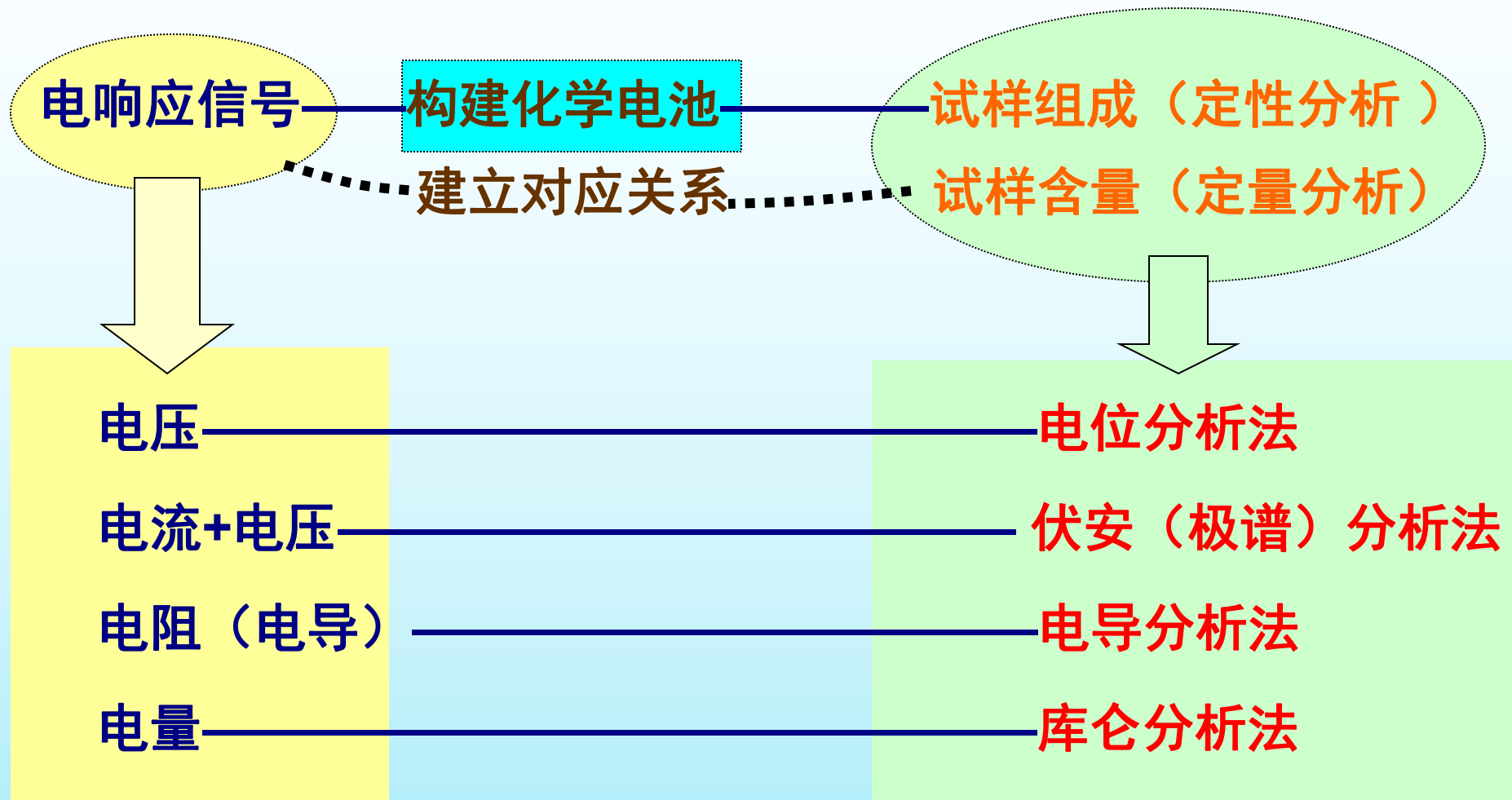


第20章 伏安法

电化学分析法：

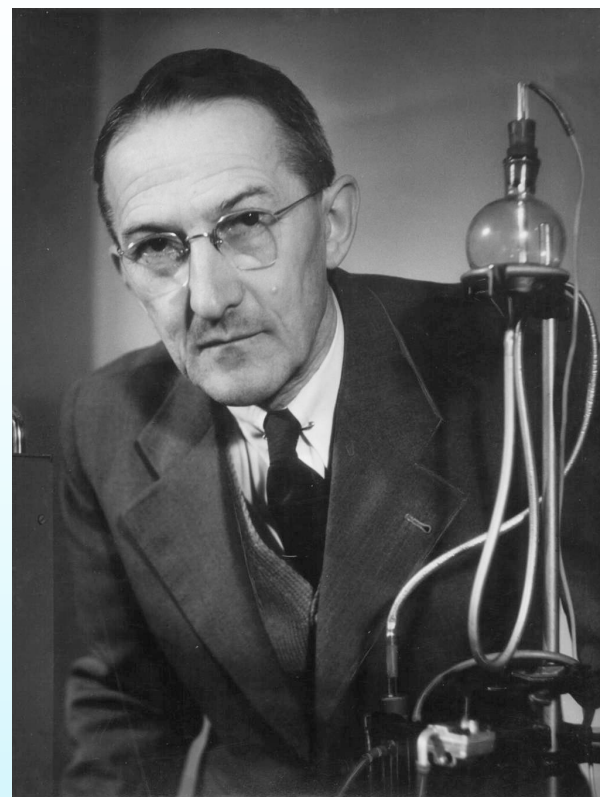


伏安分析法 (Voltammetry)

