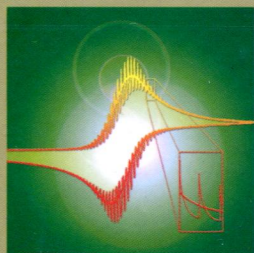


М
Е
Т
О
Д
Ы
В
Х
И
М
И
И

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

РЕДАКТОР Ф. ШОЛЬЦ



М Е Т О Д Ы В Х И М И И

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Редактор Ф. ШОЛЬЦ

Перевод с английского
под редакцией профессора, д-ра хим. наук
В. Н. Майстренко



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 543
ББК 24.57я73
Э50

Авторы:

А. М. Бонд, Д. Инцельт, Х. Калерт, Ш. Коморски-Ловрич,
Р. Дж. Комптон, М. Ловрич, Х. Лозе, Ф. Маркен, А. Нойдек,
У. Ретгер, З. Стойек, Д. А. Фидлер, Ф. Шольц

Электроданалитические методы. Теория и практика / Под
Э50 ред. Ф. Шольца; Пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. — М.:
БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 326 с.: ил.

ISBN 978-5-94774-257-2 (русск.)

ISBN 3-540-42229-3 (англ.)

В учебном издании, написанном специалистами из Германии, Австралии и других стран, рассмотрены теоретические основы и примеры практического применения электроаналитических методов для решения конкретных задач химии, физики, биологии, материаловедения, охраны окружающей среды. Большое внимание уделено новым направлениям — импульсным методам вольтамперометрии, хронокуллонометрии, импедансной спектроскопии, применению спектроскопии в УФ-, видимой и ИК-областях для изучения электродных реакций, а также электрохимии твердых частиц и материалов. Обсуждаются аппаратные требования при выполнении электроаналитических измерений.

Для студентов химических вузов, аспирантов и преподавателей, научных работников и специалистов, которые применяют электрохимические методы.

УДК 543

ББК 24.57я73

Серия: Методы в химии

Учебное издание

Бонд Алан М., Инцельт Дьёрдь и др.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Теория и практика

Редактор Ф. Шольц

Ведущий редактор канд. хим. наук Т. И. Почкаева, Редактор И. С. Беленькая

Художник Ф. Инфанте, Художественный редактор О. Г. Лапко

Оригинал-макет подготовлен О. Г. Лапко в пакете L^AT_EX 2_ε с использованием кириллических шрифтов семейства LN

Подписано в печать 22.11.13 г. Формат 70 × 100/16. Гарнитура Computer Modern. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 26,65.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

Translation from the English language edition
Electroanalytical Methods edited by F. Scholz

Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002
Springer-Verlag is a company in the
BertelsmannSpringer publishing group
All Rights Reserved

ISBN 978-5-94774-257-2 (русск.)
ISBN 3-540-42229-3 (англ.)

© Перевод на русский язык, оформление
«БИНОМ. Лаборатория знаний», 2005

Оглавление

Список авторов	5
Предисловие редактора перевода	7
Предисловие	9
Условные обозначения	11
Часть I. Основы электрохимии	17
Глава I.1. Двойной электрический слой и его структура	17
I.1.1. Введение	17
I.1.2. Модели двойного электрического слоя	19
I.1.3. Толщина двойного электрического слоя	21
I.1.4. Последние достижения	22
Литература	22
Глава I.2. Термодинамика электрохимических реакций	23
I.2.1. Введение	23
I.2.2. Стандартный потенциал	23
I.2.3. Формальный потенциал	30
I.2.4. Характеристические потенциалы электроаналитических методов	32
I.2.4.1. Постоянноточковая полярография (использование ртутного капающего электрода)	32
I.2.4.2. Циклическая вольтамперометрия	35
I.2.4.3. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия (ДИВА), переменноточковая вольтамперометрия (ПТВА) и квадратно-волновая вольтамперометрия (КВВА)	36
I.2.5. Термодинамика переноса ионов между двумя фазами	36
I.2.6. Термодинамические данные, полученные из стандартных и формальных потенциалов	39
I.2.6.1. Данные, полученные из стандартных потенциалов	39
I.2.6.2. Данные, полученные из формальных потенциалов	40
Литература	40

