

本科生课程

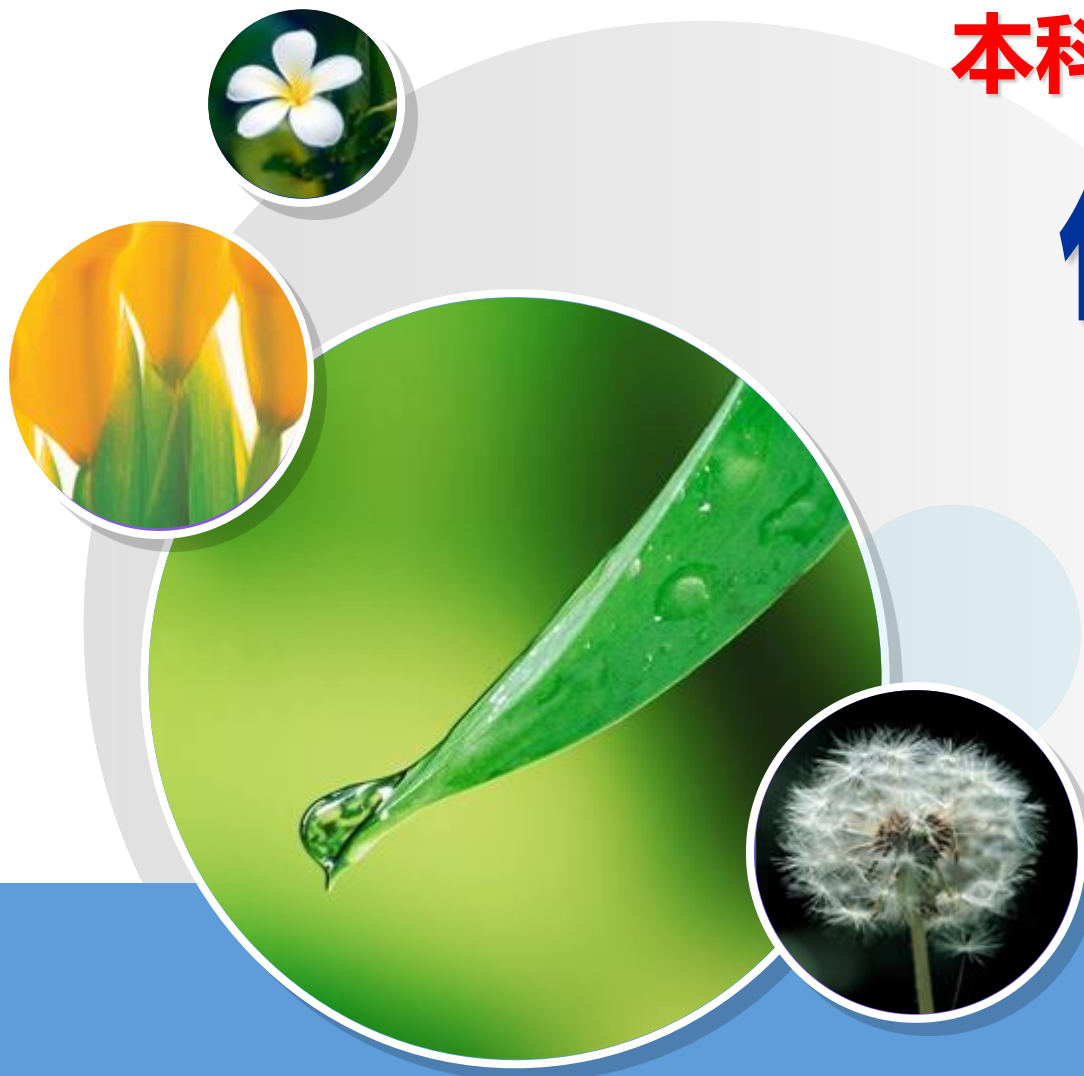
仪器分析

--电化学分析

主讲人:李大伟

13701632425

daweili@ecust.edu.cn





第三章 库仑分析法

Coulometry

关注：

- 基本原理
- 分析仪器
- 分析方法
- 方法应用

基于电解

电量、物质质量、测量指标



一、库仑分析基本原理

1. 电解分析法与库仑分析法的比较

■ 相同点

将被测溶液置于电解装置中进行电解，使被测离子在电极上以金属或其它形式析出。

■ 不同点

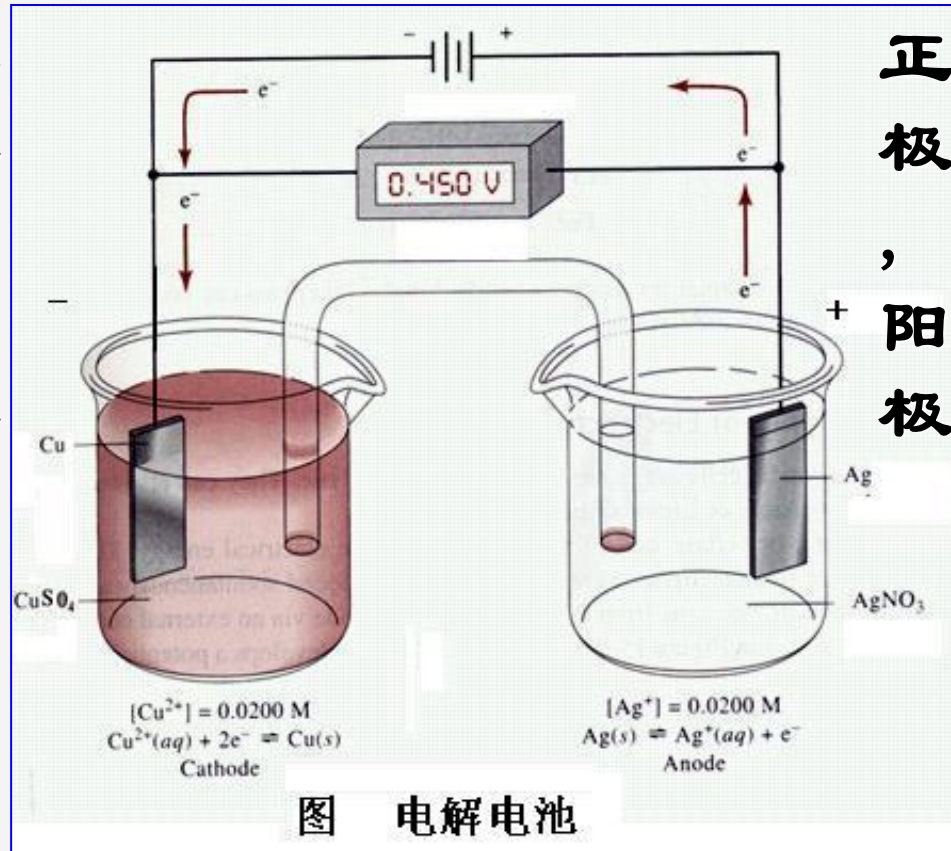
- ✓ 电解分析法是根据**电极所增加的重量**求算出其含量的方法。实质是重量分析法。
- ✓ 库仑分析法是通过测量被测物质**电解所消耗的电量**来进行定量分析的方法。



2. 电解的发生

■ 装置：电解电池

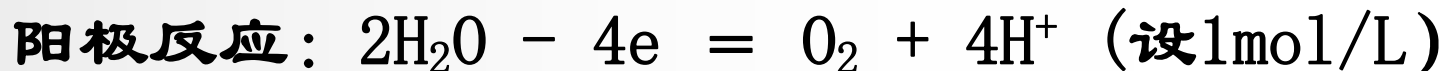
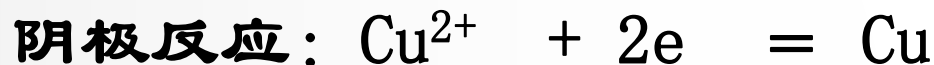
负极，
阴极





■ 电解过程

电解硫酸铜 (0.1mol/L) 溶液，当逐渐增加电压，达到一定值后电解池中发生了如下反应：



$$E(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.337 + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0.307 \quad (\text{V})$$

$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.23 \quad (\text{V})$$

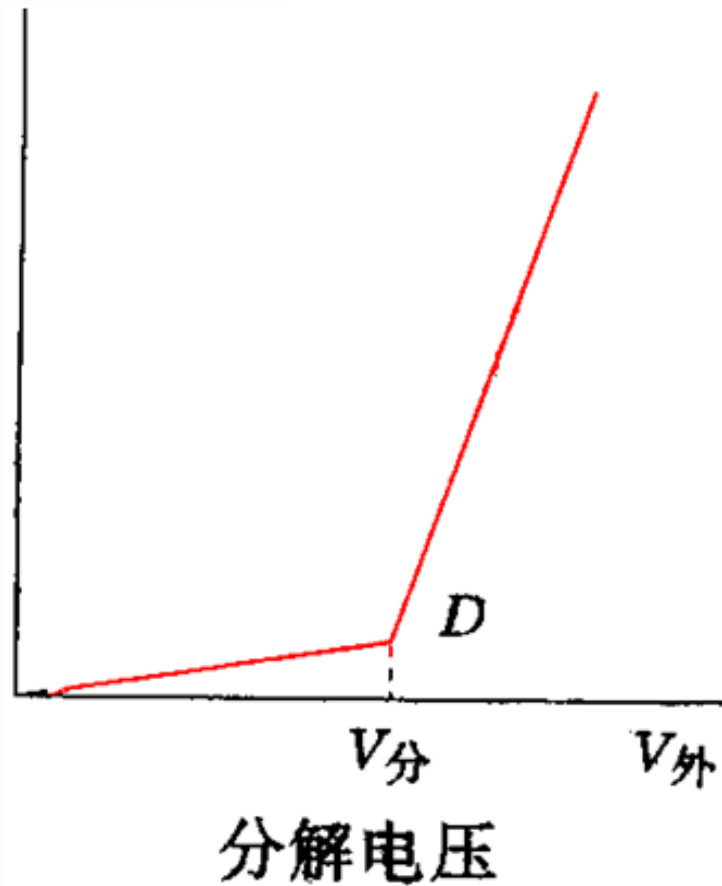
电池电动势为： $E = 1.23 - 0.307 = 0.92 \text{ (V)}$

外加电压为0.92V时，阴极是否有铜析出？



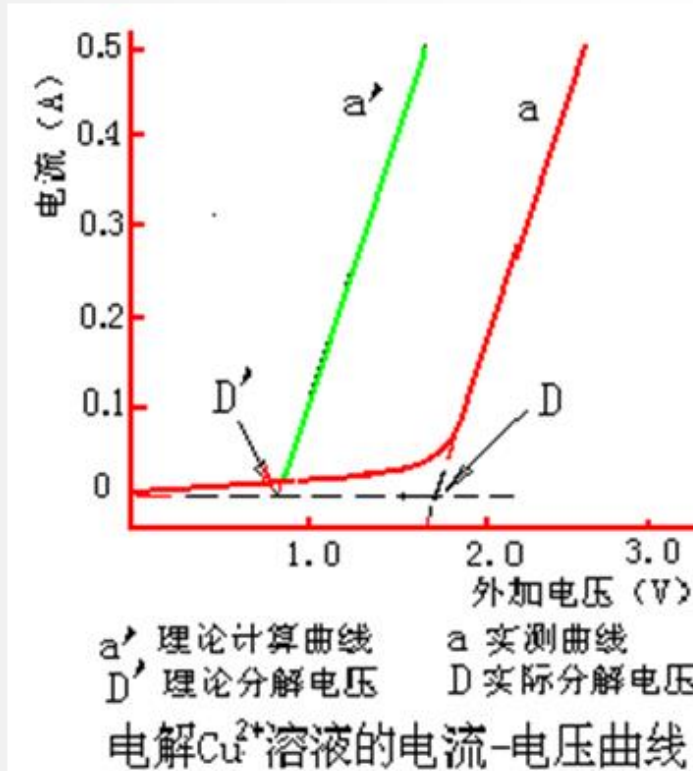
■ 分解电压

当外加电压增加至某一数值后，通过电解池的电流明显变大。这时的电极电位称**析出电位** ($\varphi_{\text{析}}$)，电池上的电压称**分解电压** ($E_{\text{分}}$)。



$$E_{\text{外实测}} = (E_{\text{阳}} + \eta_{\text{阳}}) - (E_{\text{阴}} + \eta_{\text{阴}}) + iR$$

电解回路的电压降 (iR) , 超电位 (η)



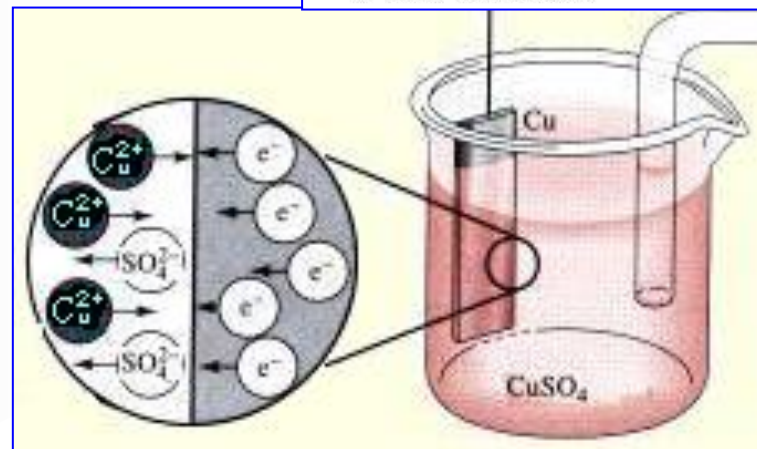
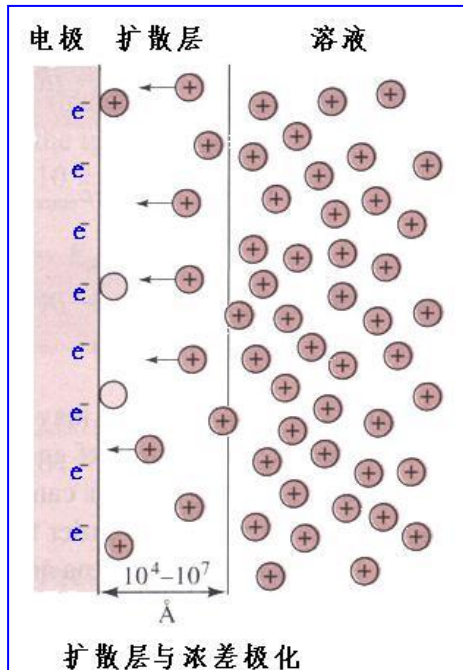
■ 产生超电位的原因：