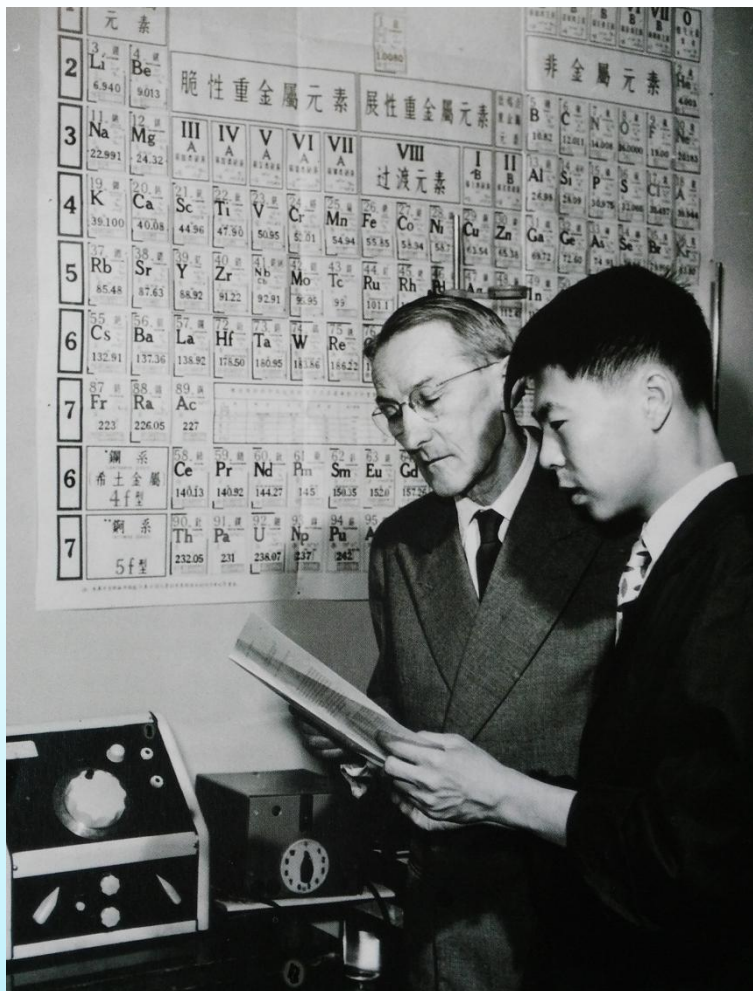
通过测量电解过程中的电流-电位曲线进行定性和定量分析的一大类分析法。

极谱分析法 (Polarography)

使用可周期性更新的滴汞电极作为工作电极的伏安分析法。



1922年，捷克科学家 Heyrovsky海洛夫斯基（1890-1967）首创了极谱学。因此，获得1959年诺贝尔化学奖。



1955-1959年



中国科学院长春应用化学研究所 汪尔康院士

第一节 极谱法的基本原理

一、极谱分析的装置和极谱波

1. 装置

阴极：小面积的滴汞电极

数十厘米的汞柱，

通过0.05 mm内径、10 cm 长的毛细管，

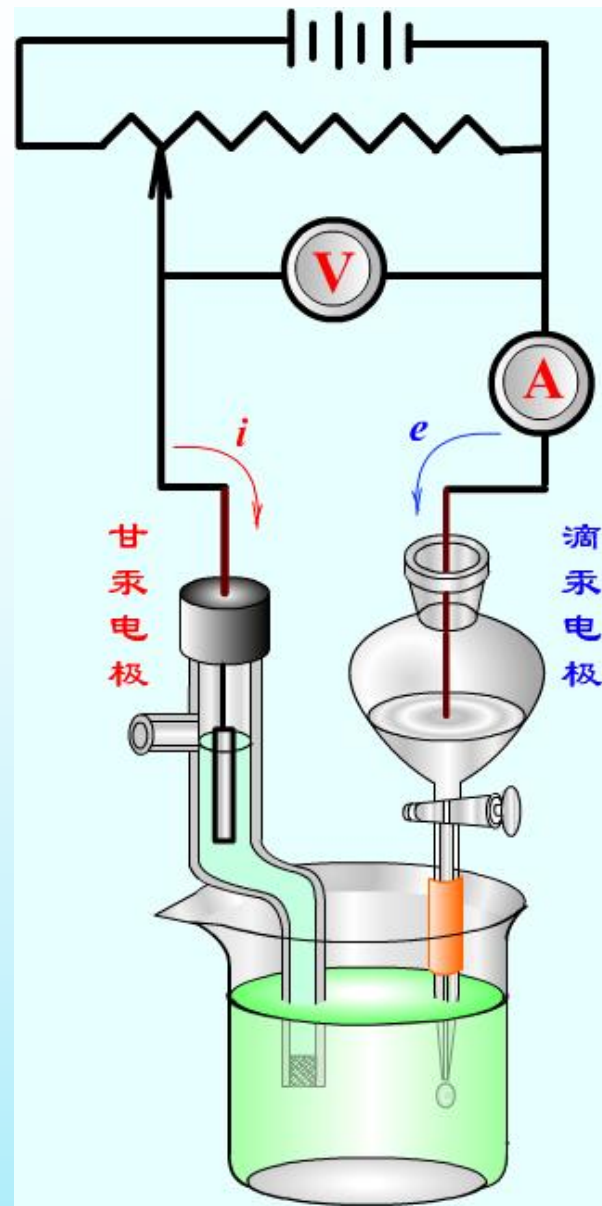
形成汞滴——直径0.1-0.5 mm

15-20 滴/分

极化电极

阳极：大面积的甘汞电极

去极化电极



2. 极谱分析过程和极谱波

也叫极化曲线

①-②:

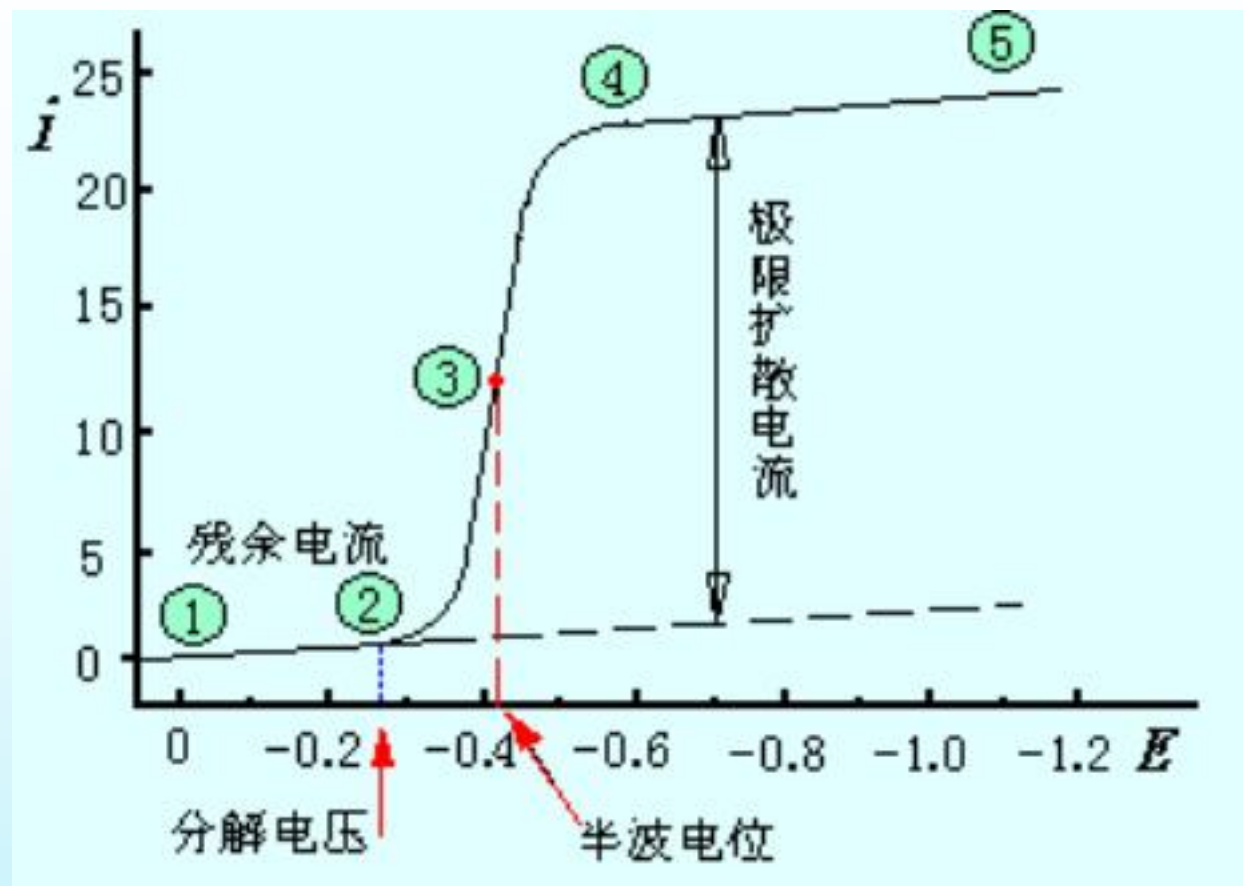
残余电流 i_r

②-③-④

电流上升

④-⑤

极限电流 i_l

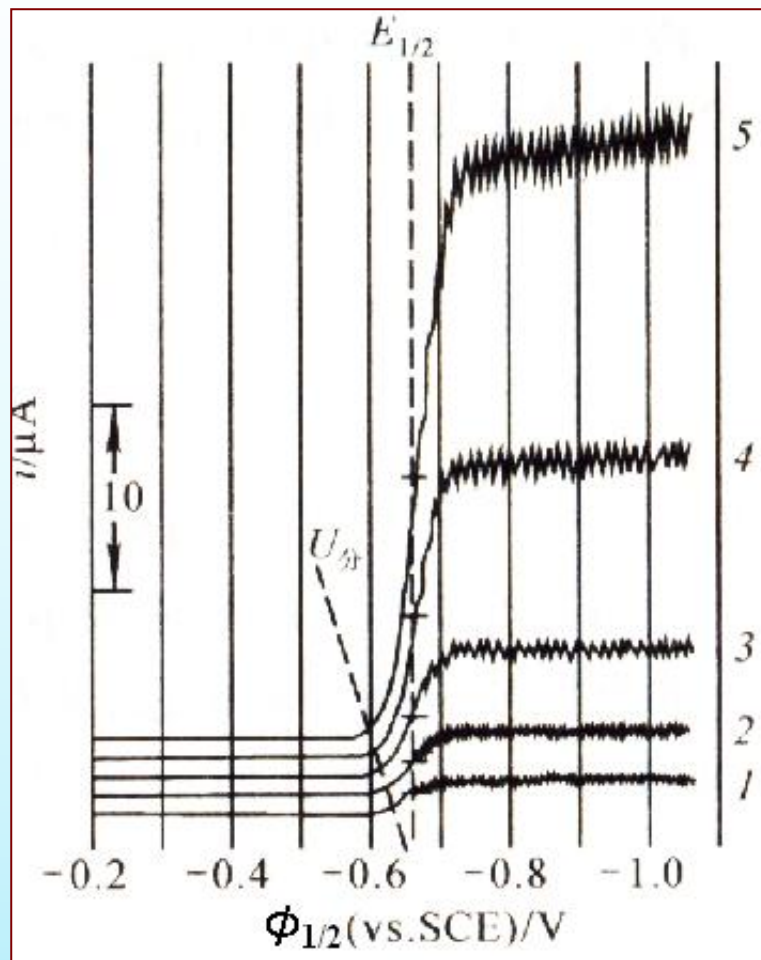


极限扩散电流 i_d ——定量分析的基础

$$i_d = i_l - i_r$$

半波电位 $\Phi_{1/2}$: $1/2 i_d$ 处的电位 ——定性分析的基础

待测物浓度与极限扩散电流及半波电位的关系

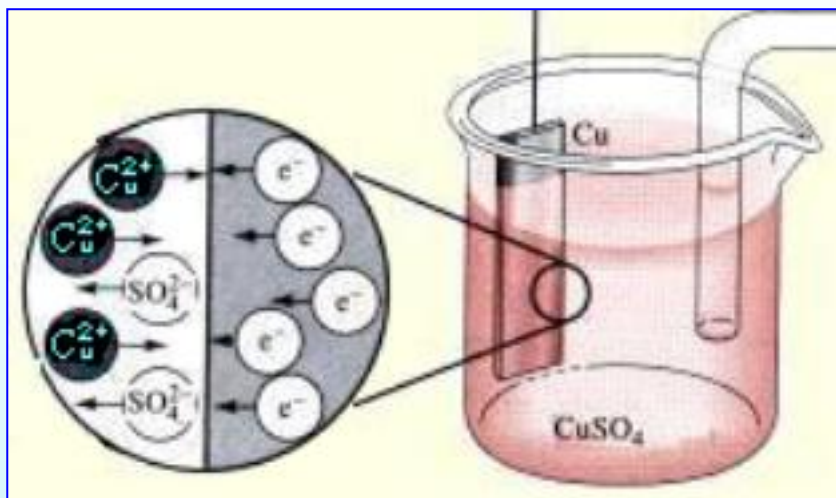


Cd^{2+} 浓度
(mol/L)

