/溶液界面和溶液/溶液界面的示意图,比较两者的相同点与不同点。
- 22.2 研究液/液界面所用的四电极系统和研究旋转环盘电极所用的四电极系统有何不同?
- 12.3 液/液界面是否存在双电层? 如果存在,请构思一下它的模型。
- 12.4 当液/液界面有电流通过时,界面电势偏离平衡值,是否可认为界面存在一个超电势? 这个超电势是由什么引起的?
- 12.5 油/水界面研究中,油相溶剂的选择应考虑哪些因素? 常用的有机溶剂有哪些?
- 12.6 液/液界面研究有可能应用于哪些科学领域? 你能否设计一个用于某一领域科学研究的实验?
- 12.7 在一定电势范围内(电势窗),当界面电势随外加电压任意变化时,在界面上基本上没有电荷通过。这样的界面称为理想极化界面。问:达到理想极化的液/液界面的基本条件是什么?

13 联 用 技 术

13.1 光谱电化学

13.1.1 薄层光谱电化学

光谱电化学是 60 年代初开始,最近才发展起来的交叉学科方法。光谱电化学是把光谱技术和电化学方法结合起来,在一个电解池内同时进行测量的一种方法。通常,以电化学为激发信号,而体系对电激发信号的响应则以光谱技术进行监测,两者密切结合发挥了各自的优点,如用电化学方法容易控制调节物质的状态,能定量产生试剂等,而用光谱方法则有利于识别物质。这样,多种信息可同时就地获得,对于研究电极过程机理,电极表面特性,鉴定参与反应的中间体,瞬间状态和产物性质,测量式电极电势 (E') 和电子转移数 (n), 电极反应速率常数以及扩散系数等等,提供了十分有力的研究手段。目前,光谱电化学已在研究无机、有机、生物体氧化还原反应及电极表面方面得到了公认。

构成这种新方法的萌芽思想是 R.N.Adams 教授早在 1960 年指导他的研究生 T.Kuwana 进行邻苯二胺衍生物电氧化研究时,观察电极反应伴随有颜色的变化,他提出这样的设想“能不能最好设计出一种能“看穿”的电极,以光谱方法来识别所形成的有色物呢!”。这个创新思想终于在 1964 年由 Kuwana 实现了,光谱电化学从此发展扩大,已成为电化学分析领域中的独立分支。Kuwana 第一次用的光透电极 (OTE) 是在玻璃上镀了一薄层掺杂 Sb 的 SnO_2 (称 Nesa 玻璃)。

光谱电化学方法一般按光的入射电极方式可分为两类,即光

透射法(图 13.1a, b)和光反射法(图 13.1c)。光透射法是入射光横穿过电极和其邻接的溶液, 这里又可因电解方式不同而有半无限扩散(图 13.1a)和薄层耗竭性电解两种, 反射法是入射光束通过 OTE 的背面, 渗入电极溶液界面。其入射角刚大于临界角, 则光线完全反射(图 13.1c), 后者称为内反射光谱电化学法。薄层光谱电化学主要研究光透电极与薄层电解结合在光透薄层电极(OTTLE)上的反应。

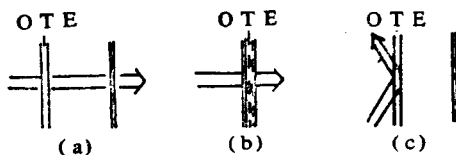


图 13.1 光谱电化学方法的几种类型(OTE)

1. 电极与电池结构

光谱电化学所用的 OTE 在光谱和电化学性质上都有要求。理想的光透电极是透光性好, 电阻值低。事实上能兼顾两者要求的材料并不多, 一般采用折衷的办法。即一种是材料的导电性好而其透光性差, 如用金属丝做成的网栅, 入射光束可从网栅中的孔通过, 但射在金属框架上时则光被遮住; 第二种是材料的透光性好而导电性差, 多采用导电性薄膜沉积于透明体(玻璃或石英)上, 膜愈薄透光性愈好, 但电极的电阻相应地增大。各种 OTE 电极的光学、电学和电化学性质参数列入表 13.1, OTE 的光吸收示于图 13.2。从表 13.1, 图 13.2 可见, 若适当选择 OTE 可提供一很宽的光学窗口(从紫外到红外)和适宜的电势窗口, 有时为了扩展负的电势范围, 可在金属表面上镀汞, 如 Au-Hg, Ni-Hg 金属网栅电极等, 其可用电势范围向负扩展 300—500mV。在所列举的诸多 OTE 中应用最广的是金属网栅电极, 尤以金网栅最为通用, 其好处是有商品, 材料容易弯曲、加工, 组成电池容易, 而且导电性好, 透光适度又无光谱范围的限制。从电化学方面

看，处于薄层电解的金属网栅电极基本上可以平面电极处理（即金属丝与丝间的距离相对于溶液厚度小的多，如 500 lp i 的金属网栅，孔距为 $36.8\mu\text{m}$ 而溶液层厚 $\sim 0.2\text{mm}$ ），即使在普通电池内电解，当电解开始一段时间，扩散层厚度与金属丝间距相比增大，

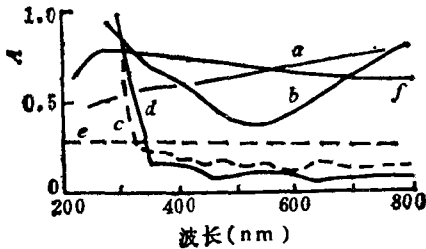


图 13.2 OTE 的吸收谱

- (a) Pt 膜(石英上), $11\Omega/\text{sq}$. (b) Au-Bi 氧化物膜(在石英上), $2.5\Omega/\text{sq}$. (c) SnO_2 (在石英上), $6\sim 8\Omega/\text{sq}$. (d) In_2O_3 (在石英上), $10\Omega/\text{sq}$. (e) Au 网栅, 500 lp i. (每平方吋上的根数). (f) C (在石英上), $1000\Omega/\text{sq}$.

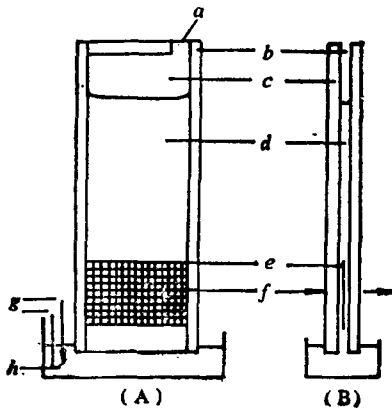


图 13.3 光透薄层电池(金网栅)

A. 正视图, B. 侧视图.

- (a) 吸溶液口, (b) 聚四氟乙烯胶带, (c) 玻璃片, (d) 溶液, (e) 透光金网栅, (f) 入射光的光程, (g) 参比电极和辅助电极, (h) 贮液器.

表 13.1 OTE 的光电及电化学性质参数

OTE 的类型	透 光 范 围	电阻 Ω/sq^*	电势范围 (VS CE)
Pt 膜 (气相沉积于石英上)	220-近-IR, 10-40%	15-25	同 Pt 电极
Hg-Pt 膜 (电积于石英上)	220-近-IR, 10-30%	10-25	+0.2--0.9(pH7)
Au 膜 (气相沉积于石英上)	220-近-IR, 10-80%	5-20	同 Au 电极
Sb 掺杂的 SnO_2 (Nesa 玻璃)	360-近-IR, 70-85%	5-20	+1.2--0.6(pH7)
Sn 掺杂的 In_2O_3 (Nesatron 玻璃)	360-近-IR, 70-85%	5-20	+1.2--0.6(pH7)
碳膜(于石英上)	200-近-IR, 20%	2000-5000	+0.5--1.4 (硼酸钠水溶液)
Ge	IR, 4-30%(IRS**)	2000-5000	-0.3--1.3 (硼酸钠水溶液)
Au 网栅	UV-可见-IR, 20-80%	<0.1	同 Au 电极
Hg-Ni 网栅	UV-可见-IR, 20-80%	<0.1	+0.2--1.0(pH7)
Hg-Au 网栅	UV-可见-IR, 20-80%	<0.1	+0.2--1.4(pH7)

* 指每平方单位膜上的电阻, 与膜的大小无关.

** IRS 指内反射光谱.

扩散层交叉连成一片，亦可以看成是一个平面电极的半无限扩散来处理。

光透薄层电池的结构按实际用途有多种类型，除普通类型外，还有为研究生物体系的无氧和小体积的电池；适于熔盐体系的电池；非水体系兼作多种参数测定的电池等。图 13.3 为最常用的夹心式金网栅薄层电池。这种电池很容易在实验室自己组装。溶液由贮液器吸入薄层电池的顶端，金网栅电极所覆盖的溶液体积只有 40 μ l 左右，液层厚约 0.2mm，这是为保持薄层电解特性给出的最大光程所允许的值。虽然这种结构的电池有 iR 降的影响，但电解仍可在 30 秒内完成。

在以往设计的 OTTLE 电池中，共同存在的问题是光程短⁹。由 Beer 定律可知，光程短则影响测量光吸收信号的灵敏度。为提高光程曾作过种种尝试，如提出过在玻碳(或碳)电极上钻孔的设计；最近发表了长光程光透薄层电池(图 13.4)，用大面积的玻碳电极，入射光束平行于电极表面透过溶液薄层，从而巧妙地解决了这个光程问题，以这种电池进行 $K_3Fe(CN)_6$ 试验，得到典型的薄层伏安(CV)和吸收电势(AV)曲线。这种电池的特点是可用不透明的电极材料，电极面积相对于溶液体积大的多，光学信号灵敏度高，溶液体积小，电解时间短，电池组装容易。此外还有薄层有限扩散电解和半无限扩散电解兼备的可调透光电池的研制。

2. 薄层光谱电化学的研究方面

1) 测定 $E^{0'}$ ， n 和热力学函数：

可逆体系和准可逆体系：由以上讨论可见，薄层光谱电化学提供了一个非常简单的方法，藉控制电势而快速准确地调整小体积溶液中的氧化还原态，同时就地光谱测定。体系中 Nernst 方程表示为

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]}, \quad (13.1)$$

式中 $\frac{[O]}{[R]}$ 是指在电极表面附近的氧化态与还原态浓度比，在薄层电解情况下，电解开始很短时间内整体溶液中的 $\frac{[O]}{[R]}$ 值迅速调到同样比，达平衡时

$$\left(\frac{[O]}{[R]}\right)_{\text{表面}} = \left(\frac{[O]}{[R]}\right)_{\text{溶液}} \quad (13.2)$$

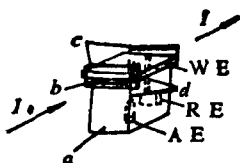


图 13.4 长光程 OTTLE 电池结构示意图
(a) 电池主体, (b) 液层厚度间隔, (c) 石英窗, (d) 溶液通道, WE: 工作电极, RE: 参比电极, AE: 辅助电极

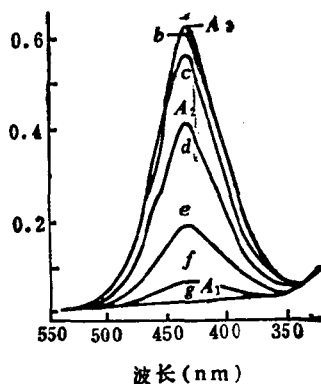


图 13.5 OTLD 在不同电压下于 OTTLE 电池中记录的光谱
OTLD 0.97mM, 电解质 0.5M 醋酸, 1.0M HClO₄, 池厚 0.017cm, 电压: a: 0.80, b: 0.66, c: 0.64, d: 0.62, e: 0.60, f: 0.58, g: 0.40(V vs SCE)

达平衡所需时间一般在 ≤ 60 秒内即可完成。举邻-二甲基二胺基联苯(OTLD)为例。在 +0.80V 和 +0.40V 间, OTLD 出现一清晰的氧化还原波。当外加电压由 +0.40V 正扫描, 每改变一次电压待平衡后记录一次吸收谱, 示于图 13.5。图中曲线 a 代表完全氧化下的光吸收(电压 +0.80V, $\frac{[O]}{[R]} > 1000$); 曲线 g 代表完全还原下的光吸收(电压 +0.40V, $\frac{[O]}{[R]} < 0.001$)。选 438nm 吸

收峰为测量 OTLD 的氧化态的量度，则溶液中氧化态与还原态浓度比可由下式关系计算

$$\frac{[O]}{[R]} = \left(\frac{A_2 - A_1}{\epsilon b} \right) \left| \left(\frac{A_3 - A_2}{\epsilon b} \right) \right| = (A_2 - A_1) / (A_3 - A_2). \quad (13.3)$$

式中 A_1 是 OTLD 完全还原时的光吸收， A_3 是完全氧化时的光吸收，

A_2 是氧化态和还原态混合物的光吸收， ϵ 是 OTLD 的克分子吸收系数， b 是光程。将外加电压与氧化态还原态浓度比的对数作图得到一直线(图 13.6) 直线的斜率为 30.8，计算出 $n = 1.92$ ，相当于 2 个电子反应，其截距为 0.612 (V vs SCE)，相当于 $E^{0'} = 0.854V$ vs NHE，测得的 $E^{0'}$ 精密度可达几个 mV。此外，薄层光谱电化学法也适用于准可逆体系中有关 $E^{0'}$ 及 n 的测量。例如维生素 B_{12} ，若用通常的电化学方法，即使用很慢的扫速也观察不到

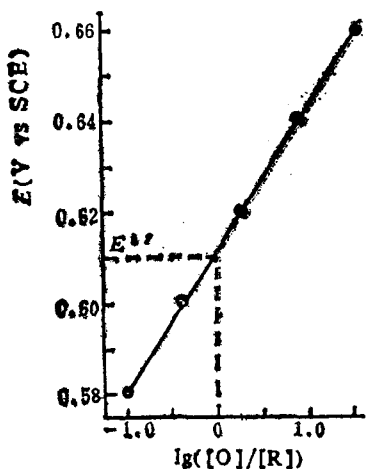


图 13.6 外加电压(E)与 $\lg \frac{[O]}{[R]}$ 的 Nernst 画图(数据取自图 5).

其还原波，但用 AuOTTLE 电池时，则可清楚地看到两个单电子还原波。实验时每改变一次外加电压，等待一段时间达平衡后再测光吸收，用上面同样方法测出 $E^{0'}$ 和 n 值。

生物物质体系：许多生物物质如细胞色素 C，铁氧化还原蛋白和肌红蛋白等，在电极上由于生物体组分的严重吸附而使其氧化还原活性中心与电极隔离，很难用一般的电化学方法（如 CV 法）研究。在这种情况下，可加入一媒介体，使电子在电极和生物体组分之间转移容易。对于加入媒介体的生物物质体系的

Nernst 方程可表示为

$$E = E_M^{0'} + \frac{RT}{n_M F} \lg \frac{[O_M]}{[R_M]} = E_B^{0'} + \frac{RT}{n_B F} \lg \frac{[O_B]}{[R_B]}, \quad (13.4)$$

同理，由测量每一电势下生物体的吸收谱变化再做 Nernst 画图，就可测出该生物体的 $E^{0'}$ 和 n ，例如肌红蛋白在 Au OTTOE 上没有波，但加入吩嗪甲氧基硫酸盐 (Phenazine methosulfate PMS) 后，藉间接反应加速了肌红蛋白的氧化还原过程。肌红蛋白在 -0.046V 下完全氧化，在 -0.59V 下完全还原，在此电势范围内每改变一次电势，待平衡后记录吸收光谱(约需 10 分钟左右达平衡，主要决定于媒介体浓度和电池设计)，示于图 13.7，由电势与氧化还原体浓度比的对数作 Nernst 画图 (图 13.8)，得到 $E^{0'} = -0.196\text{V}$ (NHE)， $n = 0.95$ 。

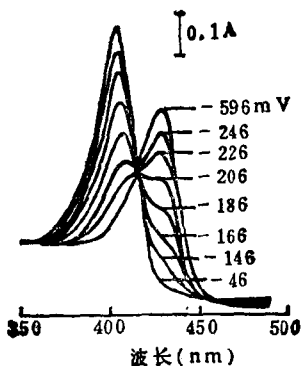


图 13.7 肌红蛋白在不同电压下于 OTTLE 电池中记录的吸收光谱
加入媒介体 0.1mM PMS，电解质 pH7，0.1F 磷酸盐缓冲液，0.1FNaCl

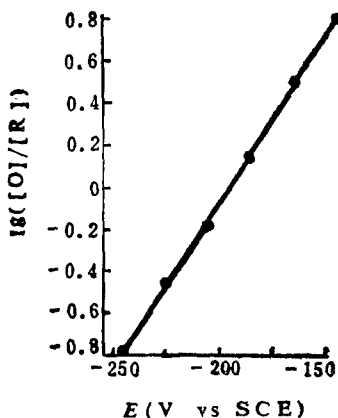


图 13.8 肌红蛋白的 Nernst 图

图 $\frac{[O]}{[R]}$ 由 430nm 处测得

用薄层光谱电化学法还可以方便地测定体系的热力学函数。

在不同温度下测定该体系的 $E - \lg \frac{[O]}{[R]}$ 关系，见图 13.9。已精确地

测出此体系的 $E^{0'} = 184 (\pm 1) \text{ mV (NHE)}$, $\Delta H^0 = -17 (\pm 1) \text{ Kcal mol}^{-1}$, 和 $\Delta S^0 = -44 (\pm 3) \text{ eu}$.

薄层光谱电化学法可简单准确地测定 $E^{0'}$, n 和热力学常数, 其中藉加入媒介体研究生物物质体系尤为重要, 有广泛的实用意义。

2) 研究溶液反应动力学: 用薄层光谱电化学法研究与电极反应相伴的化学反应是很有利的, 能方便地测定反应速率常数等, 其优点在于: 活性物是处于薄层溶液中, 因此, 十分慢的化学反应也可以观测出来; 电生的活性物在薄层溶液中是定量的, 故化学反应中的中间产物和产物的光谱不受原始物的干扰 (若有再生机理者例外); 活性物在薄层溶液中是均匀分布的, 故可采用通常处理动力学数据的分析方法, 否则必须解决复杂的扩散问题。

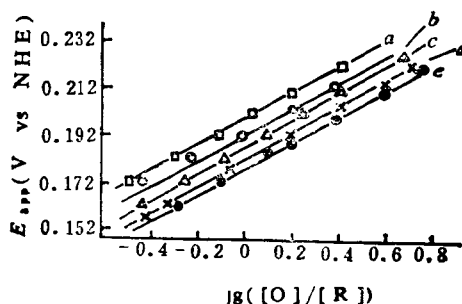


图 13.9 星状花青苷于不同温度下的 (OTTLE) Nernst 画图

温度($^{\circ}\text{C}$), a, b, c, d, e 分别为 6.5, 11.2, 16.2, 21 和 25

为研究溶液反应动力学, 除 CV 法外还采用 3 种电势激发方式, 见图 13.10 图中 a, b 及 c 分别表示单电势跃, 双电势跃以及单电势跃开路弛豫法。在电势激发后, 追踪观察吸收谱的变化, 形成各类电势跃的计时吸收谱方法。

单电势跃-计时吸收谱法 (SPS-CA), 这是用 OTTLE 研究与电极反应相伴随的化学反应中应用最广泛的方法。联苯胺 (BD)

的重排反应是一个很好的例子。偶氮苯 (AB) 电还原生成氢化偶氮苯 (HAB)，在酸性溶液中受 $[H^+]$ 催化而发生了重排，生成二苯胺 (DP) 和联苯胺 (DB)，其反应机理如下：

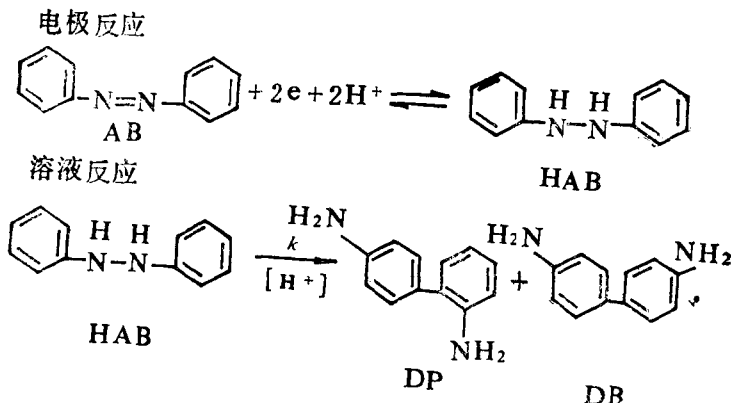


图 13.11 为偶氮苯的薄层 CV 图。由图可见，当电势正于 0V 时，偶氮苯完全氧化；负于 -0.6V 时则完全还原。当电势跃从 0V 至 -0.6V，立刻追踪记录偶氮苯经电还原后的吸收谱随时间的变化，见图 13.12 图中开路时记录的曲线为偶氮苯的吸收谱，电势跃后 30 秒内吸收谱的快速下降表示偶氮苯还原为氢化偶氮苯，谱线相继的缓慢下降表示氢化偶氮苯发生了重排，是属于酸催化的假一级反应，有下列关系

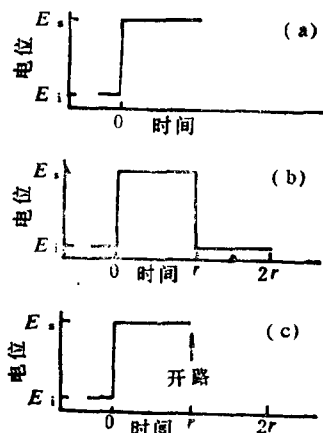


图 13.10 薄层光谱电化学研究反应动力学的电势激发信号

$$\ln(A_t - A_\infty) = kt + \ln(A_0 - A_\infty), \quad (13.5)$$

式中是假一级反应速率常数 s^{-1} ， A_0 是起始物的吸收， A_∞ 是最终产物的吸收， A_t 是随时间 t 的吸收。选择 293nm (由 BZ 重

排引起的光吸收信号变化大) 处的吸收谱的变化作 $\ln(A_t - A_\infty) - t$ 图, 见图 13.13, 得到一直线关系。由直线的斜率计算出重排反应速率常数为 $2.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 。

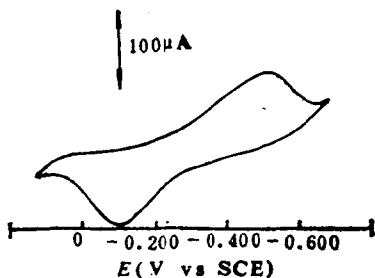


图 13.11 偶氮苯的薄层 CV 图
偶氮苯 1mM, 电解质: HClO_4 0.05M, 44% 乙醇, KClO_4 0.2M, 扫速 10mVs^{-1}

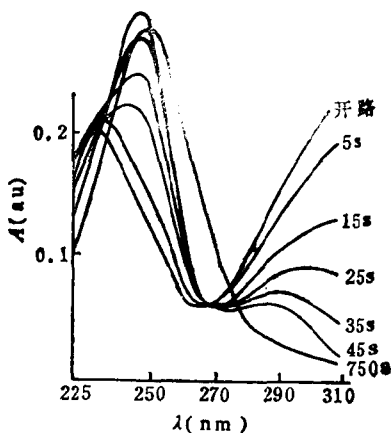


图 13.12 偶氮苯在 OTTLE(Hg-Au) 电池中单电势跃下记录的吸收谱(0.0V \rightarrow -0.6V) 偶氮苯 1mM, HClO_4 0.05M, KClO_4 0.2M, 44% 乙醇

双电势跃-计时吸收谱法 (DPS-CA): 再举偶氮苯的重排反应为例。第一电势跃从 0.3V \rightarrow -0.6V, 此时偶氮苯完全还原为氢

化偶氮苯,电势保持在 -0.6V 一段时间 t_R ,在期间还原产物发生重排,在 t_R 末端开始第二电势跃从 -0.6V 到 $+0.3\text{V}$,这时溶液中因重

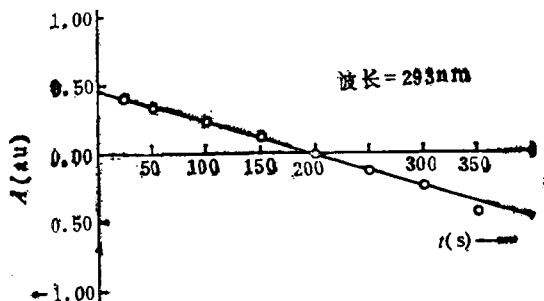


图 13.13 单电势跃下吸收-时间的动力学关系画图
(在 293nm 处)

