

第十二章 伏安法和极谱法

Voltammetry & Polarography

- 12.1 直流极谱法基本原理
- 12.2 扩散电流理论
- 12.3 干扰电流及消除方法
- 12.4 极谱定量分析法
- 12.7 伏安法

下页



帮助

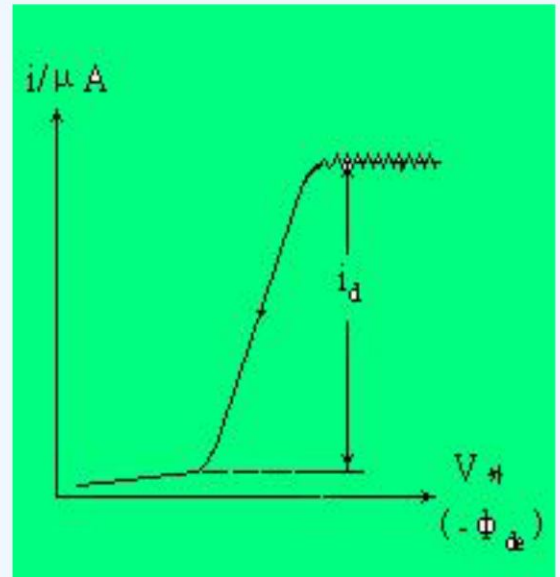
返回

本章作业

- P280 12-4, 12-5, 12-6, 12-12, 12-13, 12-14, 12-15

第12章 伏安与极谱分析法

- 伏安，极谱—通过测量电解过程中所得到的电流-电压曲线来确定电解液中被测组分的含量的方法。
- 极谱法—电极表面作周期性更新。滴汞电极
- 伏安法—电极表面固定



12-1 直流极谱法基本原理

- 一. 极谱分析的一般装置

- 1. 可变外加电压

电源B

可变电阻R, 滑线电阻AD。

V: 0~2v

- 2. 检流计G

- 3. 电解池:

阳极—大面积SCE

参比电极

阴极: 小面积 D M E

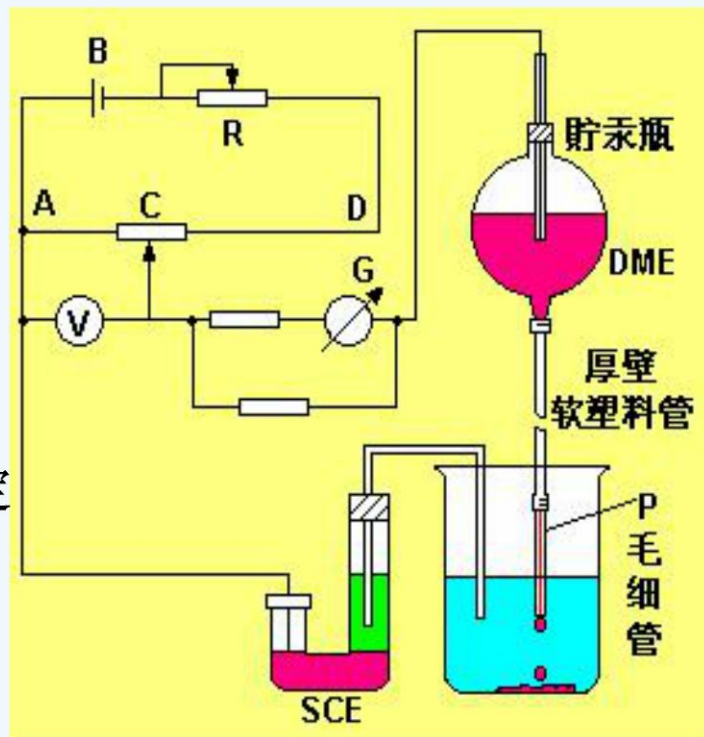
(滴汞电极)

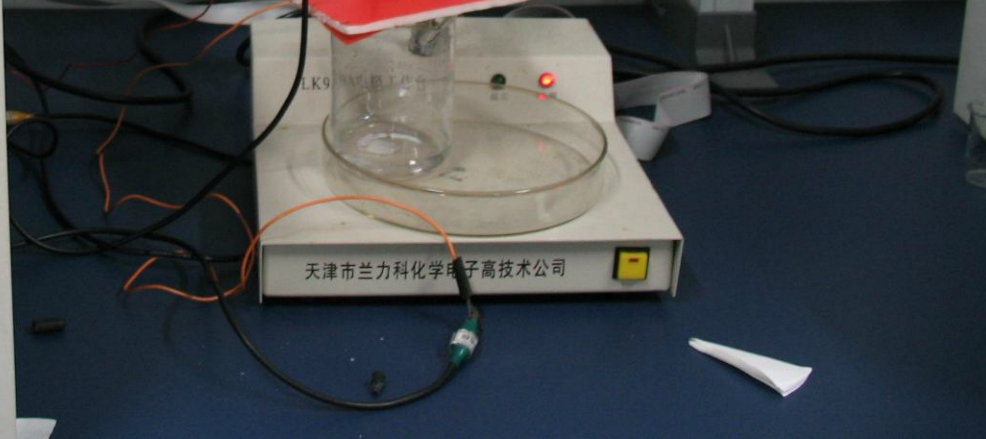
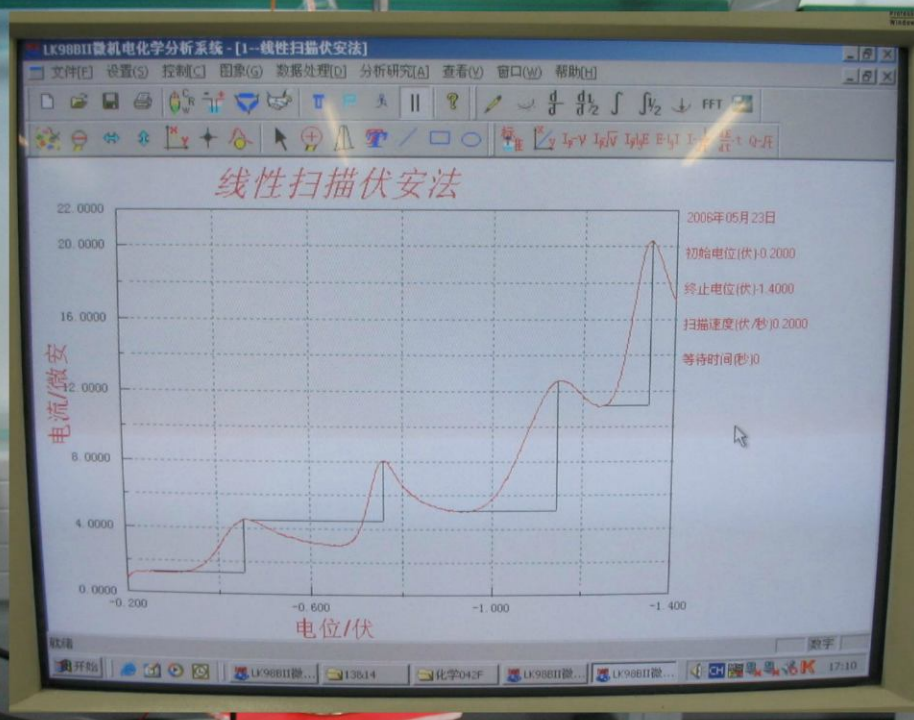
工作电极