1. 2.8×10^{-4}
2. 5.6×10^{-4}
3. 1.1×10^{-3}
4. 2.5×10^{-3}
5. 5.5×10^{-3}

二、极谱分析的基本原理

1. 电解过程中离子从溶液向电极表面的传质方式



(1) 扩散 (Diffusion) , i_d

由浓差所引起的离子（分子）从溶液本体向电极表面的运动

(2) 电迁移 (Migration) , i_m

离子在电场作用下的定向迁移

(3) 对流 (Convection) , i_c

如果电极反应的速度足够快，电极反应所产生的电流就由物质向电极表面输送的速度所控制, 即

$$i_T = i_m + i_d + i_c$$

2.极谱分析是**特殊**条件下的电解分析

特殊性:

1) 溶液:

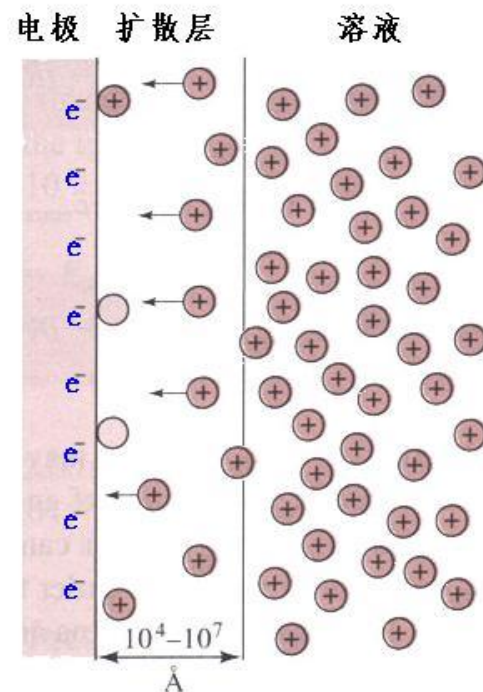
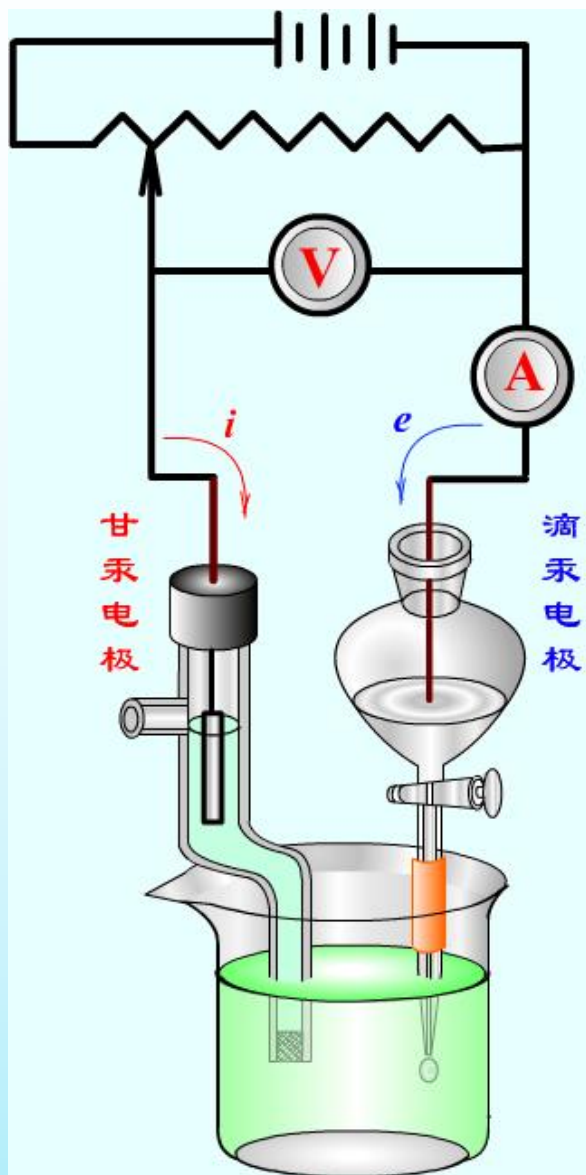
a. 静止, 不搅拌 $i_c = 0$

b. 加入大量惰性电解质, 如 KCl, $i_m = 0$

$$i_T = i_m + i_d + i_c$$

$$\text{当 } i_m = i_c = 0$$

$$i_T = i_d$$



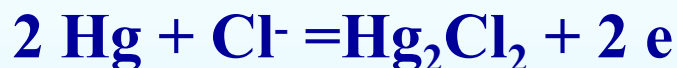
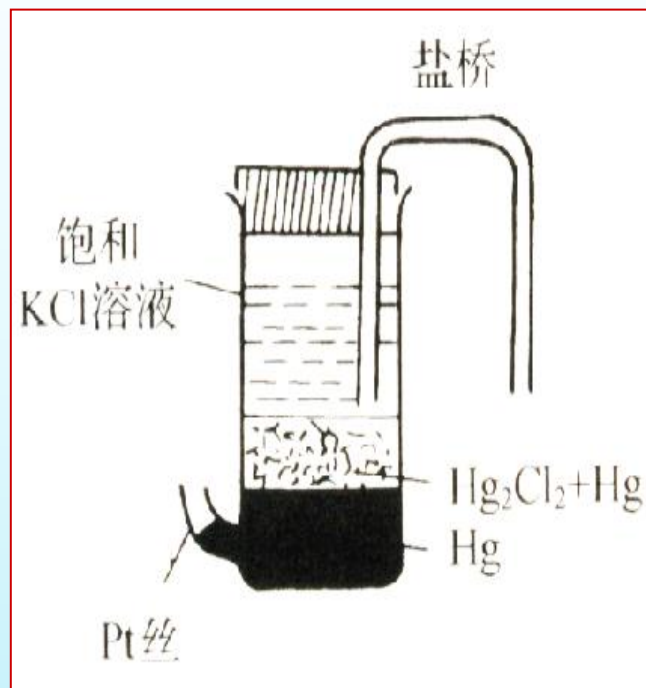
扩散层与浓差极化

2) 电极:

一支小面积的滴汞电极——电流密度大, **极化电极**.

