



禪譜科技

# 1.2 電化學分析儀 電化學方法

## 1.2.1 電化學分析儀-禪譜科技



電化學分析儀常見的名稱為恆電位儀，是常見於實驗室的中小型電化學分析儀器，隨著方便攜帶與隨時偵測的需求與日俱增，各家廠商紛紛開發可攜式的恆電位儀，禪譜科技以化學感測器開發為核心，開發專屬應用於化學感測器的萬用電化學分析儀，其中包含常用的六種電化學分析方法外，最特別的是具有測表(meter)的功能，讓研究人員不僅可以在實驗室開發自有技術，也可以讓專屬技術快速轉換最小可行性產品(Minimum Viable Product, MVP)，可在任何地方進行離線操作偵測，不須額外連接電腦進行數據分析，只要經過四個步驟簡單操作便可同步完成電化學偵測、數據分析、濃度轉換以及結果即時顯示。

## 1.2.2 電化學方法

電化學領域中有三十種以上的電化學方法可做分析應用，本章中我們針對幾種基本常用的方法進行介紹，包含循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)、線性掃描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)、方波法(Square wave Voltammetry, SWV)、微分脈衝伏安法(Differential Pulse Voltammetry, DPV)、安培法 (Amperometry, IT)，及開路電位(Open Circuit Potential-Time, OCP)等方法。

### 1.2.2.1 循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)

伏安法(Voltammetry)是電化學中最被廣泛使用的方法之一，基本上它是利用施予一電位函數與產生之電流進行分析而得到分析物與電極之間的電化學反應資訊，其施予的波形可以是連續的直線形或者是階梯形等形狀，在連續直線的波形方法中可分為線性掃描或者是循環掃描，也因此而命名之，如圖1(a)及圖3(a)所示。

舉例來說，圖1與圖2是利用網版印刷碳電極針對30mM的赤血鹽進行線性掃描伏安法(LSV)掃描，設定起始電位與終止電位為一線形波形，相對應產生之電流與電位關係圖則如圖2所示，可得知起使氧化電位(Onset Potential)約為0V，最大氧化波峰電位(E<sub>pa</sub>)約為165mV，此外，從圖1(b)可得知氧化電流開始於第6秒，到了第12秒之後則達相對穩定，因此藉由這些方法可分析資訊並計算出其動力反應關係式。

#### References

- (1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods and Applications* 2<sup>nd</sup>, 2001
- (2) Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry* 2<sup>nd</sup> ed., 2000