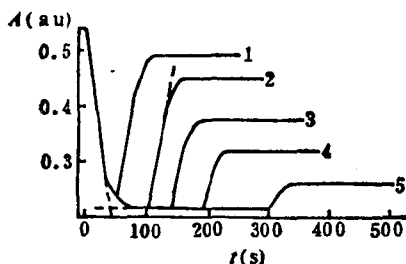


图 13.14 偶氮苯在 OTTLE 电池中双电势跃下($+0.3\text{V}$ 到 -0.6V)在 325nm 处记录的吸收~时间曲线

偶氮苯 1mM, 电解质 0.1M HCl, 0.15M KCl, 44% 乙醇, $t_R=1: 50, 2: 100, 3: 150, 4: 200, 5: 300$ 秒

排反应而剩余的氢化偶氮苯再氧化而转回至偶氮苯,在此过程中监测 325nm 处的吸收(只与原始物偶氮苯有关)随时间的变化,可藉下列关系求出假一级反应速率常数 $\ln \frac{\Delta A_f}{\Delta A_s} = k t_R$ 式中 ΔA_f 是由第一电势跃引起的吸收变化,是电生氢化偶氮苯的量度, ΔA_s 是第二电势跃引起的吸收变化,是经时间 t_R 后所剩余的氢化偶氮苯

的量度。以 $\ln\left(\frac{\Delta A_t}{\Delta A_b}\right) \sim t_R$ 作图 (图 13.15), 得到直线关系, 由其

斜率求出假一级反应速率常数为 $8.7 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$ 。用双电势跃法研究动力反应的优点在于只要在原始物有可测量的吸收谱, 则不必要求知道由化学反应所产生的光吸收信号的变化, 而且原始物的光吸收差值 (在第一电势跃和第二电势跃之间) 明显, 测量的灵敏度较高。

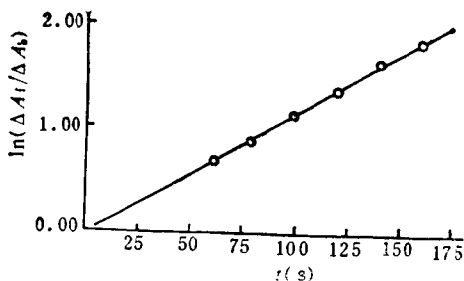


图 13.15 双电势跃下吸收—时间的动力学关系画图 (在 325nm 处)

电势跃-开路弛豫法: (SPS-OCR-CA); 举儿茶酚的反应为例。已知儿茶酚等酚类经氧化可生成相应的醌, 后者在水溶液中并不稳定。由于溶液中的反应很慢, 故用一般的电化学方法是观测不到的。儿茶酚的克分子吸光系数较小, 若用普通的薄层电池进行光谱电化学研究, 因光程短测定灵敏度低而难以达到要求, 这是一个熟知悬而未决的问题之一。采用长光程薄层光电电池, 以电势跃开路弛豫法研究了儿茶酚类 (儿茶酚 CAT, 3-甲基儿茶酚 3MC, 4-甲基儿茶酚 4MC) 的电化学反应, 提出 ECE 反应机理。

图 13.16 是儿茶酚类的薄层 CV 图, 当第一次电势向正扫描时只产生一个氧化波, 开路 t_R 后电势向负扫描时, 出现的还原波波高降低, 而在较负电势处产生了第二个还原波。第二次电势正扫时出现二个氧化波, 表明有两对氧化还原体存在, 这是由于在电极反应后发生了化学反应的原故。用长光程 OTTLE 电

在双电势跃开路弛豫下监测儿茶酚吸收谱的变化,见图 13.17. 图 A 是第一次电势跃由 0.3V 至 0.7V 后开路追踪记录的吸收谱随时间的变化; 图 13.17 B 是第二次电势跃由 0.7V 至 0.3V 后开路追踪记录的吸收谱随时间的变化。 λ_{\max} 274nm 是儿茶酚的特征峰。第一次电势跃后开路此峰消失而在 386nm 处出现了一个宽峰, 此峰随开路弛豫时间的延长而下降, 在较短波长处逐渐出现了另一个峰 λ_{\max} 252nm, 第二次电位跃后在 274nm 处出现一峰, 随开路弛豫时间的延长而逐渐向短波方向移动并变宽, 此时若从开路电势跃至 0.3V 时, 又重复出现 274nm 的波。提出下式反应历程。儿茶酚 (I) 经 2 电子可逆氧化过程生成邻-醌 (II), 这个产物很容易遭受亲核攻击, 亲核反应往往是 Michael 加成反应形成取代的氢醌。如果没有

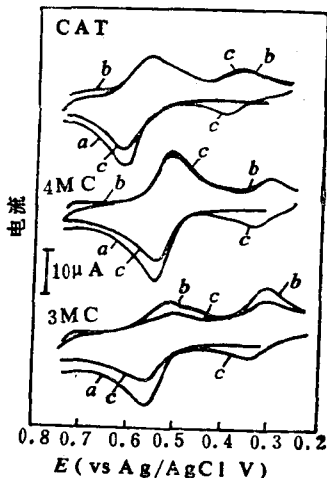
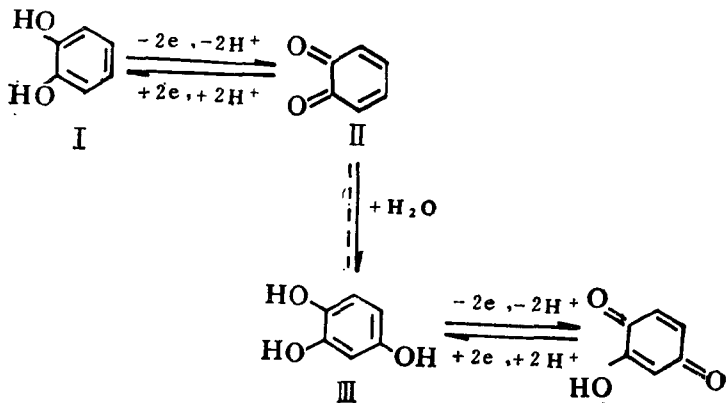


图 13.16 儿茶酚类的薄层 CV 图
儿茶酚类 (CAT, 3MC, 4MC) 1mM,
HClO₄ 1M, 扫速 2mVs⁻¹

提出下式反应历程。儿茶酚 (I) 经 2 电子可逆氧化过程生成邻-醌 (II), 这个产物很容易遭受亲核攻击, 亲核反应往往是 Michael 加成反应形成取代的氢醌。如果没有



其他亲核试剂存在, H_2O 或 OH^- 都可加入形成羟基化物 (III), 由于 H_2O 或 OH^- 攻击所形成的产物比原始物更容易氧化, 而形成醌式产物 (IV) (薄层 CV 图也证明了这一点, 第二次电势正扫时在较负电势处出现第二个氧化波), 过程中所观测的吸收谱变化恰好与电化学反应相符合。此外根据吸收谱随时间的变化研究了溶液反应动力学。

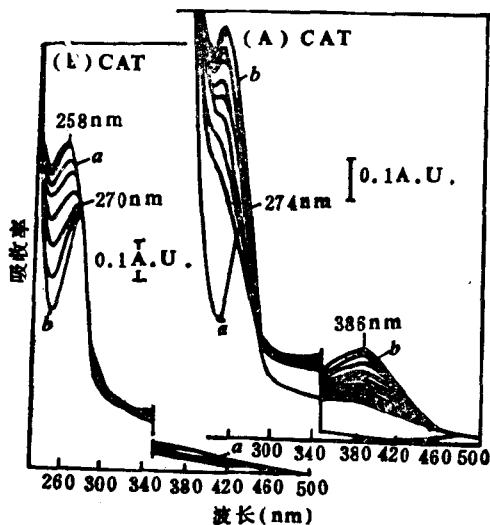


图 13.17 双电势跃(0.3V \rightarrow 0.7V)开路弛豫法, 记录的儿茶酚吸收谱随时间的变化 (每 3 分钟记录一次)

3) 研究电极界面和化学修饰电极: 用薄层光谱电化学法可以研究吸附现象, 如阴离子、阳离子在电极表面的特性吸附而不论它们是电活性或是电非活性的。还可直接观测汞氧化参与的电极反应, 例如已知胱氨酸在汞电极上的氧化波总比在 Pt 电极上负 60mV 左右, Kolthoff 假设后者是由于 Hg 参与了胱氨酸的电极过程





用薄层光谱电化学法可直接观测,如用 Hg-OTE 电池,在电势扫描过程中观测透光度,当电势由负向正扫描时,由于 Hg 膜的逐渐消失而变得透明起来,从而证实了确有 Hg 参与此电极反应,同理,也可用 Pt-OTE, Au-OTE 研究这类金属参与的电极反应。

用薄层光透电极光谱电化学法研究化学修饰电极将是很有趣并颇有发展前途的研究课题。经化学修饰的聚合物膜光透电极,配合紫外红外光谱的监测,可研究在不同电势下聚合物中物质的形态,如四噻富瓦烯聚合物膜中存在着自由基阳离子,自由基阳离子的二聚体以及混合价态物等;在研究催化动力学,络合反应及解离反应方面也颇有特点,例如把催化剂修饰在光透电极表面,这样比溶液中加入催化剂灵敏度更高,配合光谱的变化可直接研究非均相催化反应动力学,如在 SnO_2 , In_2O_3 电极上修饰一层紫精(Viologen)化合物可非均相地催化菠菜-铁氧化还原蛋白和肌红蛋白;此外还可研究电极上的修饰物在电势改变时所发生的颜色变化,对某些显色材料的研制提供了基础数据。在 Pt OTTLE 电极上修饰吡啶啉衍生物(接在聚合物树脂垫层上),以光谱电化学法研究了电荷转移过程。在这种修饰电极上,伴随着电荷转移反应,由于膜中生成吡啶啉阳离子而发生很大的光谱变化,后者可作为电子穿过膜的机理的信息。

综上所述,薄层光谱电化学法简单、灵敏、研究范围广,在无机、有机和生物体系研究方面很有发展前景。不仅适合于研究可逆和准可逆反应,藉助于媒介体也可以研究某些生物反应。配合示波显示可研究某些特殊反应,追踪瞬间状态的生成与变化。方法的应用广,对水溶液、非水溶液以及熔盐体系,无论低温或高温条件下,均能进行动力学和热力学的研究,特别有利于研究电极/溶液界面现象,对表征化学修饰电极及其反应尤为直接可靠,是一种非常有用的方法。

13.1.2 表面增强的拉曼光谱(SERS)

采用拉曼效应来进行光谱电化学方法是可行的和有用的。由于一般的拉曼散射是十分弱小的，虽然使用激光可使拉曼效应增强很多，但激光拉曼射线仍然是比较弱的。为了进一步提高拉曼光谱的强度，近期研究出了共振拉曼光谱(激光共振拉曼光谱)和相干反斯托克斯拉曼光谱两种新技术。利用共振作用，可以使拉曼光谱增强 10^4 — 10^6 倍。把共振拉曼光谱与电化学相结合，则产生了共振拉曼光谱电化学。实验证明，凡是有吸附的情况就可以增强拉曼光谱。由于在电化学中必须使用电极，电极表面的吸附诱导产生偶极子作用和进一步产生极化率作用，因而增强了拉曼光谱。这种方法是 Van Duyne 等于 1975 年提出的，当时叫共振拉曼光谱电化学。因为这种方法利用了电化学电极的表面吸附而增强了共振拉曼光谱，所以现在人们将它称为表面增强的拉曼光谱(Surface Enhanced Raman Spectroscopy)。

由于拉曼光谱是十分微弱的，只有采用强的光源和相当高的样品浓度时，才能显示出来。前者用激光和共振来增强光源，而后者则用电化学电极的吸附来富集样品，但目前在电化学体系中能明显产生表面增强拉曼散射效应的电极材料只有 Ag, Cu, Au 这 3 种。

这种现场 (in situ) 拉曼光谱技术的优点是：(1) 可以在稠密介质中以高分辨率和宽广的频率范围获取固体表面吸附物的振动光谱，它具有极好的分子识别能力，是监测电化学产物的一种有用的工具。(2) 可以在分子水平上提供电极/电解质界面的结构与性质方面的许多信息，提供有关分子取向和键强的线索。(3) 由于水分子的拉曼散射信号特别微弱，比较容易避免溶剂水的干扰，故这种技术是十分有前途的，特别是在双电层结构的研究上能提供非常有用的信息。

13.1.3 电致化学发光 (ECL)

电致化学发光是光化学和电化学相互渗透的产物，它是电解的氧化还原产物之间或与体系中某一组分进行化学反应而发光的过程。例如，当芳香族化合物的带相反电荷的离子自由基在质子惰性溶剂(DMF和乙腈)中发生化合反应时就常引起化学发光，因此种带相反电荷的自由基是由电化学反应而产生的，所以称为电致化学发光(Electrochemi luminescence)或电致化学发光(Electro-generated Chemiluminescence)。因为此法是电分析化学和光分析化学相结合的产物，所以具有光谱电化学的特点，越来越广泛地被应用于无机、有机高分子、生物、医学和环境等学科中。它不仅可用于分析化学中，而且可以进行反应机理研究，确定发射态的本性和产生受激态的效率等。此法具有荧光分析、化学发光分析和电分析化学的一些特点和优点，不但可以进行定性分析，而且可以进行定量分析，它能根据电化学的特点进行分离、富集来提高选择性和灵敏度。电致化学发光免疫测定法能测定抗原、抗体和酶，是一种新的免疫测定法。电致化学发光分析法简便、灵敏，可以不经分离就能测定人血和尿中的草酸盐含量，能方便地测定芳香族有机化合物和痕量的无机离子，是一种有用的方法，已发展成为分析化学的一门分支学科。

光谱电化学除了上述3种方法外，还有光声光谱电化学，电子自旋共振电化学，电子和离子能谱电化学，光电化学效应，电化学的光化学，红外反射光谱电化学和椭圆偏振光谱电化学等，都是各有特色的分析方法。

13.2 色谱电化学

色谱和电化学都已广泛用为分析方法，它们均属复相系统并涉及分子的质量传输问题。把这两种方法结合起来，则成为痕量

测定的有力工具。于是液相色谱电化学法 (LCEC) 问世,它的发展很快,已在实际中应用,并有商品仪器生产。利用薄层电解池,提高检测灵敏度,新电极材料的应用,柱前和柱后化学法的耦合,多工作电极的应用,以及在生化药物方面的实际应用等都得到了发展。

图 13.18 为典型的 LCEC 系统。

液相色谱虽然比较复杂,但易于从操作方面理解,其目的在于使不同化合物或不同离子按不同速率移动通过一个系统,这些化合物或离子在不同时间内均能存在于该系统中。利用色谱法测定复杂生物体中的物质目的其实质在于克服检测器不能区别各化学物质的局限性。如果确有适用的检测器,就没有必要将色谱用于分析的目的了。用光谱法或电化学法研究复杂样品中的组分往往需要分离的步骤,而色谱是很好的分离方法,故可结合使用。

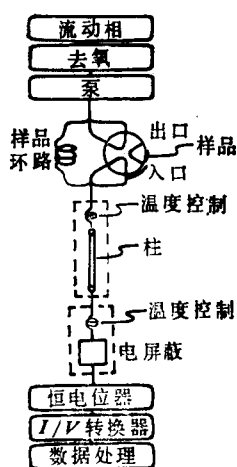


图 13.18 液相色谱电化学系统

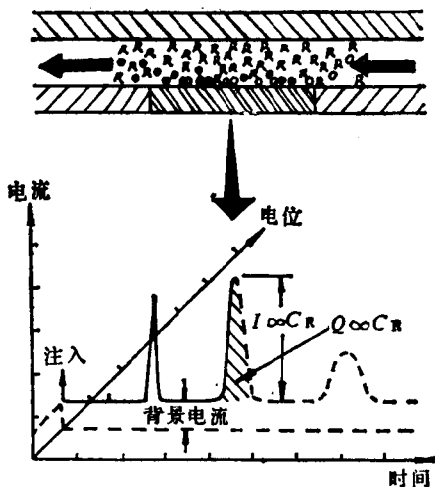


图 15.19 液相色谱电化学系统为流体力学安培法实验

LCEC 流动电解池的体积应很小 (与柱子流过的浓度区域所占的体积相比),并能迅速响应从而准确地表征浓度分布。目前液

相色谱峰已能普遍至低于 $100\mu\text{l}$ 的体积。峰宽测量以秒计。当然并非所有的 LCEC 分析器均需这样用很高效的柱子。很多实用的分析也仍具有较宽的峰宽。预计未来的电化学流动电解池会具有尽量小的固定体积及纯流体动力学性质。例如流动电解池的体积可调, 电化学响应时间也在一定的范围内可调, 则是更可取的。BAS 仪器公司生产的检测器具有这两个特点。

常用的液相色谱检测器是基于物理的原理而装置的(例如, 光吸收和光发射及折射率变化的测量)。与此不同, 电化学检测器具有化学转变, 有电子转移反应, 故可测量电流为时间的函数(图 13.19)。电流为瞬时测量的电化学过程的速率(决定于多少个电活性分子和离子在单位时间内在电极表面的反应过程中失去和得到电子)。薄层电解池为最通用的电化学检测器电解池, 将活性电极嵌在池槽壁中, 池槽由二块垫模构成。垫模沿薄的垫圈压紧(图 13.20)。这种电解池的有效体积通常介于 $0.1-1\mu\text{l}$ 。因此, 即或使用商品高速或微孔柱, 色谱浓度分布形状也并不被破坏。

电化学检测可用控制电势安培法。预置电势差决定于测定物的氧化还原性能, (通常在 $+1.3--1.2\text{V}$ 之间) 附加于参比电极 (Ag/AgCl) 和工作电极之间即加电势用作促使电化学反应, 因工作电极(对参比电极)的电势愈正, 电极表面变为良好的氧化剂。反之, 如电势越负, 则表面愈变为良好的还原剂。

假如可氧化的化合物由柱子流入流动电解池, 外加电压置于很正的值以使其氧化。因为溶质带通过电极表面, 这些分子在邻近于电极表面立刻氧化产生复相电子转移。监测在此表面上电子转

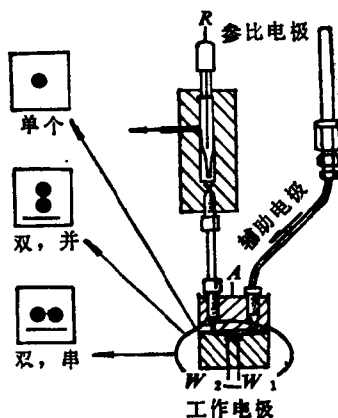


图 13.20 薄层安培换能器

换而产生的电流为时间的函数。由于电化学反应而引起的物质转换的速率(克分子数/秒)正比于瞬时浓度,于是所得电流直接相关于淋洗出的化合物的量,为时间的函数。假如色谱条件(流动相,流动速率、温度等)严格控制,则安培检测是很准确的。用此法对很多化合物可定量测定达微微 M 级(总注入量)。因为只有这些邻近于电极表面的分子产生电极反应,故薄层安培换能器的转换效率(为未通过电极时的反应物的百分数)在通常操作条件下(库仑检测器转换效率为 100%)仅达 3—30%。进行反应的量通常为 10^{-15} 克分子数的数量级。例如,在分子量为 200 进行 2 电子转换时,仅有 5×10^{-18} 克样品转为产物使能定量测定。信/噪(S/N)比为 5。乍看起起,增加电极表面就能增加转换效率,似乎是有道理的。但实际上,分析液和背景电解质的转换效率均相应增高。这样,信/噪比并未增大。实际上 S/N 比随面积增大当超出一定范围时则降低。用小电极低电流工作时,要求电子线路低噪声。用小电极时也应注意环境影响,地线及屏蔽技术也不容忽视。

工作电极的选择对于 LCEC 是至关重要的。显然,电极表面对在所选定电势下的流动相应为物理和化学惰性的。碳电极和汞电极表面是很适用的。玻碳电极最适用,它能适于几乎所有在液相色谱中所用的溶剂,并且可用于很宽的电势范围。汞提供很负的使用电势范围,但在正电势方向使用受到限制。通常的滴汞电极难于适应小体积的薄层电解池设计。可用汞膜涂于抛光的金电极上。汞膜可很薄也很光滑。对于较难还原的物质使用汞电极比玻碳更好。汞电极也很适于作很多含硫化物的测定。

1. 薄层流动电解池中的多工作电极

薄层溶液中的电化学是发展很快的电分析化学领域。薄层几何形状大小对于 LCEC 是理想的,它提供很小体积的换能装置,确切地呈现液相色谱(LC)柱淋洗出的浓度分布型(峰)的形状。图 13.20 为典型的 LCEC 检测器电解池。薄层池槽为垫圈式的,

其上垫模嵌有不锈钢辅助电极，具有很小的固定体积，下垫模嵌有一个或多个能发生反应的工作电极，用惰性聚合物材料。其间的有效固定体积可装成小于 $1\mu\text{l}$ ，这对光学检测器是很难做到的。

薄层电解池易于组合装制，并便于清洁和更换工作电极。这对于化学实验室的惯常工作是很重要的优点。如用两个(或多个)工作电极则更能改善 LCEC 实验的定性和定量效能。可以用同样材料，形状和表面积的电极，也可用不同材料、形状和表面积的电极，其电极电势可分别控制。

在“并型”中由柱相淋洗出的化合物可流至每一电极。其适用性在于：(1) 由在每一电极上检测的电流比可提供峰的鉴定和纯度。(2) 可同时进行氧化和还原，既节省时间又提高选择性。这对于不同氧化还原态的化合物是很实用的。(3) 可同时记录由低电势和高电势反应的信号，提高了同一实验中的选择性和实用性。(4) 可画出差值信号，减去“通型”信息，增强了被测物的检测性。

对于“串型” LCEC 装置，下层电极垫膜对流动液旋转 90° 。向上流的电极反应产物在向下流时被检测。假如氧化在向上流进行，则还原在向下流时完成，反之亦然，其适用性在于：(1) 在每一电极上监测的电流比可提供峰的鉴定和纯度。(2) 在向下流时的电极上的选择性增加，因为在向上流的不可逆反应的化合物于此不起作用。(3) 向上流的电极能“衍化”化合物以增加在向下流电极上的可检测性，总的选择性和检测限则明显改善。(4) 溶氧不必驱除，简化了通常需要流动相除氧的化合物(例如硝基化合物)的 LCEC。(5) 因取用双信号差而无需“通型”电流。

图 13.21 为双串法的实际应用。

无论串式还是并式双电极的 LCEC 均已用于神经化学和异种生物的新陈代谢。可适用于广泛范围的氧化还原性质，也在工业方面得到应用。多工作电极具有很多特点，但目前大多数 LCEC

仍运用单个工作电极,这是比较经济的。

2. 柱前衍化作用 LCEC

几乎所有神经化学有关的酪氨酸和色氨酸代谢物均为电化学生活性,故可直接用 LCEC 测定。这也推动了此法近几年的发展。而用其他方法则需柱前衍化。某些物质只能借衍化作用后测定。氨基酸通常均借衍化作用测定,如吸光度法、荧光法、气相色谱、液相色谱或薄层色谱法等。脂肪酸、醇类、烷基胺以及很多硫代物等分别用一些方法进行分析,但均有衍化作用的步骤。

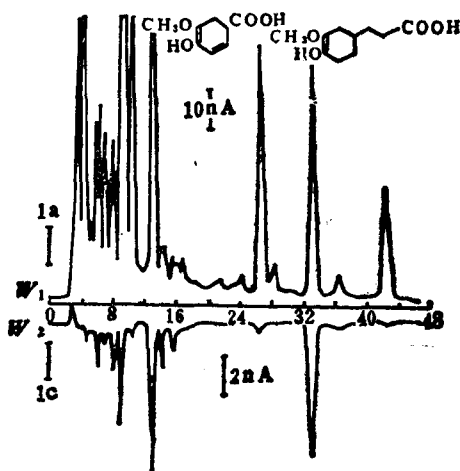
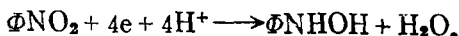


图 13.21 含酚酸的啤酒抽提液的串双电极色谱阳极极谱图在上相应的阴极极谱图在下,阴极极谱图表明在向下流电极上选择性增加

很多经典的(例如 2,4-二硝基苯肼)和近代的(例如 2,4,6-三硝基苯磺酸)衍化作用试剂是基于芳族硝基的光学性质。同一基团也很适于衍化法进行 LCEC。硝基很易于还原为羟胺,如