Φ_{DME} 随V外而变

• 极化电极

Φ_{SCE} 稳定





二. 极谱波的形成过程

例：电解 Cd^{2+} 溶液

1. 残余电流部分 AB

$V_{\text{外}} < E_{\text{分}}$, Φ_{DME} 正于 $\Phi_{\text{Cd析}}$

$V_{\text{外}} = -\Phi_{\text{DME}}$ (vs. SCE) $V_{\text{外}} \uparrow$, $V_{\text{外}} = E_{\text{分}}$

2. 电流开始上升 B

$\Phi_{\text{DME}} = \Phi_{\text{Cd析}}$

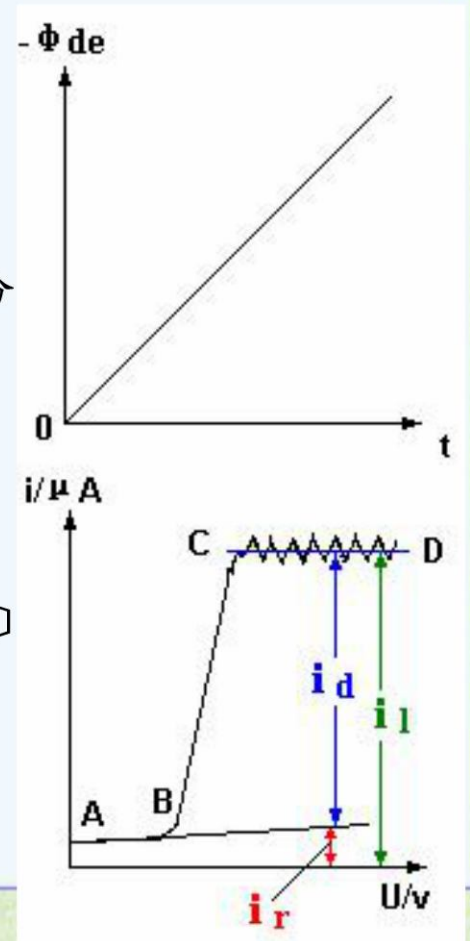
阴: $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} + \text{Hg} = \text{Cd}(\text{Hg})$

$\Phi_{\text{de}} = \Phi^{\theta}_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} + 0.0592/2 \lg [\text{Cd}^{2+}] / [\text{Cd}(\text{Hg})]$

阳: $2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}$

3. 电流急剧上升阶段 BC

4. 极限扩散电流阶段 CD



王图翻制

3. 电流急剧上升阶段 BC

$$\Phi_{de} = \Phi^{\theta}_{Cd^{2+}, Cd} + 0.0592/2 \lg [Cd^{2+}] / [Cd(Hg)]$$

$V_{外} \uparrow$ $\Phi_{DME} \rightarrow$ 负, 负于 $\Phi_{Cd析}$,

$[Cd^{2+}] / [Cd(Hg)] \downarrow, i \uparrow \uparrow$

电极反应速度 $>$ 扩散速度,

$C^{\circ} < C$, — 浓差极化

$i \propto$ 扩散速度 $\propto (C - C^{\circ}) / \delta$

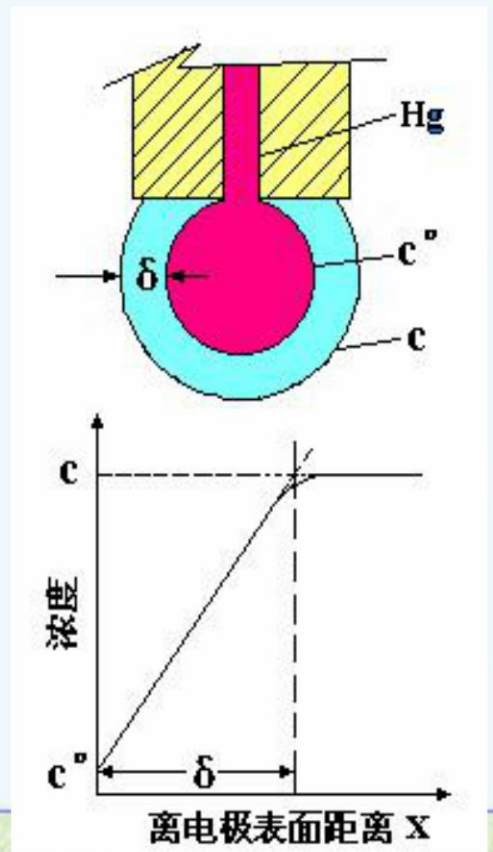
$\therefore i = K(C - C^{\circ})$

• 4. 极限扩散电流阶段 CD

$V_{外} \uparrow$ $\Phi_{DME} \rightarrow$ 负, 电极反应速度 $\uparrow \uparrow$, $C^{\circ} \rightarrow 0$

$$i = i_d = KC$$

王图翻制



三.极谱分析的特点

-和普通电解分析比较

- 1. 工作电极电位完全受外加电压控制
- 阳极: SCE, 表面积大, Φ_{SCE} 稳定不变, 不易浓差极化—去极化电极
- 阴极: DME, A小 $< 4\text{mm}^2$, 电流密度大, 易浓差极化—极化电极
- $\Phi_{DME} = -V_{外}$ (VS. SCE)
- 2. 电解电流: 小, $i < 100\ \mu\text{A}$, 有时 $1\ \mu\text{A}$, 完全受扩散控制
- 3. 试液浓度: 低 ($10^{-2} \sim 10^{-5}\text{mol/L}$)
- 4. 不能搅拌
- 两电极大小一样, 大面积Pt电极
- 较大, 如: 5mA
- 高
- 要搅拌