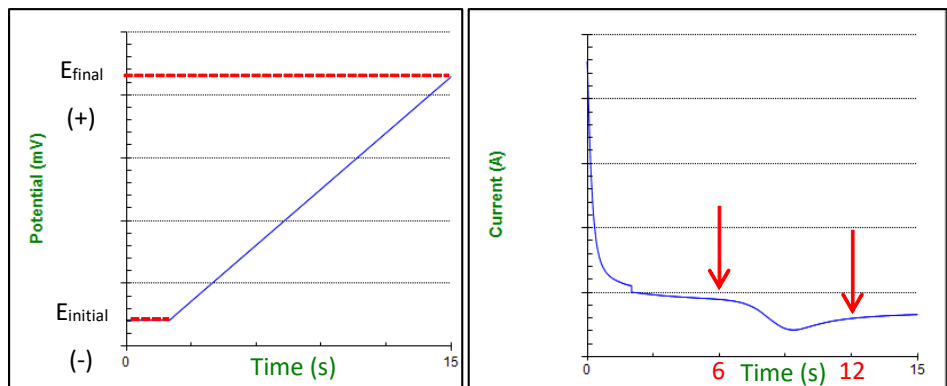


圖1 (a)電位時間關係圖，(b) 電流時間關係圖

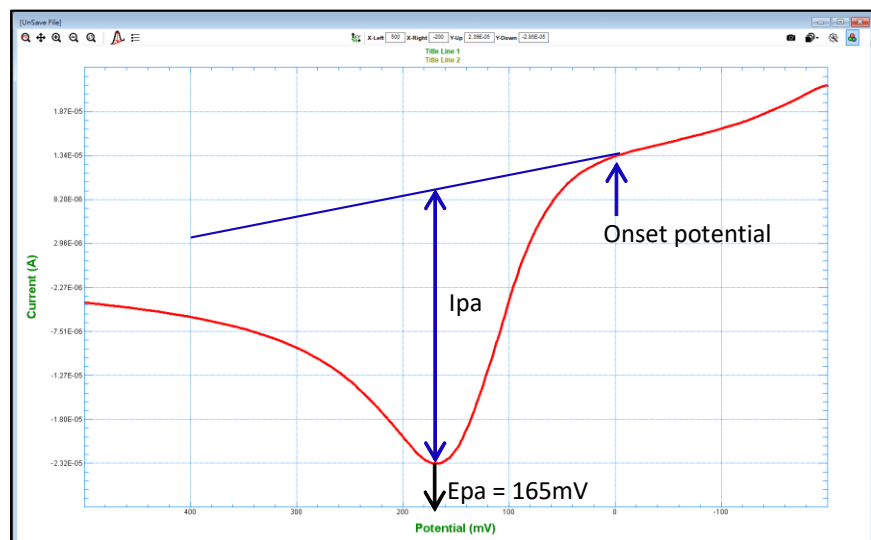


圖2 典型赤血鹽線性掃描伏安圖

循環伏安法(CV)的電位掃描設定可由正電位開始或者是由負電位開始掃描，如圖3所示，第一圈由負電位往正電位掃描時為正向掃描(forward)，掃到終點電位後折返往回掃描則為反向掃描(reverse)，並構成一三角波形循環，反之亦然。圖3(b)是電流對時間關係圖，當施予正想掃描電位到了時間2.2秒左右時開始有大量氧化電流產生，於2.4秒達到最大，相反的，接續進行反向掃描時，於約4秒時開始還原反應，到了4.2秒時達到還原電流最大而形成一循環，所以研究人員可根據這些資訊針對未知的分析進行定性與定量的研究。

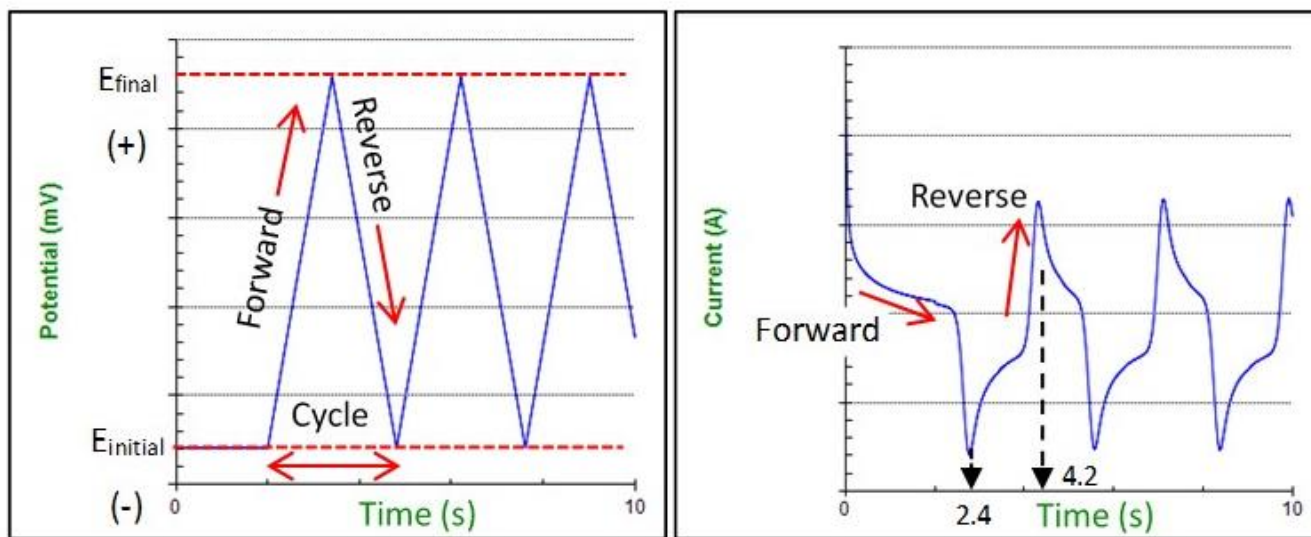


圖3 (a)電位時間關係圖 (b)電流時間關係圖

#### References

- (1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods and Applications* 2<sup>nd</sup>, 2001
- (2) Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry* 2<sup>nd</sup> ed., 2000