浓差极化：电流流过电极，表面形成浓度梯度。使正极电位增大，负极电位减小。

电化学极化：电极反应速度慢，电极上聚集了一定的电荷。

减小浓差极化的方法：

- 减小电流密度（减小电流，增加电极面积）；
- 搅拌，有利于扩散





混合溶液 Ag^+ 0.01, Cu^{2+} 1.00 mol/L

已知： $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = +0.800\text{V}$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta = +0.337\text{V}$$

阴极

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + 0.0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0.800 + 0.0592 \lg 0.01 = 0.682\text{V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}] = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \lg 1 = 0.337\text{V}$$

阳极

$$\varphi_{\text{O}_2+4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}}^\theta = 1.23\text{V}, \text{超电压} = 0.47\text{V}$$



$$U_{\text{分Ag}} = 1.23 + 0.47 - 0.682 = 1.02V$$

$$U_{\text{分Cu}} = 1.23 + 0.47 - 0.337 = 1.35V$$

Ag先析出，如果 $\text{Ag}^+ = 10^{-7} \text{mol/L}$ ， $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.386V$ ，则

$$U_{\text{分Ag}} = 1.23 + 0.47 - 0.386 = 1.31V$$

- ❖ 各种物质的还原电位不仅和物质本身的种类有关，而且和它的浓度有关。
- ❖ 要控制物质的还原，必须控制电位。
- ❖ 控制电位可以使混合物得以分别顺序测定。



3. 法拉第电解定律

1833-1834年，法拉第（Faraday）用实验方法建立了电解定律，法拉第定律。

(1) 电极上发生反应的物质的质量与通过该体系的电量 Q 成正比；**法拉第第一定律**

(2) 通过等量的电量时电极上所沉积的各物质的质量与各该物质的 M/n 成正比。**第二定律**

电量 $Q = it$ ，单位库仑（C）， $1C = 1A \cdot 1s$ 或 $Q = \int_0^{\infty} Idt$



1mol电子的电量为96485C，称为1法拉第，1F

$$m = \frac{MQ}{96485n} = \frac{M}{n} \cdot \frac{it}{96485}$$



- ❖ 法拉第电解定律是库仑分析法的理论基础
- ❖ 库仑分析法是**绝对分析**，不需要标准样品
- ❖ 库仑分析法的**关键（前提）**是：

100%的电流效率！



电流效率

$$\text{电流效率} = \frac{i_{\text{样}}}{i_{\text{样}} + i_{\text{溶}} + i_{\text{杂}}} = \frac{i_{\text{样}}}{i_{\text{总}}}$$

影响因素：

溶剂的电极反应；其它物质（杂质）的电解反应；水中溶解氧；电解产物的再反应；充电电容等。

■ **因此，满足前提的方法有：**

控制电位库仑分析和恒电流库仑滴定！



二、库仑分析方法

1. 控制电位库仑分析法

- (1) 为什么要控制阴极电位？
- (2) 如何控制阴极电位？

采用三电极系统

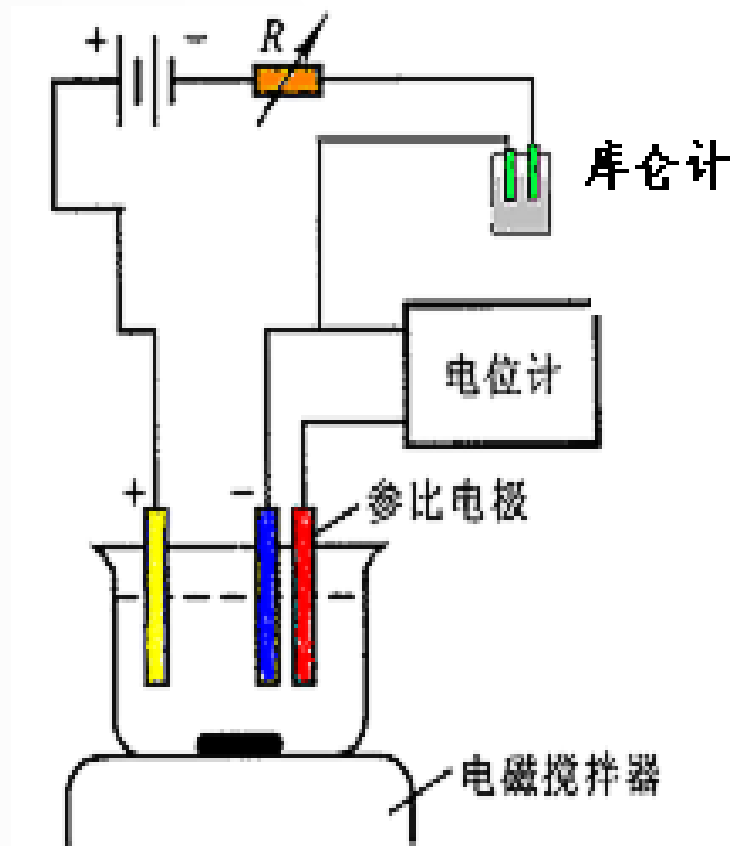
阳极（正极）

阴极（负极）：金属离子析出端

参比电极：与阴极组成电极对，用电位计指示电位，
调节阴极电位（调节电阻实现，可自动化）

控制电位电解（库仑）分析装置示意图

控制阴极电位，可选择性使待测金属离子析出，随着离子析出，其浓度降低，电位降低，需调节阴极电位。低到一定电位另一种离子开始析出，实现分离，或分别检测。



Two circular inset images: one showing a dandelion seed head and the other showing a green water droplet on a leaf.

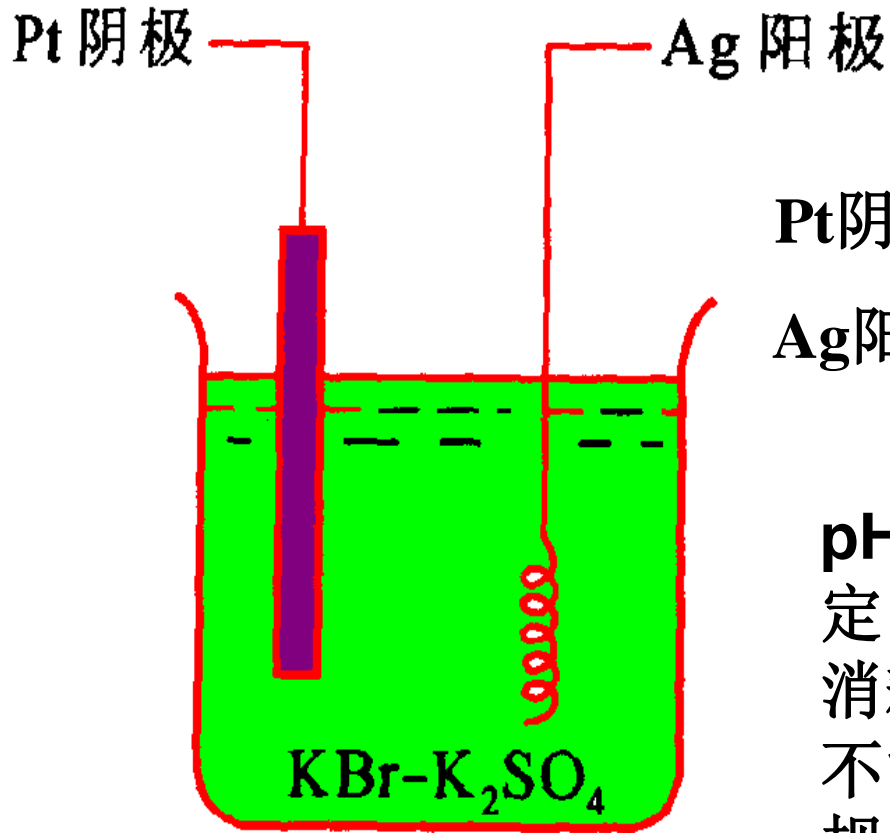
(3) 电量的测量

采用库仑计

- 银库仑计（重量库仑计）
- 滴定库仑计
- 气体库仑计：直接读数，适合常规分析
- 电流积分库仑计：电子式，常规分析

$$Q = \int_0^t I dt$$

滴定库仑计



pH升高，用标准酸溶液滴定，pH计指示终点，根据消耗酸量计算电荷量
不能直接读数，不适合常规分析



气体库仑计

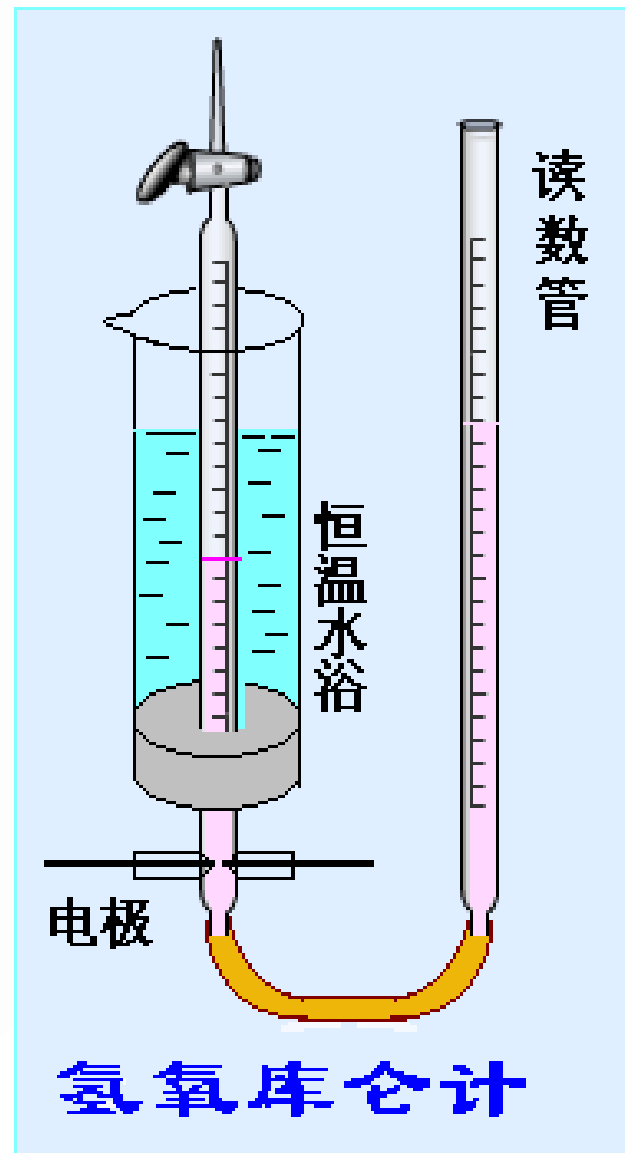
阳极： $\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} = 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$

阴极： $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$

1C电量产生共产生 0.1742 mL
混合气体

$\pm 0.1\%$ 误差

氮氢库仑计在低电流密度时，
可用于微量分析





(4) 实例与应用

测定步骤

- 通 N_2 除氧。
- 预电解, 消除电活性杂质。预电解达到背景电流, 不接通库仑计。
- 调至合适的阴极电位, 将一定体积的试样溶液加入到电解池中, 接通库仑计电解。当电解电流降低到背景电流时, 停止。
- 由库仑计记录的电量计算待测物质的含量。



(5) 控制电位库仑分析法的特点

- ❖ 无需基准物质（绝对分析）
- ❖ 选择性好，可用于几种离子的同时测定
- ❖ 可用于无法析出的物质的测定（指标为电量）
- ❖ 灵敏度高（微克级别，最低可到0.01微克）
- ❖ 准确度可达0.2%



2. 恒电流库仑滴定

❖ 原理

- 在试液中加入大量物质，使该物质**电解产生一种滴定剂**，滴定剂与被测物定量反应后，借助于电位法或指示剂来指示滴定终点，电解随即结束，用终点时消耗电量定量计算被测物。
- 如何实现100%的电流效率？