Глава I.3. Кинетика электрохимических реакций	41
I.3.1. Введение	41
I.3.2. Зависимость между плотностью тока и потенциалом в стационарных условиях	42
I.3.2.1. Равновесие	44
I.3.2.2. Скорость, контролируемая стадией переноса заряда	44
I.3.2.3. Влияние массопереноса на кинетику электродных процессов	45
I.3.2.4. Обратимость, квазиобратимость, необратимость	51
I.3.2.5. Влияние структуры двойного электрического слоя на скорость реакции переноса заряда	54
I.3.3. Зависимости ток—потенциал	55
I.3.3.1. Заряжение двойного слоя	55
I.3.3.2. Фарадеевский ток	56
Литература	58
Часть II. Электроаналитические методы	59
Глава II.1. Циклическая вольтамперометрия	59
II.1.1. Введение	59
II.1.1.1. Форма циклических вольтамперограмм	62
II.1.2. Основные принципы	65
II.1.3. Влияние емкости и сопротивления	73
II.1.4. Геометрия электрода, размер и влияние конвекции	75
II.1.5. Определение редокс-состояния и числа переносимых электронов	78
II.1.5.1. Хроноамперометрические измерения	78
II.1.5.2. Метод, основанный на использовании циклической вольтамперометрии	79
II.1.5.3. Методы, основанные на измерениях в условиях стационарного состояния	80
II.1.6. Гетерогенная кинетика	81
II.1.7. Гомогенная кинетика	86
II.1.7.1. EC -процесс	88
II.1.7.2. EC' -процесс	91
II.1.7.3. CE -процесс	92
II.1.7.4. $\overrightarrow{EC\overleftarrow{E}}$ -процесс	94
II.1.7.5. $\overleftarrow{EC\overrightarrow{E}}$ -процесс	96
II.1.7.6. Квадратные схемы и более сложные реакционные схемы	97
II.1.8. Многофазные системы	98
Литература	100
Глава II.2. Импульсная вольтамперометрия	105
II.2.1. Введение	105
II.2.2. Ступенчатая вольтамперометрия	108
II.2.2.1. Эквивалентность ступенчатой вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала	108
II.2.3. Нормальная импульсная вольтамперометрия	109
II.2.3.1. Влияние адсорбции	112
II.2.4. Реверсивная импульсная вольтамперометрия	112
II.2.5. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	114
Литература	116

Глава II.3. Квадратно-волновая вольтамперометрия	117
II.3.1. Введение	117
II.3.2. Простые реакции на стационарных плоских электродах	118
II.3.3. Простые реакции на стационарных сферических электродах и микроэлектродах	122
II.3.4. Реакции металлов, образующих амальгамы, на тонкопленочных ртутных электродах	123
II.3.5. Электродные реакции, осложненные адсорбцией деполяризатора и продукта его превращения	124
II.3.6. Применение квадратно-волновой вольтамперометрии	129
II.3.7. Приложение	130
Литература	135
Глава II.4. Хронокулонометрия	139
II.4.1. Введение	139
II.4.2. Фундаментальное теоретическое рассмотрение	140
II.4.3. Практические проблемы	142
II.4.4. Двухступенчатая хронокулонометрия	144
II.4.5. Влияние гетерогенной кинетики на хронокулонометрические отклики	146
Литература	149
Глава II.5. Электрохимическая импедансная спектроскопия	150
II.5.1. Введение	150
II.5.2. Определения, основные соотношения, преобразования Крамерса—Кронига	150
II.5.3. Техника измерений	152
II.5.4. Представление данных импеданса	155
II.5.5. Эквивалентные схемы	155
II.5.6. Постоянный фазовый элемент	155
II.5.7. Сложная нелинейная среднеквадратичная регрессия при анализе данных импеданса	156
II.5.8. Коммерческие компьютерные программы для моделирования данных импеданса	157
II.5.9. Перенос заряда на электроде — модель Рэндлса	157
II.5.10. Полубесконечная квазисферическая диффузия в фарадеевских процессах	160
II.5.11. Диффузия частиц вещества в конечной области — конечный импеданс Варбурга	161
II.5.12. Гомогенная или гетерогенная химическая реакция как скоростьопределяющая стадия	163
II.5.13. Пористые электроды	163
II.5.14. Полупроводниковые электроды	163
II.5.15. Кинетика нефарадеевских электродных процессов	164
II.5.16. Публикации по применению импедансной спектроскопии	166
Литература	166
Глава II.6. Спектроэлектрохимия в УФ-, видимой и ближней ИК-области	168
II.6.1. Введение — как объединить методы?	168
II.6.2. Поток в сравнении с покоящейся системой — достижение пространственного, временного и механического разрешения	170
II.6.2.1. Методы в условиях стационарного или переходного состояний ..	170
II.6.2.2. Геометрия ячейки и требования к экспериментальным установкам ..	173