圖4是典型的赤血鹽循環伏安圖，可觀察到電極對赤血鹽的氧化還原反應，由圖譜得知以下資訊，當進行氧化掃描時(由負電位往正電位掃描)，可得到氧化波峰電位( $E_{pa}$ )與氧化波峰電流( $I_{pa}$ )，代表其氧化最大反應值，相反的進行反向掃描時，可到還原波峰電位( $E_{pc}$ )與還原波峰電流值( $I_{pc}$ )。氧化反應(Anodic reaction)代表分析物失去電子給電極，還原反應(cathodic reaction)則是分析物從電極得到電子而被還原。理論上，氧化波峰電位與還原波峰電位的中間值即為形式電位( $E^{\circ}$ )。

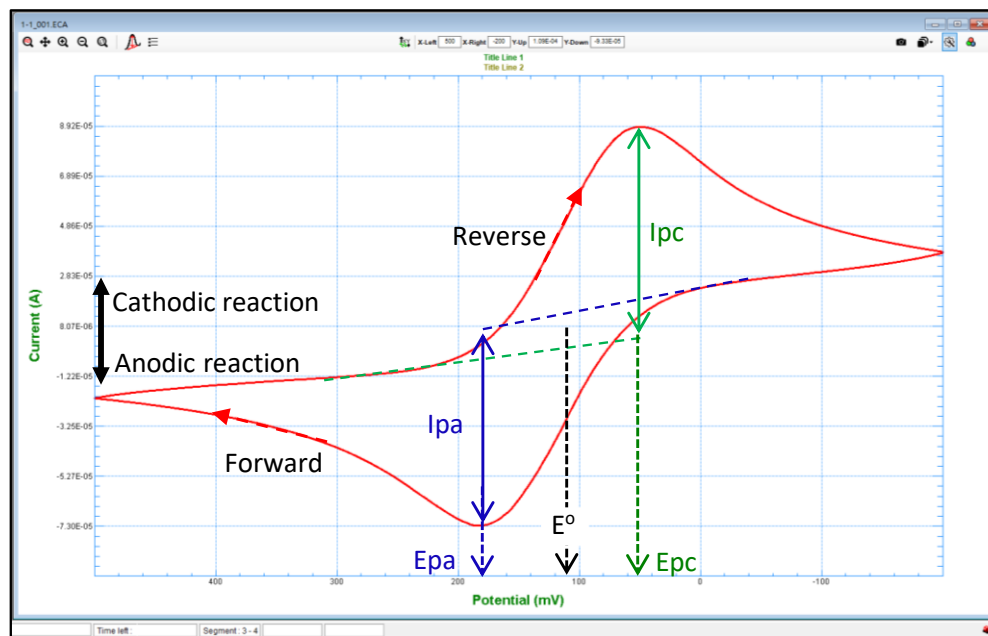


圖4 典型循環伏安圖

#### References

- (1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods and Applications 2<sup>nd</sup>, 2001
- (2) Joseph Wang, Analytical Electrochemistry 2<sup>nd</sup> ed., 2000