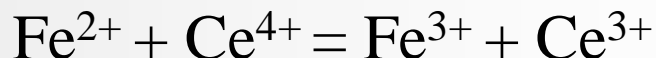
例：在酸性介质中测定 Fe^{2+} 的含量，阳极反应为



随着电极反应进行，**阳极电位需增大**，保证电流恒定，同时要**避免溶剂电极反应**发生

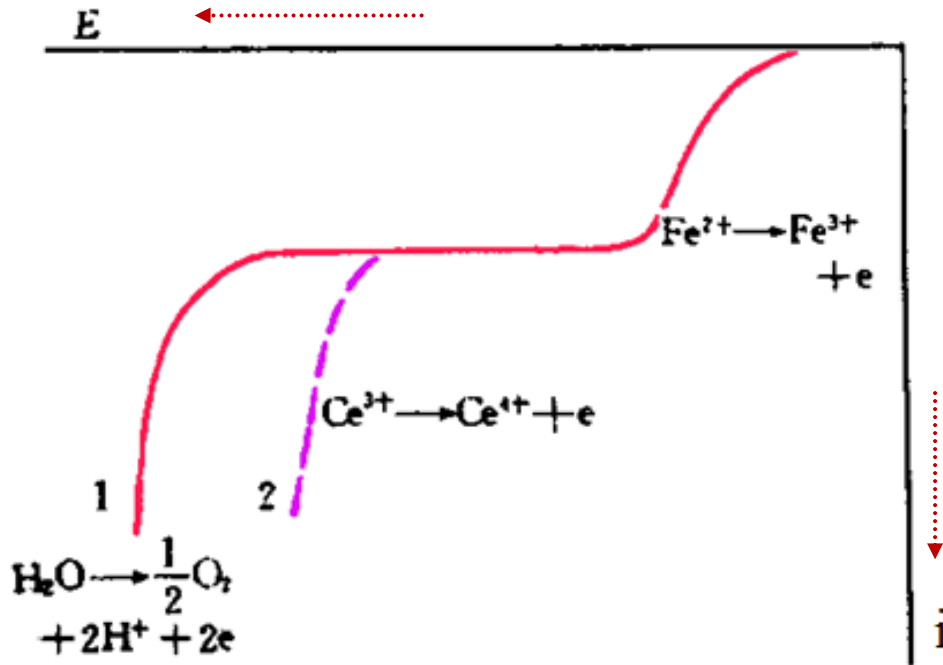


解决方案：如果加入大量的 Ce^{3+} ，电流可保持恒定，且

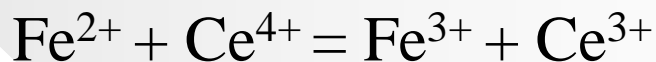


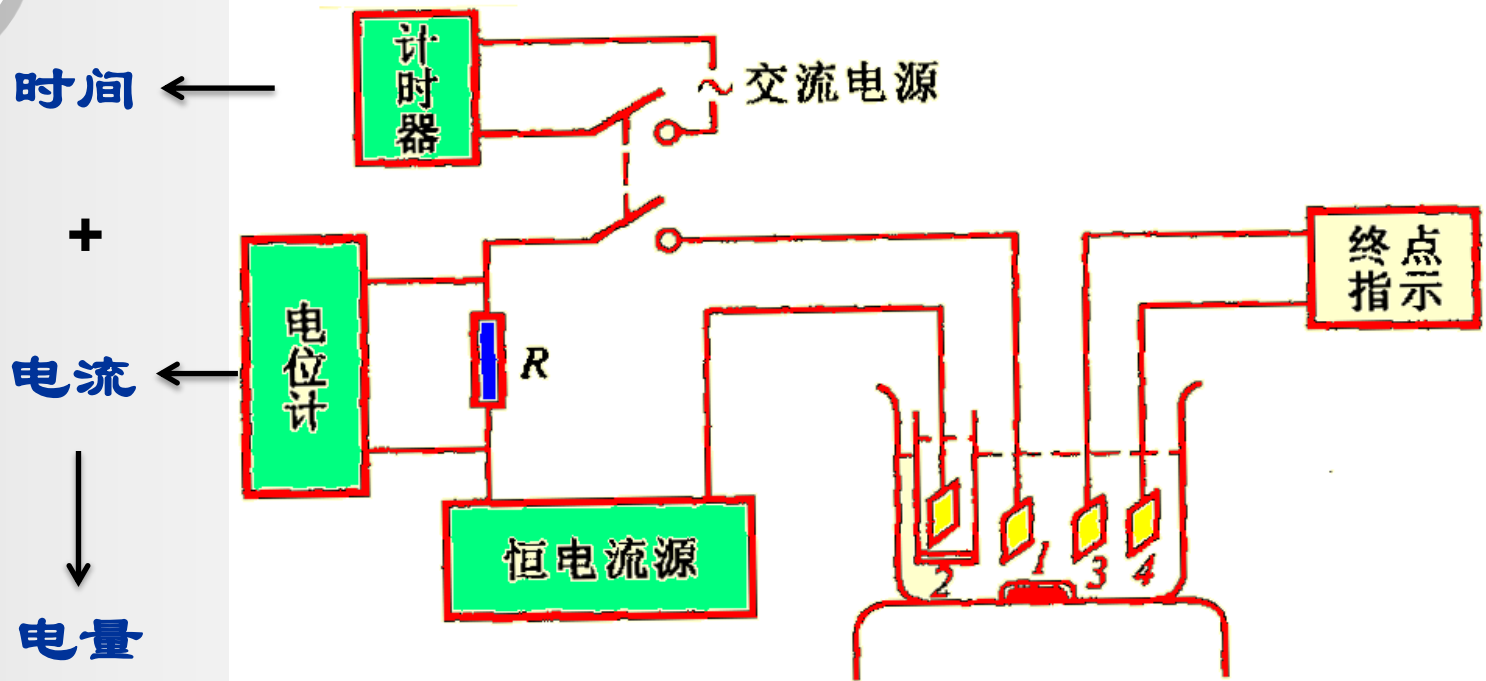
开始时， Fe^{2+} 发生电极反应，到浓度低到一定值，发生 Ce^{3+} 电极反应，在溶液中 Fe^{2+} 被氧化，相当于的 Fe^{2+} 电极反应。

电流恒定，阳极电位由于大量 Ce^{3+} 的存在而稳定，因此防止溶剂电极反应的发生，可使电流效率近100%。



- i - E 曲线
- 线1：只有 Fe^{2+} 溶液
- 线2：加入大量的 Ce^{3+}
- 在较低的电位下发生的电极反应，避免了溶剂 H_2O 电解，电流可保持恒定
- 同时，电位 ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) 变化确定终点





库仑滴定装置

1. 工作电极 2. 辅助电极 3, 4. 指示电极



◆ 等当点的确定

- 化学指示剂法

灵敏度较低，适合于常量分析

- 电位法

加入一对电极，指示电位（非电解电位）的变化（突跃）

- 电流法、电导法等



库仑滴定的特点

- 分析结果是客观的通过测量电量得到，可用于**基准物质纯度的测定**。
- 在较高的电流密度下进行，**快速**。
- **滴定剂来自于电解时的电极产物**，产生后立即与溶液中待测物质反应；滴定剂可以是不稳定的。
- **准确度高** (0.2%)，**精密度高** (0.005%)。**灵敏度较高** (10^{-5} – 10^{-9} g/mL)。
- 可实现自动滴定。



■ 库仑滴定的应用

(1) 酸碱滴定;



(2) 沉淀滴定



(3) 配位滴定



(4) 氧化还原滴定



电极产生的
试剂

工作电极反应

被测定物质

阳极
反
应

H^+



碱类

Cl^-



As(III), I^- , SO_3^{2-} , 不饱和脂肪酸, Fe^{2+}

Br^-



As(III), Sb(III), U(IV), Ti^{4+} , Cu^{2+} , I^- ,

I^-



H_2S , CNS^- , NH_3 , 苯胺, 酚, 水杨酸等

Ce^{4+}



As(III), Sb(III), $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , 水分等

Mn^{3+}



Fe^{2+} , As(III), $C_2O_4^{2-}$ 等

$Fe(CN)_6^{3-}$



Ti^{4+} 等

Ag^+



Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , 硫醇等

Hg_2^{2+}



Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} 等

阴
极
反
应

OH^-



酸类

Fe^{3+}



MnO_4^- , VO_3^- , CrO_4^{2-} , Br_2 , Cl_2 , Ce^{4+} 等

Ti^{3+}



Fe^{3+} , V(V), Ce(IV), U(IV), 偶氮染料

$Fe(CN)_6^{4-}$



Zn^{2+} 等

H_2



不饱和有机化合物等

$CuCl_2^-$



V(V), CrO_4^{2-} , IO_3^- 等

微库仑滴定

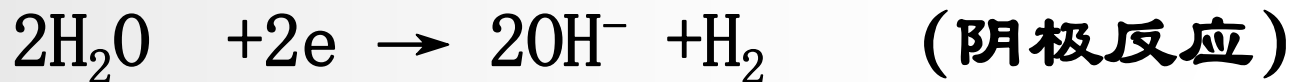
□ 钢铁试样中含碳量的测定

原理：钢铁试样在1200℃燃烧，产生CO₂导入高氯酸钡溶液，发生如下反应：



溶液酸度增加

开始电解，产生一定量OH⁻（滴定剂）



酸碱中和，溶液恢复到原来酸度值时，停止电解。

**消耗的电量→产生的OH⁻量→中和的 HClO₄量
二摩尔的高氯酸相当于一摩尔的碳。**



作业

❖ 下一章结束时一同安排作业



第四章 极谱分析与伏安分析法

Polarography and Voltammetry

电解过程

关注：

- 基本原理
- 分析仪器
- 分析方法
- 方法应用

控制电解速度-扩散速度
i-E曲线：极谱

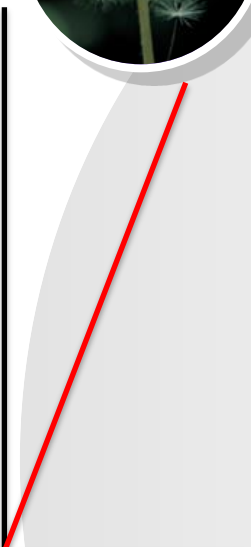


一、极谱分析装置及基本原理

1. 伏安分析和极谱分析的定义

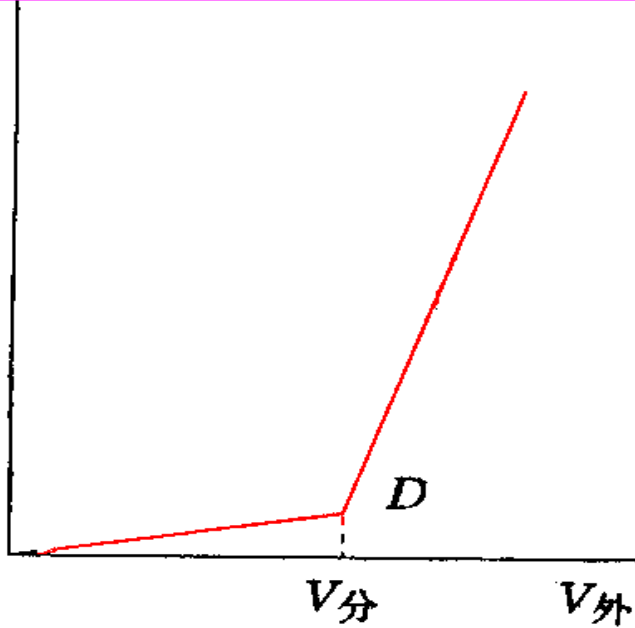
- **伏安分析法**：以测定**电解过程中的电流-电压曲线**为基础的电化学分析方法
- **极谱分析法**：采用**滴汞电极**作为工作电极的伏安分析法，是伏安分析的一个特例。**经典伏安分析法**

电解过程的 $i - E$ 曲线



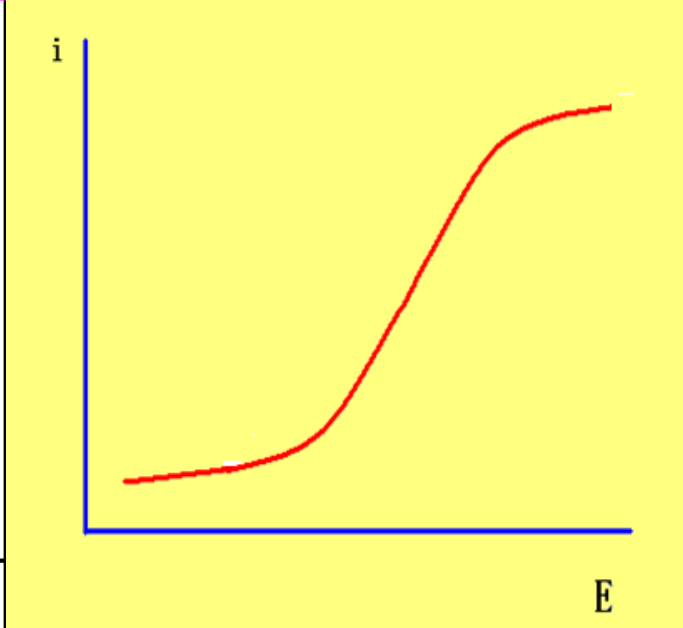
理想情况

$$E = iR$$



弱极化：大面积铂电极
充分搅拌

- 电流较小，有浓差，浓差极化出现，需要更高电压，偏离理想情况



强极化：微铂电极
不搅拌

- 浓差严重，表面浓度0，出现恒定极限电流
- 问题：金属析出，气体吸附，影响电解，重复性差

滴汞电极



2. 极谱分析装置

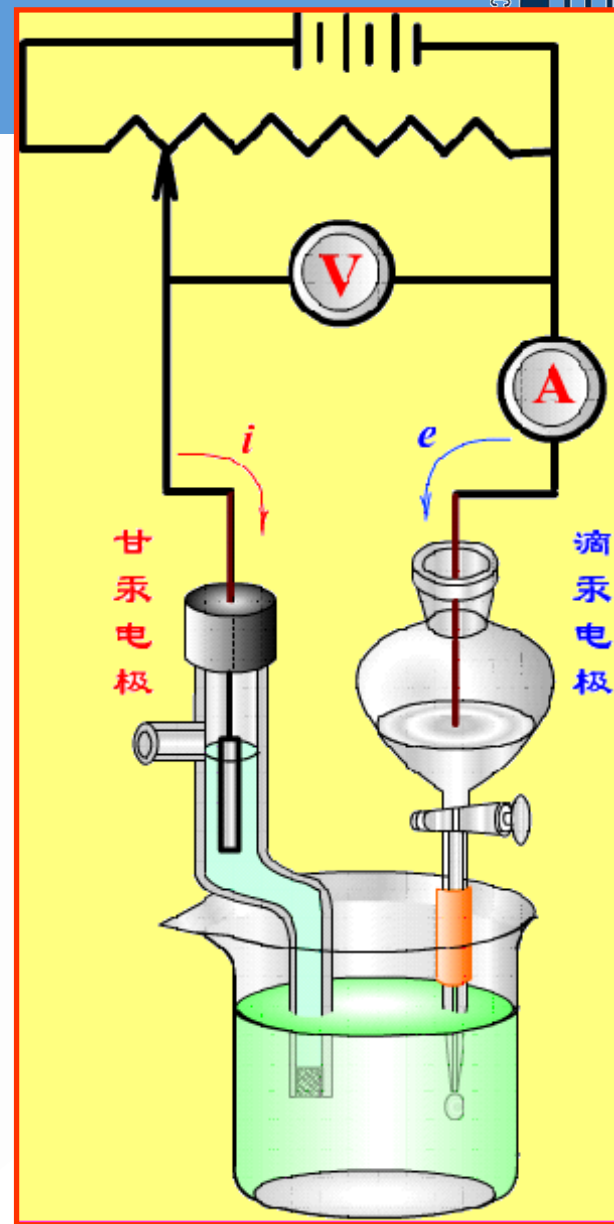
$$E_{\text{外}} = \varphi_a - \varphi_c + iR$$