四.极谱图的特征

1. i_1 和 i_d

$$i_1 = i_d + i_r$$

i_1 — 极限电流

i_d — 极限扩散电流

$i_d = KC$

极谱定量分析依据

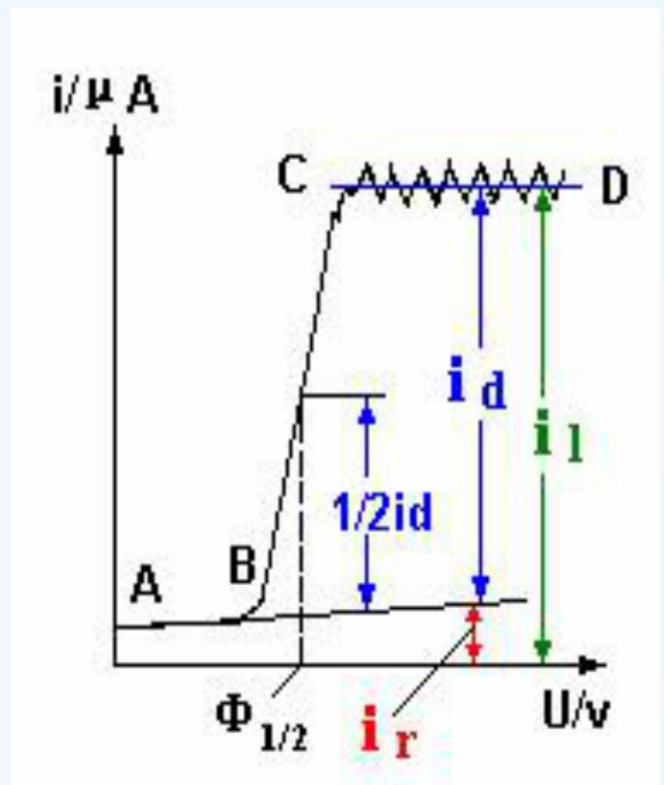
2. 半波电位 $\Phi_{1/2}$ — 极限扩散

电流为 $1/2$ 处对应的 Φ_{de} ,

一定条件下为定值, 不随 C 改变 — 极谱定性分析依据

3. 锯齿形

- 因为滴汞作周期性的滴落使电极面积发生周期性变化, 引起电流起伏波动, 同时产生充电电流



五、滴汞电极特点

- 汞滴表面不断更新，保持洁净，分析结果重现性好
- 氢在汞电极上的超电位很高，使在测定时不致有 H_2 析出。 H^+ 干扰小。
- ϕ_{de} 不能正于 $0.4V$ (VS-SCE), 否则，汞本身会被氧化

12-2. 扩散电流理论

● 一. 尤考维奇方程式

1. $(i_d)_t = 708nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$
2. $(i_d)_{\max} = 708nD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C$
3. $(i_d)_{\text{平均}} = 607nD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C$
(25°C)

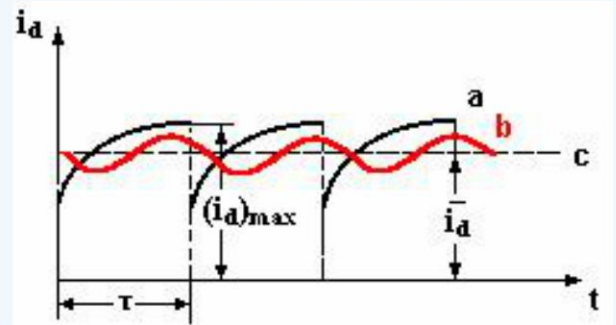
$(i_d)_{\text{平均}}$ - 平均极限扩散电流 (μA)

D - 被测组份扩散系数 (cm^2/s)

m - 汞流速速度 (mg/s)

τ - 滴汞周期 (s)

C - 被测组份浓度 ($mmol/L$)



• 当实验条件固定不变时,

• $(i_d)_{\text{平均}} = KC$

• K -尤考维奇常数

2. 影响极限扩散电流的主要因素

$$(\bar{i}_d)_{\text{平均}} = 607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C$$

- 1. 毛细管特性 $\bullet m^{2/3} \tau^{1/6}$ — 毛细管常数
- ①. 毛细管粗细和位置
- ②. 汞柱高度 h $\bullet p \propto h, m \propto p, \tau \propto 1/p,$
 $m^{2/3} \tau^{1/6} = K' p^{2/3} p^{-1/6} = K' p^{1/2} = K'' h^{1/2}$
- ③. 滴汞周期 τ 一般 $3 \sim 6s, \tau < 3s$ 溶液受快速汞滴搅动
 $\tau > 6s$ 检流计振荡太大
- 2. 温度 对 m, τ, D 均有影响, 主要影响 D
 $T \uparrow, i_d \uparrow, 1.7\% / ^\circ C, \text{实验 } \Delta T \pm 0.5^\circ C$
- 3. Φ_{de} 对 m 影响较小, 对汞滴 σ 有影响。 $\sigma \propto \tau$ 图12-6
- 4. 电解液组成 粘度 $\uparrow D \downarrow i_d \downarrow$
 \therefore 标样和试样组成要基本一致

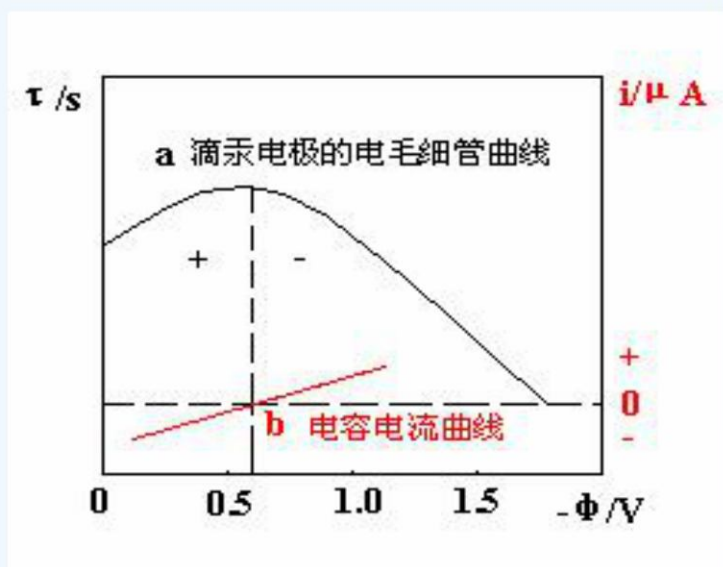
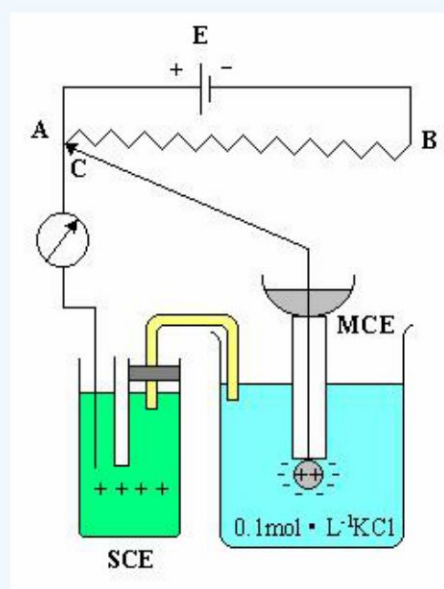
12-3 干扰电流及其消除