## 1.2.2.2 微分脈衝伏安法(Differential Pulse Voltammetry,DPV)

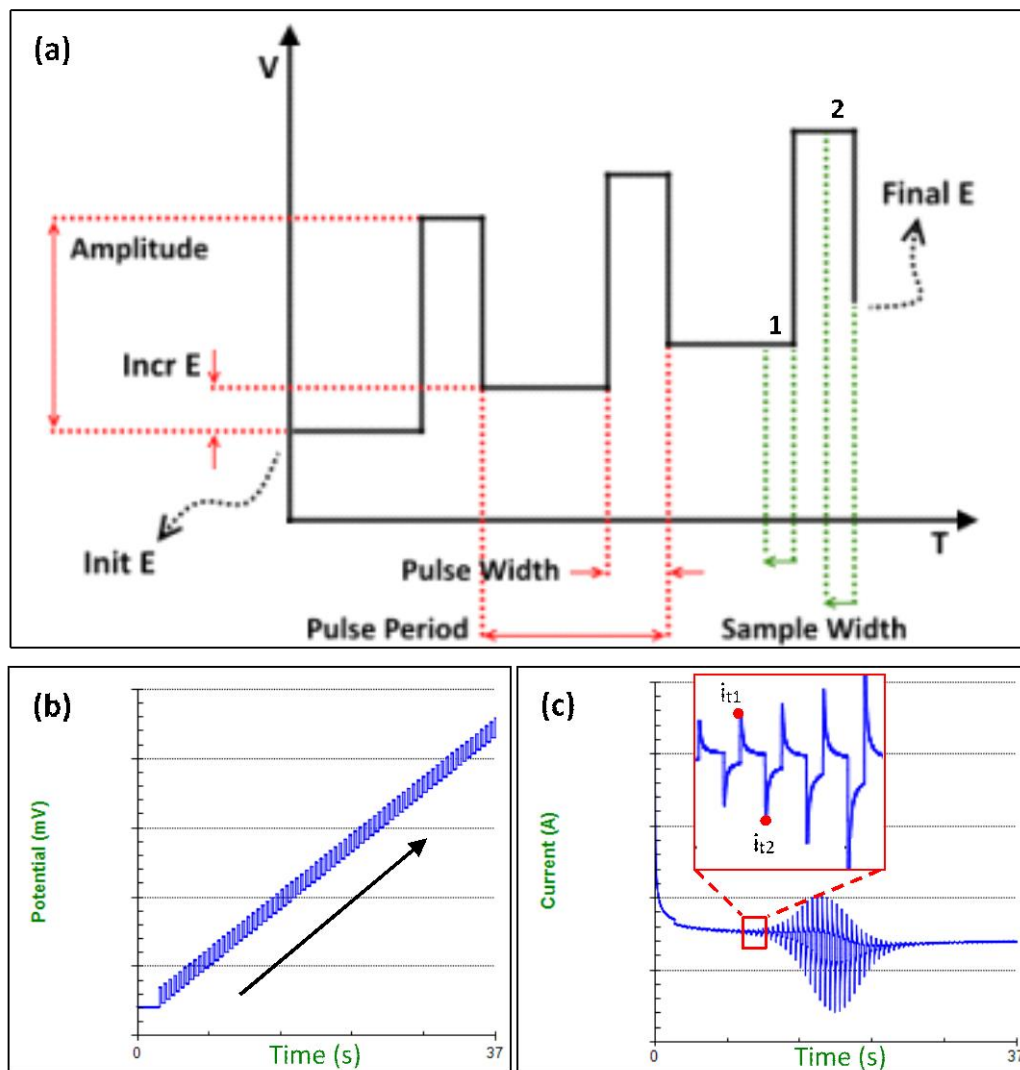


圖5 (a) 微分脈衝伏安法波形 (b)電位時間關係圖, (c) 電流時間關係圖



Sir Geoffrey Barker 是脈衝伏安法(PV)的發明者，此項技術改善了充電電流效應及薄層擴散效應而大大降低了偵測靈敏度，微分脈衝伏安法(DPV)，顧名思義其方法是藉由電流取點之間的差異做數據計算，第一點一般會取在脈衝之前，第二點會取在脈衝後40ms的電流，相減後則為顯示的單點電流值。

圖5(a,b)是微分脈衝的波形圖譜，波形呈現階梯狀並且伴隨著一固定振幅而逐漸改變電位，同時記錄產生之電流值。如圖5(c)所示，在 $t_1$ 與 $t_2$ 產生之電流值會經過計算相減後得最終單點電流而得到如圖6的典型圖譜，微分脈衝伏安法(紅色曲線)得到的訊號會比線性掃描伏安法(藍色曲線)的訊號值大，由圖6可得知，因此可降低分析偵測極限，大大提升分析靈敏度。