■ iR 很小，可忽略

■ 阳极采用甘汞电极，电位不变

即阴极电位可控，并随外加电压的变化同步变化

但电流大时，甘汞电极超负载，常采用三电极系统
(增加Pt阳极) 控制阴极电位的变化

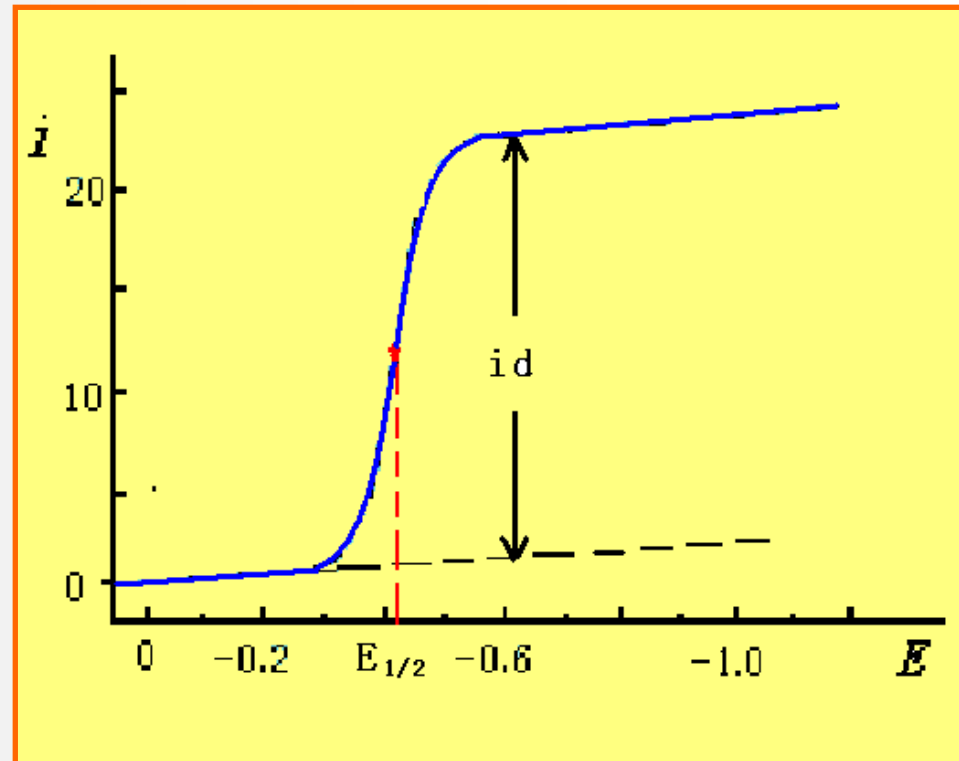




3. 极谱波的形成

(1) 实验现象

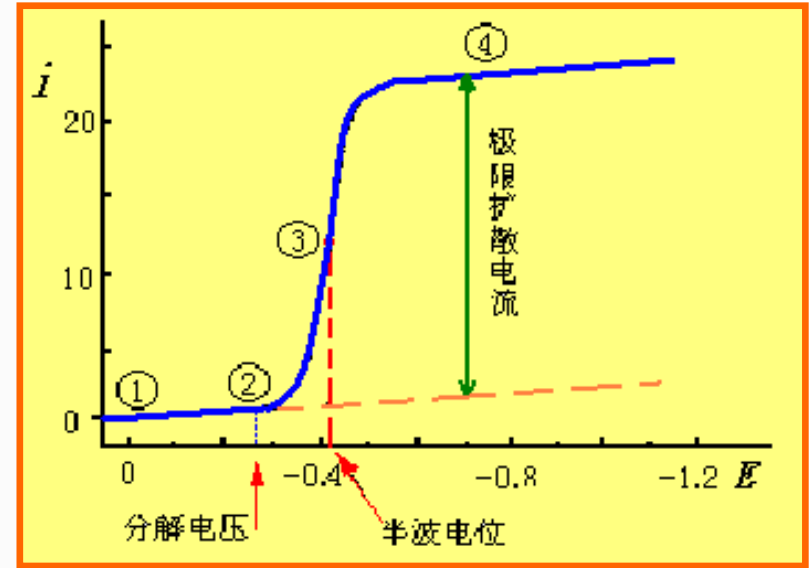
用上述装置电解 CdCl_2 ，以 $i \sim E$ 做图得



(2) 极谱曲线的解析

① 残余电流

② 电流开始上升阶段



刚达镉的分解电压， Cd^{2+} 开始还原，电流上升

滴汞电极反应： $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} + \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Hg})$

甘汞电极反应： $2\text{Hg} - 2\text{e} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2$



③ 电流急剧上升阶段

产生浓差极化，形成扩散层（厚度 δ ）

扩散电流：

$$i \propto \frac{C_{\text{溶液}} - C_{\text{表面}}}{\delta}$$

④ 极限扩散区

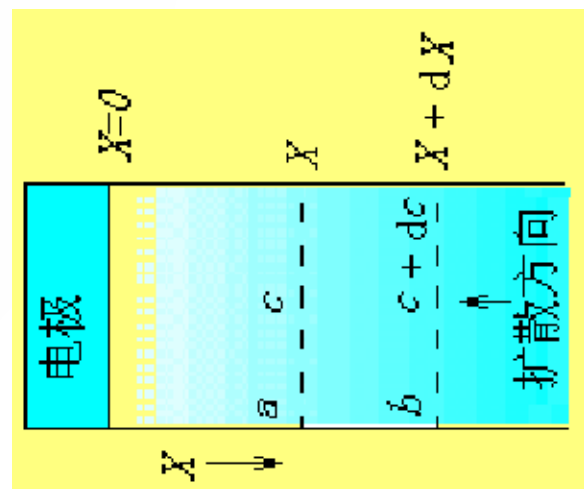
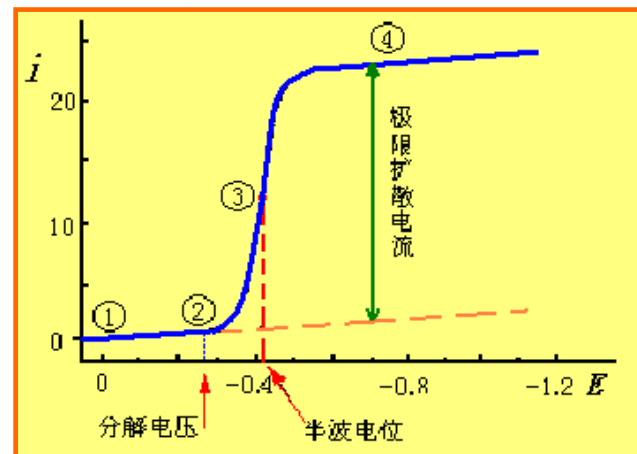
$$C_{\text{表面}} \rightarrow 0$$

达到完全浓差极化，

扩散层厚度 δ 为常数

此时达到极限电流值 i_d

$$i_d = kc$$





(3) 涉及概念

❖ 极化

浓差极化及形成条件

- 极化电极面积 A 小，单位面积的反应离子数大， $C_{\text{表面}} \rightarrow 0$
- $C_{\text{被测}}$ 低（若 $C_{\text{被测}}$ 高，在滴Hg上析出多，影响电极表面状态）
- 静止



极化电极与去极化电极

- **极化电极**：面积小，电解时电流密度大，容易发生浓差极化，这样的电极称之为**极化电极**，如滴汞电极。
- **去极化电极**：面积大，电解时电流密度小，不会发生浓差极化，这样的电极称之为**去极化电极**，如甘汞电极或大面积汞层。



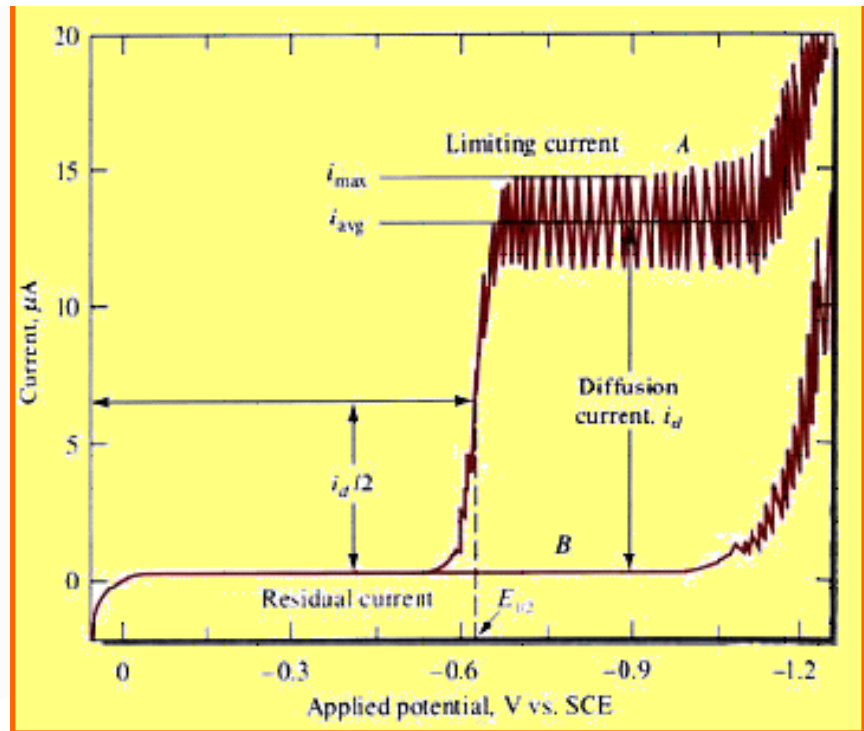
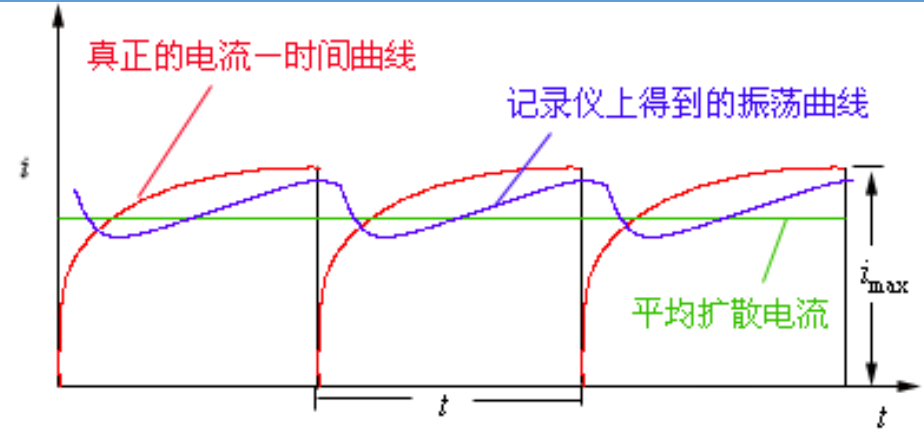
■ 滴汞电极的特点

- 电极毛细管口处的汞滴很小，易形成浓差极化；
- 汞滴不断滴落，使电极表面不断更新，重复性好；
- 氢离子在汞上还原的超电位较大，不易析出，可在酸性溶液中进行测定；
- 金属与汞生成汞齐，溶解进入汞内部，降低其析出电位（更容易析出），使碱金属和碱土金属也可分析。



极谱波图

受汞滴周期性滴落的影响，汞滴面积的变化使电流呈快速锯齿性变化



极谱分析法

捷克Heyrovsky1920年提出极谱分析法，获得1959年诺贝尔化学奖



Heyrovsky



汪尔康院士



二. 极谱定量分析与定性分析

1. 极谱定量分析

(1) 极谱分析定量依据——扩散电流方程

$$i_d = KC_0, \quad K \text{ 尤考维奇系数}$$

$$i_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C_0 \quad (\text{尤考维奇公式})$$

i_d 每滴汞上的平均极限电流 (μA)

C_0 待测物原始浓度 (mmol/L)

n 电极反应中转移的电子数

D 扩散系数

t 滴汞周期 (s)

m 汞流速度 (mg/s)