一支大面积的甘汞电极——电流密度小, **去极化电极**

大面积甘汞电极:



面积大, 电流密度小, Cl^- 浓度高,
 $[\text{Cl}^-]_0 = [\text{Cl}^-]_s$

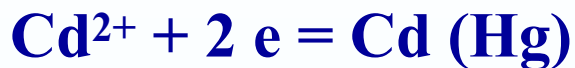
电极电位取决与本体浓度

$$\varphi = \varphi^\circ - 0.0592 \lg [\text{Cl}^-]_0$$

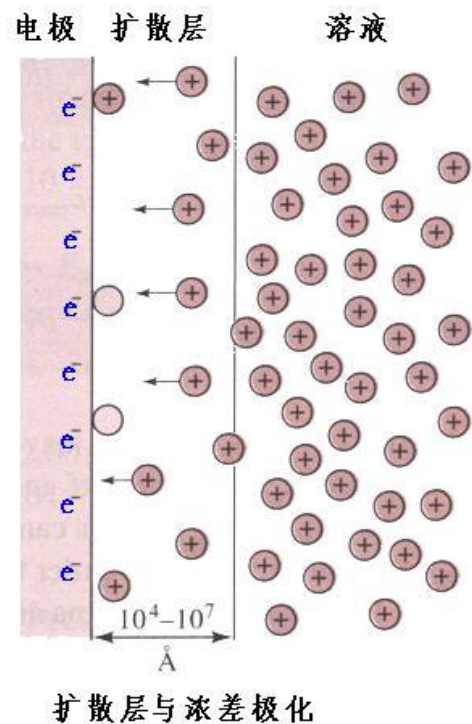
电极电位是由溶液中 Cl^- 的本体浓度 $[\text{Cl}^-]_0$ 所决定的平衡电位, **不**
随外电压的变化而变化, 这样的电极被称为**去极化电极**。



小面积滴汞电极：

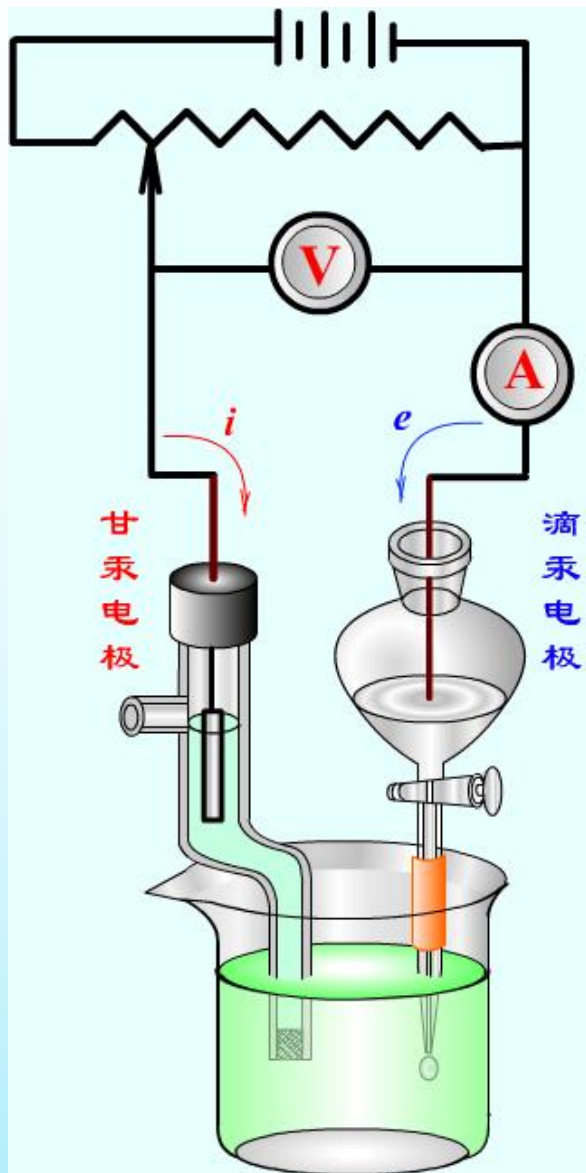


面积小，电流密度大，
 $[\text{Cd}^{2+}]$ 浓度低，约 $\sim 10^{-3}$ ，
电极表面 Cd^{2+} 迅速还原，
 导致： $[\text{Cd}^{2+}]_s = 0$



$$\varphi_{DME} = \varphi^{\circ} + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{Cd}^{2+}]_s}{[\text{Cd(Hg)}]_s}$$