1. 残余电流 i_r

-外加电压还未达到待测离子的分解电压时
通过电解池的电流

- **电解电流**- 溶液中易于在滴汞电极上还原的微量杂质引起的电流，较小
- **充电电流**- 由于对滴汞电极和待测液界面双电层充电形成的电流-**电容**电流 i_c

汞滴在不断地生长和滴落，要使电流密度为一定值，维持 ϕ_{de} 为一定值，必须不断向汞滴表面充电，从而形成连续不断的充电电流。



五图制

(2) 充电电流影响

- $i_c < 1\mu\text{A}$, 相当于 $10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 物质的 i_d , 限制了直流极谱法的灵敏度。

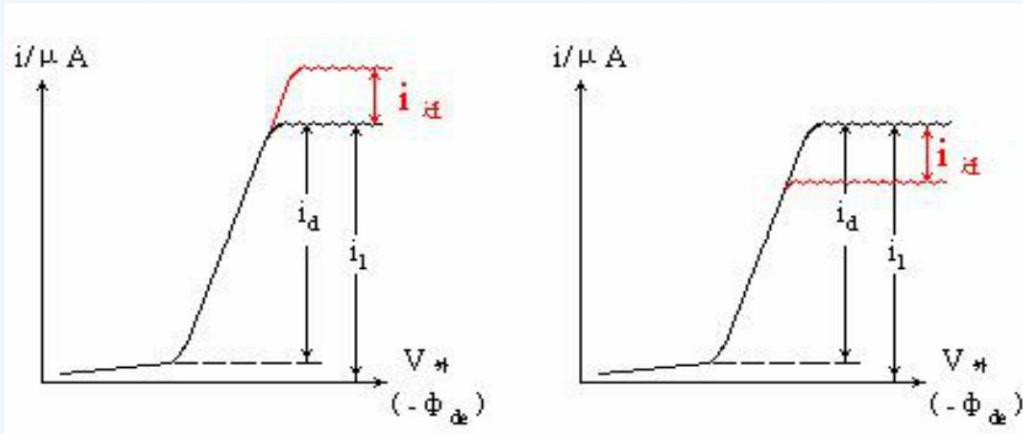
(3) 消除办法

- (1) 仪器上残余电流补偿装置——不能完全抵消
- (2) 作图扣除, 低浓时误差大
- (3) 新极谱方法——方波、脉冲。

2. 迁移电流

- (1) 产生原因—

- 电场的静电吸引力(或排斥力)使更多(或更少)离子趋向于电极表面在电极上还原或氧化。
- ϕ_{de} 较负时, 对阳离子有吸引力, 使 i_L \uparrow
- 对阴离子有排斥力, 使 i_L \downarrow



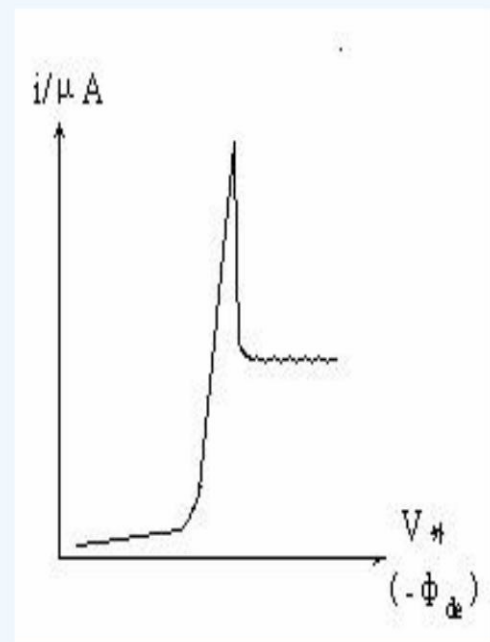
- Cd^{2+} 的迁移电流
(汞滴带负电)

- IO_3^- 的迁移电流
(汞滴带负电)

- (2) 消除办法—
- 加入大量支持电解质 (能导电, 不起电极反应的“惰性电解质”。)
- 为待测离子浓度的50-100倍。
- $\text{KCl} \quad \text{K}^+ + \text{Cl}^-$

3. 极谱极大

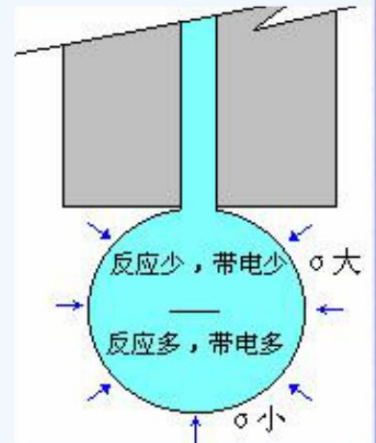
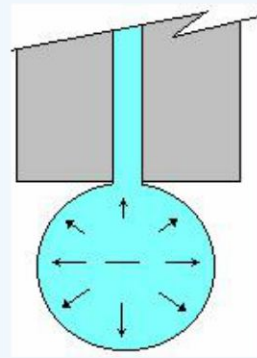
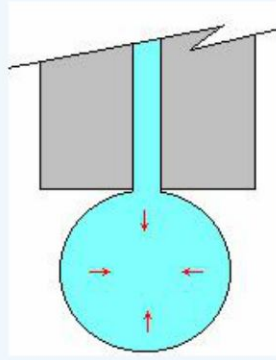
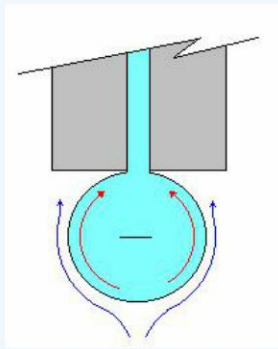
- 电解开始后，电流随电压的增加而迅速增加到一个极大值，然后下降到极限扩散电流数值并保持恒定。这种不正常电流峰叫做“极谱极大”。