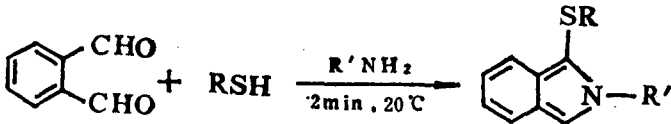


用双串检测器时,则后者在很低的正电位下氧化为亚硝基衍生物



因为硝基在生物中是很不正常的，对很多非电活性化合物 LCEC 提供了一种特征处理方法。若衍生物多于一个硝基，则增加灵敏度(每一分子有更多的电子转移)。

近来，Joseph 和 Davies 发现胺类的邻-酞醛/巯基乙醇 (OPT) 衍生物也适于 LCEC 法测定。其化学反应如下：



异吲哚产物很易于电氧化，可作为有用的方法而应用于一些烷胺、氨基酸和小肽的测定。这一发现对于 LCEC 在生物医学研究中的应用扩展有潜在作用。

3. 往前用酶与抗体的 LCEC

LCEC 法也可运用于酶的分析。氧化-还原酶显然是适用的。要求反应中反应参加者至少有一种是电活性的(例如反应物、产物, O_2 , H_2O_2 , 蝶呤质点、 NaOH 等)。因 LCEC 有灵敏的检测限, 故可缩短孵化时间至简化样品的制备。例如, 经典比色分析中要产生过氧化氢则需另加酶和染料。在 LCEC 中, 过氧化物也可直接检测。

在肝和其它器官中, 芳族异种生物的新陈代谢常含有羟基化反应酶体系。这可产生电活性物(例如, 由苯产生酚, 由苯胺产生氨基酚)。如乙酰胺苯、联苯胺、胺和苯等化合物的研究。

近年来, 无同位素的免疫分析已用于临床实验室的诊断试验。于此, 酶免疫分析是很有意义的。电化学法用于这类分析是很有发展的。NADH 常用作监测物, 例如脱氢酶与葡萄糖-6-1 磷酸根在均相中用作为酶或辅酶。此外, 如产物不是辅酶也可用电化学监测(例如, 用磷酸酶作为标记酶于复相电极, 则可用电化学法检测由磷酸酚释放出的酚)。

图 13.22 说明复相分析电化学免疫法的原理。抗原（即分析液）和标记抗原的酶竞争键合抗体的表面（在管壁上或在大型粒子上）。在平衡完成后，溶液相除去，键合酶的活度由含一合适底质的溶液的孵化作用而测定。键合到表面的酶的量（亦即其活性）反比于最初存在的非标记的抗原。此复相方法的优点在于最后进行电化学分析的孵化作用的溶液与原始样品相比清净得多。

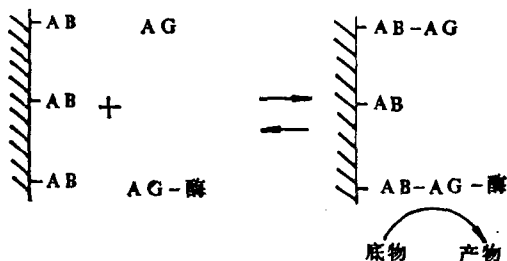
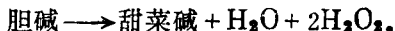
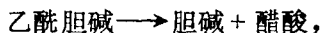


图 13.22 抗原和抗原-酶竞争键合至固体上的抗体位置
除去原溶液相后键合酶的活度用 LCEC 法测定

显然，酶可借 LCEC 法研究，并也有助于一些 LCEC 方法的“制备样品”。

4. 柱后反应 LCEC

若耦合柱后化学反应于电极反应则能扩展 LCEC 的应用范围。图 13.23 列出 4 种类型。A：试剂加入，混合，并在延迟线路反应，随后，用电化学法检测。例如，按此类型可用反相 LCEC 法测定脑髓中的乙酰胆碱。把乙酰胆碱脂酶和胆碱氧化酶用反相 LCEC 混合。其检测过程为



所得过氧化物在 Pt 电极上用电化学法检测。有不少酯酶和氧化酶曾用于发展经典分析，其中很多已能直接与 LCEC 结合应用。预计对于某些磷脂也可按同样设想用于分析的目的。这些磷脂现在是很难于少量处理的。此外，也可在电化学检测自由酚前用酶

水解药物共轭物(例如硫酸脂)。B: 催化剂为固定的, 而辅酶是检测的, 例如, 用脱氢酶借监测 NAD 至 NADH 的转换过程间接检测醇, NADH 适于电化学检测。C: 向上流的电极产生试剂(例如, 在流动相中由 Br^- 产生 Br_2), 这试剂与电非活性物(例如, 非饱和脂肪酸)反应, 试剂浓度的减低则由向下流监测。D: 所研究的分析液在一向上流的电极上转为一产物, 此产物更能选择性地由向下流而检测(处于低的能量)。例如, 硝基化合物还原为羟胺及二硫化物还原为硫代物。

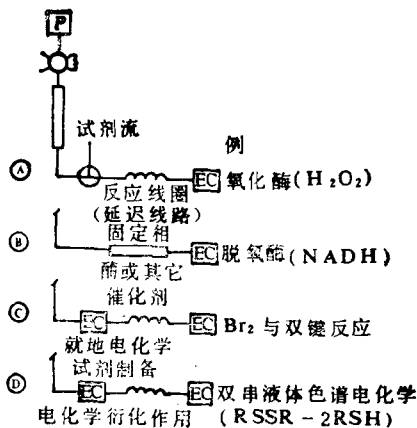


图 13.23 柱后反应
4 种代表性模型(还有很多其他可能性)

色谱电化学与 HPLC 相比, 它不用 UV 检测器, 而是采用电化学检测器, 能以电导率法、直流电流法、积分和脉冲电流法进行检测, 克服了 UV 检测器对无发色团或发色团弱的分子进行检测的困难, 实现了以高灵敏度对碳水化合物、醇类、醛类、胺(伯、仲、叔、季, 以及氨基酸)、有机硫化物(硫酸盐、亚砷、硫烃类、硫醚、硫醇等)、无机阴离子和无机阳离子等物质的检测, 且能对同时流出物进行检测而不需色谱分离。因此补充了 UV 检测器的不足之处, 故色谱电化学是一种多功能的、有效的、高灵敏度和高选

择性的分析方法，是痕量测定的有力工具。

13.3 生物电分析化学

生命科学已经成为最活跃的研究领域之一。将生物学、化学与工程学结合起来，就形成了生物工程学。采用生物工程学方法，不仅可以增加产量，而且可以生产出许多新的品种来。毫无疑问，这种方法已经在农业、医药和工业上取得了引人注目的实际应用。

在生物工程学研究领域中，需要对各种各样的生物分子进行分离、鉴定和结构表征，这就要用到各种各样的分析方法。目前，有好几种分离、分析方法已经成为生物工程学的主要研究手段，如电泳法、色谱法、免疫法及各种用于分子结构测量的近代仪器分析方法等。当然，这几种方法还需要不断地加以改进，才能适应生物工程学继续发展的需要。

电分析化学法是一种廉价、灵敏、准确、快速的分析方法。现有的各种电分析化学技术，在生物体系的研究中都是有用的。不过，将生物学中的一些方法（如免疫法、酶技术等）与电化学结合起来，对于解决生物电分析化学中的问题，可能是更为有效的途径。

近年来已经发展起来的就有活体伏安法、伏安免疫法、各种生物电化学传感器等均已先后问世，今择其要者叙述如下：

13.3.1 活体伏安法

1973年 Adams 首先提出了这一富有创造性的方法即活体伏安法 (In vivo Voltammetry)。以往的分析方法都必须从被测物体上采集一定体积的样品，样品经过处理之后，再用有关方法进行测定。他们将一支直径 1mm 的石墨电极插入大白鼠的大脑尾核部位，进行了循位伏安法扫描，获得了第一张活体的循环

伏安图，图中显示出测得了多巴胺的存在。顺利的是，大脑组织及中央神经系统（CNS）的导电性十分优良，因此就实际上已具备了电化学中必要的辅助电解质。他们的工作最重要的一点是创建了活体定量分析。

为了克服在活体伏安法中维生素 C 和多巴胺的氧化峰靠得太近而不能分离的问题，Hubbard 等利用碘修饰的微铂电极为工作电极，并用微分脉冲伏安法进行测定，结果维生素 C 和多巴胺的两个峰分得十分清楚。这才能说真正的活体分析进入应用阶段。

Pujol 等首先研制了超微碳纤维电极，一支直径 $8\mu\text{m}$ 的碳纤维，封入一支毛细管内，其顶端长度约 0.5mm ，利用环氧树脂混入碳粉与导线粘结而引出，这种电极制备较为方便。他们利用这种电极对儿茶酚化合物如多巴胺、高香草酸、去甲肾上腺素、肾上腺素及 5-羟色胺等 10 种生物分子进行了研究，测得了每一化合物的半波电位。他们还提出了用电化学处理电极的方法，即在磷酸缓冲溶液中，在电极上施加 $0-3\text{V}$ 的三角波电压 20 秒钟，维生素 C 和多巴胺的氧化波即可分开。

在微电极的伏安法理论方面，Wightman 等做了一些工作。他们指出微伏安电极可以在极为复杂的化学介质如大脑中得到重现性良好的结果。并在铁氰化钾溶液中研究了电化学反应。还研究了用微伏安电极的超速伏安法和高阻抗溶液中的伏安法。

Adams 和 Wightman 报道了活体伏安法用于监测大脑中多巴胺的代谢现象。Cesputlio 等用活体伏安法研究大白鼠服药以后的生理和药理现象，均得到了良好的效果，这种结果，用其他方法可以说是不可能得到的。

在我国江振裕首先用活体伏安法研究了大白鼠服药后的生理作用。邓家祺等提出了将活体分析应用于针刺研究，他们报道了超微碳纤维电极制备的方法，研究了大白鼠大脑尾核中多巴胺浓度与针刺镇痛的关系以及肾上腺髓质中肾上腺素浓度受针刺的

影响等等。以大白鼠肾上腺髓质中肾上腺素浓度受针刺作用为例,肾上腺素浓度在大白鼠的“内至阴”和“承山”两个穴位,进行电针刺后,浓度从 $39\mu\text{g/ml}$ 增加到 $55\mu\text{g/ml}$ 。这将有助于针灸理论的研究,由于它提供了过去针灸研究工作中无法获得的信息。

13.3.2 伏安免疫法

1979年 Heineman 首先提出了伏安免疫法 (Voltammetric Immunoassay)。他们将在电极上不能被还原的雌三醇,先标记上一个电活性功能团,例如成为 4-乙酸汞雌三醇,它在 $-0.4(\text{V vs SCE})$ 产生还原峰 (DPP)。峰高与浓度在 $0.1-15\mu\text{g/ml}$ 范围内有良好线性关系。若在溶液中加入雌三醇的抗体,则 4-乙酸汞雌三醇立即和抗体反应而失去电活性,从而使峰高下降,这样便可对抗体进行定量分析。

当一种抗原 (antigen Ag) 作用于生物体时,体内的某些器官具有识别这种“异己”的能力,并做出快速反应,产生一种相应的抗体 (antibody Ab)。这种抗体能与抗原形成异常稳定的络合物,从而消除了抗原的危害。这是生物体赖以生存的本能。

抗体与抗原的反应,不仅具有异常高的稳定性,而且也具有异常高的选择性。多少年来,分析化学家致力于寻找真正的专属性试剂,但是否确能实现,仍是一个疑问。然而另一方面,许多抗体与抗原的反应,可以称得上专属性反应。据估计,生物体内能产生约 10^7-10^8 种不同性能的抗体,来对付各种各样抗原的侵袭。这是生物体具有很好的防卫功能的根本原因。

有些抗原只有免疫反应性,而无免疫原性,一般称为半抗原 (Hapten),如分子量较小的雌三醇、吗啡等药物等。由于它们也有免疫反应,故也可以用免疫法进行测定。

免疫法是基于抗体与抗原或半抗原之间的高选择性反应而建立起来的分析方法。它具有很高的选择性和很低的检测限,可以应用于测定各种抗原、半抗原或抗体。

免疫法有放射免疫法、萤光免疫法、发光免疫法及酶联吸附免疫法等，其中以放射免疫法的灵敏度最高。但由于放射免疫法涉及到示踪原子的处理，在使用上受到限制。

将免疫法的高选择性与电化学法的高灵敏性结合起来，产生了一种新型的免疫法——电化学免疫法。在电化学免疫法中，最引人注目的是伏安免疫法和免疫传感器。

实现伏安免疫法的途径很多。通常按标记方法的不同，分为酶标记法和非酶标记法。采用酶标记法时，通过酶的催化作用，产生一种电活性物质，再用适当的电化学方法进行测量。酶标记法的优点是灵敏度高，因为它利用了酶的催化作用（放大系数 10^3 — 10^4 以上）。非酶标记法通常利用抗体或抗原本身的电活性，或者通过适当的化学反应进行标记，使其产生电活性，然后再进行电化学测量。非酶标记的方法易于在一般化学实验室中实现，但灵敏度一般较低。

在上述两种方法中，根据是否要将抗体—抗原结合物(Ab—Ag)与游离抗体或抗原进行分离而又可将其分为非均相免疫法与均相免疫法。下面举例加以说明。

1. 酶标记伏安免疫法

1) 非均相法。这种方法首先是将抗体固定(惰性吸附或共价键合)在聚苯乙烯容器表面上，表面上的空位置用Tweent-20结合之。然后将酶标记的抗原(Ag^*)和抗原试样(Ag)加入容器中，让其与容器表面上有限的抗体进行竞争反应。待一定时间后，洗去游离的抗原。这时，由于竞争反应的结果，与容器表面上抗体相结合的标记抗原量与试样中的抗原量成反比。然后加入基物，让其与 Ag^* 中的酶相作用，得到电活性产物P，最后用伏安法进行检测。这一过程可用图13.24表示。

这种方法已成功地应用于强心药地高辛(digoxin)，免疫球蛋白(IgG)及糖蛋白的测定。

也可以采取形成夹心式化合物的定量法。在这种方法中，将

抗原试样加入固定了一定量抗体的容器中，让抗原与抗体进行反应。达到平衡后，洗去游离的抗原。然后加入另一种酶标记的抗体，使其与抗原再反应，形成夹心式化合物。洗去过量的酶标记抗体，使其与抗原再反应，形成夹心式化合物。洗去过量的酶标记抗体

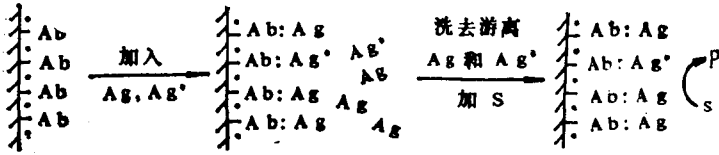


图 13.24 竞争反应定量法(O—Tween20, S—基物, P, 电活性产物)

体，再加入适当的基质 S。这时，在酶的催化作用下，基质转变为具有电活性的 P，从而进行测量之。在这种情况下，电信号与被测抗原成正比。这一过程可用图 13.25 表示。

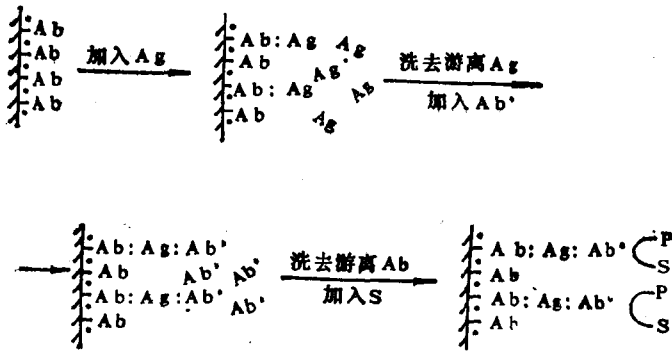


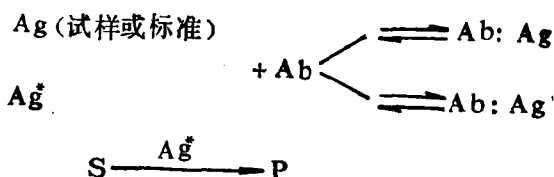
图 13.25 形成夹心式化合物的定量法

这种方法已应用于免疫球蛋白的测定。

采用上述这种酶标记的非均相免疫法，具有灵敏度高的特点，尤其是这种方法可以将试样溶液中可存在的干扰物质(如蛋白质等)分离，提高了方法的适应性；缺点是操作稍复杂。

2) 均相法。这种方法在溶液中进行，不涉及到 Ag* 或 Ag

的分离步骤。其基本原理是根据 Ag^* 与 Ab 反应形成 $Ab:Ag^*$ 后,它的催化活性相应减小这一现象进行测定的。在这种方法中,被测抗原与一定量的酶标记抗原和抗体在溶液中进行反应,由于竞争反应的结果,一部分 Ag^* 形成了 $Ab:Ag^*$,引起 Ag^* 的催化活性降低,从而减小由基质(S)产生电活性物质(P)的量,据此可以推算出试样中抗原的含量。这一过程可表示如下



与非均相法比较起来,均相法比较简单,但灵敏度较低,干扰因素也较多。这种方法已用于苯妥英等抗癫痫药物的测定。

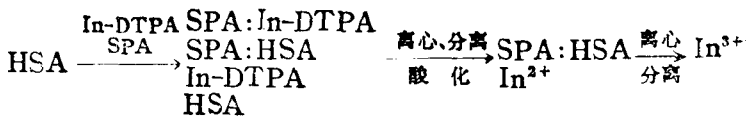
2. 非酶标记伏安免疫法

这种方法可能是电分析化学家最感兴趣的,因为它不涉及到酶操作技术。在这种方法中,可以直接利用抗体或抗原的电活性,或者通过适当的化学方法,使它们转变为具有电活性的物质,从而利用免疫反应进行测定。

非酶标记伏安免疫法可以非均相或均相的方式进行。其基本原理已如上述,兹各举一例以说明之。

雌三醇是非电活性的,将其硝基化后,即转变为具有电活性的二硝基雌三醇(Ag^*),它可借微分脉冲极谱进行测定。于溶液中加入雌三醇抗体,形成 $Ab:Ag^*$ 后,二硝基雌三醇即转变为非电活性物质。因此,利用这一均相免疫反应,可以测定雌三醇抗体含量。

采用 $In-DTPA$ 进行标记的人体血清蛋白(HSA)的测定属于非均相免疫伏安法。其基本原理如下



(阳极溶出法测定)

其中 SPA 是金黄色葡萄球菌蛋白质 A (Staphylococcus aureus Protein A)。

目前,用于标记抗原的电活性物质还有 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} 以及 Brdicka 蛋白质的利用等。被测定的抗原或半抗原还有吗啡、免疫球蛋白、卵蛋白等。

13.3.3 生物电化学传感器

生物电化学传感器就是利用生物化学反应所特有的专一性,去选择地识别特定的待测物质,并将其生化反应转换成电信号的一种装置。根据制作传感器所用的生物材料的不同,有所谓酶传感器、细菌传感器、组织传感器以及免疫传感器等几种类型。

1) 酶传感器。这是一种将对待测底物具有选择性响应的酶层固定在离子选择电极表面上而制成的传感器。待测底物大多是各种有机物,它们在酶的催化作用下,可生成或消耗某些能被电极检测的催化产物。人们根据电极对催化产物的响应,即可测得产物的浓度,从而计算出待测底物的含量。

血糖和尿糖的检查是临床上常规化验项目之一,它对于糖尿病的诊断和治疗尤为重要。在经典的血糖及尿糖测定方法中,样品处理的操作过程颇为繁杂,这给快速、自动分析带来了很大困难,尤其不适宜于对活体的直接测定。酶电极的应用为建立一种液体中葡萄糖的简便测定方法开辟了广阔前景。测定葡萄糖用的酶传感器所基于的生物化学反应是



从上述反应式可以看出,反应物中氧气的消耗量和产物中过氧化

氢的生成量都与待测的葡萄糖含量有关。所以，通过电极法测得过氧化氢的生成量或是氧的消耗量之后，就可以计算体液中葡萄糖的含量。采用这种测定方法可在 30 秒内得到分析结果，并且由于分析结果是以电信号的形式（即电流）输出的，因而适用于自动监测。如果对酶传感器进行巧妙的设计，使其微型化，就可以将这种传感器直接插入人体动脉或静脉血管中做活体测定。

70 年代以来，酶传感器的设计形式不断更新，所使用的酶的种类也日益增多，因此测定物质的范围也越来越广泛。目前，在美、日等国，许多种酶的传感器已应用于临床，并有部分商品出售。

2) 细菌或组织传感器。大家知道，酶是从各种细菌和动物组织中分离提取出来的，它们在离开原有的自然环境后，便相当不稳定，极易失去其生物活性，因而酶传感器的使用寿命很短。酶的孔径约为 0.5—1 微米，由酶形成细菌或微器官组织后可增大至 1—10 微米，而形成动植物的活体组织后的孔径会更大。由细菌或组织制成的传感器，其稳定性就好得多，但它们的选择性不如酶传感器，因为在细菌或组织中可能有多种功能的酶同时存在。图 13.26 是细菌或组织传感器的结构示意图，该传感器是利用细菌或组织切片来作为待测底物的选择性生物感应层的。当待测底物扩散到细菌层或组织切片中且经过一定的生物化学反应之后，即生成能被电极检测的产物，人们可根据电极响应的电信号（电流或电压）的大小，计算出待测底物的含量。

对氨基酸的测定就是细菌或组织传感器成功应用的一例，其原理如下：

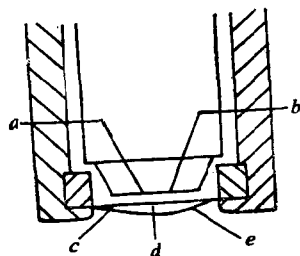
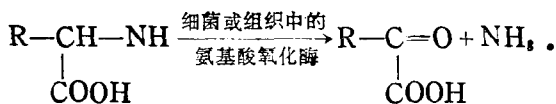


图 13.26 细菌或组织传感器的基本结构

a 检测电极，b 内电解质溶液，
c 气体通透膜，d 细菌或组织切片，e 渗透膜



当待测氨基酸扩散至电极表面的细菌膜或组织膜上以后，被其中的氨基酸氧化酶催化分解，产生相当量的氨。然后这些氨分子便扩散至电极与生物膜间隙的溶液中。这时氨气敏电极就可对其进行测定，从而可求得试液中氨基酸的含量。

与酶传感器相比，由于细菌或组织传感器中的酶仍存在于它们原来的自然环境中，不易失活，所以使用寿命能大大延长。另外，使用细菌或组织传感器还可以避免从细菌或组织中提取和纯化酶的这一复杂过程。在利用细菌或组织传感器进行测定时，由于待测底物必须扩散到细菌或组织中去，然后通过酶促反应转换为电极可响应的产物，最后产物再扩散到电极表面，因而细菌或组织传感器的响应时间一般较酶电极要长一些。

3) 免疫传感器。众所周知，当一种称作抗原的外界异物浸入体内时，人体免疫系统为了抵御异物的浸入，即会产生一种能与异物结合的蛋白质(即抗体)，从而使自身获得免疫性。人体的这种识别异己存在，并根据异物表面化学特征即合成能与抗原稳定结合的抗体的能力，是生命最奇异的功能之一。它启迪人们找到了又一种高选择性的分析方法——免疫分析法。目前，常见的免疫分析方法有酶联免疫分析法、放射免疫分析法、发光免疫分析法和免疫电分析法等。而免疫传感器则是免疫电分析中一个引人注目的重要分支。它能够检测抗原或抗体。

让我们先介绍一下酶免疫分析传感器。利用碘离子选择性电极测定乙型肝炎表面抗原，是酶免疫传感器应用的一个较好实例。将乙型肝炎表面抗原的抗体固定在碘离子选择性电极表面的蛋白质膜上，并将此电极插入含有乙型肝炎表面抗原溶液中，使抗体与抗原结合，最后再用过氧化酶标记的免疫球蛋白抗体对结合物作处理，就可得到抗原与抗体的夹心结构。

固体支—乙型肝炎…乙型肝炎…过氧化酶标记的
持膜 炎抗体 炎抗原 乙型肝炎抗体

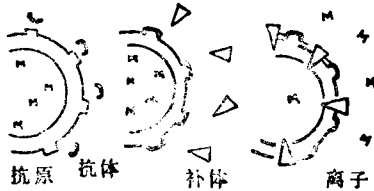


图 13.27 离子免疫电极分析的基本过程

其中的实线表示共价键的结合，虚线表示抗体与抗原间的静电作用。将此电极插入过氧化氢和碘化物的溶液中，在过氧化酶标记的免疫球蛋白的催化作用下，过氧化氢被还原，而碘化物因被氧化而消耗。碘离子浓度的减少与乙型肝炎表面抗原的量成正比，这种变化可通过碘离子选择性电极的电势变化表示出来。由此，我们可以推算出乙型肝炎表面抗原的浓度。另一种有趣的分析方法是离子免疫电极：载有特定离子的红细胞表面的抗原能与待测抗体结合，这种抗原抗体的结合物可被一种