(2) 扩散电流方程

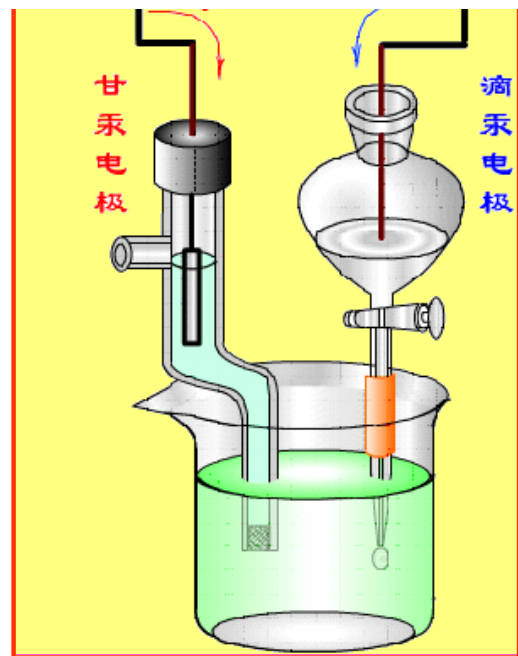
$$K=607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

❖ 影响扩散电流的因素

- 被测物质的性质及浓度, n , D , C_0
- 毛细管特性的影响, m , t
- 温度的影响
- 基质的影响

❖ 检测：控制好实验条件，如**温度**、**底物**、**毛细管特性**等，

$$i_d = KC_0 \quad \text{极谱定量分析基础}$$



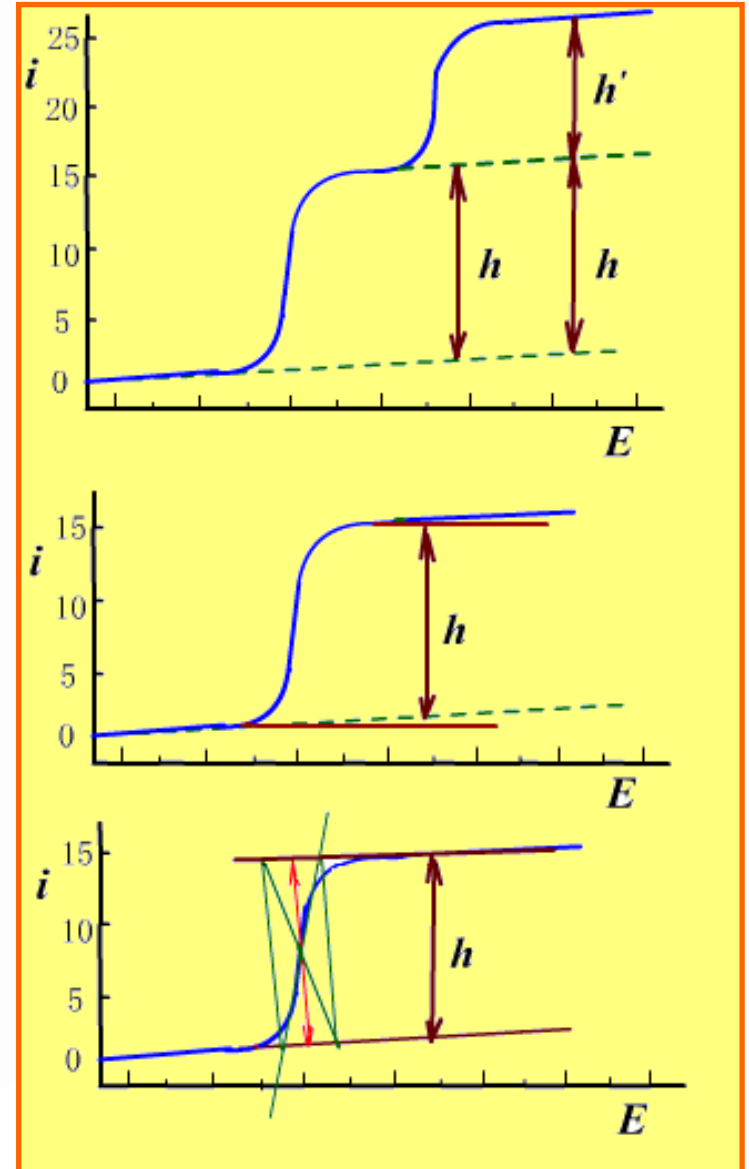
(3) 极谱定量方法

依据公式： $i_d = K c$

可进行定量计算。

早期，极限扩散电流
由极谱图上量出，用
波高直接进行计算。

极谱波波高测量示意图





❖ 标准曲线法 $h = a + bc$

直接比较法 (单标样校正)

$$c = c_s / h_s \times h$$

双点校正：两标样求解a、b

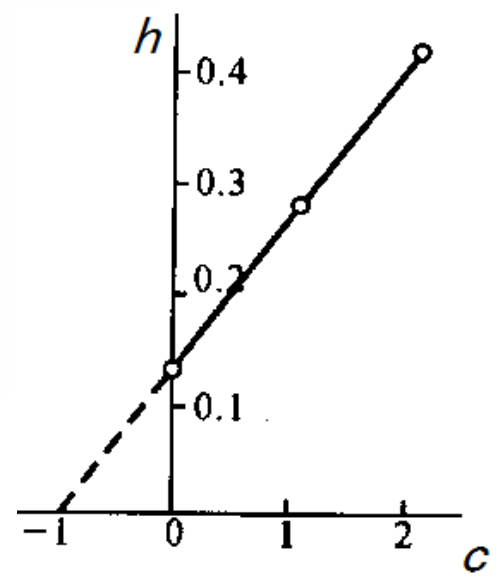
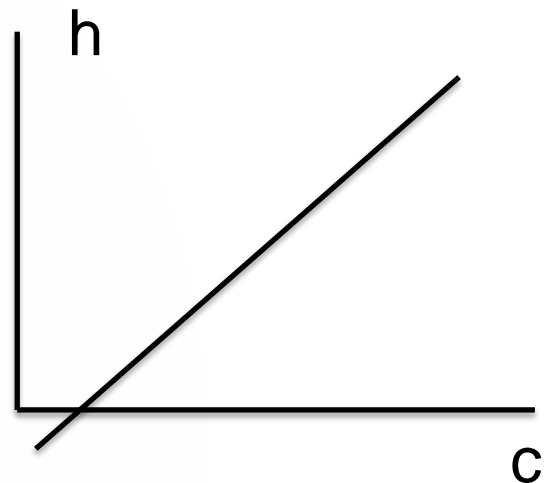
多点校正法：绘标曲，拟合

❖ 标准加入法 $h = bc$

$$h = k(c_x + c_s)$$

问题：

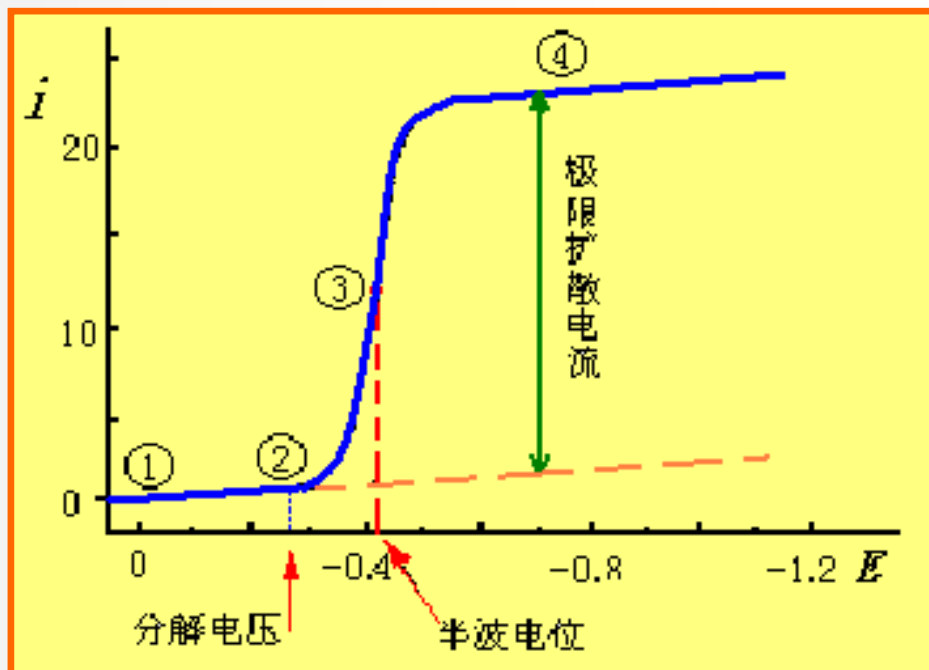
标准加入法的目的是什么？



2. 极谱定性分析

(1) 什么是半波电位？

当电流等于极限扩散电流的一半时的电位，
该电位与浓度无关，是极谱定性分析的依据。



(2) 极谱波方程式

➤ 公式推导

描述极谱波上电流与电位之间关系



$$E = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_A c_{Ae}}{\gamma_B c_{Be}}$$

汞滴

c_{Be}

界面

c_{Ae}

c_A 本底溶液

❖ c_{Ae} 离子在滴汞电极表面
(溶液中) 的浓度

❖ c_{Be} 汞齐中B的浓度

由扩散电流公式（负极流过的电流用负号）：

$$-i_d = k_A c_A \quad (2)$$

在未达到完全浓差极化前， c_{Ae} 不等于零；则

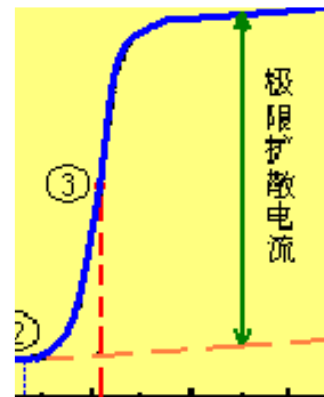
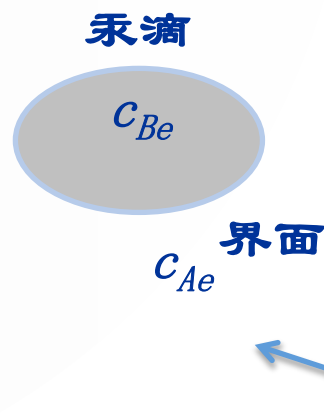
$$-i = k_A (c_A - c_{Ae}) \quad (3)$$

(2) 减去 (3) 得：

$$-i_d + i = k_A c_{Ae}$$

$$c_{Ae} = \frac{-i_d + i}{k_A}$$

(4)



根据法拉第电解定律

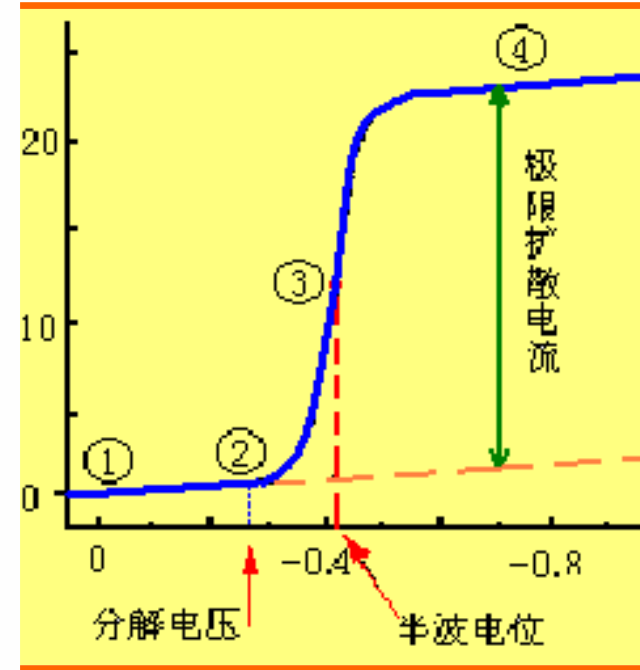
$$c_{Be} = \frac{-i}{k_B} \quad (5)$$

将 (5) 和 (4) 代入 (1)

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus'} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_A(i_d - i)/k_A}{\gamma_B i/k_B} \\ &= E^{\ominus'} + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{\gamma_A k_B}{\gamma_B k_A} \cdot \frac{i_d - i}{i} \right) \\ &= E' + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{i_d - i}{i} \right) \end{aligned}$$

$$E = E' + S \lg(i_d - i)/i$$

$i = 1/2 i_d$ 时, $E = E'$, 为半波电位

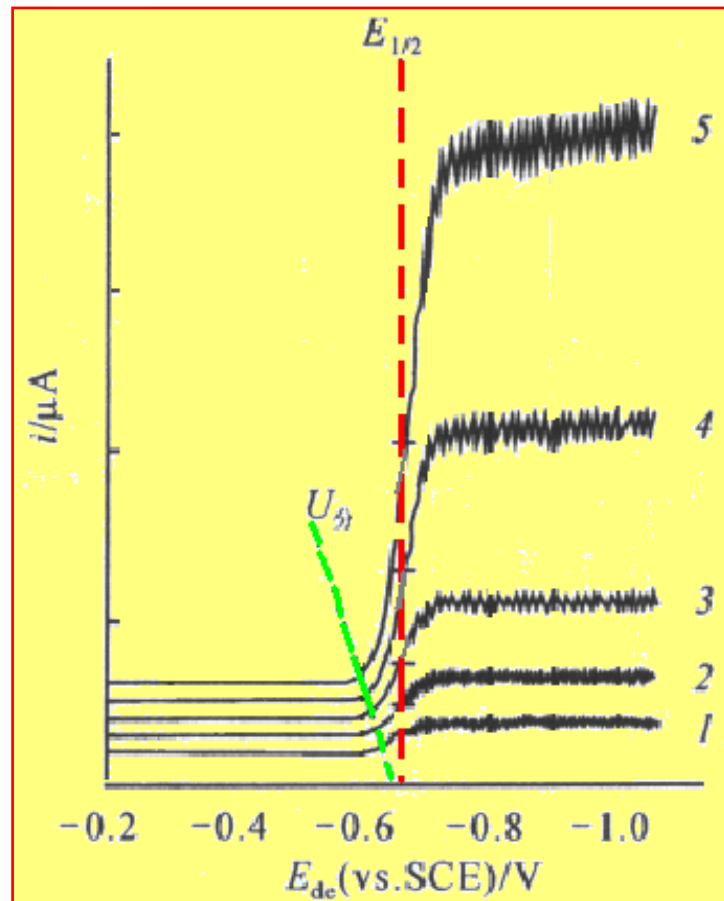


极谱波方程式!