- a: $0.1\text{mol/L NaCl-Pb}^{2+}$

(1) 产生原因

- ① 汞滴生长过程中，表面产生切向运动，附近溶液被搅动。反应物急速到达电极表面，使电流↑↑
- ② 切向运动出现是由于汞滴表面张力不均匀， σ 小扩张， σ 大收缩。
- ③ 表面张力不均匀是由于汞滴表面各部位的电荷不均匀

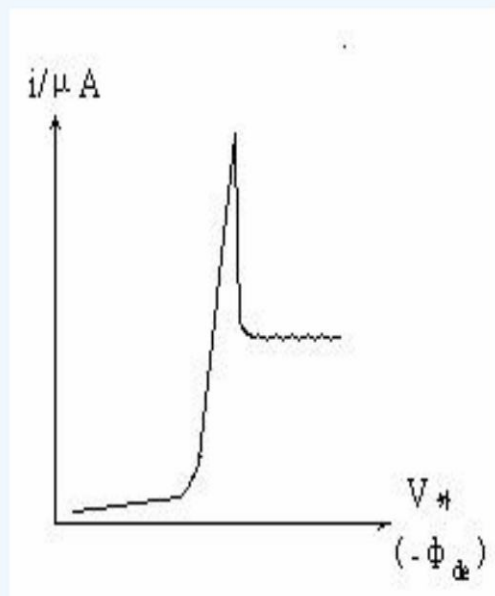


• σ : 范德华力 使 $\sigma \uparrow$, 库仑斥力 使 $\sigma \downarrow$ 。

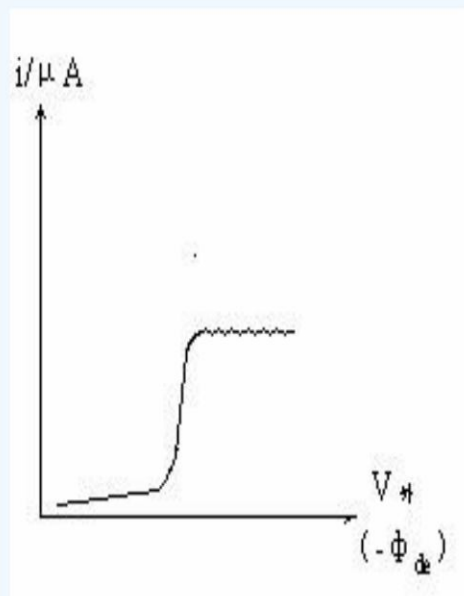
- ④ 电荷不均匀是由于毛细管的屏蔽作用

2、消除办法—加极大抑制剂:

明胶、聚乙烯醇等表面活性剂。



a: 0.1mol/L
NaCl-Pb²⁺



b: a + 0.1mL
0.1% 动物胶

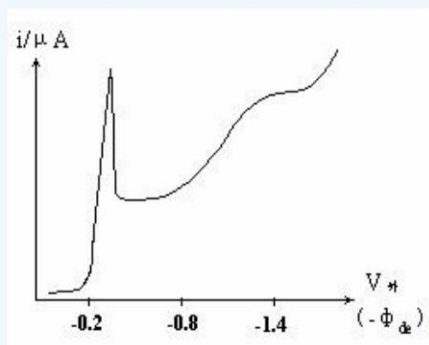
4. 氧波

• 室温下, O_2 溶解度 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

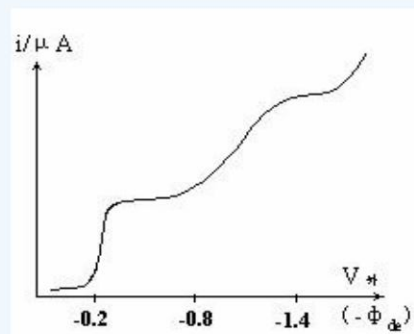
• 第一个波:



• 第二个波:



a: 0.1 mol/L KCl

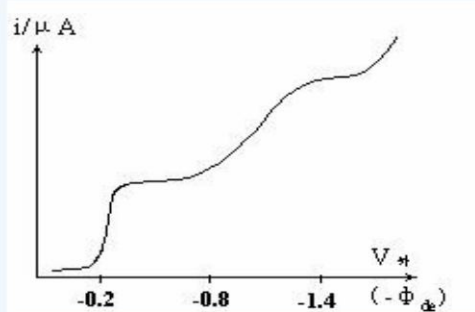


b: a + 0.1 mL

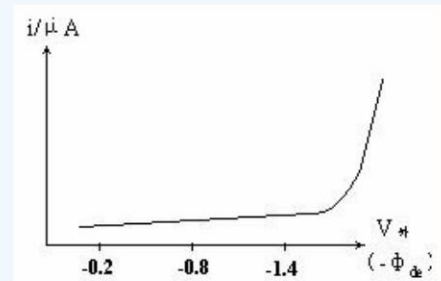
0.1% 动物胶

除氧方法:

- 1、通惰性气体 H_2 , N_2 , CO_2 除氧, CO_2 只适用于酸性溶液。
- 2、中、碱性溶液用 Na_2SO_3 ,酸性溶液中不能用: ① H_2SO_3 分解
② SO_2 还原
- 3、强酸性介质用 Na_2CO_3 , 抗坏血酸。



