

★书刊评介★

介绍我国第一部极谱分析理论专著

《极谱电流理论》

操 时 杰

(科 学 出 版 社)

随着科学技术的迅速发展,分析化学得到了日益广泛的应用,新方法,新技术层出不穷,日新月异。为适应我国四化建设和培养人材的需要,科学出版社组织编辑出版了一套《分析化学丛书》,内容包括化学分析、有机分析、色谱分析、光学分析、电化学分析及其它分析,共 6 卷 29 册。《极谱电流理论》是电化学分析卷中的一册,由学部委员高鸿教授和张祖训教授著,共 28 万字。1986 年出第一版,问世后销售一空,1988 年将第二次印刷出版。这部专著还获得了第 4 届(1988 年)全国优秀科技图书一等奖。

电化学分析是分析化学的一个重要分支,应用电化学的基本原理和实验技术进行分析,具有分析速度快、灵敏度高和价格低廉等特点。自 1922 年捷克学者 J. Heyrovský 创立极谱学以来,极谱分析是电化学分析中最重要、最成功的一种分析方法,有关文献达四、五万篇之多。初期主要集中在以滴汞电极为中心的经典极谱法理论的研究,以后逐步扩展到其它电极(悬汞电极、转动圆盘电极)的研究,并一直持续到 50 年代末。J. Heyrovský 和 J. Kůta 的名著《极谱学基础》(汪尔康译,1966 年出版),为这一时期的研究作了总结。这部专著还获得了第 4 届(1988 年)全国优秀科技图书一等奖。

40 年代初开始出现近代极谱技术,如交流示波极谱、直流示波极谱、交流极谱、计时电位法、方波极谱等。P. Delahay 的“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(电化学中的新仪器方法)一书总结了近代极谱技术的发展成果。

50 至 60 年代是极谱学迅速发展的时期,以前提出的各种极谱法都在进一步发展、完善,G. C. Barker 提出的脉冲极谱大大地提高了极谱法的灵敏度。脉冲极谱与溶出技术结合使极谱法成为灵敏度非常高的痕量分析方法之一。

在这一时期,我国的极谱分析在理论和应用方面也做了许多工作,取得了一定的进展,但与国际先进水平相较,迫切需要从理论上加以提高。

1960 年秋,捷克极谱专家 J. Koryta 教授来华讲学,在他的推动下,北京大学高小霞教授和她领导的电化学分析小组在极谱催化波的研究方面作出了贡献。南京大学高鸿教授和他的同事们先后对极谱分析的重要领域:悬汞电极恒电位极谱法、交流极谱法、示波极谱法、方波极谱法等进行了系统的理论研究,对各种电极过程进行严格的数学处理,先后提出了恒电位汞齐

电极扩散电流理论,交流极谱,方波极谱和示波极谱催化电流理论等,自行设计、安装了多种极谱仪,并利用这些仪器对上述理论从实验上加以验证,所得到的极谱电流公式为近代极谱分析提供了理论基础。

特别是对悬汞电极理论的研究,高鸿等不仅解决、澄清了几个理论上长期存在的争议,而且进一步发展了这一领域的基本理论,提出了一种新的测定金属在汞内扩散系数的方法。这项工作是从验证恒电位伏安法悬汞电极扩散电流理论公式开始的。美国著名分析化学家 I. M. Kolthoff 和他的学生 H. A. Laitinen (前美国《分析化学》杂志主编)曾经试图验证此项理论公式,但是未获成功。于是在他的名著《极谱学》(许大兴译,1955 年出版)一书中曾写下了“此项公式无法验证”的结论。此后有许多学者进行过探讨,均未得到满意的结果。高鸿全面研究了这一公式的由来,分析了前人工作失败的原因,找到了合适的体系和实验,圆满地验证了恒电位伏安法悬汞电极上扩散电流理论公式。接着提出了球形汞齐电极扩散理论,并从实验上得到证实。在此基础上又提出了一种测定金属在汞内扩散系数的新方法,既简便又准确,完全克服了经典方法的缺陷。他们用此法测定了 16 种金属在汞内的扩散系数。后来的研究结果证明,用这种方法测定的数据是正确可靠的,因而澄清了文献中数据相互矛盾的情况,提出了金属在汞内扩散规律的基本公式。