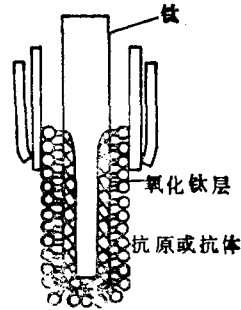


图 13.28 免疫涂丝电极的基本结构

称为补体的酶所识别，该酶还能使红细胞溶解并释放出细胞所载的离子，最后人们可用离子选择性电极来检测所释放出的离子。其全过程如图 13.27 所示。例如，以羊红细胞作离子载泡，三甲基苯铵作标记离子，就可测定牛血清蛋白的抗体。另外，也可用人造的脂泡代替红细胞来进行上述免疫分析。又如，以四苯基铵离子作标记离子，把一种脑代谢的中间产物——神经节苷脂连接到脂泡的表面作抗原，以四苯基铵离子选择性电极作检测电极，并采用薄层电势测量技术，即可测定微升量血清中神经节苷脂抗体的

浓度。

图 13.28 是一种免疫涂丝电极的基本结构,制作时先将金属丝氧化,然后再使其活化,最后涂以抗原或抗体,即可制得这种免疫传感器。显然,这是一种制作较为简便的免疫传感器,它在临床和生化应用有一定的实用价值。例如,在经氧化的活化的钛丝表面上涂以人体绒毛膜促性腺激素的抗体,则在 pH 为 8.5 的缓冲溶液中利用该电极可测定人体绒毛膜促性腺激素的含量。

70 年代以来,生物传感器的研制工作已有了显著进展,许多生物传感器已经研制成功,并已付予实用。然而,这些生物传感器距离嗅觉器官、味觉器官那样的生物感觉系统还相差很远,因而开发具有生物感觉系统水平的传感器,有可能成为生物传感器发展的主要目标。使生物电化学同分子电子学和生物电子学相结合,研制专用的生物传感器、感型的生物传感器、集成式生物传感器、生物相容的生物传感器、生物可控的生物传感器以及智能化的生物传感器等,将成为未来生物传感器研究的主要课题。

13.4 电泳法及其它

13.4.1 电泳法

将带电荷的物质放于直流电场中,各物质根据其电荷、分子大小及形状等,作特有的移动,称为电泳(Electrophoresis)。根据各物质迁移率的差别而将其分离,进而检测其纯度的方法称为电泳法(Electrophoretic method)。

电泳法又可分为(1)移动界面电泳法(Moving boundary electrophoresis)或称自由电泳法,是指在溶液中进行的电泳,不用支持物。它是溶质在不用支持物的自由溶液中泳动的一种方法,适用于蛋白质等高分子物质的检测,但相互有混合现象,不易完全分离。(2)区带电泳法(Zone electrophoresis),是指在孔

性介质中进行的电泳,采用支持物,由于支持体上的混合样品是置于狭小的区带中泳动,其各成分按区带移动,从而可相互分离。当然支持物可以任选,且中性物质时可选择能形成离子状态的溶剂(如中性糖在硼酸缓冲溶液中泳动),也能进行电泳法分离,因为离子溶剂的泳动带动了中性分子的运动。

支持物的种类很多,如纸(滤纸)、醋酸纤维素膜、琼脂凝胶、淀粉、玻璃粉、聚丙烯酰胺凝胶等。电泳的名称也各种各样,有纸电泳(Paper electrophoresis)、聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE,或 Polyacrilamide gelelectrophoresis)、等电聚焦电泳(IEF,或 Isoelectric focusing electrophoresis)、等速电泳(Isotachopheresis)、免疫电泳(IE,或 Immunoelectrophoresis)、薄层电泳(Thin-layer electrophoresis)、电泳滴定等。

在分析和分离中,常用区带电泳,它实际是色谱原理与电泳原理相结合的方法,故又称为电色谱法。区带电泳的设备简单,操作方便。在两个电解槽中放入适宜的电解质溶液,将加有样品的支持体连接二电解槽,然后通入直流电(图13.29),即可将各组分开。用适宜的方法如喷雾,紫外光照射等显出组分的位置。根据组分的运动的距离与标准物质对照可进行定性,根据组分斑点大小或其它方法可进行定量。

在区带电泳中,聚丙烯酰胺凝胶电泳的分离效果通常要比其它电泳好,因为这种凝胶具有分子筛的性质。其装置见图13.30,装有聚丙烯酰胺凝胶的玻璃管直放在两个电解槽之间,也可将凝胶做成板状,直放在电泳仪中进行电泳,称之为垂直板形电泳。聚丙烯酰胺凝胶清澈透明,有一定的机械强度,可配制成不同孔径大小的各种浓度,重复性良好,其孔度可大到允许分子量为一百万的蛋白质分子通过,适宜于多数蛋白质的分离。

在分离巨型球蛋白、免疫球蛋白M、核酸和病毒颗粒时,需要孔径更大的琼脂糖凝胶。琼脂糖电泳特别适合与免疫扩散法结合,称为免疫电泳法,它是PAGE的一个分支,在生化和临床检

验中已成常规分析法。在凝胶中添加离解性盐或变形剂(如尿素、盐酸胍十二烷磺酸钠 SDS)时,可使蛋白质拆分成原单位,这种电泳方法常用于测定分子量,称为 SDS 电泳法。

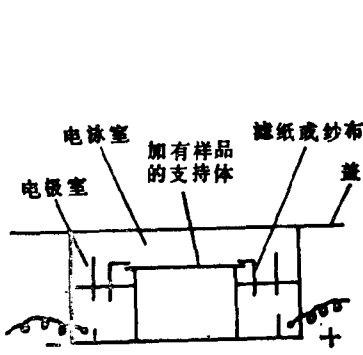


图 13.29 区带电泳

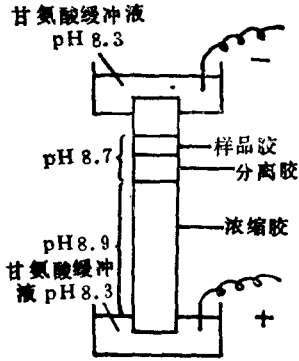


图 13.30 聚丙烯酰胺凝胶电泳

利用在电场中形成的 pH 梯度,使各种蛋白质按等电点的次序浓集在各自的 pI 处,形成狭细的区带的方法称为 IEF 电泳法。将 IEF 与两性电解质混合凝胶(聚丙烯酰胺凝胶或琼脂糖凝胶)结合便成为常用的高分辨的凝胶聚焦电泳(PAGIF, 或 AGIF)。

13.4.2 等速电泳

等速电泳是在普通的区带电泳中,将恒电压下的电泳改为恒电流下的电泳。在开始时的情况和等压电泳是一样的,不同的组分子是由不等速开始,待到各组分都分离开(如果它们在体系中的迁移率不等的话)之后,才进入到等速状态的。现以图 13.31 简单说明等速电泳的原理。假定做阴离子的电泳,则离子向阳极运动。其中 L^- 称为前导离子(leading ion),它的迁移率在整个体系中是最大的; T^- 称为结尾离子(terminating ion),其迁移率最小。 A^- , B^- 和 C^- 是样品离子,并假定迁移率顺序是

$A^- > B^- > C^-$ ，整个体系中，离子浓度都比较低，例如各为 0.01 克分子浓度。当加上电场以后(维持恒定的电流)，由于迁移率的不

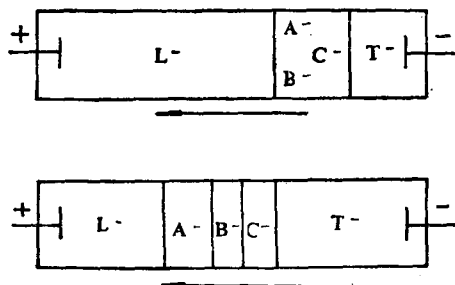


图 13.31 等速电泳示意图

同，逐渐形成 A^- 、 B^- 、 C^- 三个区带，每个区带只有一个阴离子。 L^- 和 T^- 是体系中的电解质溶液，样品可加在两者之间，但也可以在任何其它部位。因为若加在 L^- 中，则最后都要落在 L^- 的后面；反之，若加在 T^- 中，则最后样品离子都会超过 T^- 离子，走到它的前面去。当一形成 A^- 、 B^- 、 C^- 三个区带时，就开始了等速状态。因为 L^- 虽然迁移的快，但是如果与 A^- 区带脱离开了，就会出现一段“真空”地段(没有离子)，这一段中的电场强度将无限增高。然而离子泳动速度是与电场强度成正比的，所以 A^- 离子就会加速赶上去，直到 A^- 与 L^- 区带衔接为止。反之 A^- 离子也不会进入 L^- 区带，因为 L^- 区带中的场强比在 A^- 中为低，如果有 A^- 离子因热运动等原因进入 L^- 区，则其速度将减慢。 A^- 离子逐渐落后，仍落入 A^- 区带中。其它区带中的离子也莫不如此。所以，一方面由于在不同区带中形成了不同强度的电场，各区带将紧紧邻接，不会脱开，以同一速度前进，造成等速状态，也就是达到了平衡的状态。另一方面，各区带也不会交叉和混合，保持着鲜明的界线，这就是所谓“自锐化效应”(self-sharpening effect)。由此可见，在等速电泳中，分辨率是很高的，还可以由此而制备纯度很高的物质。

在一般的色谱和电泳分离过程中,同时伴有扩散作用,随着时间的延长,区带越来越宽。只有等电聚焦和等速电泳是例外。在等速电泳开始以后,混合物逐渐形成各个组分单独的区带,直到彼此之间完全分离而进入了稳态。此后即保持着这样的最佳分离效果,不因时间之延长而改变。(当然这是从理论上讲,在实际上是有限时间限制的)。这是等速电泳和等电聚焦的一个特色。

等速电泳的分辨率高,分析速度快。它既便于分析蛋白质、核酸等生物大分子,也适宜于分析金属离子和无机阴离子,还可用于有机离子的分析和同位素的富集等方面。

13.4.3 毛细管区带电泳

色谱分离过程包含两个相对运动的物相,一个叫固定相,一个叫流动相。由于被分析物在两相间分配系数的不同,从而运动速度也不同,但电泳过程只有一个相,这就是载体电解质。在电场影响下,离子态物质因其迁移不同而运动速度不同,从而相互分离。色谱法采用毛细管柱是为了消除涡流扩散和缩短在流动相中传质的路程,而电泳也采用毛细管则是为了完全不同的理由。电泳时虽然电流很小,但该电流也能产生足够的热量使载体电解质的温度升高。采用毛细管可以有效地散热,并且使径向温度梯度更小,因而立即获得好的效果。毛细管电泳,不论是等速电泳还是区带电泳,都采用高的场强,电压达到几万伏,电场强度可达400伏/厘米,电流在0.1毫安量级。因为场强高,则离子的运动速度快,使分子由于扩散而造成的区带加宽效应尽量小,从而提高效率。

电泳用的毛细管由石英或氟塑料制成。前者透明度好,但有时易折断,后者是柔性的,但透明度差。为了直接以毛细管作为检测池,可以采用FEP塑料(氟化的乙烯-丙烯聚合物),它的紫外线透适率比聚四氟乙烯好。毛细管的内径大都是0.05—0.08毫米,长度为0.5—1米。所采用的电解质都是低浓度的,约在

0.005—0.05 摩尔,浓度过高则电流太大,发热严重,降低电泳效率,甚至破坏被分析的物质,尤其是生物活性物质。

毛细管区带电泳困难之处在于进样和检测。因为高效分离都要求进样量小,所以检测器的灵敏度必须特别高,还要求检测死体积小,以求响应迅速。目前,大部分采用荧光检测法,蛋白质或肽必须先经化学衍生,带上发光基团,才能在紫外线照射下发出荧光,可以检出 10^{-12} — 10^{-15} 克分子的物质。但是,毕竟大多数物质是不发荧光的,所以使用荧光检测器有很大的局限性。其他的检测器,如紫外检测器和电化学检测器,灵敏度不够高,还不能成为毛细管电泳的定型检测器。

为了达到高效率,进样量都在 10^{-12} 克分子量级。将极微量的物质引入毛细管是很不易的事。色谱法用的微量注射器是不适用的。现行的有两种进样技术:一是虹吸法,即将毛细管一端浸入样品溶液,升高溶液的位置使之进入毛细管。这种方法很难控制进样量,而且只适用于内径很小的毛细管(0.07 毫米左右)。另一种方法是电泳法,即毛细管一端浸入样品后,并不升高溶液的位置,而是将电极插入溶液,加以数千伏至 1 万伏的电压并维持数秒至数十秒,使样品离子电泳入毛细管中,只要电压固定,通电时间也固定,就可以控制进样量。理论上虽然如此,而实践的结果却发现其重现性不太好。还有一个更大的问题是“迁移率歧视效应”,即样品中迁移率高的组分进入多,而迁移率低的组分进入少,因此电泳测得的各组分比例不能代表样品的真实组成。

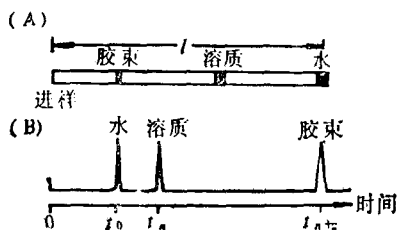
不管怎样,毛细管区带电泳的设备不算复杂,所用毛细管长度在一米以内,而分离效率却很高,它又适合于分离蛋白质等生物大分子,所以这个技术是很吸引人的。

13.4.4 胶束电动毛细管色谱

胶束电动毛细管色谱(MECC),又称电动色谱,是毛细管区带电泳(高效性)与胶束液相色谱(高选择性)联用结合和发展的产

物，柱效高达数十万。其分离机制在于胶束增溶及毛细管电动迁移现象，是分离电中性样品的好方法。

MECC 作为一种新的液相色谱法，同时又隶属于自由界面电泳。MECC 的装置较简单，由高压源、毛细管柱和检测器三部分组成。凡有等速电泳仪的实验室，皆能改装成 MECC。当流动相中表面活性剂浓度超过邻界胶束浓度 (CMC) 时，毛细管两端加一高压，溶质开始在电渗驱动的水相与由电泳阻滞缓慢移动的胶束之间分配，电渗速度 (V_{eo}) 大，电泳速度 (V_{ep}) 小，且方向相反，因而不溶于胶束的强极性溶质，如甲醇等先被洗出，其保留时间为 t_0 ，迁移速度即为电渗速度，而完全溶于胶束的物质，如苏丹 III



■ 13.32 胶束电动毛细管色谱保留示意图

等，则最后被洗脱，保留时间为 t_{mc} ，胶束速度为 $V_{mc} = V_{eo} + V_{ep}$ ，其它溶质即在 t_r 时被洗出 (如图 13.32)。这里两相皆非刚性，胶束为假固定相，类似于液液分配色谱法。保留参数如下

容量因子：

$$\bar{K}' = \frac{t_r - t_0}{t_0(1 - t_r/t_{mc})} \quad (13.6)$$

分辨率：

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \left[\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right] \left[\frac{\bar{K}'_2}{1 + \bar{K}'_1} \right] \left[\frac{1 - t_0/t_{mc}}{1 + (t_0/t_{mc})\bar{K}'_1} \right] \quad (13.7)$$

N 为两峰的平均塔板数，分离因子 $\alpha = \bar{K}'_2/\bar{K}'_1$ ，

分离数：

$$n = 1 + \frac{\sqrt{N}}{4} \ln \frac{t_m}{t_0} \quad (13.8)$$

本章参考文献 [96—111].

习 题

- 13.1 何谓光谱电化学? 目前光谱电化学主要用于研究什么问题? 你认为光谱电化学方法还有可能应用于哪些领域. 试举一例.
- 13.2 在图 13.5 中由曲线 *a* 到 *g* 于 438nm 处测得的吸收率分别为
0.632 0.608 0.567 0.421 0.221 0.097 0.041
试计算由曲线 *a* 到 *g* 所对应的电势下, 邻-二甲基二胺基联苯(OTLD)氧化态和还原态浓度之比, 并以 *E* 对该比值的对数作图, 求电子反应数 *n* 和标准还原电势 $E^{0'}$.
- 13.3 在图 13.7 中, 于 430nm 处, 测得对应电势下各曲线的吸收率数据如下:
E(mV) -46 -146 -166 -186 -206 -226 -246 -296
A(au) 0.101 0.160 0.217 0.293 0.375 0.440 0.496 0.554
试求肌红蛋白的标准还原电势 $E^{0'}$ 和电子反应数 *n*.
- 13.4 在图 13.12 中, 于 293nm 处测得不同时间吸收率数据如下:
t(s) 开路 5 15 25 35 45 700
A(au) 0.167 0.145 0.115 0.094 0.073 0.061 0.027
计算偶氮苯重排反应的速率常数.
- 13.5 何谓表面增强的拉曼光谱? 拉曼光谱电化学方法有何优点?
- 13.6 何谓电致化学发光? 它应用在分析上有何优点?
- 13.7 色谱电化学检测器的优点是什么? 缺点是什么?
- 13.8 双工作电极电化学检测器有何用途?
- 13.9 柱前衍生和柱后衍生有何区别? 分别有何应用?
- 13.10 何谓活体伏安法?
- 13.11 何谓伏安免疫法?
- 13.12 生物电化学传感器有何特点?
- 13.13 何谓等速电泳? 何谓毛细管区带电泳? 有何应用?

附 录

I 标准还原电势表(25℃)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Ag}^{+} + \text{e} = \text{Ag}$	0.7996
$\text{Ag}^{+2} + \text{e} = \text{Ag}^{+} \text{ (4FHCIO}_4\text{)}$	1.987
$\text{AgAc} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Ac}^{-}$	0.64
$\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^{-}$	0.0713
$\text{AgBrO}_3 + \text{e} = \text{Ag} + \text{BrO}_3^{-}$	0.680
$\text{AgC}_2\text{O}_4 + 2\text{e} = \text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	0.4776
$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	0.2223
$\text{AgCN} + \text{e} = \text{Ag} + \text{CN}^{-}$	-0.02
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{CO}_3^{-2}$	0.4769
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{-2}$	0.4463
$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 4\text{e} = 4\text{Ag} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	0.1943
$\text{AgI} + \text{e} = \text{Ag} + \text{I}^{-}$	-0.1519
$\text{AgIO}_3 + \text{e} = \text{Ag} + \text{IO}_3^{-}$	0.3551
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{-2}$	0.49
$\text{AgNO}_2 + \text{e} = \text{Ag} + \text{NO}_2^{-}$	0.59
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^{-}$	0.342
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{AgO} + 2\text{OH}^{-}$	0.74
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^{-}$	0.599
$\text{AgOCN} + \text{e} = \text{Ag} + \text{OCN}^{-}$	0.41
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{S}^{-2}$	-0.7051
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.0366
$\text{AgSCN} + \text{e} = \text{Ag} + \text{SCN}^{-}$	0.0895
$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{SeO}_3^{-2}$	0.3629
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{-2}$	0.653
$\text{Ag}_2\text{WO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{WO}_4^{-2}$	0.466
$\text{Al}^{+3} + 3\text{e} = \text{Al} \text{ (0.1FNaOH)}$	-1.706
$\text{H}_2\text{AlO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Al} + 4\text{OH}^{-}$	-2.35
$\text{As} + 3\text{H}^{+} + 3\text{e} = \text{AsH}_3$	-0.54
$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 6\text{e} = 2\text{As} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.234
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^{+} + 3\text{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.2475

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{1FHC1})$	0.58
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-(\text{1FNaOH})$	-0.08
$\text{Au}^+ + \text{e} = \text{Au}$	1.68
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e} = \text{Au}^+$	1.29
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	1.42
$\text{AuBr}_2^- + \text{e} = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.963
$\text{AuBr}_4^- + 3\text{e} = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.858
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	0.994
$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} = \text{BH}_4^- + 8\text{OH}^-$	-1.24
$\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{B} + 4\text{OH}^-$	-2.5
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.73
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}$	-2.90
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ba}(\text{Hg})$	-1.570
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Ba} + 2\text{OH}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	-2.97
$\text{Be}^{+2} + 2\text{e} = \text{Be}$	-1.70(-1.85)
$\text{Be}_2\text{O}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2\text{Be} + 6\text{OH}^-$	-2.28
$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0.168
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0.46
$\text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.59
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0.32
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Bi} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.1583
$\text{BiOOH} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Bi} + 3\text{OH}^-$	-0.46
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1.087
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1.065
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.59
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.33
$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.6
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-(\text{1FNaOH})$	0.70
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.52
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.61

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0.6992
$\text{Ca}^+ + \text{e} = \text{Ca}$	-3.02
$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e} = \text{Ca}$	-2.76
甘汞电极 Molal KCl	0.2800
甘汞电极 N-KCl	0.2807
甘汞电极 0.1NKCl	0.3337
甘汞电极 饱和 KCl	0.2415
甘汞电极 饱和 NaCl	0.2360
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	-3.02
$\text{Cd}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e} = 2\text{Cd} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.62
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e} = \text{Cd}$	-0.4026
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e} = \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.3521
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cd}(\text{Hg}) + 2\text{OH}^-$	-0.761(-0.81)
$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cd}(\text{Hg}) + \text{CdSO}_4(\text{Sat}/\text{daq})$	-0.4346
$\text{Ce}^{+3} + 3\text{e} = \text{Ce}$	-2.335
$\text{Ce}^{+3} + 3\text{e} = \text{Ce}(\text{Hg})$	-1.4373
$\text{Ce}^{+4} + \text{e} = \text{Ce}^{+3}$	1.4430(1.61)
$\text{Ce}^{+4} + \text{e} = \text{Ce}^{+3}(0.5\text{FH}_2\text{SO}_4)$	1.4587
$\text{Ce}(\text{OH})^{+3} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Ce}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	1.7134
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1.3583
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.90
$\text{ClO}_2 + \text{e} = \text{ClO}_2^-$	1.15
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{HClO}_2$	1.27
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1.64
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1.56
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.59
$\text{ClO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	0.76
$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e} = \text{ClO}_2^-$	0.954
$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.15

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.21(1.23)
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.35
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.62
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.34
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.37
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{ClO}_3^- + 3\text{OH}^-$	0.17
$(\text{CN})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HCN}$	0.37
$2\text{HCNO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = (\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.33
$(\text{CNS})_2 + 2\text{e} = 2\text{CNS}^-$	0.77
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0.28
$\text{Co}^{+3} + \text{e} = \text{Co}^{2+}(3\text{FHNO}_3)$	1.842
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOOH}$	-0.2
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3} + \text{e} = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$	0.1
$\text{Co}(\text{OH})_3 + 2\text{e} = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.2(0.17)
$\text{Cr}^{+2} + 2\text{e} = \text{Cr}$	-0.557
$\text{Cr}^{+3} + \text{e} = \text{Cr}^{+2}$	-0.41
$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cr}^{+6} + 3\text{e} = \text{Cr}^{+3}(2\text{FH}_2\text{SO}_4)$	1.10
$\text{Cr}^{+6} + 3\text{e} = \text{Cr}^{+3}(1\text{FNaOH})$	-0.12
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.2
$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{CrO}_4^{-2} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.12
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.3
$\text{Cs}^+ + \text{e} = \text{Cs}$	-2.923
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	0.522
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{CN}^- + \text{e} = \text{Cu}(\text{CN})_2^-$	1.12
$\text{Cu}^{+2} + \text{e} = \text{Cu}^+$	0.158(0.167)

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Cu}^{+3} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0.3402
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e} = \text{Cu}(\text{Hg})$	0.345
$\text{CuI}_2^- + \text{e} = \text{Cu} + 2\text{I}^-$	0.00
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.361
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.224
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.09
$\text{D}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{D}_2$	-0.0034
$2\text{D}^+ + 2\text{e} = \text{D}_2$	-0.044
$\text{Eu}^{+3} + \text{e} = \text{Eu}^{+2}$	-0.43
$\frac{1}{2}\text{F}_2 + \text{e} = \text{F}^-$	2.85
$\frac{1}{2}\text{F}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{HF}$	3.03
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2.87
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^-$	2.1
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0.409
$\text{Fe}^{+3} + 3\text{e} = \text{Fe}$	-0.036
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$	0.770
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}(\text{1FHCl})$	0.770
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}(\text{1FHClO}_4)$	0.747
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}(\text{1FH}_3\text{PO}_4)$	0.438
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}(\text{0.5FH}_2\text{SO}_4)$	0.679
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}(\text{0.01FNaOH})$	0.46
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}(\text{1FH}_2\text{SO}_4)$	0.69
$\text{FeO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.9
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$\text{Fe}(\text{phenanthroline})_3^{+3} + \text{e} = \text{Fe}(\text{ph})_3^{+2}$	-1.14
$\text{Fe}(\text{phenanthroline})_3^{+3} + \text{e} = \text{Fe}(\text{ph})_3^{+2}(\text{2FH}_2\text{SO}_4)$	1.056
$\text{Ga}^{+3} + 3\text{e} = \text{Ga}$	-0.560
$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1.22
$\text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{GeO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.12
$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.13
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0.0000
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{e} = \text{H}^-$	-2.23