电极电位取决表面浓度，偏离由溶液本体浓度所决定的平衡电位，这样的电极被称为**极化电极**



a. 静止, 不搅拌 $i_c = 0$

b. 加入大量惰性电解质, 如 KCl, $i_m = 0$

$$i_T = i_m + i_d + i_c$$

当 $i_m = i_c = 0$

不受电解电压影响

c. $i_T = i_d$ 电流完全由扩散控制

$$i_d = zFAD \frac{C}{\sqrt{\pi Dt}}$$

z ——电子转移数

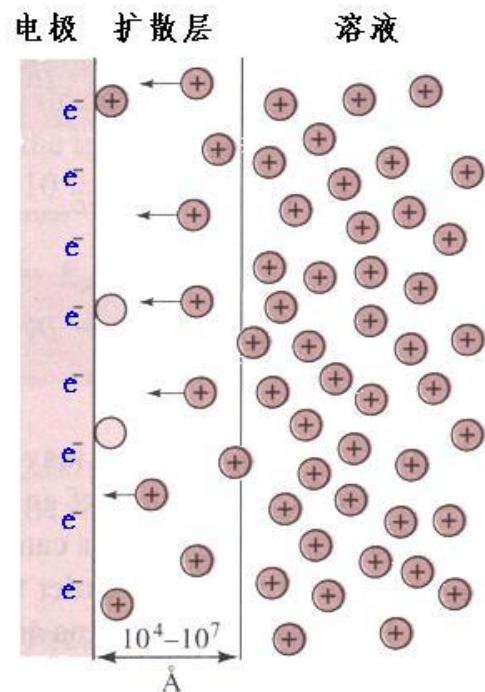
F ——法拉第常数

A ——平面电极面积

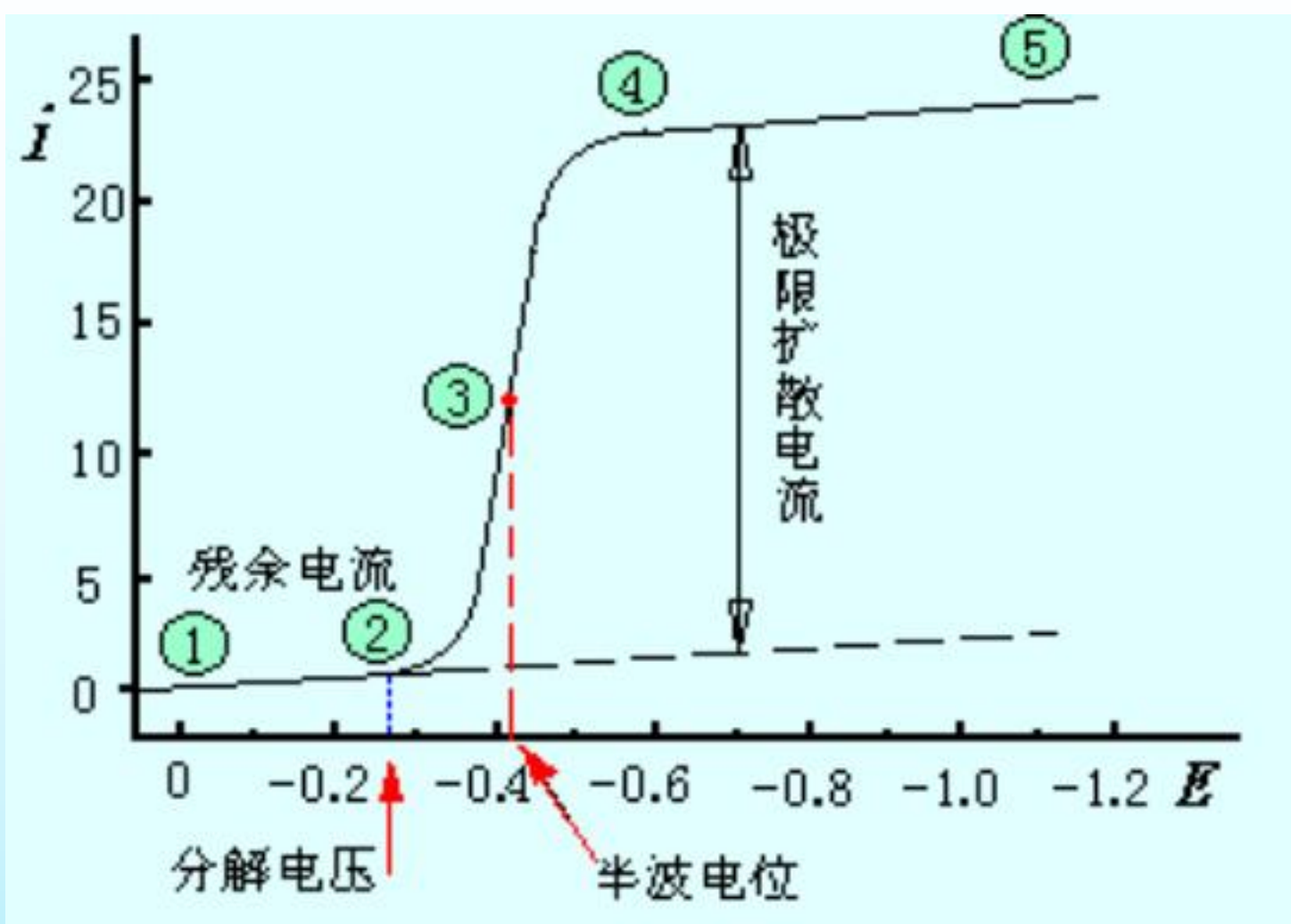
D ——扩散系数

C ——待测物浓度

t ——扩散时间



扩散层与浓差极化



3. 极谱分析的三电极体系

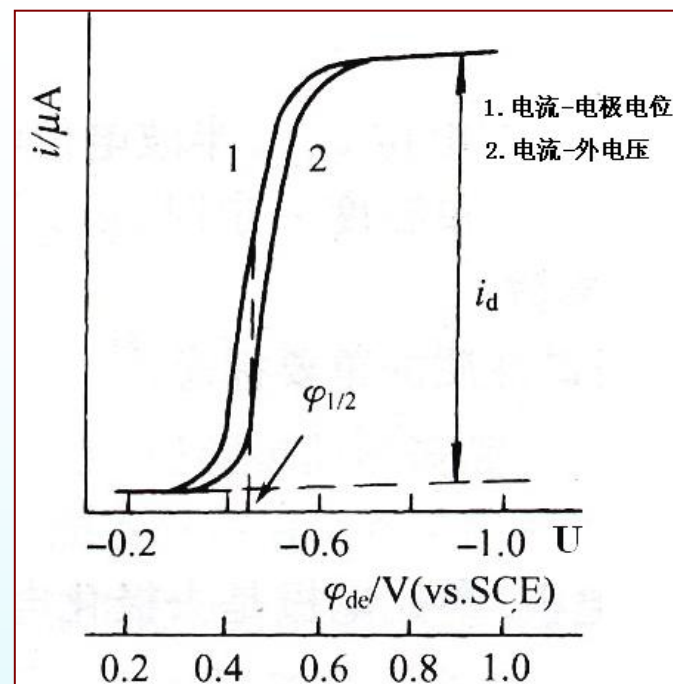
当 $i \neq 0$ 时,

双电极体系的电解方程:

$$U = \varphi_a - \varphi_c + iR = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{DME}} + iR$$