50 年代捷克学者提出了示波极谱滴定法,但由于当时使用滴汞电极或用作图法确定终点,因此一直未受到重视。高鸿等自 1963 年开始对这一方法进行系统的研究,发展了示波极谱滴定法,并成功地用于药物分析。他们用固体电极代替滴汞电极,以观察示波图的突变代替作图法确定滴定终点,使这一方法既有一般物理化学滴定法的优点,又像指示剂滴定法那样简单直观。高鸿等提出的这些新的、准确、快速而经济的容量分析方法,使容量分析这一古老的分析方法焕发了青春。

高鸿和他的同事们先后发表了 240 多篇论文。他们的研究成果受到国家的重视,先后三次获全国性的奖励:1978 年获全国科学大会奖,并在重点项目的理论馆展出;1982 年获全国自然科学成果三等奖;1986 年示波极谱滴定法获国家教委科技进步二等奖。

长期、系统的基础研究工作,为《极谱电流理论》一书的铸成奠定了坚实的基础。

尽管极谱分析理论的研究成果举世瞩目,但有关极谱书籍的出版工作却不相适应,除上述《极谱学》及《极谱学基础》等翻译书籍外,系统讨论极谱分析理论的专著一本也没有。高鸿等在总结极谱分析理论研究成果的基础上撰写出《极谱电流理论》一书(以下简称为《理论》),填补了这一领域的空白。

学部委员高小霞教授对《理论》一书的出版给予高度评价。她说,高鸿教授和他的同事们深入研究极谱电流理论几十年,以其系统而丰富的研究成果写成此书。这是国内外在此领域中一本突出的好书。在我国,虽然极谱法或伏安法应用十分广泛,但理论基础研究较少,而高鸿等在极谱法的原有基础上加以发展,以他们的实验结果把理论推向前进,因此《理论》一书对教师、研究生及这一领域的工作来说是一本极为难得的参考书。全书行文深入浅出,说理严谨、明确,读者反映,这是我国电分析化学中的一本优秀著作。已有许多大专院校及研究所将《理论》选作研究生的教材。

《理论》一书的内容包括控制电位极谱法和控制电流极谱法两个方面。控制电位极谱法建立在控制电位电解过程的基础上,工作电极的电位是被控制的对象,电流是被测定的对象。控

制电流极谱法则建立在控制电流电解过程的基础上, 电流是被控制的对象, 电位是被测定的对象。

控制电位极谱法又分为恒电位极谱法和变电位极谱法两大类。恒电位极谱法的特点是使一滴汞上的电位保持恒定, 电流只随电极面积而变, 记录的是电流随电位的变化。变电位极谱法的特点是滴汞电极上(或其它工作电极)的电位随时间变化, 在电极面积保持恒定的情况下测定电流随电位变化的曲线。如线性变电位极谱法、交流极谱法、方波极谱法、脉冲极谱法、半积分和半微分极谱法(卷积伏安法)、阻极溶出伏安法等都属于这一类。

极谱电流包括从极谱法和伏安法得到的电流。《理论》一书所述极谱电流理论主要是指受扩散控制的极谱电流(包括平面电极、球面电极、柱面电极和滴汞电极上的扩散电流及对流扩散电流); 受电极反应速率控制的极谱电流及受化学反应控制的极谱电流。

控制电流极谱法包括计时电位法, 交流示波极谱法和示波极谱滴定法等。

《理论》在国内是第一本讨论极谱分析基础理论的专著, 在国外专门讨论极谱电流及极谱分析方法的书亦不多见。国外有关涉及极谱分析基础理论方面的书, 有的虽然内容较全, 也有深度, 但叙述过简, 而且内容前后交错罗列, 使人看后有菜谱、药方之感。《理论》一书既广泛地概括了各类近代极谱电极过程电流理论方面的主要内容, 又有重点地反映作者及同事们的工作, 是研究成果性的总结, 有相当的系统性和理论高度。立论严谨, 叙述深入浅出, 比较通俗易懂。对我国这样一个电分析化学队伍庞大的国家来说, 《理论》一书的问世, 无疑在理论上和实践上都将有重要的意义, 产生积极的影响。

近年来, 高鸿和他的同事们又在示波极谱、吸附伏安法、极谱电极过程的温度效应及有机物和生物分子的测定等方面取得了新的进展。今后的重点将是进一步开展示波极谱法及伏安分析法的理论和应用研究, 发展新技术、新方法; 并致力于将电化学分析法与色谱分析法和光学分析法有机地结合起来, 进而开拓新的领域。

《理论》一书只收集了极谱分析理论研究的主要成果。近年来取得的新进展、新成果未能收入, 有关吸附伏安、络合吸附催化伏安法方面的理论尚未得到充分的反映, 有待修订再版时增补。