(续 表)

电 极 反 应	$E^\circ(\text{V})$
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{HfO}^{+2} + 2\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.68
$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Hf} + 4\text{OH}^-$	-1.57
$\text{HfO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Hf} + 4\text{OH}^-$	-2.60
$\text{Hg}^{+2} + 2\text{e} = \text{Hg}$	0.851
$2\text{Hg}^{+2} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{+2}$	0.905
$\frac{1}{2}\text{Hg}_2^{+2} + \text{e} = \text{Hg}$	0.7986
$\text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	0.7961
$\text{Hg}_2(\text{Ac})_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Ac}^-$	0.5113
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^-$	0.1396
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.2682
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- (0.1\text{FNaOH})$	0.3419(0.268)
$\text{Hg}_2\text{HPO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	0.639
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.0405
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.123
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0.0984
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{+2}$	0.6158
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	1.5
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0.535
$\text{I}_3^- + 2\text{e} = 3\text{I}^-$	0.5338
$\text{In}^{+2} + \text{e} = \text{In}^+$	-0.40
$\text{In}^{+3} + \text{e} = \text{In}^{+2}$	-0.49
$\text{In}^{+3} + 2\text{e} = \text{In}^+$	-0.40
$\text{In}^{+3} + 3\text{e} = \text{In}$	-0.338
$\text{H}_3\text{IO}_6^{-2} + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{OH}^-$	~0.70
$\text{H}_3\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	~1.7
$\text{HIO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.99
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.49
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085

(续表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e} = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0.56
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.26
$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{e} = \text{IrCl}_6^{3-}$	1.02
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3\text{e} = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.77
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = 2\text{Ir} + 6\text{OH}^-$	0.1
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2.924(-2.923)
$\text{La}^{3+} + 3\text{e} = \text{La}$	-2.37
$\text{La}(\text{OH})_3 + 3\text{e} = \text{La} + 3\text{OH}^-$	-2.76
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3.045(-3.02)
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2.375
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.67
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1.029
$\text{Mn}^{3+} + \text{e} = \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.208
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0.564
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.491
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.588
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.58
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.17
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.40
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Mo} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.0
$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	-1.87
$3\text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HN}_3$	-3.1
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{NH}_4^+$	1.27
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.65
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{e} = 2\text{NO}_2^-$	0.88
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{HNO}_2$	1.07
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.03
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2.7109(-2.712)
$\text{Nb}^{5+} + 2\text{e} = \text{Nb}^{3+}(3\text{FHCl})$	0.344
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{e} = \text{Nd}$	-2.246
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.42

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0.23
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.66
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ni}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.93
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.49
$2\text{NO} + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O}_2^{-2}$	0.10
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.59
$2\text{NO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0.76
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.99
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.80
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.27(1.29)
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46
$2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O}_2^{-2} + 4\text{OH}^-$	-0.18
$2\text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{N}_2\text{O} + 6\text{OH}^-$	0.15
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.81
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01
$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$	-0.85
$\text{Np}^{+3} + 3\text{e} = \text{Np}$	1.9
$\text{Np}^{+4} + \text{e} = \text{Np}^{+3}(\text{1FHClO}_4)$	0.155
$\text{Np}^{+5} + \text{e} = \text{Np}^{+4}(\text{1FHClO}_4)$	0.739
$\text{Np}^{+6} + \text{e} = \text{Np}^{+5}(\text{1FHClO}_4)$	1.137
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+(\text{10}^{-7}\text{M}) + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$	0.815
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.073
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.146
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}$	2.42
$\text{OH} + \text{e} = \text{OH}^-$	1.4
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 3\text{OH}^-$	0.87
$\text{OsO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e} = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.85

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{P} + 3\text{H}^{+} + 3\text{e} = \text{PH}_3(\text{g})$	-0.04
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{PH}_3(\text{g}) + 3\text{OH}^{-}$	-0.087
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0.1263 (-0.126)
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{Hg})$	-0.1205
$\text{PbBr}_2 + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{Hg}) + 2\text{Br}^{-}$	-0.275
$\text{PbCl}_2 + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{Hg}) + 2\text{Cl}^{-}$	-0.262
$\text{PbF}_2 + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{Hg}) + 2\text{F}^{-}$	-0.3444
$\text{PbHPO}_4 + \text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{HPO}_4^{-2}$	-0.2448
$\text{PbI}_2 + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{Hg}) + 2\text{I}^{-}$	-0.358
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Pb} + 2\text{OH}^{-}$	-0.576
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46
$\text{HPbO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Pb} + 3\text{OH}^{-}$	-0.54
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{PbO} + 2\text{OH}^{-}$	0.28
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.685
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{-2}$	-0.356
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} = \text{Pb}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{-2}$	-0.3505
$\text{Pd}^{+2} + 2\text{e} = \text{Pd}$	0.83
$\text{Pd}^{+2} + 2\text{e} = \text{Pd}(1\text{FHCl})$	0.623
$\text{Pd}^{+2} + 2\text{e} = \text{Pd}(4\text{FHClO}_4)$	0.987
$\text{PdCl}_4^{-2} + 2\text{e} = \text{Pd} + 4\text{Cl}^{-}$	0.623
$\text{PdCl}_6^{-2} + 2\text{e} = \text{PdCl}_4^{-2} + 2\text{Cl}^{-}$	1.29
$\text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pd} + 2\text{OH}^{-}$	0.1
$\text{H}_2\text{PO}_2^{-} + \text{e} = \text{P} + 2\text{OH}^{-}$	-1.82
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^{+} + \text{e} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.51
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.50 (-0.59)
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^{+} + 3\text{e} = \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.49
$\text{H}_3\text{PO}_3^{-2} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{H}_2\text{PO}_2^{-} + 3\text{OH}^{-}$	-1.65
$\text{H}_3\text{PO}_3^{-2} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} = \text{P} + 5\text{OH}^{-}$	-1.71
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276 (-0.2)
$\text{PO}_4^{-3} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{HPO}_3^{-2} + 3\text{OH}^{-}$	-1.05
$\text{Pt}^{+2} + 2\text{e} = \text{Pt}$	~1.2
$\text{PtCl}_4^{-2} + 2\text{e} = \text{Pt} + 4\text{Cl}^{-}$	0.73
$\text{PtCl}_6^{-2} + 2\text{e} = \text{PtCl}_4^{-2} + 2\text{Cl}^{-}$	0.74
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Pt} + 2\text{OH}^{-}$	0.16
$\text{Pu}^{+4} + \text{e} = \text{Pu}^{+3}(1\text{FHClO}_4)$	0.982

(续表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Pu}^{+5} + e = \text{Pu}^{+4}(0.5\text{FHCl})$	1.099
$\text{Pu}^{+6} + e = \text{Pu}^{+5}(1\text{FHClO}_4)$	0.9184
$\text{Pu}^{+6} - 2e = \text{Pu}^{+4}(1\text{FHCl})$	1.052
Quinhydrone Elec. $\cdot \text{H}^+$, $\alpha=1$	0.6995
$\text{Rb}^{+} + e = \text{Rb}$	-2.925(-2.99)
$\text{Re}^{+3} + 3e = \text{Re}$	0.3~
$\text{ReO}_4^{-} + 4\text{H}^{+} + 3e = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.51
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.26
$\text{ReO}_4^{-} + 2\text{H}^{+} + e = \text{ReO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.768
$\text{ReO}_4^{-} + 4\text{H}_2\text{O} + 7e = \text{Re} + 8\text{OH}^{-}$	-0.81
$\text{ReO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 7e = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.367
$\text{Rh}^{+4} + e = \text{Rh}^{+3}$	1.43
$\text{RhCl}_6^{-3} + 3e = \text{Rh} + 6\text{Cl}^{-}$	0.44
$\text{Ru}^{+3} + e = \text{Ru}^{+2}(0.1\text{FHClO}_4)$	-0.11
$\text{Ru}^{+3} + e = \text{Ru}^{+2}(1-6\text{FHCl})$	-0.084
$\text{Ru}^{+4} + e = \text{Ru}^{+3}(0.1\text{FHClO}_4)$	0.49
$\text{Ru}^{+4} + e = \text{Ru}^{+3}(2\text{FHCl})$	0.858
$\text{RuO}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e = \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.8
$\text{RuO}_4^{-} + e = \text{RuO}_4^{-2}$	0.59
$\text{RuO}_4(\text{aq}) + e = \text{RuO}_4^{-}$	1.00
$\text{S} + 2e = \text{S}^{-2}$	-0.508
$\text{S} + 2\text{H}^{+} + 2e = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.141
$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + e = \text{HS}^{-} + 2\text{OH}^{-}$	-0.478
$\text{S}_2\text{O}_6^{-2} + 4\text{H}^{+} + 2e = 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0.6
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + 2e = 2\text{SO}_4^{-2}$	2.0(2.05)
$\text{S}_4\text{O}_8^{-2} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{-}$	0.09(0.10)
$\text{Sb} + 3\text{H}^{+} + 3e = \text{H}_3\text{Sb}$	-0.51
$\text{Sb}^{+3} + 2e = \text{Sb}^{+2}(3.5\text{FHCl})$	0.75
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 6e = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.1454(0.152)
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^{+} + 4e = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.69
$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{aq}) + 6\text{H}^{+} + 4e = 2\text{SbO}^{+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.64
$\text{SbO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 3e = \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.212
$\text{SbO}_2^{-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Sb} + 4\text{OH}^{-}$	-0.66
$\text{SbO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SbO}_2^{-} + 2\text{OH}^{-}$	-0.59
$\text{Sc}^{+3} + 3e = \text{Sc}$	-2.08

(续表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Se}^{+2} + 2\text{e} = \text{Se}$	-0.78
$\text{Se} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	-0.36
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e} = \text{Se} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.74
$\text{SeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Se} + 6\text{OH}^{-}$	-0.35
$\text{SeO}_4^{-2} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.15
$\text{SeO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SeO}_3^{-2} + 2\text{OH}^{-}$	0.03
$\text{SiF}_6^{-2} + 4\text{e} = \text{Si} + 6\text{F}^{-}$	-1.2
$\text{SiO}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.84
$\text{SiO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Si} + 6\text{OH}^{-}$	-1.73
$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0.1364
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}$	0.15
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}(0.1\text{FHCl})$	0.070
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}(1\text{FHCl})$	0.139
$\text{HSnO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Sn} + 3\text{OH}^{-}$	-0.79
$\text{Sn}(\text{OH})_6^{-2} + 2\text{e} = \text{HSnO}_2^{-} + 3\text{OH}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	-0.96
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{HS}_2\text{O}_4^{-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.08
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.45
$2\text{SO}_3^{-2} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_4^{-2} + 4\text{OH}^{-}$	-1.12
$2\text{SO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{-2} + 6\text{OH}^{-}$	-0.58
$\text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.20
$2\text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.2
$\text{SO}_4^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{SO}_3^{-2} + 2\text{OH}^{-}$	-0.92
$\text{Sr}^{+2} + 2\text{e} = \text{Sr}$	-2.89
$\text{Sr}^{+2} + 2\text{e} = \text{Sr}(\text{Hg})$	-1.793
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Sr} + 2\text{OH}^{-} + 8\text{H}_2\text{O}$	-2.99
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^{+} + 10\text{e} = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.71
$\text{TcO}_4^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e} = \text{TcO}_2(\text{c}) + 2\text{H}_2\text{O}$	0.738
$\text{Te} + 2\text{e} = \text{Te}^{-2}$	-0.92
$\text{Te} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{H}_2\text{Te}(\text{Ag})$	-0.69(-0.72)
$\text{Te}^{+4} + 4\text{e} = \text{Te}(2.5\text{FHCl})$	0.63
$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.593
$\text{TeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Te} + 6\text{OH}^{-}$	-0.02
$\text{TeO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 7\text{e} = \text{Te} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.472
$\text{H}_6\text{TeO}_6(\text{s}) + 2\text{H}^{+} + 2\text{e} = \text{TeO}_2(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$	1.02
$\text{Th}^{+4} + 4\text{e} = \text{Th}$	-1.90

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(V)$
$\text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Th} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.80
$\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = \text{Th} + 4\text{OH}^-$	-2.64
$\text{Ti}^{+2} + 2\text{e} = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Ti}^{+3} + \text{e} = \text{Ti}^{+2}$	-2.0
$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.86
$\text{Ti}(\text{OH})^{+3} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Ti}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	0.06
$\text{Tl}^+ + \text{e} = \text{Tl}$	-0.3363
$\text{Tl}^+ + \text{e} = \text{Tl}(\text{Hg})$	-0.3338
$\text{Tl}^{+3} + \text{e} = \text{Tl}^{+2}$	-0.37
$\text{Tl}^{+3} + 2\text{e} = \text{Tl}^+$	1.247
$\text{Tl}^{+3} + 2\text{e} = \text{Tl}^+(1\text{FHCl})$	0.783
$\text{TlBr} + \text{e} = \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{Br}^-$	-0.606
$\text{TlCl} + \text{e} = \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{Cl}^-$	-0.555
$\text{TlI} + \text{e} = \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{I}^-$	-0.769
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	0.02
$\text{TlOH} + \text{e} = \text{Tl} + \text{OH}^-$	-0.3445
$\text{Ti}(\text{OH})_3 + 2\text{e} = \text{TlOH} + 2\text{OH}^-$	-0.05
$\text{Ti}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = \text{Tl}(\text{Hg}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.4360
$\text{U}^{+3} + \text{e} = \text{U}$	-1.8
$\text{U}^{+4} + \text{e} = \text{U}^{+3}$	-0.61
$\text{U}^{+4} + \text{e} = \text{U}^{+3}(1\text{FHClO}_4)$	-0.631
$\text{U}^{+3} + \text{e} = \text{U}^{+3}(1\text{FHCl})$	1.020
$\text{U}^{+6} + \text{e} = \text{U}^{+5}(1\text{FHClO}_4)$	0.063
$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.62
$\text{UO}_2^{+2} + \text{e} = \text{UO}_2^+$	0.062
$\text{UO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.334
$\text{VO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{U} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.82
$\text{V}^{+2} + 2\text{e} = \text{V}$	-1.2
$\text{V}^{+3} + \text{e} = \text{V}^{+2}$	-0.255
$\text{V}^{+3} + \text{e} = \text{V}^{+3}(1\text{FNaOH})$	-0.74
$\text{VO}^{+2} + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{V}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	0.337
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e} = \text{VO}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.00
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 4\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.25
$\text{W}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.04

(续 表)

电 极 反 应	$E^{\circ}(V)$
$WC_2 + 4H^+ + 4e = W + 2H_2O$	-0.12
$WO_3 + 6H^+ + 6e = W + 3H_2O$	-0.09
$2WO_3 + 2H^+ + 2e = W_2O_5 + H_2O$	-0.03
$Y^{+3} + 3e = Y$	-2.37
$Zn^{+2} + 2e = Zn$	-0.7628
$Zn^{+2} + 2e = Zn(Hg)$	-0.7628
$ZnO_2^{-2} + 2H_2O + 2e = Zn + 4OH^-$	-1.216
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 2e = Zn(Hg) + SO_4^{2-}(Sat/dZnSO_4)$	-0.7993
$ZrO_2 + 4H^+ + 4e = Zr + 2H_2O$	-1.43
$ZrO(OH)_2 + H_2O + 4e = Zr + 4OH^-$	-2.32

II 半波电势表*

表A的排列

本表包括某些无机去极剂的半波电势,按元素符号字母的顺序排列,援用1956年A. A. Vlček[*Chem. listy*, 50, 400(1956)]所整理发表的半波电势表,一直到现在,该表是最完善的。但是我们只挑选其中的一些,本表仅约为Vlček所收集的1/6。本表援引包括在Vlček表中在滴汞电极上为可逆性能的去极剂的所有半波电势,对于其它一些去极剂只援引出比较一般性介质中的半波电势值。

在“去极剂”栏中引出在溶液中可能存在的质点形态,在尚未知道哪一个溶液组分与活性离子结合时,用 $Me^{\alpha}(X)$ 表示, α 代表离子的原子价态。若已知那一个溶液组分与活性离子结合,但并不知道是怎样的形态,则用 $Me^{\alpha}(K)$ 标明,符号K用来表示一般络合剂的缩写。

在“溶液组成”栏中尽可能引出全部测定半波电势的实验条件。对每一个去极剂,溶液组分是由最惰性的(例如 ClO_4^-)到取代倾向逐步地增加的次序排列。溶液组成的浓度或用克分子浓度(M)表示,或用克式量(F)浓度表示。缓冲溶液时,仅引出相应盐的浓度和pH值。但盐的名称只缩写且未注明为缓冲溶液。

“反应栏”中引出相当于所生成相应波的原子价转换。原子价态的变化与形成电活性的中心质点(原子或离子)有关。

“ $E_{1/2}$ ”栏中列出在常温下(即20—25℃下)对饱和甘汞电极(SCE)的半波电势值。符号↑表示所指去极剂由于汞的溶解而直接还原。如果原子价的转换相同,由于

* 引自J. 海洛夫斯基等著,汪尔康译,“极谱学基础”科学出版社,1966

去极剂(或产物)具有不同的形态而产生数个波, 则引出的各半波电势值间用一大括弧连结, 逐级原子价转换的半波电势分别按次序列入, 与在“反应栏”中所引的原子价态的转换相当。

“备注”栏引出关于阳极波(a)或阴极波(k)以及可逆波(ar 或 kr)。若在原始工作中仅引出一种原子价转换, 而实际上还存在另外的转换(阴极的或阳极的)时, 则波形以短线标明(如 a- 或 k-)。

表 B 的排列

本表包括最重要的有机物的半波电势,基本上取材于 J Heyrovsky 和 P.Zuman “Einführung in die praktische Polarographie”, VEB Verlag Technik, Berlin: 1959 中所引的半波电势值均以饱和甘汞电极为基准。至于其它有机化合物的半波电势值可查阅另一些内容丰富的表, 例如, P.Zuman *Collection*, 15, 1107(1950), А П. Терентьев, Л А Яновская, Поляррографический Метод В Органической химии, Госхимиздат, Москва, 1957. K.Schwabe *polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1957.

在“溶液组成”栏中给出基本电解质或缓冲溶液阴离子(例如硼酸盐, 磷酸盐等)。复杂的缓冲溶液时, 引出作者的命名 (McIlvaine, Clark-Lubs; 缩写 BR 表明 Britton-Robinson)。若在原始工作中未引出缓冲溶液组成, 则在该栏中只标明“缓冲溶液”。

符号和缩写的意义

- ↑ 在 $E_{1/2}$ 栏中表示所指去极剂由于汞的溶解而直接还原。
 → 在 $E_{1/2}$ 栏中表示达到所用基本电解质沉积时去极剂的波仍不产生。
 ? $E_{1/2}$ 值不确定, 原子价态不确定, 络合物组成不确定, 溶液组成不确定。

A	普通阴离子	general anion
Ac	醋酸盐	acetate
aq(Me ⁺ aq)	水化离子	hydrated ion
BR	BR缓冲溶液	Britton-Robinson buffer
Cit	柠檬酸盐	citrate
en	乙(撑)二胺	ethylenediamine
enta	乙二胺四乙酸	ethylenediaminetetraacetic acid
Et	乙基	ethyl
ge	动物胶	gelatine
Gly	甘氨酸	glycine

chenta	环己二胺四乙酸	cyclohexanediaminetetraacetic acid
K	第二栏底液中的络合剂的一般符号。	
Me	甲基	methyl
nita	氮三乙酸	nitritotriacetic acid
Ox	草酸盐	oxalate
Py	吡啶	pyridine
sat	饱和	saturated
Sulfosalic	磺基水杨酸盐	sulfosalicylate
Tart	酒石酸盐	tartrate
X	未定溶液组成	indefinite solution component
μ	离子强度	ionic strength

A. 无机去极剂半波电势表

[对饱和甘汞电极(SOE)]

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
Ag				
Ag^+	在所有溶液中从 Hg 溶解起 Ag^+ 已淀积	$1 \rightarrow 0$	\uparrow	k
Al				
$Al^{3+} \cdot aq$	$0.2M Li_2SO_4$, $5 \times 10^{-3} M H_2SO_4$	$3 \rightarrow 0(?)$	-1.64	k
As				
$As^V Cl_x^{(5-x)+} (?)$	11.5M HCl	$5 \rightarrow 0(?)$	\uparrow	k
$As^{III} O_2^-(?)$	1M H_2SO_4 , 0.01% ge	$0 \rightarrow (-3)$	-0.5	k
		$3 \rightarrow 0$	-0.7	k
	1M HCl	$0 \rightarrow (-3)$	-1.0	k
		$3 \rightarrow 0$	-0.43	k
0.5M KOH	$0 \rightarrow (-3)$	(-0.6)	极大	
	$3 \rightarrow 5$	-0.26	a	
Au				
$Au(OH)_2^-$	2M NaOH; KOH; LiOH	$3 \rightarrow 1$	\uparrow -0.48	k* k
$Au(en)_2^{3+}$	1M en-Tart, pH5.7	$3 \rightarrow 0$	-0.08	k
$Au(CN)_2^-$	0.1M KCN	$3 \rightarrow 1$	\uparrow	k
		$1 \rightarrow 0$	-1.4	k
$Au(CN)_2^-$	0.1M KCN	$1 \rightarrow 0$	-1.4	k

* 二波之比与时间有关。 $E_{1/2}$ 随着动物胶浓度增高向负电位推移。

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
Ba				
$Ba^{2+}\cdot aq$	Et_4NI	$2\rightarrow 0$	-1.94	k
Be				
$Be^{2+}\cdot aq$?	(?)	-1.8	k
Bi				
BiO^+	1NHNO ₃ , 0.01%ge	$3\rightarrow 0$	-0.01	k
$BiCl_4^-$	1MHCl, 0.01%ge	$3\rightarrow 0$	-0.09	kr
$Bi^{III}(K)$	0.5M Ac ⁻ , nita, pH4.6	$3\rightarrow 0$	-0.32	k
	0.5M Ac ⁻ , enta, pH4.6	$3\rightarrow 0$	-0.63	k
Br				
$HBrO_2$	Britton-Robinson 缓冲溶液, pH2.0	$5\rightarrow(-1)$	-0.60	k
BrO_2^-	Britton-Robinson 缓冲溶液, pH1.7	$5\rightarrow(-1)$	-1.16	k
	0.1M KCl	$5\rightarrow(-1)$	-1.78	k
	0.1M CaCl ₂	$5\rightarrow(-1)$	-1.51	k
	0.1M BaCl ₂	$5\rightarrow(-1)$	-1.55 ₅	k
	0.07MKCl, 0.22MLaCl ₃ 4×10 ⁻³ MHCl		-1.1*	
Ca				
$Ca^{2+}\cdot aq$	Me_4NCl^-	$2\rightarrow 0$	-2.22	k
	Me_4NCl , 80%乙醇	$2\rightarrow 0$	-2.1 ₃	k
Cd				
$Cd^{2+}\cdot aq$	1MHClO ₄ , 0.01%ge	$2\rightarrow 0$	-0.62	k
$Cd^{2+}\cdot aq$	1MHNO ₃ , 0.01%ge	$2\rightarrow 0$	-0.59	kr
	0.1M KNO ₃	$2\rightarrow 0$	-0.578	kr
	0.5M H ₂ SO ₄	$2\rightarrow 0$	-0.59	k

*不连续的电位。

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
$\text{Cd}^{2+}\cdot\text{aq}(?)$	0.4M Ac^- , pH4.7	2→0	-0.61	k
$\text{Cd}(\text{Cl})_2^{(2-2)+}$	0.1M KCl , 0.01% ge	2→0	-0.600	kr
	4M NaCl	2→0	-0.69	kr
$\text{CdBr}_2^{(2-2)+}$	0.5M KBr	2→0	-0.65	kr
	3M KBr	2→0	-0.70	kr
CdI_2^-	0.1M KI	2→0	-0.65 ₃	kr
	3M KI	2→0	-0.80	kr
$\text{Cd}(\text{CNS})_2^{(2-2)+}$	KNO_3 , 0.1M KCNS , $\mu=2$	2→0	-0.58 ₃	k
	2M KCNS	2→0	-0.66 ⁴	k
$\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_8)_4^{2-}$	0.1M KNO_3 , 1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0.01% ge	2→0	-0.78	k
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	0.1M NH_4NO_3 , 0.1M NH_3	2→0	-0.67 ₄	kr
	1M NH_4Cl , 1M NH_3	2→0	-0.81	k
$\text{Cd}^{\text{II}}(\text{K})$	0.4M Ac^- , 0.1M nita	2→0	-0.87	k
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	0.1M KNO_3 , 1M KCN , 0.01% ge	2→0	-1.16	k
Ce				
Ce^{4+}aq	H_2SO_4	4→3	↑	k
$\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{en})_2$	0.1Men	4→3	-0.71	k
Cl				
NaClO_2	0.1N Na_2SO_3 , NaOH , pH12.5	3→(-1)	-1.02	k
Co				
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0.1M NaClO_2	3→2	-0.25	k
		2→0	-1.23	k
	1M HNO_3	3→2	-0.28	k
	1M H_2SO_4	3→2	-0.38 ₃	k
	0.1M K_2SO_4	3→2	-0.46	k
		2→0	-1.23	k
	1M HCl	3→2	-0.22	k
	1M KCl	3→2	-0.20	k
	0.5M NaOH	3→2	-0.35 ₃	k
	7M NH_3 , 2M NH_4NO_3	3→2	-0.29	k