**b: 0.1mol/L KCl +
0.1mL 0.1%动物胶**



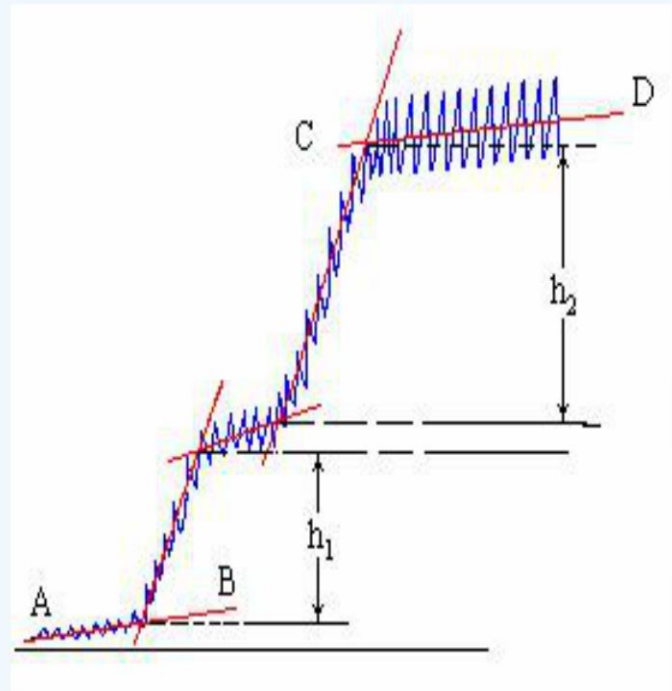
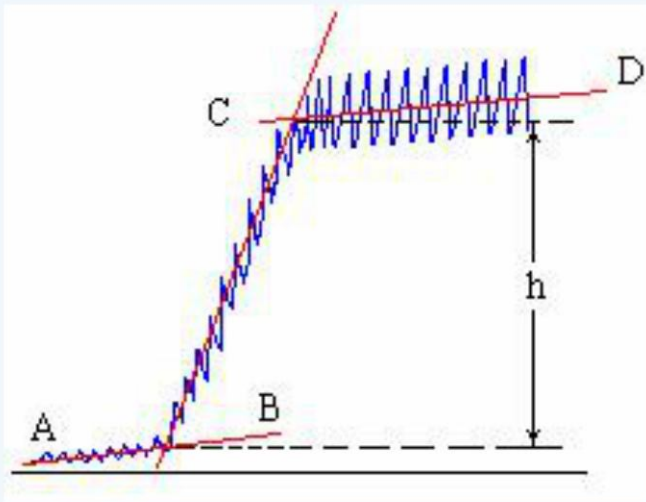
C: 完全除氧后

12-4 极谱定量分析方法

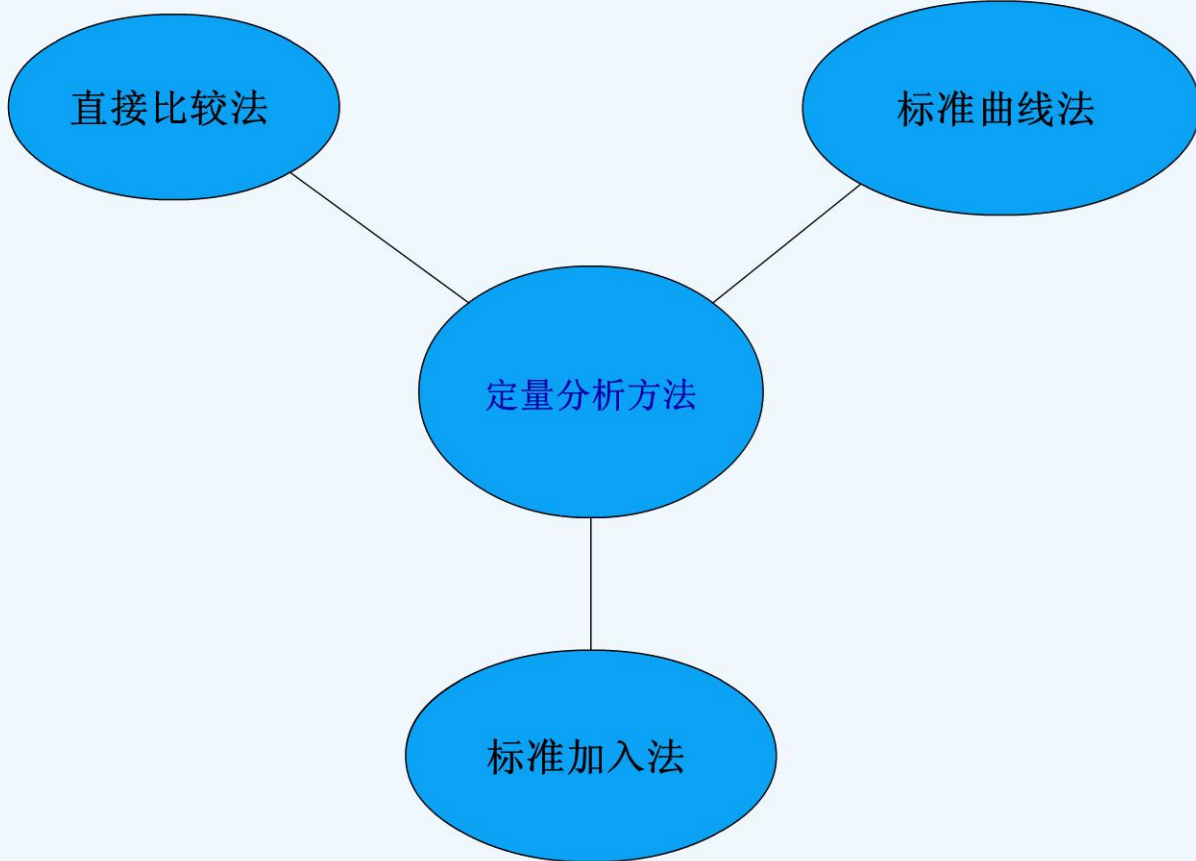
- 一、极谱底液的组成和选择
- 底液—极谱分析溶液中除试液外其他所有加入的成分总称。
- 组成
 - 1、支持电解质—消除迁移电流
 - 2、极大抑制剂—0.01%以下明胶
 - 3、除氧剂— Na_2SO_3 、 N_2 、 H_2 、 CO_2 、 Na_2CO_3 等
 - 4、络合剂、缓冲剂等—去叠、前、氢波干扰
- 选择原则：波形好； i_d 和C的线性关系好；干扰少；成本低；便于配制。

二、极谱波高的测量

- 平行线法
- 三切线法



三、极谱定量分析方法



1、直接比较法

● 标样 $h_s = kC_s$

● 试样 $h_x = kC_x$

$$\bullet C_x = C_s h_x / h_s$$

• 条件

① 标样与试样组成，实验条件尽可能一致

② C_s , C_x 尽量接近

• 2、标准曲线法一

适用于大量类似样品分析，条件同上

3、标准加入法——基体复杂或未知的样品、个别样品分析

试样 C_x, V_x 波高 h $h=KC_x$

加入标液 C_s, V_s , 波高 H $H=k(C_sV_s+C_xV_x) / (V_x+V_s)$

$$\bullet C_x = \frac{hC_sV_s}{H(V_x+V_s) - hV_x}$$

•条件

① V_s 是 V_x 的 $1/10 \sim 1/20$, 使底液改变尽量小。

② C_s 约是 C_x 的 10 倍, 使波高增加 $0.5 \sim 1$ 倍

•注意: 不要死套公式, 若用容量瓶配置试液+标液, 则上述公式不适用。

12-7 伏安法

- 直流极谱分析的局限性
- 1. i_c 无法克服, 限制了灵敏度, $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 2. 分辨率低 $\Delta \phi_{1/2} \geq 0.2 \text{V}$