II.6.2.3. Временные ограничения	173
II.6.2.4. Пространственное и механическое разрешение	175
II.6.3. Спектроэлектрохимические методы в УФ-, видимой и ближней ИК-области	176
II.6.3.1. Спектроэлектрохимия в проходящем свете	176
II.6.3.2. Спектроэлектрохимия в отраженном свете	187
Литература	188
Глава II.7. Инверсионная вольтамперометрия	191
II.7.1. Введение	191
II.7.2. Обзор методов концентрирования	192
II.7.2.1. Выделение металлов на твердых электродах	193
II.7.2.2. Выделение металлов на ртутных электродах	196
II.7.2.3. Выделение труднорастворимых солей на электродах	199
II.7.2.4. Адсорбционное концентрирование	200
II.7.2.5. Концентрирование за счет образования поверхностных комплексов	204
II.7.3. Инверсионная вольтамперометрия с использованием двух несмешивающихся жидких растворов электролитов	205
II.7.4. Особенности инверсионной вольтамперометрии	205
Литература	207
Глава II.8. Электрохимическое исследование твердых соединений и материалов	211
II.8.1. Введение	211
II.8.2. Экспериментальная часть	211
II.8.2.1. Electroды и их приготовление	211
II.8.2.2. Подготовительные процедуры	214
II.8.2.3. Экспериментальная установка	215
II.8.2.4. Стратегия эксперимента	215
II.8.2.5. Какие соединения и материалы могут быть изучены?	216
II.8.3. Электрохимические методы	216
II.8.3.1. Идентификация фаз и количественный анализ твердых веществ	217
II.8.3.2. Изучение электрохимического поведения твердых материалов	219
II.8.4. Комбинированные методы	220
II.8.4.1. <i>Ex situ</i> методы	220
II.8.4.2. <i>In situ</i> методы	221
Литература	221
Глава II.9. Потенциометрия	223
II.9.1. Введение	223
II.9.2. Напряжение ячейки	223
II.9.3. Индикаторные электроды и их потенциалы	225
II.9.3.1. Редокс-электроды	225
II.9.3.2. Металлические электроды, или электроды первого рода	227
II.9.3.3. Электроды второго рода	228
II.9.3.4. Мембранные электроды	229
II.9.4. Мешающие факторы и пределы обнаружения при потенциометрических измерениях	235
Литература	239

Часть III. Электроды и электролиты	241
Глава III.1. Рабочие электроды	241
III.1.1. Введение	241
III.1.2. Электродные материалы	243
III.1.3. Геометрия электрода	247
III.1.4. Гидродинамические условия	250
III.1.5. Химически модифицированные электроды	253
Литература	255
Глава III.2. Электроды сравнения	257
III.2.1. Введение	257
III.2.2. Стандартный водородный электрод	258
III.2.3. Электроды второго рода как электроды сравнения	260
III.2.3.1. Ртутные электроды сравнения	260
III.2.3.2. Хлоридсеребряный электрод	263
III.2.4. pH-чувствительные электроды сравнения	265
III.2.5. Внутренние стандарты потенциала	266
III.2.6. Твердотельные электроды сравнения	266
III.2.7. Псевдоэлектроды сравнения	267
III.2.8. Практические проблемы	268
III.2.8.1. Электролиты электродов сравнения	268
III.2.8.2. Диафрагма	271
III.2.8.3. Замена раствора сравнения	271
III.2.8.4. Правила обращения с электродами сравнения	271
Литература	272
Глава III.3. Электролиты	274
III.3.1. Введение	274
III.3.2. Ионный транспорт	275
III.3.3. Растворы ионов	282
III.3.3.1. Водные растворы электролитов	287
III.3.3.2. Неводные растворы электролитов	291
Литература	294
Глава III.4. Экспериментальная установка	295
III.4.1. Введение	295
III.4.2. Рабочий электрод	295
III.4.3. Электрод сравнения	296
III.4.4. Вспомогательный электрод	297
III.4.5. Параметры и схемы приборов	297
III.4.6. Неводные среды	298
III.4.7. Устранение электрического шума	298
Литература	299

Часть IV. Публикации по электрохимии	301
Глава IV.1. Некоторые публикации по электрохимии и электроанализу ...	301
Глава IV.2. Книги по фундаментальной электрохимии и электроаналитическим методам	306
IV.2.1. Книги общего характера	306
IV.2.2. Монографии по отдельным методам и объектам	306
IV.2.3. Серийные издания о достижениях в электрохимии	307
IV.2.4. Справочники электрохимических данных	307
IV.2.5. Журналы по электрохимии	307
IV.2.6. Журналы, регулярно публикующие статьи по электрохимии и/или электроанализу	308
IV.2.7. Интернет	308
IV.2.8. Дополнительная литература	309
Предметный указатель	311