(续 表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	0.1M en	3→2	-0.45 _s	kr
$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{1-}$	1M KCN	3→1	-1.45	k
$\text{Co}^{2+}\cdot\text{aq}$	0.05M K_2SO_4	2→0	-1.21	k
	0.5M K_2SO_4	2→0	-1.43	k
$\text{CoCl}_2^{(2-2)+}$	5M CaCl_2	2→0	-0.82	k
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	4M NH_3 , 0.05M NH_4Cl	2→0	-1.45	k
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O}]^{2+}$	1.25M NH_3 , 1M NH_4Cl	2→0	-1.40	k
$\text{Co}(\text{Py})_2^{2+}$	0.03M Py, 0.25M KCl	2→0	-1.02	k
Cr				
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1M H_2SO_4	6→3	↑	k
	1M KCl	6→3	-0.28	k
			-0.96	k
		3→2	-1.50	k
		2→0	-1.70	k
	1M KOH	6→3	-1.03	k
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0.1M NH_3 , 0.1M NH_4Cl	6→3	-0.46	k
	1M K_2SO_4	3→2	-1.03 _s	k
		2→0	-1.63	k
$[\text{CrCl}_6]^{3-}$	10M CaCl_2	3→2	-0.51	kr
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1M NH_3 , 1M NH_4Cl	3→2	-1.42	k
	0.005% ge			
$\text{Cr}(\text{Py})_2^{3+}$	0.1M Py, 0.1M Py·HCl	3→2	-0.95	k-
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	1M KCN	3→2	-1.38	kr
Cr^{2+}	0.1N Na_2SO_4	2→3	-0.58	a-
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_3^{3+}$	5M NH_4Cl , 0.1M NH_3	2→3	-0.8 _s	a-
Cs				
$\text{Cs}^+\cdot\text{aq}$	0.1M Me_4NOH	1→0	-2.09	kr
Cu				
$\text{Cu}^{2+}\cdot\text{aq}$	0.5M H_2SO_4 , 0.01% ge	2→0	0.00	kr
$[\text{CuCl}_2]^{(2-2)+}$	1M KCl	2→1	↑	k
		1→0	-0.23	k
$[\text{Cu}(\text{CNS})_2]^{(2-2)+}$	0.1M KCNS	2→1	-0.02	k
		1→0	-0.39	k

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/1}$	备注
$\text{Cu}(\text{Ox})_2^{2-}$	1M KCNS	2→0	-0.62	k
	1.0FK-Ox, pH5.7-10	2→0	-0.27	k
	0.5M Ac^- , pH4.6, nita	2→0	-0.16	k
	0.25M enta, pH5.0	2→0	-0.320	k
	1M NH_3 , 1M NH_4Cl	1→2 1→0	-0.25 -0.54	ar kr
Dy				
$\text{Dy}^{3+}\cdot\text{aq}$	†	3→0(?)	-1.8 ₃	k
Er				
$\text{Er}^{3+}\cdot\text{aq}$	†	3→0(?)	-1.8 ₃	k
Eu				
$\text{Eu}^{3+}\cdot\text{aq}$	1.75M HClO_4	3→2	-0.76	k
	0.2M KCl	3→2	-0.72	k
$\text{Eu}^{\text{III}}(\text{enta})$	1M enta, pH6-8	3→2	-1.22	kr
$\text{Eu}^{3+}\cdot\text{aq}$	1.75M HClO_4	2→3	-0.46	a
	0.2M KCl	2→3	-0.54	a
Fe				
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cl})$	1M-3M HCl	3→2	†	k
$\text{Fe}(\text{Ox})_2^{2-}$	0.2F Na-Ox, pH 3.7-5.25	3→2	-0.24	kr
	0.5F Na-Tart, pH5.8	3→2	-0.17	kr
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HTart})$		2→0	-1.50	k
$[\text{Fe}(\text{sulfosalic})_2]^{6-}$	0.5M 硼酸盐			
	0.01M sulfosalic^- , NaClO_4 , $\mu=1$	3→2	-0.56 ₃	kr
$\text{Fe}(\text{K})_2^{2+}$	4M NaOH, 1M NaCl	2→0	-1.30	k
	0.25M $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	3→2	-1.00	kr
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{nita})$	0.4M Ac^- , pH4.6, nita	3→2	+0.03	k
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{enta})$	0.04M enta, $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$, $\mu=0.15$, pH2	3→2	-0.05	kr

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
Fe(CN) $\frac{1}{2}$ $^-$ Fe(C $_2$ H $_5$) $\frac{1}{2}$ $^-$ Fe $^{2+}$ ·aq Fe II (X) Fe(CO) $_5$	0.04M enta, HClO $_4$ +NaClO $_4$ $\mu=0.15$, pH7	3 \rightarrow 2	-0.15	kr
	0.1M H $_2$ SO $_4$	3 \rightarrow 2	+0.24	kr
	0.1M HClO $_4$	3 \rightarrow 2	+0.16	kr
	1M NaClO $_4$	2 \rightarrow 0	-1.43	k
	1M BaCl $_2$; 1M KCl	2 \rightarrow 0	-1.3	k
Fe II (X)	1M NH $_3$, 1M NH $_4$ Cl	2 \rightarrow 0	-1.52	k
Fe(CO) $_5$	0.4M Me $_4$ NCl, 乙醇	0 \rightarrow (-2)	-1.6	k
Ga				
Ga $^{3+}$ ·aq	0.1M KNO $_3$	3 \rightarrow 0	-1.12	k
GaF $\frac{1}{2}$ $^-$	0.1M NaF	3 \rightarrow 0	-1.42	k
[Ga(NH $_3$) $_z$] $^{3+}$	1M NH $_3$, 1M NH $_4$ Cl	3 \rightarrow 0	-1.58,	k
Gd				
Gd $^{3+}$ ·aq	0.1M LiCl, 0.01%ge, 8×10^{-4} M Gd $^{3+}$	3 \rightarrow 0(?)	-1.74	k
Ge				
Ge IV (X)	0.1M NH $_3$, 0.1M NH $_4$ Cl	4 \rightarrow 0	-1.4 } -1.7 }	k
Ge IV (K)	0.2M enta, pH6-8	4 \rightarrow 0	-1.3	k
Ge II Cl $\frac{1}{2}$ $^{2-2+}$	0.55M HCl, 2.4×10^{-3} M Ge $^{2+}$	2 \rightarrow 0	-0.42	k
Ge II	4M H $_2$ SO $_4$	2 \rightarrow 4	-0.10	a
H				
H $_3$ O $^+$	0.1M KCl; 0.1M KClO $_3$	1 \rightarrow 0	-1.58	k
Hg				
Hg $^+$, Hg $^{2+}$	自由离子不产生分开的波			
Hg $^{2+}$ 的络合物				
Hg(OH) $_2$	0.1M KNO $_3$, 1×10^{-3} M NaOH	0 \rightarrow 2	+0.08	a

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
Hg(CNS) ₂	0.1M KNO ₃ , 1×10 ⁻³ M KCNS	0→2	+0.18	a
Hg(enta) ²⁻	Ac ⁻ pH4.65, 8×10 ⁻⁴ M Hg(enta) ²⁻	2→0	+0.160	kr
Hg(CN) ₂	Ac ⁻ pH4.65, 8×10 ⁻⁴ M enta	0→2	+0.162	ar
	0.1M Clark-Lubs 缓冲溶液			
	2×10 ⁻⁴ M Hg(CN) ₂ pH7 0.1M KCl,	2→0	-0.18	k
Hg(SO ₃) ₂ ²⁻	2×10 ⁻⁴ M Hg(CN) ₂ , 0.1M NaOH	2→0	-0.32	k
	0.1M NaOH, 5×10 ⁻⁴ M KCN	0→2	-0.45*	a
	0.1M KNO ₃ , 2×10 ⁻³ M Na ₂ SO ₃	0→2	-0.02	a
Hg ₂ ²⁺ (Hg ²⁺)1×10 ⁻³ M阴离子沉淀				
Hg ₂ Cl ₂	0.1M Na ₂ SO ₄ , 1×10 ⁻³ M H ₂ SO ₄	0→1	+0.268	a
Hg ₂ Br ₂	0.1M K ₂ SO ₄	0→1	+0.17	a
Hg ₂ I ₂	0.1M KNO ₃	0→1	-0.03	a
Hg ₂ (N ₂) ₂	0.1M K ₂ SO ₄	0→1	+0.27	a
HgS	2M NaOH	0→2	-0.79	a
HgSe	NaOH,pH12	0→2	-0.94	a
Ho				
Ho ³⁺ ·aq	?	3→0	-1.8 ₁	k
In				
In ³⁺ ·aq	HClO ₄ ; H ₂ SO ₄ ; HNO ₃	3→0	-1.0	k
InCl ₂ ⁻⁽³⁻²⁾⁺	1M KCl	3→0	-0.61 ₂	kr
InBr ₂ ⁽³⁻²⁾⁺	1M KBr	3→0	-0.579	k
InI ₂ ⁽³⁻²⁾⁺	1.3M KI	3→0	-0.56	k

*波开始处

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	反 应	$E_{1/2}$	备注
Ir				
$\text{Ir}^{IV}(\text{F})$	0.5F Na_2F_2 , 0.01% ge	4 \rightarrow ?	-1.4	k
I				
$\text{I}^{VII}\text{O}_4^-$	在所有介质中	7 \rightarrow 5	\uparrow	k
HIO_3	Britton-Robinson 缓冲溶液 pH4.36	5 \rightarrow (-1)	参看 IO_3^-	k
IO_3^-	0.2M KNO_3 ; 0.2M KCl	5 \rightarrow (-1)	-0.45	k
	0.1M KCl , 0.1M NaOH	5 \rightarrow (-1)	-1.23	k
	0.2M CaCl_2	5 \rightarrow (-1)	-1.21	k
	0.1M KCl , 0.1M LaCl_3	5 \rightarrow (-1)	-0.98	k
		5 \rightarrow (-1)	-0.38*	k
K				
$\text{K}^+\cdot\text{aq}$	0.1M Me_4NCl ; 0.1M Me_4NOH	1 \rightarrow 0	-2.128	kr
La				
La^{3+}	0.01M $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	3 \rightarrow 0	-1.9	k
Li				
$\text{Li}^+\cdot\text{aq}$	0.1M Me_4NCl ; 0.1M Me_4NOH	1 \rightarrow 0	-2.34 ₃	k
Lu				
$\text{Lu}^{3+}\cdot\text{aq}$?	3 \rightarrow 0(?)	-1.8	k
Mg				
$\text{Mg}^{2+}\cdot\text{aq}$	Me_4NCl	2 \rightarrow 0	-2.2	k
Mn				
$\text{Mn}^{III}(\text{K})$	1M NaCl , 4M NaOH 0.2M $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	3 \rightarrow 2	-0.45	kr
$\text{Mn}^{III}(\text{K})$	0.2M NH_3 , 0.2M NH_4Cl 0.05N 试铁灵	3 \rightarrow 2	-0.33	kr

* 不连续的电位。

(续 表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
$Mn(CN)_6^{4-}$	1.5M KCN	3→2	↑	k
		2→0	-1.4	k
$Mn^{2+} \cdot aq$	1M NaOH	2→0	-1.7	k
	0.1M KCl	2→0	-1.48	k
$Mn^{II}Cl(?)$	6M LiCl	2→0	-1.39	k
Mn^{II}	0.1M KCNS	2→0	-1.50	k
$Mn^{II} \cdot (Tart)$	2M NaOH, 5% KNaTart	2→0	-1.70	k
		2→3	-0.4	a
Mn^{II}	1M NH_3 , 1M NH_4Cl 0.005% ge	2→0	-1.65	k
Mo				
$Mo^{VI}O_4^{2-}$	0.5M H_2SO_4	6→5	-0.29	k
		5→3	-0.84	k
	1M HCl	6→5	-0.14	k
		5→3	-0.53	k
$Mo^{IV} (?)$	0.8M HCl	4→(?)	-0.15	a
$Mo^{III} (?)$	0.8M HCl	3→(?)	-0.15	a
N				
NVO_3^-	0.1M Me_4NCl 0.1M $CaCl_2$ 0.1M $CeCl_3$ 0.1M $LaCl_3$	5→(?)	-2.1*	k
			-1.7 ₄	k
			-1.2	k
			-1.2**	k
$HN^{III}O_2$	0.1M HCl, 0.2M NaCl 0.1M $LaCl_2$	3→(?)	-0.96	k
			-1.2**	k
$N^{II}O$	1M KCl, 0.1M HCl	(?)	-0.5	k
			-1.1	k
NH_2OH	Sørensen缓冲溶液 pH9	(-1)→1	+0.04	a
	Sørensen缓冲溶液 pH12		-0.21	a
	Britton-Robinson缓冲溶液 pH4	(-1)→(-3)	-1.45	k
	Britton-Robinson缓冲溶液 pH9		-1.7	k

* 波脚处的电位.

** 不连续的电位.

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
NH_2NH_2 NH_4^+	1M NaOH, 3M NaCl	$(-2) \rightarrow 0$	-0.29	a
	0.1M Me ₄ NCl	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4$	-2.03	k
	0.05M Me ₄ NOH		-2.22	k
Na				
$\text{Na}^+ \cdot \text{aq}$	0.1M Me ₄ NCl; 0.1M Me ₄ NOH	1→0	-2.104	kr
Nb				
NbO^{2+}	0.1M KCl, pH2.6	5→?	-1.3	k
NbCl_6^-	12M HCl	5→4	-0.46	kr
$[\text{NbCl}_4 \cdot \text{K}]^-$	11.4M HCl, 5%乙二醇	5→4	-0.42	kr
$\text{Nb}^{\text{V}}\text{K}$	0.1M enta, pH3.05	5→4	-0.61	k
		4→?	-1.05	k
$\text{Nb}^{\text{III}} \cdot \text{Cl}$	12M HCl	3→5	-0.32	a
$\text{Nb}^{\text{II}} \cdot (?)$	10M HCl, 20%乙二醇	2→(?)	-0.53	a
Nd				
Nd^{2+}	0.1M LiCl, $2 \times 10^{-3}\text{M H}_2\text{SO}_4$	3→0(?)	-1.82	k
Ni				
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ni}^+$	0.1M NaClO ₄ , 90%乙醇	3→2	-0.08	kr
$\text{Ni}^{2+} \cdot \text{aq}$	HClO ₄ , pH0-2	2→0	-1.1	k
$\text{Ni}^{2+} \cdot \text{aq}$	1M KCl	2→0	-1.1	k
$\text{Ni}(\text{CNS})_2^{(2-2)+}$	0.5M KCNS	2→0	-0.69	k
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	1M NH ₃ , 1M NH ₄ Cl, 0.005%ge	2→0	-1.09	k
$\text{Ni}(\text{Py})_6^{2+}$	1M KCl, 0.5M Py, 0.01%ge	2→0	-0.78	k
$\text{Ni}(\text{CN})_4^-$	1M KCl, 0.1M KCN	2→0	-1.42	k
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	1M KCN	1→2	-0.80	a
Np				
$\text{Np}^{4+} \cdot \text{aq}$	1M HClO ₄	4→3	-0.10	k
	1M HCl	4→3	-0.10	kr
$\text{Np}^{3+} \cdot \text{aq}$	1M HClO ₄	3→4	-0.06 ₄	a

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
O				
O ₂	缓冲溶液 pH1-10	0→(-1)	-0.05	k
		(-1)→(-2)	-0.94	k
H ₂ O ₂	0.1M NaOH	0→(-1)	-0.17	kr
	0.1M Li ₂ SO ₄	(-1)→(-2)	-0.88	k
	0.1M NaOH	(-1)→0	-0.17	ar
Os				
Os ^{VI} O ₄	Ca(OH) ₂ sat.	8→6	↑	k
		6→4	-0.41	k
		4→3	-1.16	k
Pb				
Pb ²⁺ ·aq	0.1M HClO ₄	2→0	-0.37 ₅	k
	0.1M NaNO ₃	2→0	-0.382	k
PbO ₂	0.02M NaOH, 0.004%ge	2→0	-0.626	kr
	1.94M NaOH	2→0	-0.788	kr
PbCl ₂ ^{(2-x)+}	0.1M KCl	2→0	-0.383	kr
	4M KCl	2→0	-0.506	kr
PbI ₂ ⁻	0.8M KI	2→0	-0.59	k
Pb ^{II} (CNS) [†]	0.1M KCNS	2→0	-0.38 ₃	k
Pb(P ₂ O ₇) ²⁻	0.1M Na ₄ P ₂ O ₇	2→0	-0.69	k
Pb ^{II} Ac	0.4M Ac ⁻ , pH4.7	2→0	-0.43	k
Pb(Ox) ₂ ⁻	1FOx ⁻ , pH7.4-10.7	2→0	-0.58 ₁	k
Pb ^{II} Cit	1M NaCit	2→0	-0.49	kr
Pb ₂ (HTart) ₂ [‡]	0.05F Tart ²⁻ , pH4.5-6	2→0	-0.44	kr
Pb ^{II} (nita)	0.4M Ac ⁻ , pH4.6, nita	2→0	-0.68	k
Pb(CN) ₂ ⁻	1M KCN	2→0	-0.72	k
Pd				
Pd ^{II} (OH)	2M NaOH; 2M KOH	2→0	-1.41	k
Pd(NH ₃) ₂ ²⁺	1M NH ₃ , 1M NH ₄ Cl,	2→0	-0.72	k
	2×10 ⁻⁴ M Pd ²⁺			
Pd(Py) ₂ [‡]	1M KCl, 0.1M Py	2→0	-0.18	k
Pd(en) ₂ [‡]	1M KCl, 0.1M en	2→0	-0.65	k
Pd(CN) ₂ ⁻	1M KCN	2→0	-1.77	k

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
Pr				
$\text{Pr}^{3+}\cdot\text{aq}$	0.1M LiCl, 0.01% ge $2.5 \times 10^{-4}\text{MPr}^{3+}$	3 \rightarrow 0	-1.75	k
Pt				
多数 Pt^{4+} 与 Pt^{2+} 的化合物在汞溶出电位还原				
$[\text{Pt}(\text{en}(\text{CNS})_2)_2]$	0.5M KCNS, 0.05M en	2 \rightarrow 0	-0.51	k
Pu				
在 Pt 电极上研究还原 $\text{Pu}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Pu}^{\text{III}}$, 半波电位很正				
Ra				
$\text{Ra}^{2+}\cdot\text{aq}$	KCl	2 \rightarrow 0	-1.84	k
Rb				
$\text{Rb}^{+}\cdot\text{aq}$	0.1M Me_4NCl ; 0.1M Me_4NOH	1 \rightarrow 0	-2.118	kr
Re				
$\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$	2M KCl	7 \rightarrow (-1)	-1.43	k
$\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^{2-}$	2.4M HCl	4 \rightarrow 3	-0.53	k
ReBr_3	2M HClO_4	3 \rightarrow 2	-0.28	k
		2 \rightarrow 0	-0.46	k
Rh				
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	1M NaNO_3 ; 0.05M K_2SO_4 ; 0.01% ge	3 \rightarrow 1	-0.96	k
	1M NH_3 , 1M NH_4Cl	3 \rightarrow 1	-0.93	k
Ru				
$\text{Ru}^{4+}\cdot\text{aq}$	5M HClO_4	4 \rightarrow 3	\uparrow	k
		3 \rightarrow 2	-0.34	k

(续表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
S				
SO ₂	Britton-Robinson 缓 冲溶液 pH1.87	4→2	-0.42	k
			-0.56	k
	Britton-Robinson 缓 冲溶液 pH3.80	-0.91	k	
		-1.23	k	
S ₂ O ₄ ²⁻	0.5M (NH ₄) ₂ HPO ₄ , 1M NH ₃ , 0.01% ge	3→4	-0.43	a
S ₄ O ₆ ²⁻	0.1M K ₂ SO ₄ , 6×10 ⁻⁴ M S ₄ O ₆ ²⁻ 0.1M KCl 0.1M KBr 0.1M KI	•	-1.03	k
			-0.28	
			-0.29	
			-0.40	
			-0.73	k
S ₈	0.1M HAc, 0.1M NaAc, 甲醇-苯 1:1, pH6.3	0→(-2)	-0.58	k
Sb				
Sb ^v	0.2M HCl, 6M HClO ₄ , 0.005% ge	5→3	↑	k
		3→0	-0.16	k
SbO ⁺	1M HNO ₃ , 0.01% ge	3→0	-0.30	k
SbO ⁺ Cl	0.5M HCl	3→0	-0.18	k
SbO ₂	0.1M NaOH	3→5	-0.34	a
		3→0	-1.07	k
Sb ^{III} (nita)	0.5M Ac ⁻ , pH4.6, nita	3→0	-0.44	k
Sb ^{III} K	0.4M Ac ⁻ , pH4.6, chenta	3→0	-0.85	k
Sb ^{III} (CN)	KCN	3→0	-1.13	k
Se				
Se ^v O ₄ ²⁻	0.1M NH ₄ Cl, 0.003% ge, pH6.8	4→(-2)?	-1.50	k

* 还原后形成S₂O₄²⁻

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	反 应	$E_{1/2}$	备注
Sm				
$\text{Sm}^{3+}\cdot\text{aq}$	0.1M LiCl, $5 \times 10^{-3}\text{M Sm}^{3+}$	3→2	-1.81	k
Sn				
$\text{SnCl}_2^{(4-x)+}$	1M HCl, 4M NH_4Cl , 0.005% ge	4→2 2→0	-0.25 -0.52	k k
$\text{SnBr}_2^{(4-x)+}$	4M NH_4Br , 0.005% ge	4→2 2→0	↑ -0.50	k k
$\text{Sn}^{\text{IV}}\cdot(\text{X})$	1% $(\text{NH}_4)_2\text{O}_x$ 1M HClO_4 2M HClO_4 1M H_2SO_4	4→2 2→4 2→0 2→0	-0.45 +0.13 ₆ -0.447 -0.46	k a k k
SnO_2	1M NaOH, 0.01% ge	2→4 2→0	-0.73 -1.22	a k
Sn^{II}	0.4M NaAc, pH 4.6	2→4 2→0	-0.17 -0.05	a k
Sr				
$\text{Sr}^{2+}\cdot\text{aq}$	Et_4NI	2→0	-1.94	k
Ta				
Ta^{V}	0.86 M HCl	5→(?)	-1.16	k
Tb				
$\text{Tb}^{3+}\cdot\text{aq}$	0.1M LiCl, 0.005% ge	3→(?)	-1.8 ₅	k
Te				
TeO_4^{2-}	0.1M NaOH, 0.03% ge Ac^- , 0.003% ge, pH 5.6	6→(-2) 6→(-2)	-1.66 -1.18	k k
	0.1M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$, pH 9.2	6→(-2)	-1.34	k
	0.1M KCN	6→(-2)	-1.54	k
TeO_3^{2-}	0.1M NaOH, 0.003% ge 1M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$, pH 9.4, 0.003% ge	4→(-2) 4→(0)?	-1.22 -0.67	k k

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	反 应	$E_{1/2}$	备注
Ti				
TiO ²⁺	0.065M H ₂ SO ₄	4→3	-0.786	k
TiCl ₄ ⁻ (?)	CaCl ₂ sat	4→3	-0.11	kr
Ti ^{IV} (?)	0.1M KCNS	4→3	-0.45	kr
TiO(Ox) ₂ ²⁻	0.2M H ₂ Ox, pH1.2	4→3	-0.30	kr
Ti ^{IV} ·(Cit)	0.2M H ₂ Cit	4→3	-0.37	kr
Ti ^{IV} ·(Tart)	0.2M H ₂ Tart	4→3	-0.38	kr
Ti·K	0.1MGly, 5×10 ⁻³ Menta, 0.01% ge, pH<2	4→3	-0.22	kr
[TiOK] ²⁻	0.1M enta, pH4	4→3	-0.35	kr
[Ti(C ₂ H ₃) ₂] ²⁺	0.1M HClO ₄	4→3	-0.44	kr
Ti				
Ti ^{IV} ·aq	0.1M NaNO ₃ , 0.1M KCl 1M NaNO ₃ 0.1M Na ₂ SO ₄ 0.1M NH ₃ , 0.1M NH ₄ Cl	1→0 1→0 1→0 1→0	-0.455 -0.479 -0.465 -0.463	kr kr k k
Ti(P ₂ O ₇) ⁴⁻	0.2M NaOH, 0.18M Na ₄ P ₂ O ₇	1→0	-0.55	k
TiK	0.1M KOH, 10 ⁻² Menta	1→0	-0.737	kr
Tm				
Tm ²⁺ ·aq	?	3→0(?)	-1.8 ₃	k
U				
UO ₂ ²⁺ ·aq	0.1M HClO ₄ , 0.9M NaClO ₄ 0.1M HCl 2M Ac ⁻ , pH4.7	6→5 5→3 6→5 5→3 6→5 (?)	-0.17 ₃ -0.84 -0.17 ₆ -0.82 -0.45 -1.2	kr k kr k k k
U ⁴⁺ ·aq	0.1M HClO ₄ , 0.9M NaClO ₄ 0.1M HCl, 0.9MKCl	4→3 4→3	-0.863 -0.88 ₄	kr kr