- ❖ 半波电位与标准电极电位相等
- ❖ 在测定条件不变的情况下，半波电位恒定
- ❖ 半波电位与被测离子种类有关
- ❖ 半波电位与浓度无关

半波电位是极谱定性分析的指标



在1mol/L KCl底液中，
不同浓度的 Cd^{2+} 极谱波



(3) 半波电位的影响因素

$$E = E^{\ominus'} + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{\gamma_A k_B}{\gamma_B k_A} \cdot \frac{i_d - i}{i} \right)$$

$$E = E' + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{i_d - i}{i} \right)$$

❖ 被测离子种类

❖ 支持电解质的种类与浓度

❖ 温度

❖ 形成配合物

❖ 酸度

❖ 极大抑制剂的用量



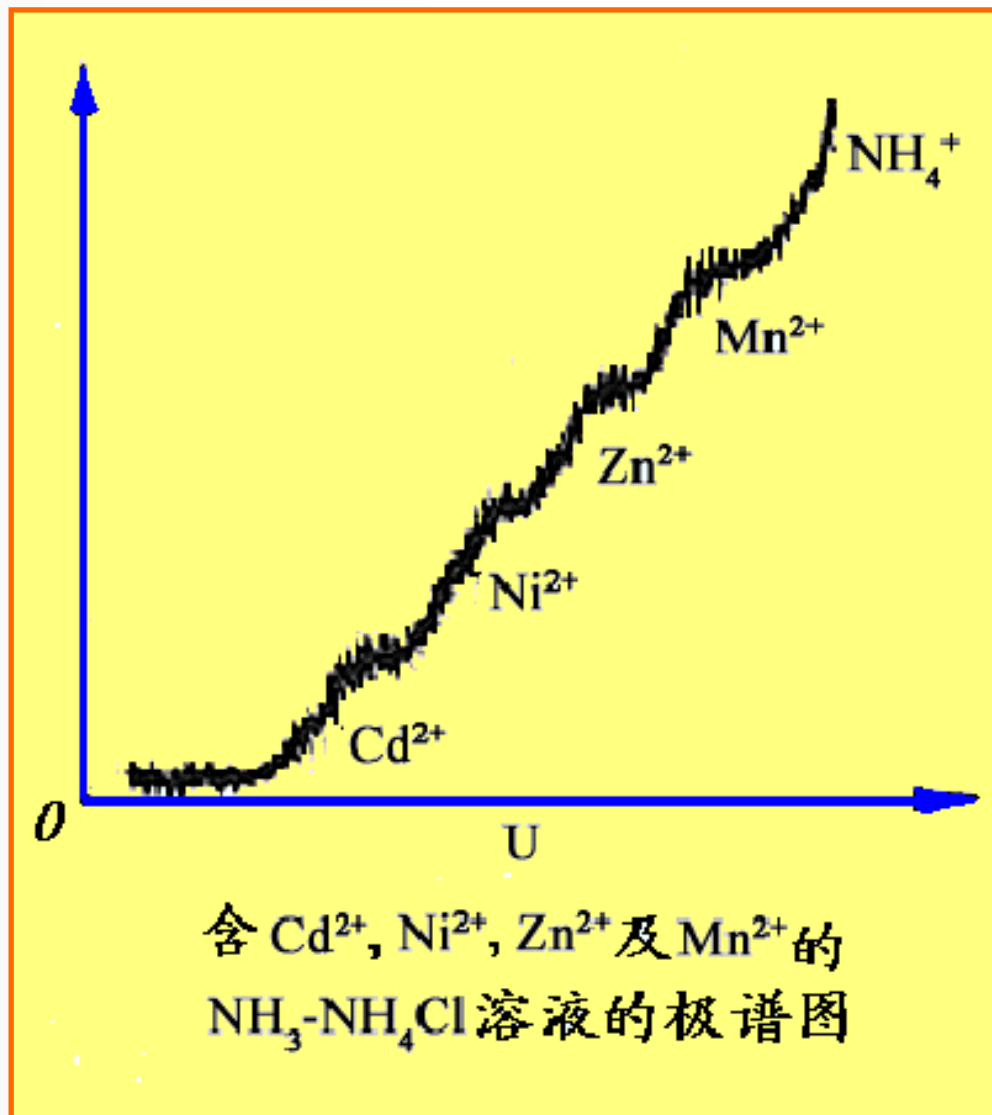
表 某些金属离子在不同底液中的 $E_{1/2}$ (V)

底液 金属离子	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH	$2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ + $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ + $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$
Al^{3+}	-1.75	-	-	-	-
Fe^{3+}	>0	>0	-	>0	-
Fe^{2+}	-1.30	-	1.46 (-0.9)	-	1.49 (-0.34)
Mn^{2+}	-1.51	-	-1.70	-	-1.66
Co^{2+}	-1.30	-	-1.43	-1.1	-1.29
Ni^{2+}	-1.10	-	-	-1.1	-1.10
Zn^{2+}	-1.00	-	-1.48	-1.1	-1.35

生成配合物可降低半波电位：Zn和Ni的半波电位差增加

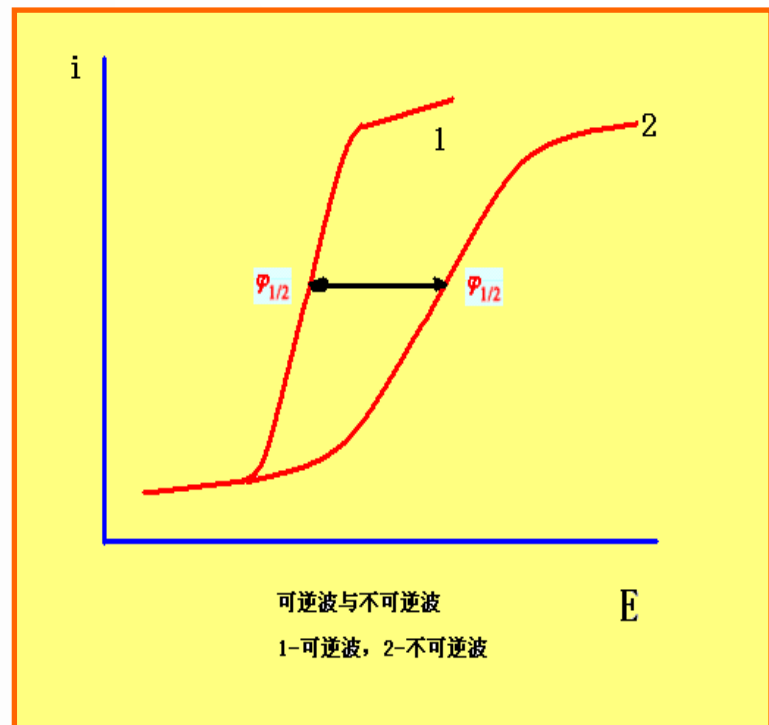


- ❖ 还原波：阴极还原反应，测定金属阳离子
- ❖ 氧化波：阳极氧化反应，半波电位可同样定性



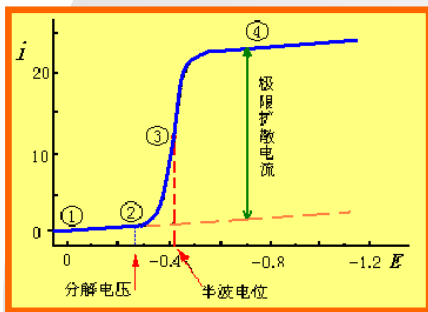
可逆与不可逆波，还原波与氧化波

- **可逆波**：电流只受扩散控制
- **不可逆波**：电流受扩散和电极反应速度控制，波形较差，延伸较长
- ❖ **还原波**：阴极还原反应，测定金属阳离子
- ❖ **氧化波**：阳极氧化反应，半波电位可同样定性



三、干扰及其消除方法

1. 残余电流



❖ 现象：电解之初的电流，空白值

❖ 原因

- 微量杂质等所产生的微弱电流
- 电容电流（充电电流，滴汞上充电形成双电层时形成的）：影响极谱分析灵敏度的主要因素

❖ 减小措施

- 可通过试剂提纯、预电解等
- 电容电流：采用新技术



2. 迁移电流

- 现象:扩散电流增大

- 原因

由于带电荷的**被测离子**在静电场力的作用下运动到电极表面所形成的电流, 相对于受控于扩散作用的极限电流之外的电流

- 减小措施

加入大量的支持电解质, 减弱作用于被分析离子的静电吸引力

3. 极谱极大

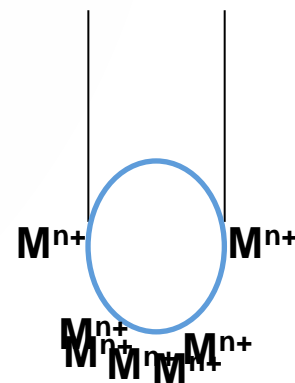
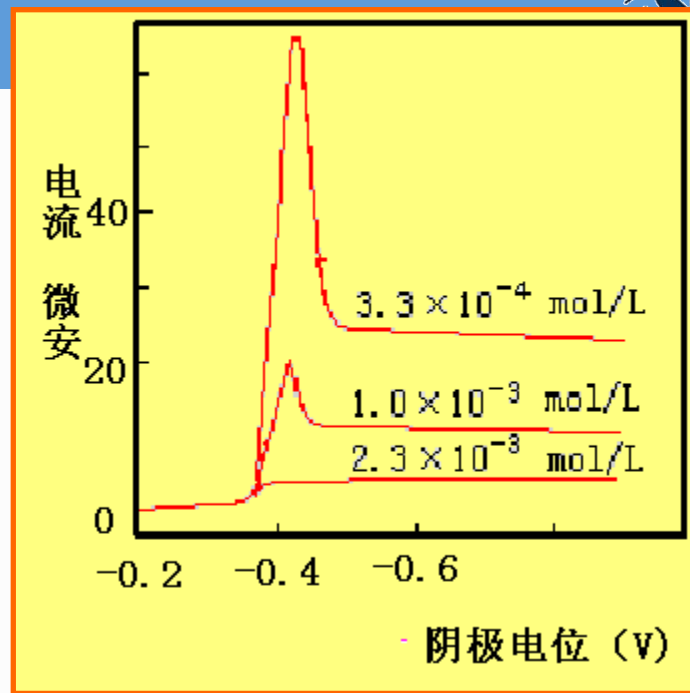
■ 现象：出现极大值

■ 产生的原因

滴汞上部离子不易接近，导致电荷不均匀引起表面张力变化，切向运动加速离子扩散和还原

■ 消除方法

加入少量极大抑制剂（表面活性剂），不能过高，否则影响正常的扩散电流



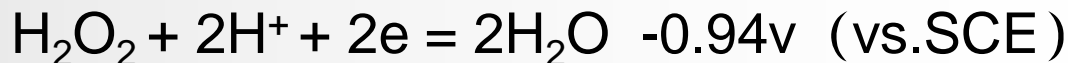
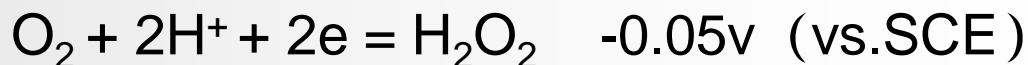


4. 氧波与氢波

氧波

❖ 原因：溶解氧在滴汞电极上被还原

如酸性溶液中：



❖ 消除

通惰性气体如 N_2 ，碱性溶液中加亚硫酸钠，还原氧气

氢波

氢离子在足够负的电位时在滴汞电极上析出

-1.2~-1.4V起波，半波电位较-1.2V更负的物质在碱性溶液中测定



四、经典极谱分析法小结

1. 常规极谱法分析过程

- 两支电极：工作电极为极化电极
- 加支持电解质、极大抑制剂
- 除氧
- 静止状态下电压扫描，速度： 5mv/s , $3-5\text{s/滴}$ ，一次测定40-80滴
- 记录E-i 曲线



2. 特点

- 灵敏度较低, $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{mol/L}$
- 选择性一般, 可同时测4-5种物质
- 对同一份溶液可多次测量
- 可用于能进行电极反应的**电极活性物质**的测定
(金属离子、金属配合物、阴离子、有机物)

3. 局限

- 灵敏度低、检出限高 (**电容电流**的影响)
- **分辨率**低 (不干扰的要求, 半波电位差 $> 100 \text{mv}$, **可逆波**)

4. 解决途径

减小充电电流 ; 增大电解电流



四、极谱分析法的发展与伏安分析法

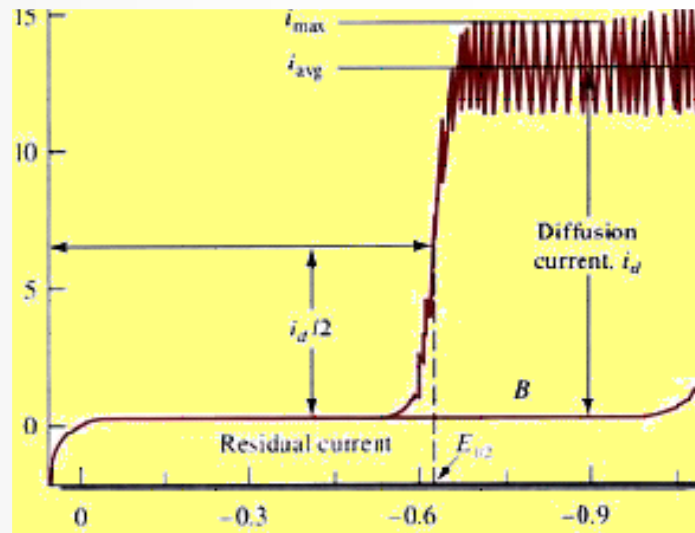
- 单扫描极谱 (循环伏安法)
- 方波极谱
- 脉冲极谱
- 溶出伏安法
- 极谱催化波