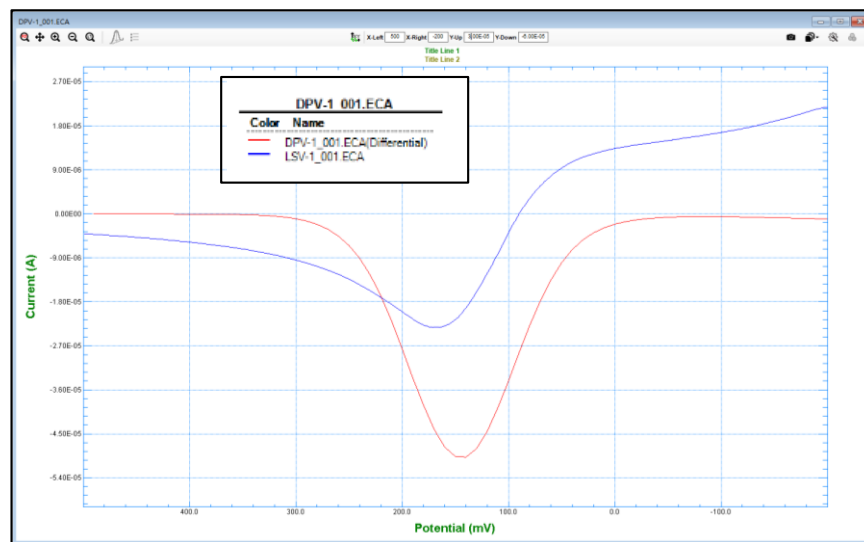


圖6 微分脈衝伏安圖譜(紅色曲線) 與線性掃描伏安法(藍色曲線)

#### References

- (1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods and Applications 2<sup>nd</sup>, 2001
- (2) Joseph Wang, Analytical Electrochemistry 2<sup>nd</sup> ed., 2000