(续 表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
V				
VO_2^+	0.05M H_2SO_4 , 0.005% ge 1M NH_3 , 1M NH_4Cl , 0.005% ge	5→4	↑	k
		4→2	-0.98	k
		5→4	-0.97	k
		4→2	-1.26	k
VO^{2+}	0.1M H_2SO_4 , 0.005% ge	4→2	-0.85	k
V^{IV}	2M NaOH	4→5	-0.44	a
V^{IV}	1M NH_3 , 1M NH_4Cl	4→5	-0.32	a
		4→2	-1.28	k
$\text{V}^{2+}\cdot\text{aq}$	0.5M H_2SO_4 ; 1M HClO_4 ; 1M HCl	3→2	-0.508	kr
$\text{V}^{III}(\text{CNS})$	1M KCNS	3→2	-0.46	kr
$\text{V}(\text{Ox})_2^{(3-1^2)+}$	1F K-Ox, pH4.5	3→2	-1.13 ₆	kr
		3→4	-0.05	a
W				
WO_2Cl_2	12M HCl	6→5	↑	k
		5→3	-0.54	k
$\text{W}^{VI}(\text{?})$	0.5M en-Tart, 0.5M HAc	(?)	-1.34	k
Y				
$\text{Y}^{3+}\cdot\text{aq}$	0.01M $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	3→0(?)	-1.76 } -1.84 }	k
Yb				
$\text{Yb}^{3+}\cdot\text{aq}$	0.1M LiCl, 0.005% ge	3→2	-1.17	k
Zn				
$\text{Zn}^{2+}\cdot\text{aq}$	0.2M KClO_3	2→0	-0.998	k
	0.1M Na_2SO_4	2→0	-1.015	k
	0.5M Na_2SO_4 , 0.005% ge	2→0	-1.048	k
	1M KNO_3	2→0	-1.12	k
	1M Na-Ac, pH4.7	2→0	-1.04	k
ZnO_2^{2-}	0.1M NaOH	2→0	-1.38	k
	4M NaOH	2→0	-1.55	k

(续 表)

去极剂	溶液组成	反应	$E_{1/2}$	备注
Zn ^{II} (Cl)?	0.1M KCl	2→0	-0.99 ₅	k
	1M KCl	2→0	-1.02 ₅	k
Zn (CNS) _x ^{(2-x)+}	1M KCNS	2→0	-1.04 ₃	k
[Zn(NH ₃) _x] ²⁺	1M NH ₃ , 0.2M NH ₄ Cl, 0.005% ge	2→0	-1.33	k
Zr				
ZrO ²⁺	0.1M KCl, pH3, 1×10 ⁻³ M Zr ⁴⁺	4→0(?)	-1.65	k

B. 重要有机物的半波电势

[对饱和甘汞电极(SCE)]

去极剂	溶液组成	pH	$E_{1/2}$
1. 有机氧化还原系统的半波电势			
肾上腺素红 adrenochrome	BR	4.53	-0.08
		5.91	-0.14
		8.33	-0.29
茜素 alizarin	硼酸盐+1%乙醇	8	-0.73
	硼砂+1%乙醇	11	-0.87
对氨基(苯)酚 p-aminophenol	BR	6.3	+0.14
		8.6	0.00
		12.0	-0.16
4-氨基-2-甲基- 1,4-萘醌 4-amino- 2-methyl-1,4- naphthoquinone		4.3	+0.02
		6.3	-0.12
		12.0	-0.39
蒽醌 anthraquinone	醋酸盐+40%二氧杂环己烷	5.6	-0.51
	磷酸盐+40%二氧杂环己烷	7.9	-0.71
	硼砂+40%二氧杂环己烷	11.5	-0.79
邻苯醌⇌焦儿茶酚 o-benzoquinone ⇌pyrocatechol	BR	7.0	+0.20
		9.0	+0.08
红醌 red quinone	磷酸盐	6.48	-0.21
		8.30	-0.34
硬醌 duroquinone	醋酸盐+50%乙醇	5.4	-0.09

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
醌-醇醇(醌氢醌) quinone- α -hydro- quinol(quin- hydrone)	磷酸盐	6.67	+0.03
醌茜素 quinizarin	磷酸盐+1%乙醇	8.0	-0.56
2-甲基-1,4-萘醌 2-methyl-1,4- naphthoquinone	硼 砂+1%乙醇 BR	11.0 4.3	-0.69 -0.10
萘 醌 naphthoquinone	磷酸盐	8.6	-0.35
β -萘醌 β -naphthoquinone	磷酸盐 BR	12.0 5.0	-0.47 -0.03
亚硝基苯-正苯胺 nitrosobenzene α -N-phenyl- hydroxylamine	McIlvaine 甘氨酸	7.0 9.0	-0.13 -0.07
核黄素 riboflavin	BR	8.0 10.0	-0.14 -0.27
四氯化(苯对)醌 tetrachloro- p-quinone	缓冲溶液+50%二氧杂环己烷	1.81 7.95 11.98	-0.16 -0.47 -0.64
甲苯醌 toluquinone	醋酸盐+50%乙醇	4.8	-0.10
间木醌 m-xyloquinone	醋酸盐+50%乙醇	5.4	+0.09
对木醌 p-xyloquinone	醋酸盐+50%乙醇	5.4	+0.04
染 料			
对氮杂蒽型染料, Azines			
宾氏绿 Bindscheer's green	缓冲溶液	7.0	-0.02
甲苯蓝 toluylene blue	缓冲溶液	7.0	-0.13
二对氮杂蒽型染料: Diazines			

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
酚酞花红 phenosafranin	缓冲溶液	7.0	-0.48
对氮蒽蓝B induline	磷酸盐+1%乙醇	7.0	-0.38
中 性 红 neutral red	BR	2.0	-0.21
		7.0	-0.57
		10.0	-0.72
中 性 蓝 neutral blue	磷酸盐+1%乙醇	7.0	-0.57
		4.0	-0.24
α -氧化夹二氮(杂) 蒽 α -oxyphenazine	BR	10.6	-0.64
		3.4	-0.11
胺 青 素 pyocyanin	磷酸盐	7.16	-0.26
		2.17	-0.28
玫红对氮蒽 GG rosinduline GG	McIlvaine	6.17	-0.46
		8.0	-0.63
氧氮杂苜: Oxazines			
梧 花 青 gallocyanine	缓冲溶液	7.0	-0.22
凯普利蓝 Capri blue	磷酸盐+1%乙醇	7.0	-0.22
甲 酚 蓝 cresol blue	磷酸盐+1%乙醇	7.0	-0.21
天 蓝 sky blue	缓冲溶液	7.0	-0.13
硫氮(杂)苯染料: Thiazines			
亚 甲 蓝 methylene blue	BR	4.9	-0.15
		9.24	-0.30
亚 甲 绿 methylene green	磷酸盐+1%乙醇	7.0	-0.12
靛 酚: Indophenols			
2, 6-二溴酚靛酚 2,6-dibromophenolindophenol	磷酸盐	6.67	+0.00
2, 6-二氯酚靛酚 2,6-dichlorophenolindophenol	磷酸盐	6.67	+0.03

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
靛类染料: Indigoid dyes			
靛蓝二磺酸盐 indigo-disulfonate	缓冲溶液	7	-0.37
靛蓝三磺酸盐 indigo-trisulfonate	缓冲溶液	7	-0.33
靛蓝四磺酸盐 indigo-tetrasul- fonate	缓冲溶液	7	-0.30

2. 卤素衍生物的半波电势

溴 仿 bromoforn	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-0.60-1.47
氯 仿 chloroforn	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-1.63
滴滴涕 DDT	0.01M Me ₄ NBr+80%乙醇	—	-0.80
3, 5-二碘酪氨酸 diiiodotyrosine	1% Me ₄ NBr+0.25M Na ₂ CO ₃ +20%异丙醇	11.3	-1.51-1.72
α -七氯化环己烷 α -heptachloro- cyclohexane	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-0.95
α -六氯化苯 α -hexachloro- cyclohexane	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.98
β -六氯化苯 β -hexachloro- cyclohexane ₄	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-2.11
γ -六氯化苯 γ -hexachloro- cyclohexane	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.57-2.54
δ -六氯化苯 δ -hexachloro- cyclohexane	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-2.04
碘 仿 iodoforn	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-0.45-1.05-1.46
氯代甲烷 methyl chloride	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-2.29
二氯甲烷 methylene chloride	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-2.29
四氯代甲烷 tetrachloro methane	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-0.74-1.67

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
甲状腺素 thyroxine	1% Me ₄ NBr + 0.25M Na ₂ CO ₃ +20% 异丙醇	11.3	-1.12 - 1.30 - 1.51

3. 不饱(和)烃和酸的半波电势
(a) 不饱(和)烃

蒽 anthracene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-1.90
萸 azulene	Et ₄ NI	—	-1.66-2.36-2.56
苯 芘 benzpyrene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.13
丁 二 烯 butadiene	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-2.55
环辛四烯 cyclo-octatetraene	0.175M(丁基) ₄ NI	—	-1.46
二苯并蒽 dibenzanthracene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.08-2.48
二甲富烯 dimethylfulvene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-1.82
菲 phenanthrene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.41-2.64
3-甲基胆蒽 3-methyl-cholan- threne	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.07-2.47
β -甲基-苯乙烯 β -methyl-styrene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.54
萘 naphthalene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.46
α -甲基萘 α -methyl-naphtha- lene			
β -甲基萘 β -methyl-naphtha- lene			
芪 stilbene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.14
苯 乙 烯 styrene	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-2.35
三苯甲烷 triphenylmethane	0.175M(丁基) ₄ NI+75% 二氧杂环己烷	—	-1.01-1.68-1.96

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
(b) 不饱和酸			
反式丁烯二酸 fumaric acid	醋 酸 盐	4.0	-0.93
	醋 酸 盐	5.9	-1.20
	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	9.5	-1.62
顺式丁烯二酸 maleic acid	BR	4.0	-0.97
		6.0	-1.11
		10.0	-1.51

备注：某些不饱(和)醛和酮列于其相应的含氧化合物内。

4. 含氧化合物的半波电势

(a) 醛类

乙 醛 acetaldehyde	0.1N LiOH	—	-1.73
丙 烯 醛 acrolein	缓冲溶液	4.8	-0.83
		5.9	-0.98
		9至11	-1.04
二甲氧基苯甲醛 an' saldehyde	McIlvaine	2.2	-0.93
		5.0	-1.10
		8.0	-1.26
苯(甲)醛 benzaldehyde	McIlvaine	11	-1.39
		2.2	-0.96
		8.0	-1.33
柠 檬 醛 citral	0.1MEt ₄ NI	11.0	-1.44
		—	-1.56
香 茅 醛 citronellal	0.1MEt ₄ NI	—	-2.22
甲 醛 formaldehyde	0.2N KOH	—	-1.59
		—	—
糠 醛 furfural	BR	2.0	-0.96
		5.82	-1.38
		12.0	-1.43
乙 二 醛 glyoxal	0.1N NH ₄ Cl	—	-1.50

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
丁 烯 醛 crotonaldehyde	醋酸盐+50%二氧杂环己烷	2.0	-0.93
	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + 50\%$ 二氧杂环己烷	11.	-1.46
	缓冲溶液	7.0	-1.32
甲基乙二醛 methyl-glyoxal	0.1N LiOH	—	-1.76
丙醛和高级同系物 propionaldehyde and higher homo- logues	Mcllvaine	2.2	-0.99 -1.23
		8.0	-1.32
水 杨 醛 salicylaldehyde		13.0	-1.63
		13.8	-1.41?
链 霉 素 streptomycin	3% Me_4NOH	2.2	-1.01
3-甲氧基苯甲醛 vanillin	Mcllvaine	5.0	-1.16 -1.32
		8.0	-1.47
(b) 酮类			
丙 酮 acetone	0.025M Me_4NI	—	-2.16
	2.5M $\text{NH}_3, 1.25\text{M} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	9.3	-1.48
苯 乙 酮 acetophenone	Mcllvaine	1.3	-1.08
		7.2	-1.54
		11.3	-1.60
2-氧代丙二酰脲 alloxan	BR	4.51	0.00
		8.99	-0.20
		10.73	-0.29
金 霉 素 aureomycin	磷 酸 盐	8.1	-1.16 -1.41
二苯(基)乙二酮 benzil	Mcllvaine	1.3	-0.27
		7.2	-0.64
		11.3	-0.75
二苯甲酮 benzophenone	Mcllvaine	1.3	-0.90
		7.2	-1.25
		11.3	-1.38
二苯乙醇酮 benzoin	Mcllvaine	1.3	-0.90
		7.2	-1.36
		11.3	-1.51

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
环己酮 cyclohexanone	0.05M Me ₄ NBr+75% 二氧杂环己烷	—	-2.42
	2.5MNH ₃ +1.25M(NH ₄) ₂ SO ₄	9.3	-1.50
丁二酮 diacetyl	NH ₃ +NH ₄ Cl	9.3	-0.76
	Mcllvaine	1.3	-0.53-0.96
查耳酮 chalcone		7.2	-0.89-1.09-1.56
		11.3	-1.15 -1.64
		—	-1.96 -2.45
茉莉酮 jasnone	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.59 -2.08
α -紫罗兰香醇 α -jonone	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.46 -1.82
β -紫罗兰香醇 β -jonone	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.71
香芹酮 carvone	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.01
	Mcllvaine	2.2	-1.20-1.45
秋水仙裂碱* colchicein		5.0	-1.59-1.71
		11.0	-1.44
		11.0	-1.40
秋水仙碱 colchicine	Mcllvaine	2.0	-0.95
		5.0	-1.11 -1.44
		11.0	-1.40
犬尿素 kynurenine	BR	1.8	-0.94
		10.9	-1.56
异丙叉丙酮 mesityl oxide	Mcllvaine+50%乙醇	1.3	-1.01
		11.3	-1.60
(水合)茛满三酮 ninhydrin	BR	2.5	-0.67-0.83
		4.5	-0.73-1.01
		9.2	-1.35
假紫罗兰香醇 pseudojonone	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.36-1.79
薄荷萜酮 pulegone	0.1M Et ₄ NI+80%乙醇	—	-1.74
地霉素 terramycin	磷酸盐	8.1	-1.16-1.41

* 秋水仙裂碱与缓冲溶液的组分——硼酸形成络合物。二苯(基)乙二酮, (水合)茛满三酮和萜类素也具有同样的性能

(续表)

去极剂	溶液组成	pH	$E_{1/2}$	
寺例素 7-thujaplicin	BR+50%乙醇	1.8	-0.93	
		6.8	-1.22-1.40	
		12.0		
芳庚酚酮 tropone	醋酸盐	4.7	-1.20	
	磷酸盐	7.0	-1.18-1.48	
	碳酸盐	10.0	-1.65	
芳庚酮 tropone	BR+80%乙醇	3.0	-0.80	
		9.3	-1.36-1.82	
(c) 糖类				
阿洛糖* allose	磷酸盐	7.0	-1.74	
阿(拉伯)糖* arabinose	磷酸盐	7.0	-1.54	
果糖 fructose	0.1M LiCl	—	-1.76	
半乳糖* galactose	磷酸盐	7.0	-1.55	
葡萄糖* glucose	磷酸盐	7.0	-1.54	
来苏糖* lyxose	磷酸盐	10.8	-1.68	
麦芽糖* maltose	磷酸盐	7.0	-1.50	
甘露糖* mannose	0.5M KCl+KOH	—	-1.60	
核糖 ribose	磷酸盐	7.0	-1.51	
山梨糖 sorbose	磷酸盐	7.0	-1.77	
木糖* xylose	0.1M LiCl	—	-1.76	
	磷酸盐	7.0	-1.50	
(d) 酮酸				
苯酰甲酸 phenylglyoxylic acid	BR	2.2	-0.48	
		5.5	-0.85	-1.26
		7.2	-0.93	-1.25
		9.2		-1.25
		12.0		-1.32

* 仅是处于动态平衡的小部分还原。

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
α -氧代戊二酸 α -ketoglutaric acid	HCl+KCl	1.8	-0.59
	NH_3 + NH_4Cl	8.2	-1.50
焦葡萄糖酸甲酯 methyl ester of pyrogluconic acid	BR	4.1	-0.67
		7.0	-0.87
焦葡萄糖酸 pyrogluconic acid	BR	5.6	-1.17
		6.8	-1.22-1.53
		9.7	-1.51
		10.7	-1.44
(e) 含氧杂环化合物			
橘 橙 素 citrinin	醋 酸 盐	4.7	-1.14
靛 定 cyanidin	酒石酸盐	3.0	-0.36
花 青 cyanin	酒石酸盐	3.0	-0.37
翠雀宁定 delfinidin	酒石酸盐	3.0	-0.38
翠雀宁 delfinin	酒石酸盐	3.0	-0.35-0.48
酚 酞 phenolphthalein	Clark-Lubs	2.5	-0.67
		9.6	-0.98-1.35
		10.1	-1.01-1.33
黄 烷 醇 flavanol	醋酸盐+50%异丙醇	5.6	-1.25
	硼酸盐+50%异丙醇	10.4	-1.41
黄 烷 酮 flavanone	醋酸盐+(CH_3) ₄ NOH +50%异丙醇	9.6	-1.51
	醋酸盐+(CH_3) ₄ NOH +50%异丙醇	6.1	-1.26-1.38
萤 光 黄 fluorescein	+50%异丙醇	9.6	-1.42
	酞 酸 盐	5.0	-0.65
氧 杂 萘 邻 酮 cumarin	硼 酸 盐	10.1	-1.18-1.44
	磷 酸 盐	7.4	-1.50
栎 精 quercetin	醋酸盐+50%异丙醇	5.6	-1.53
栎 素 quercitrin	醋酸盐+50%异丙醇	5.6	-1.46

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
袂康酸 meconic acid	BR	2.42 11.88	-0.79 -1.58 -1.78
青霉酸 penicillic acid	醋 酸 盐	4.7	-0.69
7-吡喃酮 7-pyrone	0.2M Me ₂ NOH+50%乙醇	—	-1.917
芸香甙 rutin	醋酸盐+50%异丙醇	6.3	-1.46
山道年 santonin	BR	1.8 5.2 12.7	-1.04 -1.26-1.61 -1.68
山道年酸 santoninic acid	BR	7.9	-1.69

5. 含氮化合物*的半波电势

(a) 脂(肪)族的

氯 胺 T chloramine T	0.5M K ₂ SO ₄	—	-0.09
二 氯 胺 dichloramine	1M KCl	—	→
丙 酮 腙 acetonehydrazone	0.05M H ₂ SO ₄	—	-1.07 1.36
羟 胺 hydroxylamine	BR	4.6	-1.42
亚 胺: Imines		9.2	-1.65
乙 醛 acetaldehyde	2M NH ₃ +2M NH ₄ Cl	9.3	-1.36
丙 酮 acetone	2M NH ₃ +2M NH ₄ Cl	9.3	-1.48
环己酮 cyclohexanone	2M NH ₃ +2M NH ₄ Cl	9.3	-1.50
双乙酰(丁二酮) diacetyl	2M NH ₃ +2M NH ₄ Cl	9.3	-0.58
焦葡萄糖酸 pyrogluconic acid	2M NH ₃ +2M NH ₄ Cl	9.3	-0.96
单氯胺 monochloro-amine	1M KCl	—	-0.61

* 参见 6. 生物碱和 7. 维生素.

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
硝基乙烷 nitroethane	0.05M H ₂ SO ₄ BR+30% 甲醇	—	-0.66
		4.6	-0.79
		11.6	-0.89
硝基甲烷 nitromethane	0.05M H ₂ SO ₄ BR+30% 乙醇	—	-0.68
		4.6	-0.81
		11.6	-0.86
三 氯 胺 trichloramine	1M KCl	—	+0.12

(b) 芳族的

对乙酰苯基苯胺缩 氨基砒啶 p-aceta- minobenzal- dehydthiosemi- carbazone (contebene)	BR	2.2	-0.69-0.76
		8.0	-1.08
邻二硝基苯 o-dinitro-benzene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	-0.01-0.16
		2.5	-0.12-0.32-1.26
		7.4	-0.33-0.62
		9.2	-0.38-0.74
间二硝基苯 m-dinitrobenzene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	-0.03-0.12
		2.5	-0.17-0.29
		7.4	-0.39-0.58
		9.2	-0.46-0.68
对二硝基苯 p-dinitrobenzene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	-0.01-0.18
		2.5	-0.12-0.33
		7.4	-0.31-0.69
		9.2	-0.35-0.80
氯 霉 素 chloramphenicol	BR	10	-0.63
对硝基苯乙酮 p-nitroaceto- phenone	BR	2.2	-0.16-0.61-1.09
		10.0	-0.51-1.40-1.73
硝 基 苯 nitrobenzene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	-0.16-0.76
		2.5	-0.30
		7.4	-0.58
		9.2	-0.70

(续 表)

去极剂	溶液组成	pH	$E_{1/2}$
邻硝基苯酚 <i>o</i> -nitrophenol	BR+8%乙醇	2.0	-0.23
		8.0	-0.65
		11.9	-0.91
间硝基苯酚 <i>m</i> -nitrophenol	BR+8%乙醇	2.0	-0.25(-0.84)(-1.10)
		8.0	-0.64
		11.9	-0.08 -1.27
对硝基苯酚 <i>p</i> -nitrophenol	BR+8%乙醇	2.0	-0.35
		8.0	-0.82 -1.24
		11.9	-0.90 -1.65
亚硝基苯 nitrosobenzene	Mclivaine	3.0	-0.81
		7.0	-0.10
α -亚硝基- β -萘酚 α -nitroso- β -naphthol	甘氨酸 缓冲溶液+48%乙醇	10.0	-0.28
		4.0	+0.02
		9.0	-0.27
邻硝基甲苯 <i>o</i> -nitrotoluene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	-0.20
		2.5	-0.35 -0.66
		7.4	-0.60 -1.06
		9.2	-0.75

芳香硝基化合物的 $E_{1/2}$ 与缓冲溶液的种类, 去极剂浓度和乙醇浓度有关. 因此, 所给出的值只具有相对的意义.