- 新极谱法和伏安法

单扫描极谱—提高灵敏度、分辨率

极谱催化波—灵敏度 \uparrow

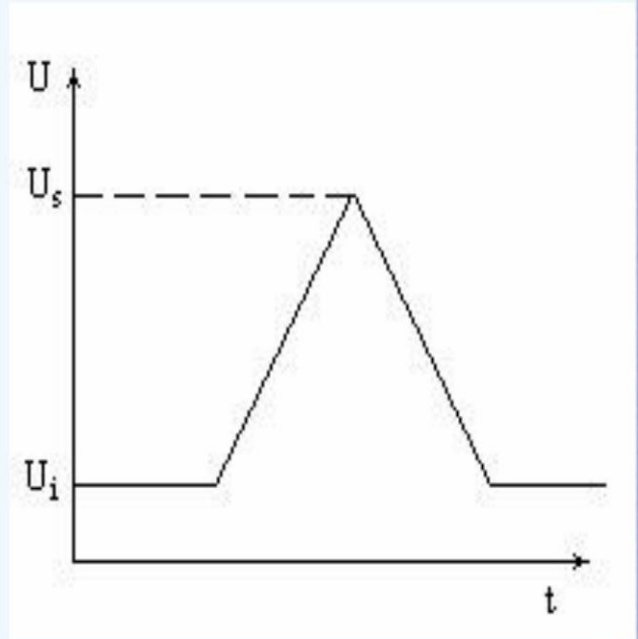
循环伏安法—研究电极过程

脉冲极谱法— $i_c \downarrow$ 灵敏度 \uparrow 分辨率 \uparrow

溶出伏安法—电解富集, 使灵敏度 $\uparrow \uparrow$

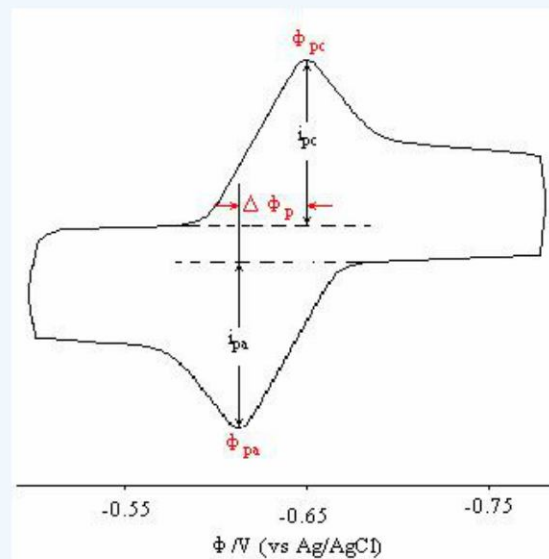
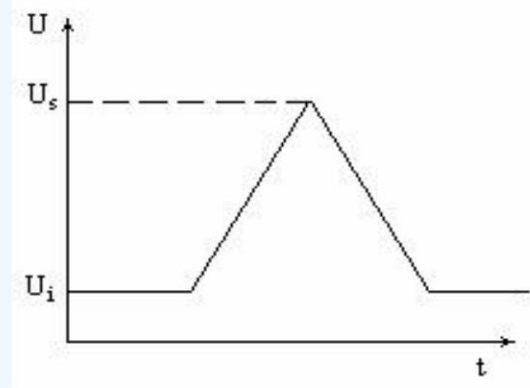
循环伏安法

- (一) 方法原理
- 1. 扫描电压—三角波扫描电压
- 正向扫描：电压从正→负，工作电极为阴极—某物质还原。
- 负向扫描：电压从负→正，工作电极为阳极—还原产物重新氧化。
- 2. 工作电极—表面固定的微电极（如悬汞电极）。



3. 循环伏安图

- i_{pc} - 阴极峰电流,
- i_{pa} - 阳极峰电流;
- ϕ_{pc} - 阴极峰电位,
- ϕ_{pa} - 阳极峰电位 ,
- $\Delta \phi_p = \phi_{pa} - \phi_{pc}$



(二)循环伏安法的应用-研究电极过程

● 1. 研究电极过程的可逆性

● 可逆电极过程

$$\phi_{pc} = \phi_{1/2} - 28/n \text{ (mv)}$$

$$\phi_{pa} = \phi_{1/2} + 28/n \text{ (mv)}$$

$$\begin{aligned} \text{● } \textcircled{1} \Delta \phi_p &= \phi_{pa} - \phi_{pc} \\ &= 56/n \text{ (mv)} \end{aligned}$$

$$\text{● } \textcircled{2} i_{pa}/i_{pc} \approx 1$$

● ③ $\Delta \phi_p$ 越大, i_{pa}/i_{pc} 越小, 则越不可逆。

● 不可逆电极过程

$$\text{● } \Delta \phi_p > 56/n \text{ (mv)}$$

$$\text{● } i_{pa}/i_{pc} < 1$$

2. 研究电极过程的吸附性

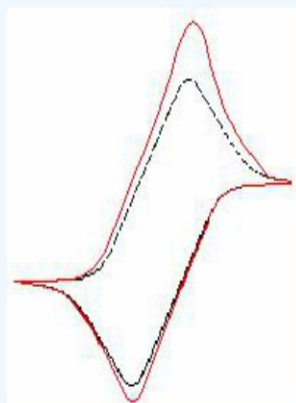
- 弱吸附，使峰电流增大 (a, b)；
- 强吸附，产生新吸附峰 (c, d)。

a-反应物弱吸附

b-产物弱吸附

c-反应物强吸附

d-产物强吸附



- 3. 测定可逆体系标准电极电位，鉴别电极反应产物和研究化学反应控制的各种电极过程....。

溶出伏安法

- 溶出伏安法:

阳极溶出伏安法;

阴极溶出伏安法

- 吸附溶出伏安法

1. 阳极溶出伏安法原理

- (1) 电解富集—恒电位电解
- 例：测定HCl中微量 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+}