## 1.2.2.3 方波伏安法(Square wave Voltammetry, SWV)

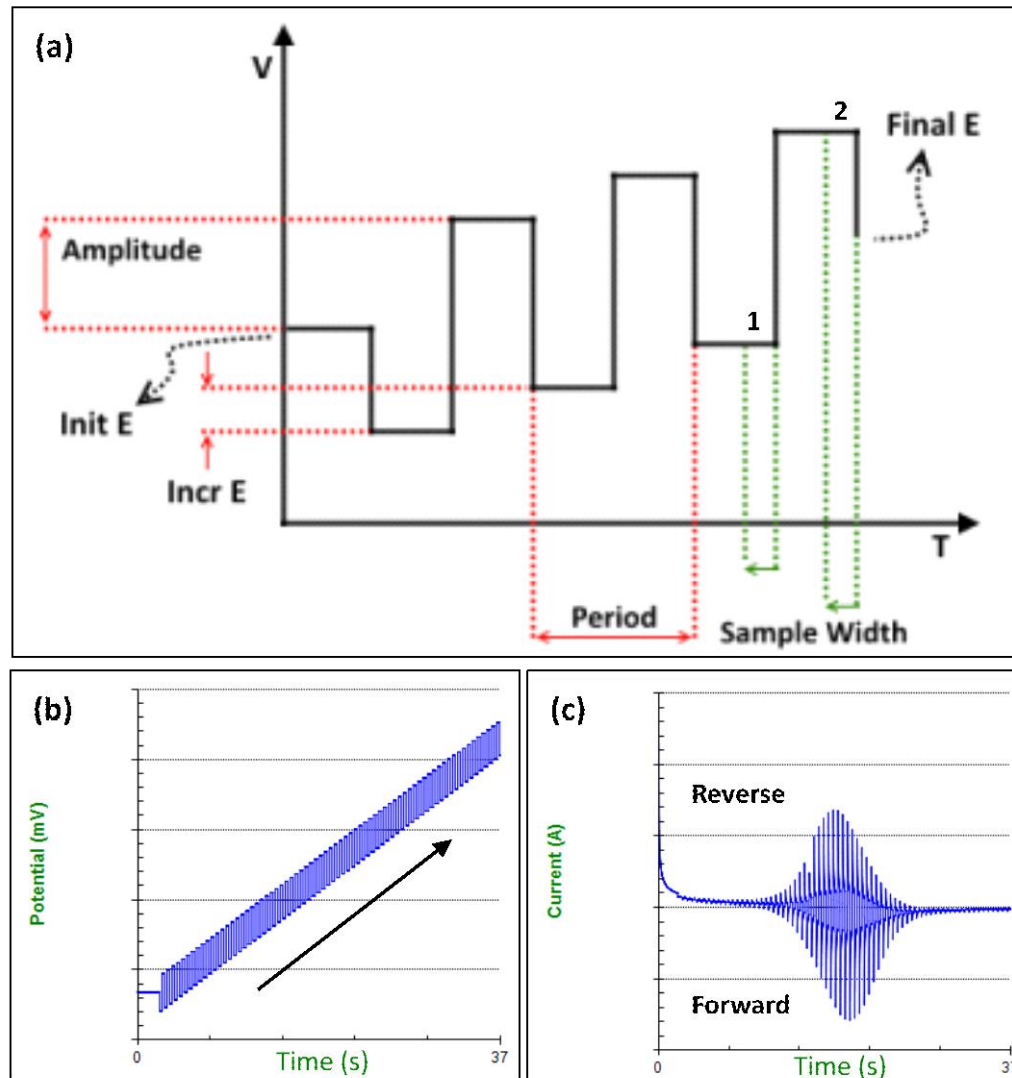


圖7 (a) 方波伏安圖譜波形(b)方波電位時間圖(c)電流時間關係圖譜

方波伏安法(SWV)的基本操作原理是對工作電極給予一大振幅微分脈衝之方形波電位，如圖7(a,b)所示，經方波循環週期收集兩次反應電流，分別是順向脈衝(Forward pulse)的末點電流1與逆向脈衝(Reverse pulse)之末點電流2，兩點相減可得淨電流(Net current, 如圖8)，具有放大訊號之效果，與微分脈衝伏安法比較有較佳的靈敏度，此方法適合分析可逆性極佳之分析物。此外，方波伏安法主要優點還包含快速掃描，有效掃描速率為方波頻率(Square wave frequency, Hz)與電位變化(Step height, V)相乘，因此可減少掃描時間以快速完成分析。