$$\varphi_{\text{DME}} - iR = 0.244 - U$$

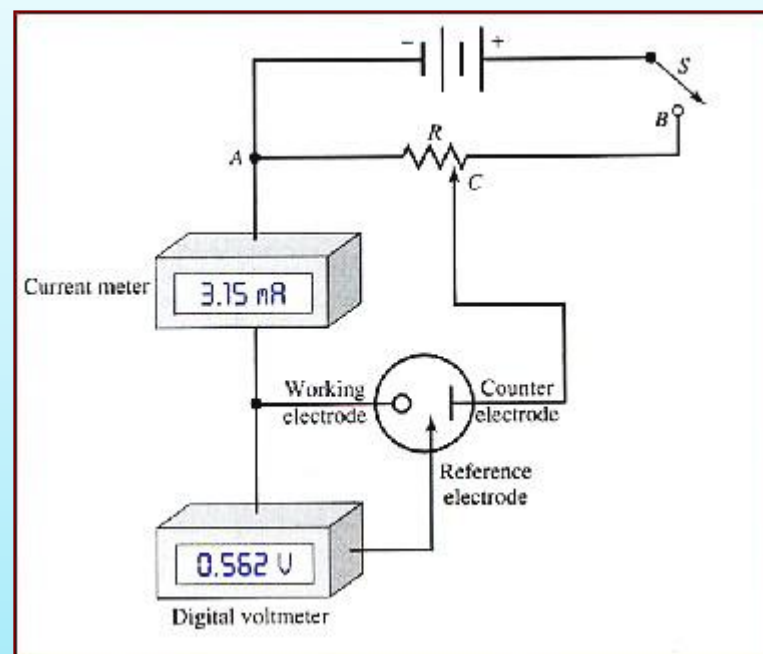
用电解电压表示工作电极的电位会引入 iR 所引起的误差



三电极体系:

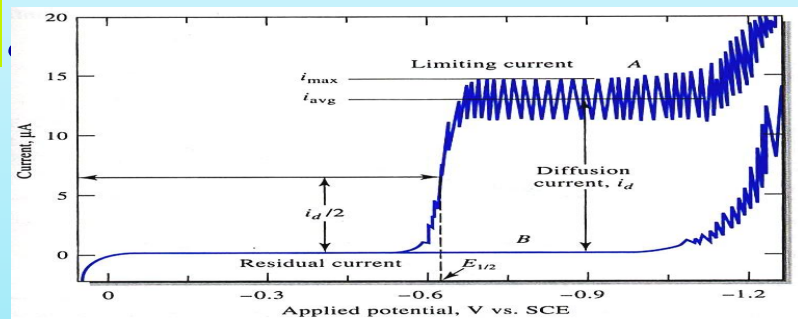
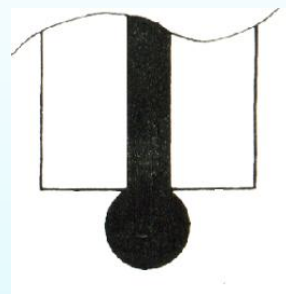
参比电极
工作电极
对电极

电位仪测量电位
电解回路, 微电流计测量电流



三、滴汞电极的特点 ——为什么用滴汞电极？

1. 电极毛细管口处的汞滴很小，易形成浓差极化；
2. 汞滴不断滴落，使电极表面不断更新，保持扩散层厚度一致，重复性好；
3. 汞电极对氢的超电位比较大——可在酸性介质中进行分析(对SCE，其电位可负至-1.2V)；
4. 金属与汞生成汞齐，降低其析出电位，使碱金属和碱土金属也可分析。
5. 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；
6. 滴汞作阳极时，因汞会被氧化，故其电位不能超过+0.4 V，即该方法不适于阴离子的测定。
7. 易纯化，有毒。



第二节 扩散电流方程式

扩散电流方程(尤考维奇方程)：

$$(i_d)_t = 708zD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

$$\left(\bar{i}_d\right) = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C$$

$(i_d)_{\text{平均}}$ ——每滴汞上的平均电流(微安)；

$Z(n)$ ——电极反应中转移的电子数；

D ——扩散系数；

t ——汞滴寿命(s)；

c ——待测物原始浓度(mmol/L)；

m ——汞流速度 (mg/s)

二、影响扩散电流的因素：

$$\left(\bar{i}_d \right) = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t_0^{1/6} C$$

1. 待测物的浓度： $\bar{i}_d = KC$ 定量分析的依据

2. 毛细管常数： $m^{2/3} t_0^{1/6}$
 $m \propto h, t_0 \propto 1/h$
 $m^{2/3} t_0^{1/6} = kh^{1/2}$

与汞柱高度 h 的1/2次方成正比，扩散电流与汞柱高度的1/2次方成正比

3. 扩散系数和反应电子数： z, D

$$\text{扩散电流常数： } I = 607 z D^{1/2} = \frac{\bar{i}_d}{m^{2/3} t_0^{1/6} C}$$

属于待测物的本性常数

4. 温度，1.3% / °C

三、干扰电流及其消除

除待测离子通过扩散到达滴汞电极表面还原产生的电流以外，其余的电流均为干扰电流。

1. 残余电流

(a) 微量杂质等所产生的微弱电流

产生原因：溶剂及试剂中的微量杂质及微量氧等。

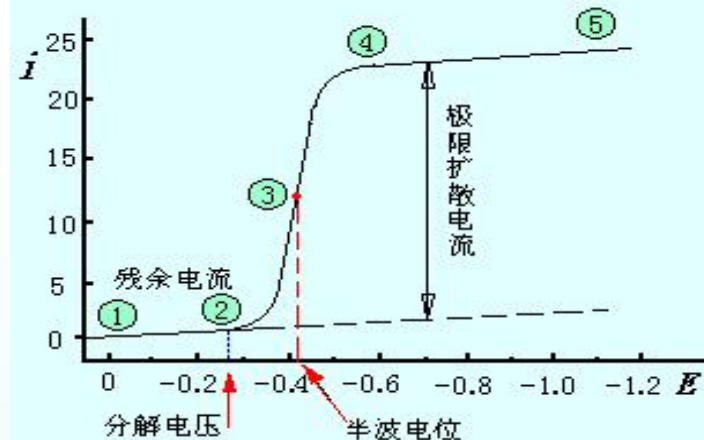
消除方法：可通过试剂提纯、预电解、除氧等；

(b) 充电电流（也称电容电流）

影响极谱分析灵敏度的主要因素。

产生原因：分析过程中由于汞滴不停滴下，汞滴表面积在不断变化，因此充电电流总是存在，较难消除。

充电电流约为 10^{-7} A的数量级，相当于 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mol/L的被测物质产生的扩散电流。