1. 单扫描极谱分析法

■ 又称直流示波极谱法，以示波器为电信号检测器

■ 在一个滴汞周期施加一个线性电压，快速完成电解，用示波器（为了快速响应）观察

E-i 曲线

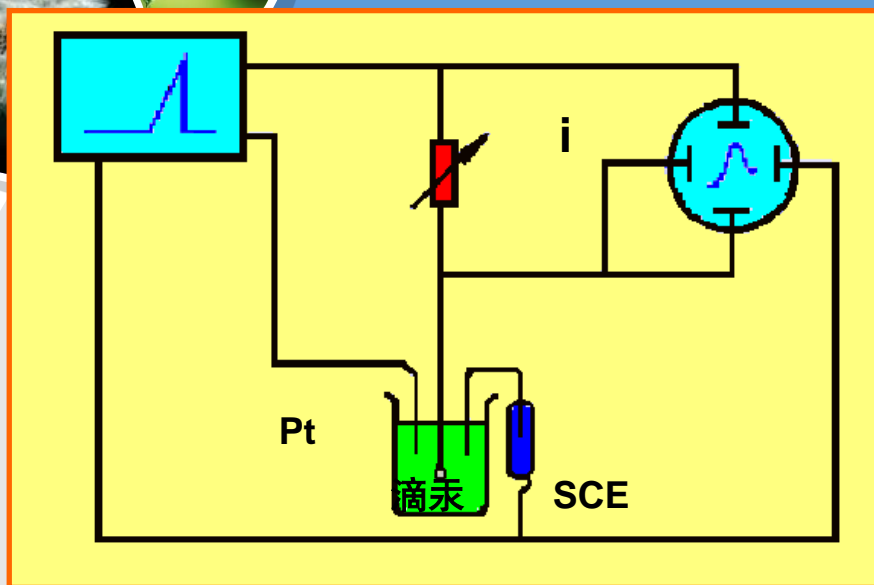


原理与装置

阴极射线示波器

X轴坐标：扫描电压

Y轴坐标：扩散电流



三电极体系：

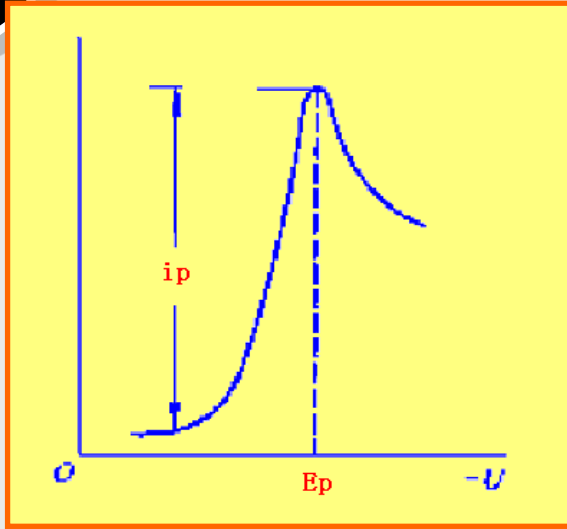
汞滴和Pt电极：完成电解

SCE：与汞滴电极组成电位测量系统，为滴汞电位受控于外电压

电压施加的方式：

- (1) 在滴汞后期，加线性增长的锯齿波脉冲电压，加压与滴汞同步
- (2) 电压的扫描速度极快，
0.25v/s（普通极谱0.2V/min）

扩散电流：迅速增加，之后下降（扩散层加厚），出现峰形



➤ 峰电流值与样品浓度成正比，可用于定量

$$i_p = 2.69 \times 10^5 z^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} A c$$

➤ 峰电位与经典极谱的半波电位有如下关系，它与浓度无关，可用于定性

$$\varphi_p = \varphi_{1/2} \pm 0.028/n$$



❖ 特点

- 灵敏度高 (10^{-7}mol/L)
- 峰高易于测量
- 扫描速度快，一个汞滴上可完成测试
- 分辨率高（半波电位相差35mv即可分开）
- 前还原物质不影响测量（因后期电压扫描）
- 不可逆波无法测量，无需除氧（不可逆波）

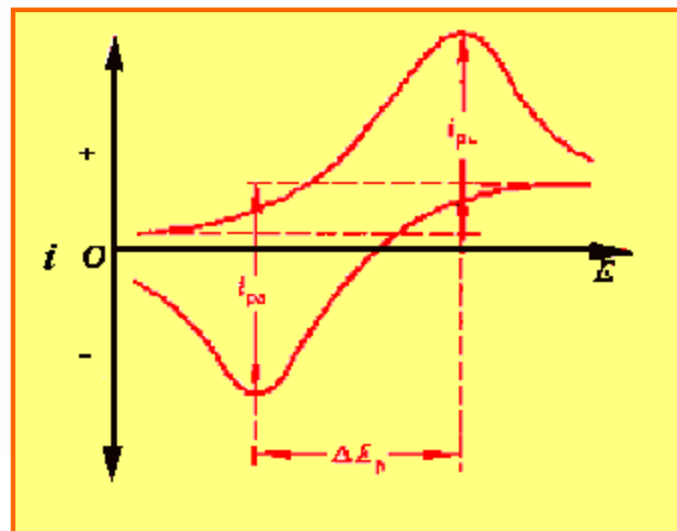
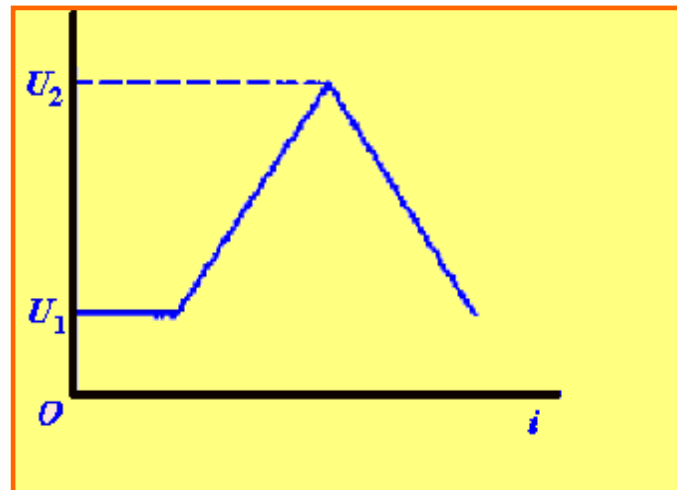
❖ 应用

与经典极谱法相当

循环伏安法

单扫描方法的拓展

- 电压扫描方式：等腰三角波，快速扫描，先还原后氧化
- 电极：固体电极
- 极化曲线：阴极波 i_{pc} （还原波）— 阳极波 i_{pa} （氧化波）
- 应用
 - 定量分析
 - 电极过程可逆性的判断
 - 电极反应机理的研究
- 阳-阴极电位差 $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{56.5}{n} (\text{mV})$
 - 可逆波：等于 $56.5/n$
 - 不可逆波：大于 $56.5/n$



2. 方波极谱法

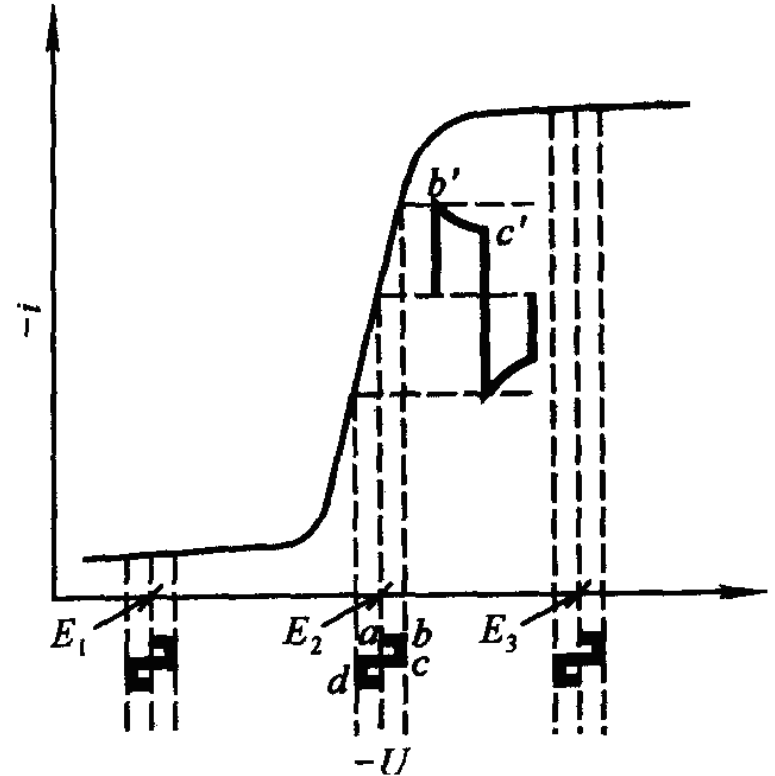
■ 原理与装置

电压施加方式：

在线性变化的直流
 电压上持续叠加振
 幅较小的交流方波
 形电压

(225Hz, $\leq 30\text{mV}$

持续2ms)



❖ 电解电流在电压叠

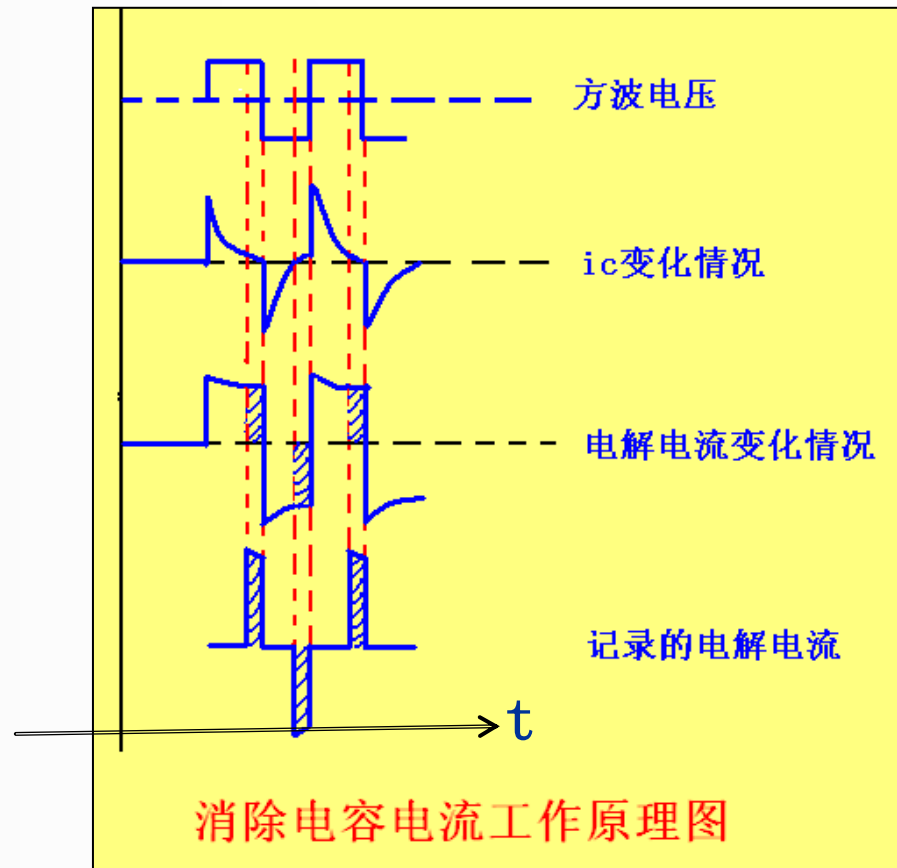
加区略有下降

$$\blacksquare i_f \propto t^{-1/2}$$

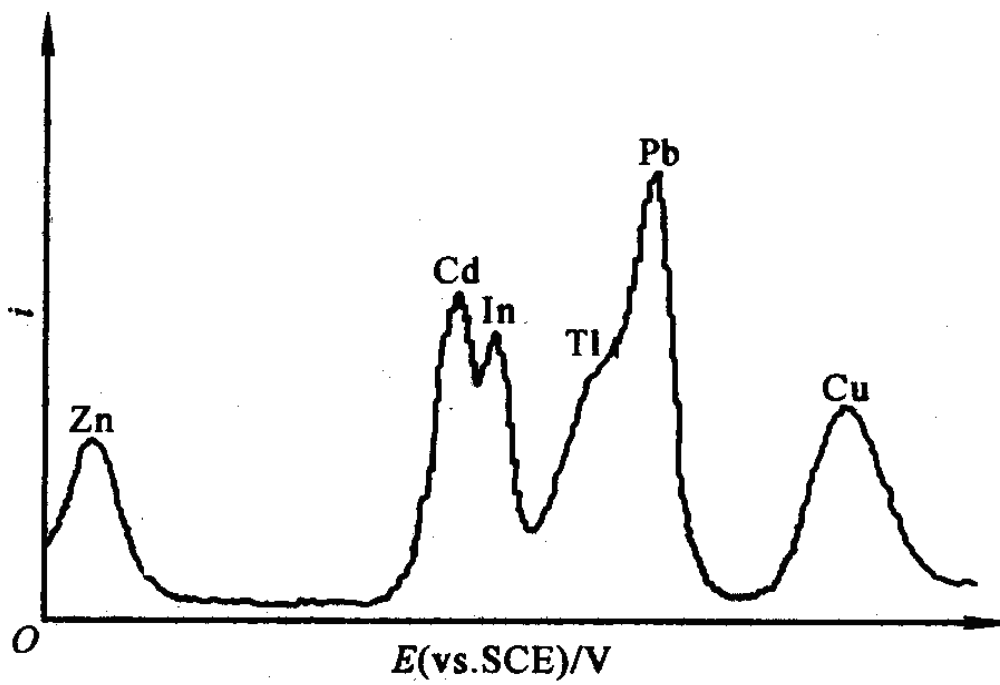
❖ 电容电流 i_c 在电压叠

加区呈指数衰减

$$i_c = \frac{U_s}{R} e^{-\frac{t}{RC}}$$



- 在方波电压的后期记录，基本可消除电容电流！
- 只记录方波的交流电流（滤去直流电流）， i 为峰形



$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 溶液中含有 $2\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{+} ,
 Cd^{2+} , Zn^{2+} 和 $4\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{In}^{3+}$ 的方波极谱图