间硝基甲苯 <i>m</i> -nitrotoluene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	-0.15
		2.5	-0.30-0.56
		7.4	-0.59-1.06
		9.2	-0.71
对硝基甲苯 <i>p</i> -nitrotoluene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	-0.10
		2.5	-0.30-0.51
		7.4	-0.58-1.06
		9.2	-0.69
苦味酸 picric acid	缓冲溶液	4.2	-0.34
		11.7	-0.36-0.56-0.96
1, 3, 5-三硝基苯 1, 3, 5-trinitrobenzene	HCl-KCl+8%乙醇	0.5	+0.04-0.01-0.07

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
三硝基甲苯 trinitrotoluene	酞 酸 盐	4.1	-0.20-0.29-0.34
	硼 酸 盐	9.2	-0.34-0.43-0.65
	HCl-KCl+2%乙醇	0.5	-0.01-0.08-0.14
	酞 酸 盐	4.1	-0.19-0.31-0.45
	硼 酸 盐	9.2	-0.40-0.55-0.73

(c) 杂环的

吡 啶 acridine	柠 檬 酸 盐	4.0	-0.32
	磷 酸 盐	7.3	-0.51-1.25
	硼 酸 盐	11.8	-0.93-1.26
吡 啶 酮 acridone (dihydroketo- acridine)	柠 檬 酸 盐	4.0	-0.52
	磷 酸 盐	7.3	-1.39
	硼 酸 盐	11.8	-1.59
腺 嘌呤 adenine	HClO ₄ +KClO ₄	1.3	-1.05
腺 甙 adenosine	HClO ₄ +KClO ₄	2.2	-1.13
腺 甙 酸 adenylic acid	HClO ₄ +KClO ₄	2.2	-1.13
阿 托 方 atophane	0.1M LiOH	—	-1.28-1.51-1.70
辛 可 宁 酸 cinchoninic acid	KCl-HCl	2	-0.65
	甘 氨酸	8	-1.06
		10	-1.16-1.56
二 苯 甲 基 四 唑 溴 diphenylmethyl- tetrazolium- bromide	BR	4.0	-0.30
		10.9	-0.55
喹 啉-3-羧 酸 quinoline-3- carboxylic acid	醋 酸 盐	5	-1.01
	磷 酸 盐	8	-0.99-1.68
	BR	6.1	-1.14
异 菸 酸 isonicotinic acid		8.0	-1.34-1.68
		9.0	-1.39-1.68
		4-8	-1.09
辅 酶 cozymase	缓冲溶液+50%二氧杂 环己烷+0.1M(丁基) ₄ NI		

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
菸 酸 nicotinic acid	0.1M HCl	—	-1.08
8-羟基喹啉 8-hydroxyquinoline	醋 酸 盐	5	-1.12
	磷 酸 盐	8	-1.18-1.71
	硼 酸 盐	10	-1.46-1.81
吡啶羧酸 picolinic acid	二乙基巴比土酸-醋酸盐	6.0	-1.20
		8.4	-1.46-1.74
		9.3	-1.48-1.94
嘧 啶 pyrimidine	0.09M HCl-KCl	1.2	-0.68
	柠檬酸盐	3.6	-0.92-1.24
	磷 酸 盐	6.8	-1.30
	BR	8.0	-1.39
胡芦巴碱 trigonelline-triphenyl			
三苯四唑氯 tetrazolium-chloride	BR	4.1	-0.24
		6.7	-0.18-0.37
		10.8	-0.18-0.42-0.59
6. 生物碱的半波电势			
醋 酸 基 可 待 因 酮 acetoxy-codeinone	BR	7.5	-0.90-1.3
小 檗 碱 berberine	醋 酸 盐	3.0	-1.08
		5.0	-1.01-1.17
	硼 酸 盐	8.0	-0.98-1.17
二氢可待因酮 dihydrocodeinone	BR	7.5	-1.37
二氢吗啡酮 dihydromorphinone	BR	7.5	-1.45
北美黄连次碱 hydrastinine	醋 酸 盐	3.0	-1.05
	磷 酸 盐	7.0	-1.11
	硼 酸 盐	10.0	-0.85-1.06
奎 宁 chinine(quinine)	BR	5.1	-1.27
		11.4	-1.60
奎 宁 酮 quininone	BR	3.0	-0.32
		7.3	-0.65-0.80
		11.0	-1.02-1.17
奎 诺 毒 quinotoxin	BR	3	-0.46
		11	-1.06

(续 表)

去极剂	溶液组成	pH	$E_{1/2}$
奎诺毒醇 quinotoxol	BR	7.7	-1.43
		10.7	-1.56
杰尔碱 jervine	Mcllvaine	2.2	-1.31
		5.2	-0.88-1.49
可待因酮 codeinone	BR	7.5	-0.94-1.58
可他宁 cotarnine	醋酸盐 硼酸盐	3.0	-1.06
		8.0	-1.10
		10.0	-0.96-1.19
山梗(菜)烷碱 lobelanine	BR	1.8	-1.13
		8.0	-1.32
山梗(菜)碱 lobeline	BR	1.8	-1.08-1.12
		8.0	-1.31-1.40
那碎因 narceine	醋酸盐 磷酸盐 硼酸盐	3.0	-1.20
		7.0	-1.41
		8-10	-1.50
峰山梗(菜)烷碱 norlobelanine	BR	1.8	-1.08
		8.0	-1.31
氧化可待因酮 oxycobeinone	BR	7.5	-0.90-1.30
石榴碱 pelletierine	0.1N HCl 0.1N LiCl	—	-0.76-1.06
		—	-1.41
胡椒碱 piperine	BR	2.0	-1.29
		6.0	-1.52-1.73
		10.0	-1.71
蒂巴因酮 thebainone	BR	7.1	-1.23
葫芦巴碱 trigonelline	BR	8.0	-1.39
		2.2	-1.20
藜芦胺 veratramine	Mcllvaine	5.2	-1.43
		2.2	-1.20
藜芦素 veratrosin	Mcllvaine	4.2	-0.84-1.36
		4.2	-0.84-1.36
7. 维生素的半波电势			
维生素B ₁ (抗神经炎 素) vitamin B ₁ (aneurin)	磷酸盐 Sorensen	7.2	-1.26(催化波)
		11.0	-0.38(阳极波)

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
维生素B ₂ (核黄素) vitamin B ₂ (lactoflavine)	0.1N LiOH	—	-0.46
	磷酸盐	7.2	-0.40
维生素B ₆ (吡哆醇) vitamin B ₆ (pyridoxol)	0.1N Me ₄ NBr	—	-1.96
泛 酸 pantothenic acid	0.1N Me ₄ NBr	—	-1.76-1.96
抗癞皮病因素 (菸酰胺)PP-factor (nicotinic acid amide)	0.1N NaOH	—	-1.70
维生素B _c (叶酸) vitamin B _c (folic acid)	BR	7.6	-0.73
维生素 B ₁₂ vitamin B ₁₂	醋 酸 盐	4.7	-1.66(催化波)
维生素C(抗坏血酸) vitamin C (ascorbic acid)	磷酸盐	7.0	-0.02(阳极波)
维生素E(生育酚) vitamin E (tocopherol)	醋酸盐+苯胺+HClO ₄	3.6	+0.29(阳极波)
维生素K ₁ vitamin K ₁	KCl+异丙醇	—	-0.54
维生素K ₃ vitamin K ₃	BR	6.3	-0.07

8. 激素和甾族化合物的半波电势

当甾族化合物还原时, 它们的还原作用差不多在同样的电位下进行. 下述物质在 $E_{1/2} = -1.54V$ (对层汞电极) 还原: Δ^4 -雄烯二酮 (Δ^4 -androstendione-3,17)、 Δ^4 -胆固醇酮 (Δ^4 -cholestenone)、脱氧(肾上腺)皮质甾酮 (desoxycorticosterone)、(肾上腺)皮质甾酮 (corticosterone)、17-氧化脱氢 (肾上腺)皮质甾酮 (17-xydehydrocorticosterone)、娠烯英-17-醇-3-酮 (pregnenin-17-ol-3-one)、孕甾酮 (progesterone)、睾丸激素 (testosterone). 为了分析的目的, 通常运用甾族化合物与 Girard 试剂所呈现的波. 这些衍生物的半波电势处于 -1.25 至 $-1.45V$ (对层汞电极), 按 *Sci. Appar. and Methods* [Sargent]2, 102(1944).

蟾 蜍 精 bufagin	0.1M LiOH	—	-1.78
------------------	-----------	---	-------

(续表)

去极剂	溶液组成	pH	$E_{1/2}$
铃兰毒 convallatoxin	Me ₄ NI-异丙醇	—	-2.15 至 -2.25
	甘氨酸	9.3	-1.46
磁麻甙 cymarín	Me ₄ NI-异丙醇	—	-2.15 至 -2.25
	甘氨酸	9.3	-1.46
脱氧(肾上腺)皮质甾酮 desoxycorticosterone	BR+50%乙醇	5.8	-1.98
		8.8	-1.53-1.79
毛地黄毒素 digitoxin	Me ₄ NI-异丙醇	—	-2.15 至 -2.25
	Me ₄ NI-异丙醇	—	-2.15 至 -2.25
甲基睾丸激素 methyl-testosterone	BR+50%乙醇	2.6	-1.23
		7.0	-1.48
		8.8	-1.52-1.78
甾烯类-17-醇-3-酮 pregnenin-17-ol-3-one	甘氨酸	7.8	-1.39
		13.1	-1.68
	BR+50%乙醇	2.6	-1.19
孕甾酮 progesterone		7.0	-1.48
		8.8	-1.55-1.78
	(CH ₃) ₄ NI-异丙醇	—	-2.15 至 -2.25
羊角拗定 strophanthidin	甘氨酸	9.3	-1.46
	BR+50%乙醇	2.6	-1.20
睾丸激素 testosterone		7.0	-1.47
		8.8	-1.53-1.79

9. 有机物阳极去极化作用

(a) 与汞反应的物质(一般 10⁻³M 溶液)

对乙酰氨基苯醌缩氨基硫脲 p-acetaminobenzaldehyde-thiosemicarbazone	硼酸盐	9.3	+0.08	-0.26
巴比土酸 barbituric acid	硼酸盐	9.3	+0.0	
半胱氨酸 cysteine	醋酸盐	3.8	-0.26	
	磷酸盐	7.0	-0.46	

(续 表)

去极剂	溶液组成	pH	$E_{1/2}$
二乙基二硫代氨基 甲酸盐 diethyl-dithiocar- bamate	0.1M NH_3 +0.1M NH_4Cl +60%乙醇	9.3	-0.40-0.60
5,5-二乙基硫代巴 比土酸 5,5-diethylthio- barbituric acid	醋酸盐 硼酸盐 1M NaOH	4.7 9.3 —	+0.17-0.05 -0.16 -0.43
2,3-一二巯基丙醇 2,3-dimercapto- propanol(BAL)	BR	2.2 7.0 11.4	-0.20-0.36 -0.46-0.64 -0.82
谷胱甘肽 glutathione	BR	1.8 9.0 12.0	-0.08 -0.43 -0.46-0.16
巯基苯并噻唑 mercaptobenz- thiazole	BR+25%乙醇	1.1 7.4 11.0	+0.07 -0.25 -0.25
4-甲基硫脲嘧啶 4-methyl- thiouracil	BR 0.1M NaOH	4.0 10.0	+0.21+0.07+0.0 -0.13-0.21-0.25
硫胺素 thiamine	0.1N LiOH	—	-0.15-0.32-0.43
硫脲* thiourea	醋酸盐 硼酸盐 0.1M NaOH	4.7 9.3 —	-0.07 -0.08 -0.33
氨基硫脲 thiosemicarbazide	硼酸盐	9.3	-0.26
尿嘧啶 uracil	硼酸盐	9.3	+0.03
二乙基巴比土酸 veronal	硼酸盐	9.3	+0.04
(b) 阳极氧化			
肾上腺素 adrenaline	磷酸盐	1.8 7.0	+0.19 -0.09
抗坏血酸 ascorbic acid	BR	1.8 7.9 10.7	+0.22 -0.02 -0.19

* 仅主波.

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
对偶氮酚 p-azophenol	磷酸盐+50%乙醇	9.2	+0.21
苯 肼 phenyl-hydrazine	0.13M NaOH	13	-0.36
正 苯 胺 N-phenylhydroxylamine	Mcllvaine	4.0 8.0	+0.06 -0.16
间苯三酚 phloroglucinol	甘 氨 酸 BR	10.0 2至12	-0.30-0.74-1.03 →
五倍子酸 gallic acid	磷 酸 盐	6 11.2	+0.34+0.28 -0.04
肼 hydrazine	BR	9.3	-0.05
异菸酸酰肼 hydrazide of iso-nicotinic acid	0.13M NaOH	13	-0.22
原儿茶酸 protocatechuic acid	磷 酸 盐	9.4	+0.19
连苯三酚 pyrogallol	BR	3.1 9.5	+0.35 -0.05
还 原 酮 reductone	BR	1.8 10.7	+0.23 -0.18
间苯二酚 resorciu	BR	2至12	→
α -生育酚 α -tocopherol	苯胺-HClO ₄ +75%乙醇	4.0	+0.29
β -生育酚 β -tocopherol	苯胺-HClO ₄ +75%乙醇	4.0	→
γ -生育酚 γ -tocopherol	苯胺-HClO ₄ +75%乙醇	4.0	→

10. 其他物质的半波电势

(a) 过氧化物

驱蛔脑 ascaridole	0.2M Li ₂ SO ₄	—	-0.85
特二丁基过氧化 t-butylperoxide	0.05M 醋酸钠+37%乙醇 +58%苯+5%水	—	-0.96
二乙基过氧化 ethyl-peroxide	0.02N HCl	—	-0.27

(续 表)

去 极 剂	溶 液 组 成	pH	$E_{1/2}$
(b) 二硫化物			
胱 氨 酸 cystine	醋 酸 盐	3.8	-0.68
	磷 酸 盐	6.5	-0.79
双二乙基氨基胍 二硫化物 bis-diethylthio- carbonyldisulfide	$\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	9.5	-1.01
	1M $\text{NH}_3 + 0.1\text{M } \text{NH}_4\text{Cl}$ +60%乙醇	—	-0.43
	缓冲溶液	1.0	-0.22
谷胱甘肽(氧化的) glutathione (oxydized)	缓冲溶液	7.0	-0.52
		12.0	-0.69
		1.0	-0.14
硫胺素(氧化的) thiamine (oxydized)		7.1	-0.48
		12.1	-0.51
(c) 砷衍生物			
二苯砷化氯 diphenyl arsine chloride	0.35M $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ +30%丙酮	—	-0.65-1.15
二苯砷化氰 diphenyl arsine cyanide	0.35M $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ +30%丙酮	—	-0.61-1.06
(双)二苯砷化氧 diphenyl arsine oxide	醋 酸 盐	4.7	-0.22-0.96
苯砷化二氯 phenyl arsine dichloride	0.35M $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ +30%丙酮	—	-0.48-0.95
路易氏毒气 (β -氯乙烯砷化二氯) Lewisite(β -chlor- vinylarsine dichloride)	0.35M $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ +30%丙酮	—	-0.57-0.97
(d) 汞衍生物			
苯基汞化硼酸 phenyl mercuric borate	BR+0.1M KCl	4.7	-0.12-0.86
		10.0	-0.20-1.05
乙基汞化硫代水杨酸 ethylmercuric thiosalicylate	缓冲溶液	4.0	-0.06-0.49
		9.0	-0.28-1.16

(续表)

去极剂	溶液组成	pH	$E_{1/2}$
对氯汞基苯(甲)酸 <i>p</i> -chloromercuri- benzoic acid	BR+0.1MKCl	9.2	-0.12-0.91
(e) 其他物质			
胆红素 bilirubin	缓冲溶液	7.0 11.0	-1.29 -1.41
正铁血黄素 (α -氯化血红素) hematin (α -chlorohemin)	硼酸盐	7.9 12.2	-0.41 -0.66
血卟啉 hematoporphyrin	0.1M Me ₄ NOH	—	-1.16-1.46
紫菜碱 porphyrine C	0.1M Me ₄ NOH	—	-1.22-1.52
糖精 saccharin	0.05N HCl	—	-0.96

III 常用函数的拉普拉斯变换表

$F(t)$	$f(s)$
A (常数)	A/s
e^{-at}	$1/(s+a)$
$\sin at$	$a/(s^2+a^2)$
$\cos at$	$s/(s^2+a^2)$
$\sinh at$	$a/(s^2-a^2)$
$\cosh at$	$s/(s^2-a^2)$
t	$1/s^2$
$t^{n-1}/(n-1)!$	$1/s^n$
$(\pi t)^{-1/2}$	$1/s^{1/2}$
$2(t/\pi)^{1/2}$	$1/s^{3/2}$
$\frac{x}{2(\pi kt^3)^{1/2}} [\exp(-x^2/4kt)]$	$e^{-\beta x}$ 其中 $\beta=(s/k)^{1/2}$
$\left(\frac{k}{\pi t}\right)^{1/2} [\exp(-x^2/4kt)]$	$e^{-\beta x/\beta}$
$\operatorname{erfc}[x/2(kt)^{1/2}]$	$e^{-\beta x/s}$
$2\left(\frac{kt}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-x^2/4kt) - x \operatorname{erfc}[x/2(kt)^{1/2}]$	$e^{-\beta x/s\beta}$
$\exp(a^2t) \operatorname{erfc}(at^{1/2})$	$\frac{1}{s^{1/2}(s^{1/2}+a)}$

参 考 文 献

- [1] P. W. Atkins, *physical Chemistry*, Oxford University Press, 1978
- [2] E. Pungor, et al, *Z. Chem.*, **5**, 1965, 9
- [3] M. S. Frant, et al, *Science*, **154**, 1966, 1533
- [4] *Pure Appl. Chem.*, **48**, 1976, 129
- [5] K. Cammann, et al, *Anal. Chem.*, **48**, 1976, 856
- [6] H. M. Stahr, et al, *Anal. Lett.*, **6** 1973, 211
- [7] G. P. Bound, et al, *Anal. Chem.*, **45**, 1973, 788
- [8] R. A. 德斯特主编, 殷晋尧等译, “离子选择性电极”, 科学出版社, 1976
- [9] G. J. Moody, et. al. *Analyst*, **95**, 1970, 910
- [10] 俞汝勤, “离子选择性电极分析法”, 人民教育出版社, 1982
- [11] C. Tran-Minh, et al. *Anal. Chem.*, **47**, 1975, 1359
- [12] R. G. Bates, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 1973, 407
- [13] 黄德培等编, “离子选择电极的原理及应用”, 新时代出版社, 1982
- [14] 赵藻藩, 科学通报, **24**, 1979, 212
- [15] 蒲国刚, 分析化学, 8(1), 1980, 95
- [16] C. B. Ranger. *Anal. Chem.*, **53**, 1981, 20A
- [17] J. 海洛夫斯基等著. 汪尔康译, “极谱学基础”, 科学出版社, 1966
- [18] L. Meites. *Polarographic Techniques*, 2nd ed. New York, 1965
- [19] A. J. Bard. et. al, *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 1980
- [20] P. Delahay. *New Instrumental Methods in Electro-*

chemistry, 1954

- [21] Z. Galus, *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 1976
- [22] A. M. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, 1980
- [23] 查全性, “电极过程动力学导论”, 科学出版社, 1976
- [24] P. A. Allen, et al, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1957, 1626
- [25] J. Koutecky. *Chem. Listy*, **47**, 1953, 323
- [26] 高小霞, 姚修仁, “铂族元素的极谱催化波”, 科学出版社, 1977
- [27] G. C. Barker, et al. *Z. Anal. Chem.*, **178**, 1960, 79
- [28] A. A. M. Brinkman, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 1964, 171
- [29] *ibid.* **14**, 1967, 43
- [30] J. Galvez, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **69** 1976, 133
- [31] J. H. Christie, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **49**, 1974, 301
- [32] K. B. Oldham, et al. *Anal. Chem.*, **38**, 1966, 367
- [33] H. Blustain, et al, *Anal. Chem.*, **48**, 1976, 248
- [34] D. J. Myers, et al. *Anal. Chem.*, **46**, 1974, 2089
- [35] *Anal. Chem.*, **54**, 1982
- [36] 朱平等, 第四届全国电分析化学学术会议论文集, **B94**, 1990, 146
- [37] 袁倬斌等, 1984年全国电分析化学学术会议论文集(上), 37
- [38] 袁倬斌, 高等学校第二届有机分析化学学术交流会议论文, 云南大学, 1982
- [39] 杭州大学化学系分析化学教研室编, “分析化学手册(第三分册)”, 254—279, 化工出版社, 1983

- [40] 袁倬斌, 杨翠乔, 科学探索, 3(3), 1983, 75
- [41] R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, Inc. 1969
- [42] J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 1982
- [43] W. T. Devries, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 1968, 31
- [44] R. S. Rodgers, et al, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 1968, 1
- [45] M. L. Olmstead, et al, *J. Phys. Chem.*, **72**, 1968 1605
- [46] H. B. Herman, et al, *Anal. Chem.*, **35** 1963, 1121
- [47] P. Delahay. *J. Phys. Chem.*, **66**, 2204(1962): *Anal. Chem.*, **34**, 1962, 1161
- [48] D. G. Peter, et al, *Anal. Chem.*, **38**, 1966 530
- [49] R. S. Nicholson, et al. *Anal. Chem.*, **36**, 1964, 706
- [50] W. H. Reinmuth. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1957, 6538
- [51] H. Matsuda, et al, *Z. Elektrochem.*, **59**, 1955, 494
- [52] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37**, 1965, 1351
- [53] R. D. Armstrong et al. *Electrochemistry*, **6**, 1978
- [54] A. M. Bond et al. *Anal. Chem.*, **48**, 1976: **50**, 1978
- [55] B. Breyer, H. H. Bauer. *Alternating Current Polarography and Tensammetry*, New York. 1963
- [56] G. C. Barker, et al. *Analyst*, **77**, 1952, 685
- [57] G. C. Barker. *Anal. Chim. Acta*, **18**, 1958, 118
- [58] G. C. Barker, R. L. Ffaircloth, et al, *Nature*, **181** 1958, 247
- [59] G. C. Barker, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **42**,

1973, 21

- [60] V. G. Levich. *physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1962
- [61] R. B. Bird, et al. *Transport phenomena*, John & Wiley, New York, 1960
- [62] J. Newman, *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 1973, 187
- [63] J. Newman. *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1973
- [64] W. J. Albery, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1966, 1915, 1920, 1938
- [65] W. J. Albery, et al. *Ring-Disc Electrode*, Clarendon press, Oxford, 1971
- [66] S. Bruckentein, et al, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1970, 1032
- [67] Kh. Z. Brainina. *Stripping Voltammetry in Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, 1974
- [68] F. Vydra et al. *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Hor Wood Ltd., 1976
- [69] T. R. Copeland, et al, *Anal. Chem.*, **46**, 1974, 1257A
- [70] E. Bardrecht. *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard ed. **2**, 1967
- [71] W. Kemila, *Pure Appl. Chem.*, **15**, 1967, 283
- [72] W. D. Ellis, *J. Chem. Educ.*, **50**, 1973 A131
- [73] W. T. Devries, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 1967, 315
- [74] R. A. Osteryoung, et al, *Anal. Chem.*, **46**, 1974 351
- [75] F. Vydra, et al. *J. Electroanal. Che*, **40**, 1972 99
- [76] T. E. Edmonds, et al, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 1980

41

- [77] D. Jagner, et al. *Anal. Chim. Acta*, **88**, 1976, 19
- [78] D. Jagner, et al. *Anal. Chim. Acta*, **100**, 1978, 375
- [79] L. Kryger. *Anal. Chim. Acta*, **120**, 1980, 19
- [80] 王曙, 分析实验室, **4**, 1983, 59
- [81] Kh. Z. Brainina. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **312**, 1982
- [82] R. Kalvoda, *Anal. Chim. Acta*, **138**, 1982
- [83] J. Wang, et al. *ibid*, **148**, 1983
- [84] J. Wang, et al, *Talanta*, **30(14)** 1983
- [85] J. Wang. *Am. Lab.*, **17(5)**, 1985
- [86] 张月霞. 分析化学, **18(4)**, 1985
- [87] 吕荣山等, 分析化学, **16(2)**, 1988
- [88] 彭图治. 电分析化学, **2(1)**, 1988
- [89] J. I. Lingane. *Electroanalytical Chemistry*, 1958
- [90] N. Tanaka, *Treatise on Analytical Chemistry*, **4**, 1963, 48
- [91] D. M. Kolb. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, **11**, 1978, 125
- [92] V. A. Vincente, et al. *Anal. Chem.*, **45** 1977, 2036
J. Electroanal. Chem., **82**, 1977, 187
- [93] E. Schmidt, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **42**, 1973, 275
- [94] 汪尔康等, 电分析化学, **1(1)**, 1987, 2
- [95] 范瑞溪等, 分析化学, **18(10)**, 1990, 912
- [96] 董绍俊, 分析化学, **13(1)**, 1985, 70
- [97] W. R. Heineman, et al. *Electroanalytical Chemistry*
A, J. Bard, Ed., **13**, Marcel Dekker, New York.
1984
- [98] B. H. Vassos, et al. *Electroanalytical Chemistry*.

Wiley-Interscience pub. John Wiley & Sons, New York, 1983

- [99] 袁倬斌等, 1984 年电分析化学学术会议论文集, 长春,
- [100] R. K. Chang et al. Eds. Surface Enhanced Raman Scattering. Plenum Press, N. Y, 1982
- [101] M. Moskovits. *Rev. Mod. Phys.*, **57**(3), 1985
- [102] P. T. Kissinger, 汪尔康. 分析化学, **14**(1), 1986, 74
- [103] P. T. Kissinger Ed., Introduction to Liquid Chromatography, BAS Press, W. Lafayette, 1981
- [104] P. T. Kissinger et al. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel. 1984
- [105] R. D. Rockin et al. Internatinal Lab., 1990, 22
- [106] W. R. Heineman et al. *Anal. Chem.*, **57**(12), 1985 1321A
- [107] 赵藻藩, 大学化学, **1**(4), 1986
- [108] 邓家祺, 电分析化学, **2**(1), 1988
- [109] F. M. 埃弗雷特斯等著, 陶宗晋等译, 等速电泳理论—仪器和应用, 科学出版社, 1984
- [110] 竺安, 化学通报, (11), (1980)
- [111] 俞永进, 国外医学, 药学分册, (2), 39(1989)