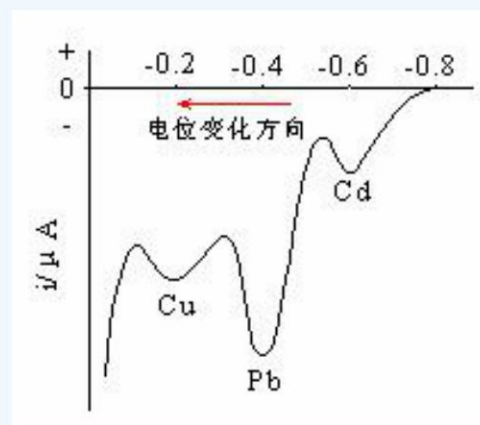
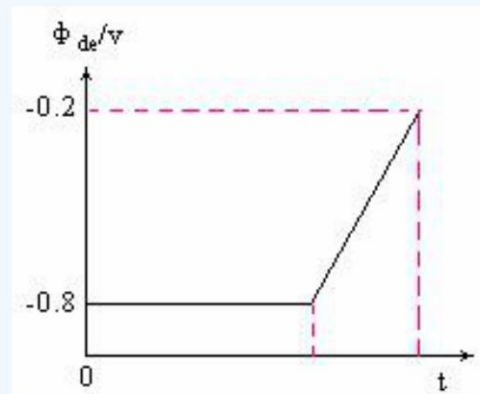


富集在**工作电极—阴极**上

Pb^{2+} 、 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{Hg})$ ， $\text{Cu}(\text{Hg})$ ，搅拌。

- (2) 溶出，
加一反向电压，从负到正扫描，
工作电极—阳极。

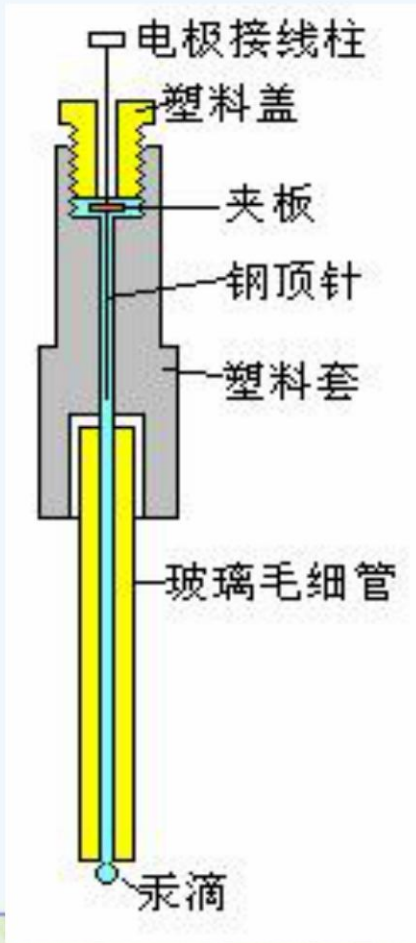
Cd 、 Pb 、 Cu 依次产生溶出曲线。



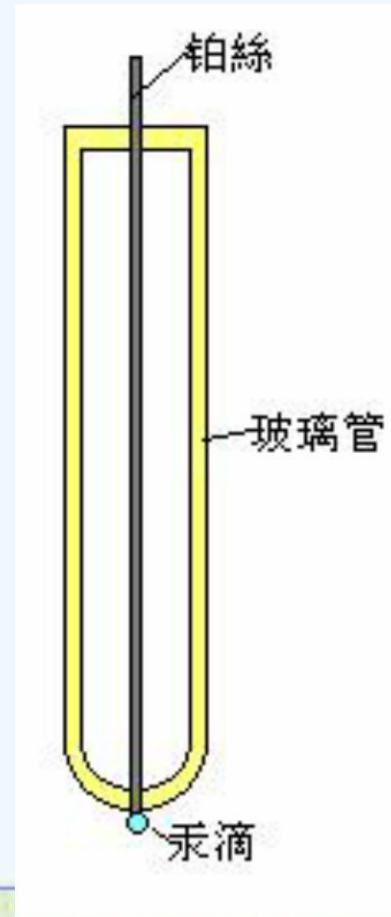
(二) 工作电极

● 1、悬汞电极:

● 机械挤压式

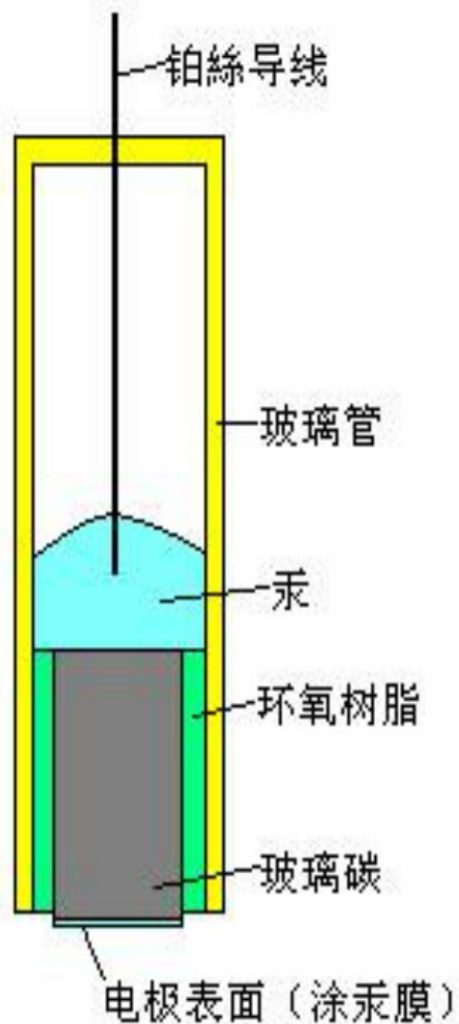


● 挂吊式



(2) 玻碳汞膜电极

- 性能好——
- 汞膜薄，面积大，
- 金属不会向内部扩散，使用效果好。



3.峰电流性质

• $i_p = KC$ —定量基础

- 电解富集条件:

富集时间、搅拌速度、电极面积

- 溶出条件:

扫描速度

- 被测物性质:

n 、粘度等有关。

4. 方法特点和应用

- 1、灵敏度高 因为有**预富集**过程
- 2、重现性不够理想
- 3、既可测阳离子，也可测阴离子

—阴极溶出法

- 应用：超纯物质分析，
水中、生物试样中微量金属测定。

本章小结

- 极谱法是通过测定待测物在极化电极上电解产生的电流-电压曲线进行组成及含量分析的方法。浓差极化产生的三个条件：工作电极面积小，被测离子浓度低，溶液不搅拌。
- 定性依据： $\phi_{1/2}$ ；定量依据： $i_d = kc$
- I_d 的影响因素
- 干扰电流及其消除
- 循环伏安法在电极过程可逆性判断方面的应用。
可逆性依据
- 阳极溶出伏安法原理，灵敏度高的原因