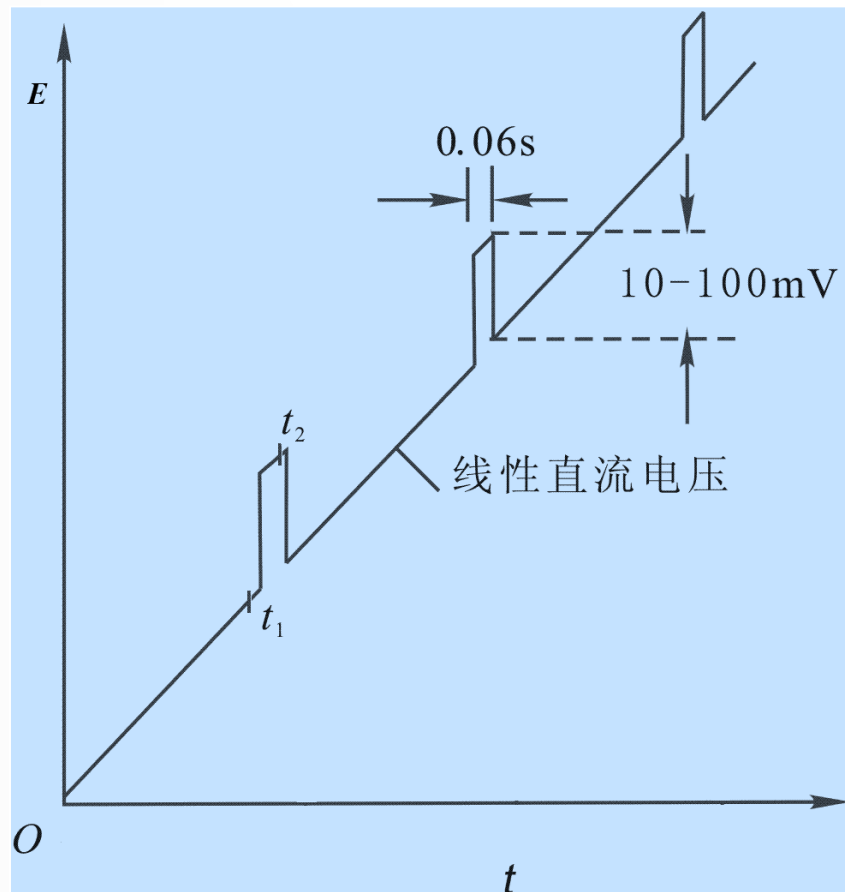
✦ 特点

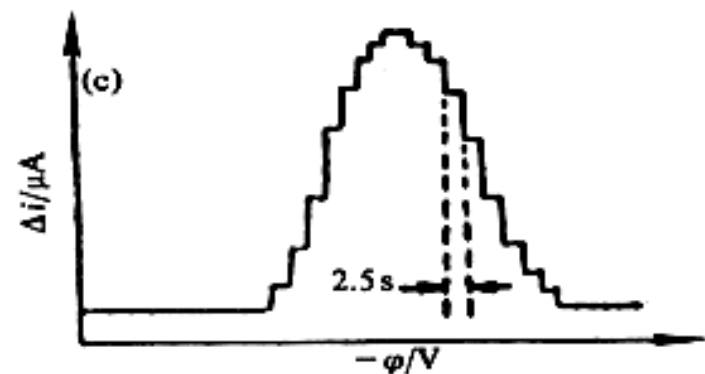
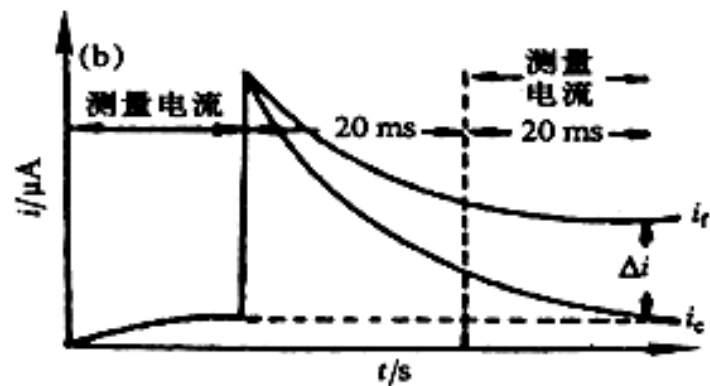
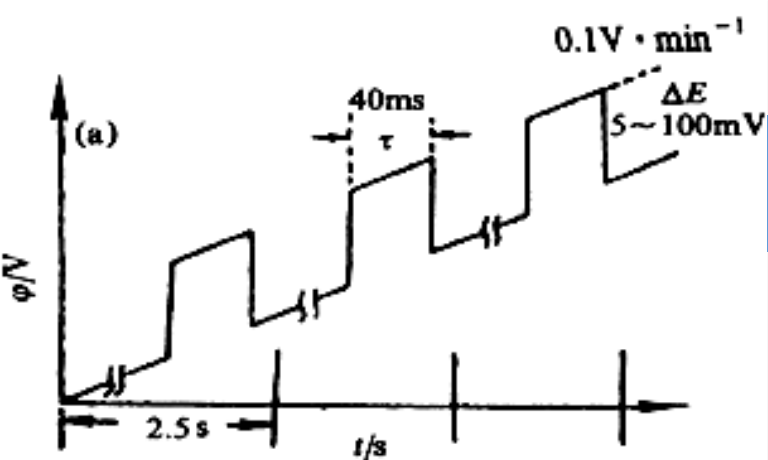
- 灵敏度高，约 $10^{-8} - 10^{-9}$ mol/L，比经典极谱高3-4个数量级。
- 电极反应的**可逆性**对测定的灵敏度影响大。
- 需要高浓度**支持电解质**，不利于痕量测定。
- 毛细管噪声影响灵敏度的提高：滴汞中因滴汞收缩引起，远高于仪器噪声

3. 脉冲极谱法

原理

- 对方波极谱法的改进
- 在滴汞周期的**末端**加**矩形脉冲电压**，一滴汞上记录一次（电压振幅： $10-100\text{mV}$ ， $4-100\text{ms/次}$ ）





微分脉冲极谱 (a) 激发信号

(b) 汞滴上电流-时间关系

(c) 微分脉冲极谱波

❖ 电解电流以 $t^{-1/2}$ 衰减

❖ 电容电流以 $e^{-t/RC}$ 衰减

❖ 毛细管电噪声以 t^{-n} 衰减

❖ 脉冲时间比方波更长，利于电容电流和毛细管电噪声的降低

❖ 在脉冲叠加前和脉冲叠加后期各测一次电流并进行差减（微分脉冲）

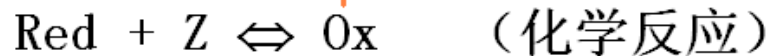
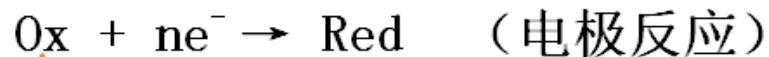


❖ 特点

- 脉冲电解电流值大；
- 消除了电容电流的影响；
- 消除了毛细管噪声的影响；
- 不用加大量支持电解质，可用于痕量分析；
- 是目前**最灵敏**的极谱方法。
- 对不可逆电极反应灵敏度提高约10倍，可用于一些有机物的测定。

4. 极谱催化波

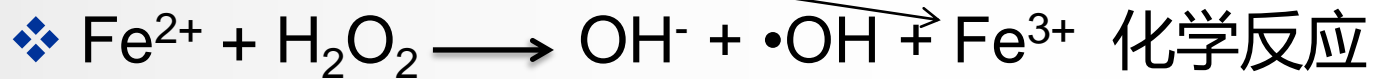
❖ 原理



- 电极与化学反应平行反应，平行反应过程的动力波：电极-化学-电极循环，消耗Z
- 整个电极过程受有关化学反应动力学控制
- Ox 相当于催化剂，产生催化电流，它是被测物
- 催化电流与 Ox 在一定范围内成正比
- 普通极谱分析装置



例子：测定 Fe^{3+} 含量





❖ 特点

- 催化电流大，灵敏度高， 10^{-8} – 10^{-11} mol/L
- 选择性好
- 催化电流与汞高无关
- 温度影响较大

❖ 应用

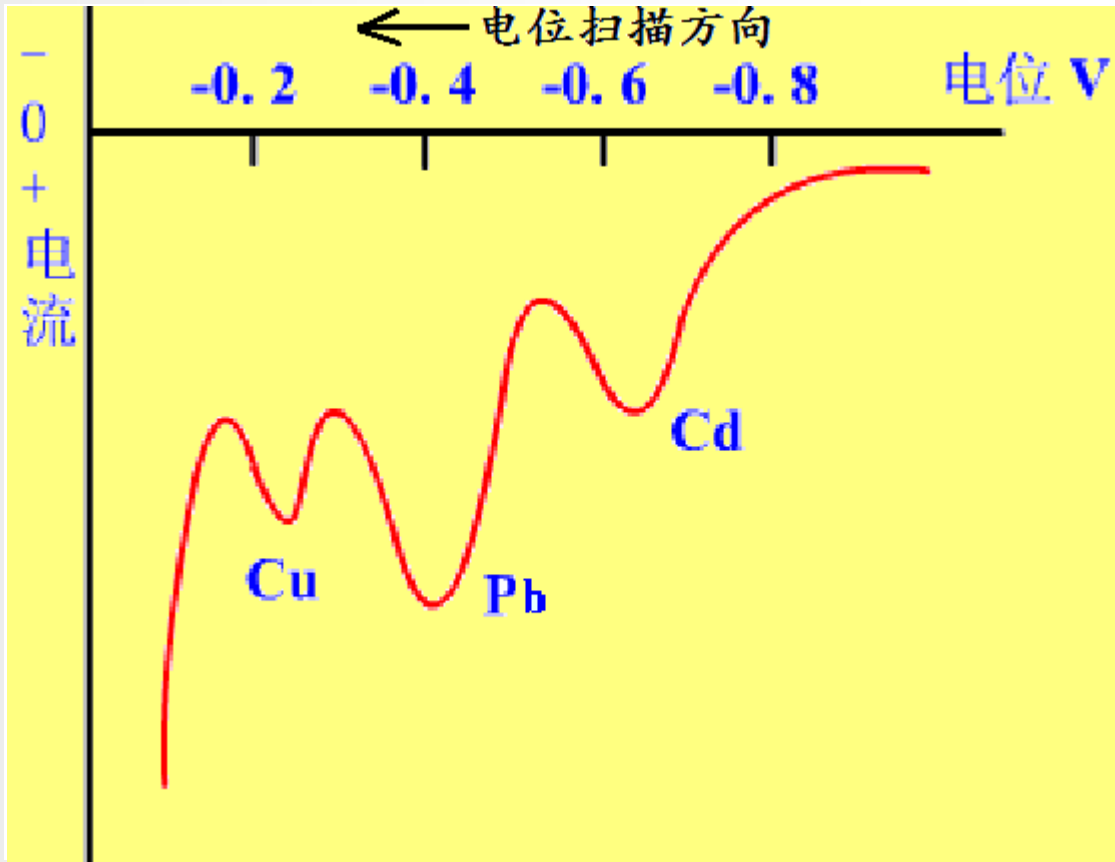
微量至超痕量金属元素的分析



5. 溶出伏安法

■ 原理

- 恒电位电解富集与伏安分析相结合
- 预电解：被测物质在适当电压下电解，还原沉积在阴极上（形成汞齐）
- 溶出：施加反向电压，使沉积在阴极上的金属氧化溶出，并产生大的峰电流。汞齐上金属扩散到电极表面析出，扩散影响了电流进一步增大而出现峰形。
- 峰电流的大小与被测物质浓度成正比
- 使用普通的极谱仪（悬汞、汞膜电极）



Cu, Pb, Cd的溶出伏安图



❖ 特点

- 灵敏度很高，一般可达 $10^{-8} - 10^{-9}$ mol/L;
- 电流信号呈峰型，便于测量，可同时测量多种金属离子。

❖ 应用

30多种元素的测定



作业 5

P 191: 2、 8、 9

P176-177: 2、 14、 16



课堂测验



- ❖ 1 哪种电分析化学法利用的是原电池？哪种利用电解池？电位分析法和库仑分析法测定的电化学指标分别是什么？
- ❖
- ❖ 2 用玻璃电极做负极测量溶液pH，pH=6.80的标准缓冲溶液在标准条件下的电动势（对SCE）为0.209V。未知样品溶液在相同条件下测定的电动势（对SCE）是0.327V，试样的pH为多少？
- ❖
- ❖ 3 已知电极的选择性系数 $K_{Br^-, Cl^-} = 6 \times 10^{-3}$ 。用溴离子选择性电极测定Br⁻浓度（忽略活度的影响），如果pBr=3, pCl=1, Cl产生的绝对误差是多少？
- ❖
- ❖ 4 库仑分析所采用的两种方法分别是什么？完成分析的关键条件是什么？
- ❖
- ❖ 5 极谱分析中要形成浓差极化所采取的措施是什么？极谱分析的定性和定量分析所用的电学指标分别是什么？