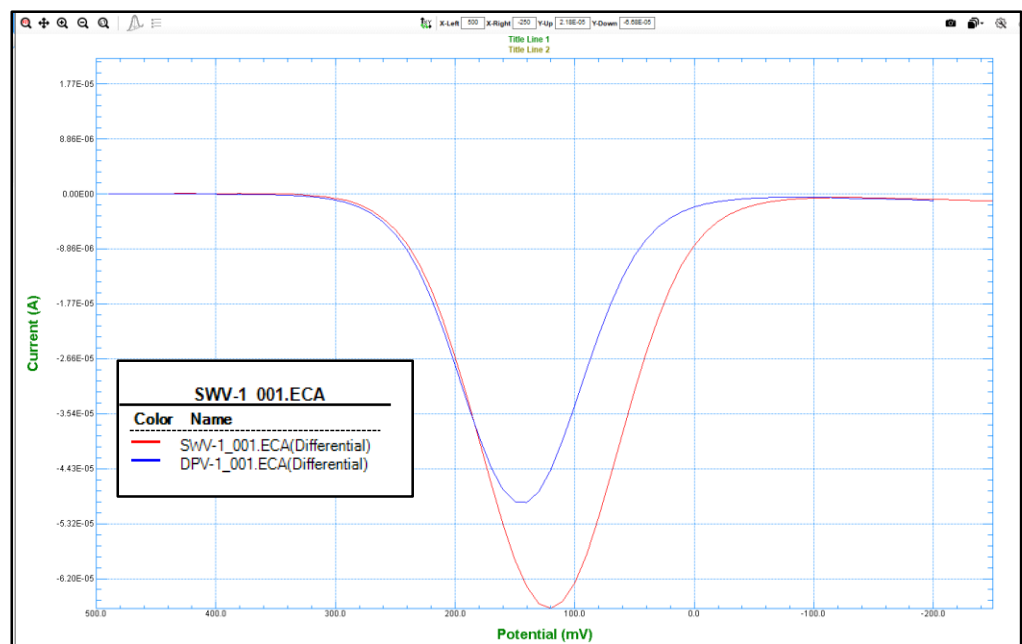


圖8. 方波圖譜(紅色曲線)與微分脈衝圖譜(藍色)比較

#### References

- (1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical Methods and Applications 2<sup>nd</sup>, 2001
- (2) Joseph Wang, Analytical Electrochemistry 2<sup>nd</sup> ed., 2000

## 1.2.2.4 安培法(Amperometry ,IT)

安培法(IT)的基本原理是施予一固定電位於工作電極，以時間為函數對應所得電流值之變化，如圖9所示；於電化學分析系統中，安培法所施加的電位因分析物種不同而有所改變，通常為其氧化或還原電位。當分析物因電位之故而進行反應造成電子轉移則會表現於電流量的變化，藉此應用於定量分析。

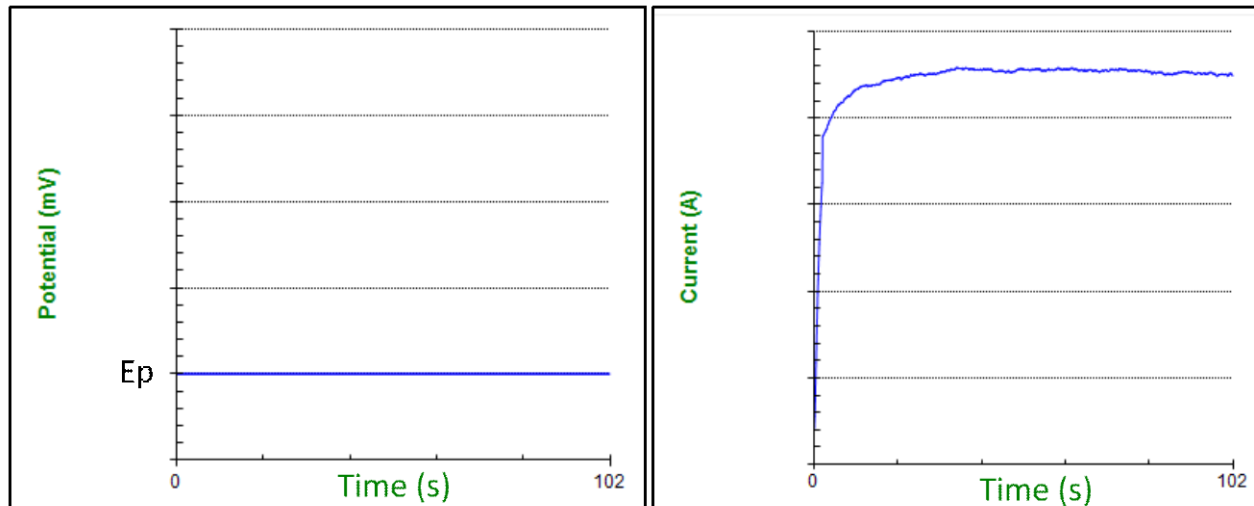


圖9 (a) 安培法波形圖 (b) 電流時間圖譜

### References

- (1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods and Applications* 2<sup>nd</sup>, 2001
- (2) Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry* 2<sup>nd</sup> ed., 2000

## 1.2.2.5 開路電位(Open Circuit Potential-Time, OCP)

開路電位(OCP)顧名思義是用來測量兩個端點開路電位差(Voc)，代表著兩點間不會有電流流過。常用於電池電位差的量測。此外在電分析領域中也可用於量測兩相同參考電極間的狀態是否一致，若存在著電位差則代表兩電極有些許差異，其提供的參考電位也會因此不同而影響到分析結果。

### References

- (1) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods and Applications* 2<sup>nd</sup>, 2001
- (2) Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry* 2<sup>nd</sup> ed., 2000