残余电流的扣除：

作图法扣除

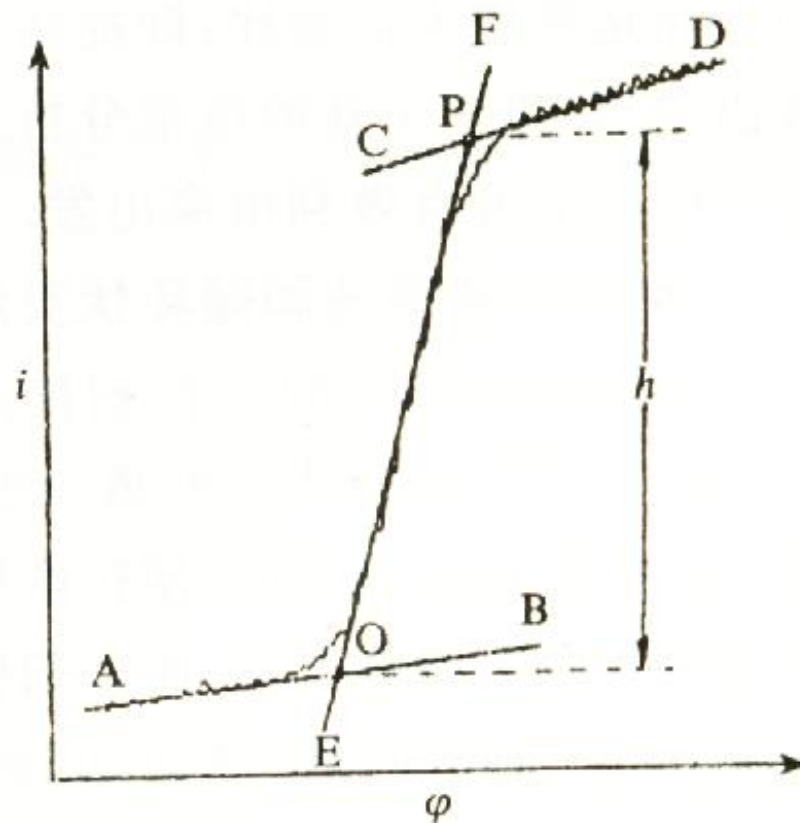


图 13.13 三切线法测量波高

2. 迁移电流

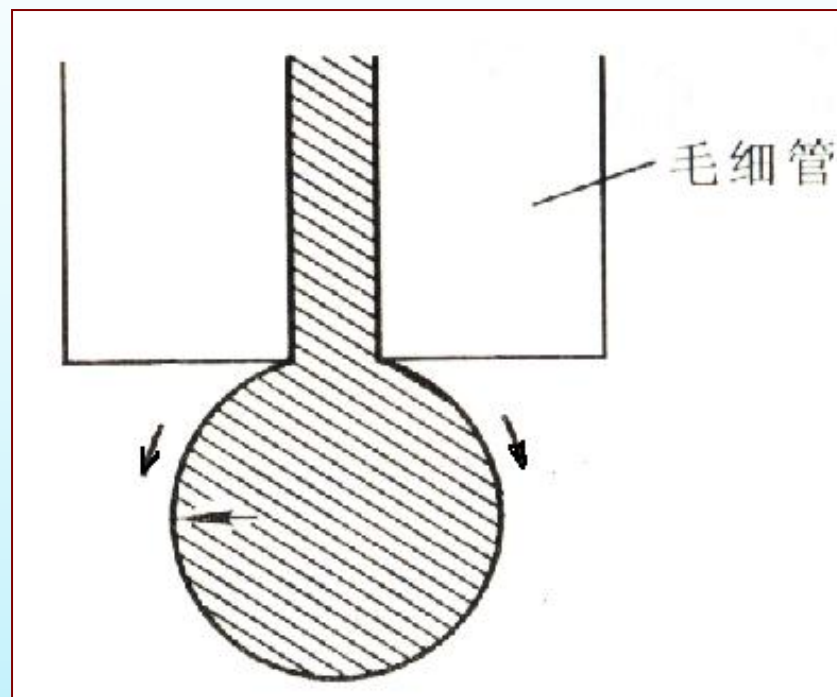
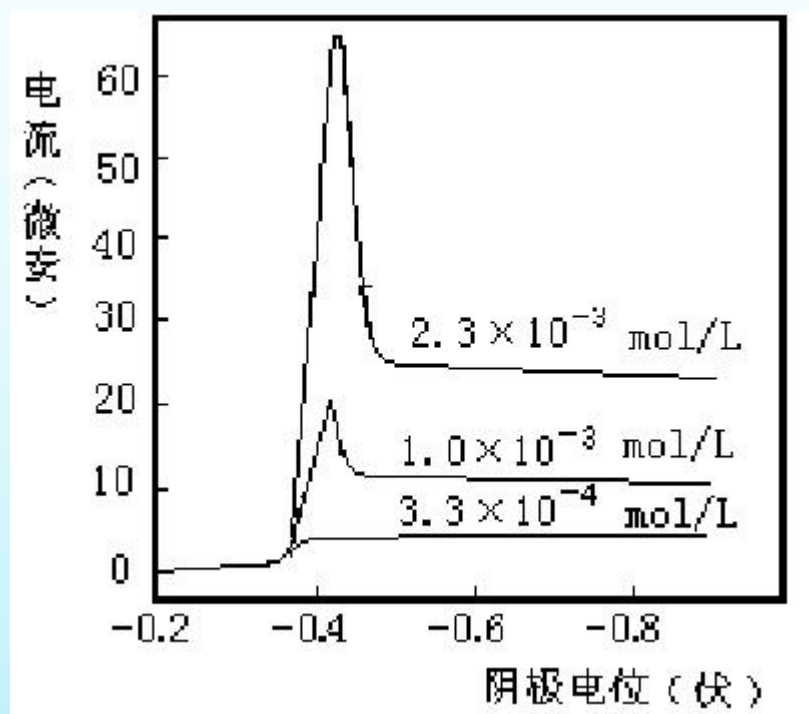
迁移电流是由于带电荷的被测离子（或带极性的分子）在静电场力的作用下运动到电极表面所形成的电流。

如： Cu^{2+} , Cu-EDTA , $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$

消除方法：加入大量的惰性电解质，如 KCl

3. 极谱极大

滴汞电极表面电流密度差异，表面各处的表面张力不同，使滴汞电极表面产生切向运动，搅动溶液，加速传质，是产生极大现象的原因



消除方法：加入表面活性剂等，减小表面张力的差别

4. 氧波

产生：两个氧极谱波：

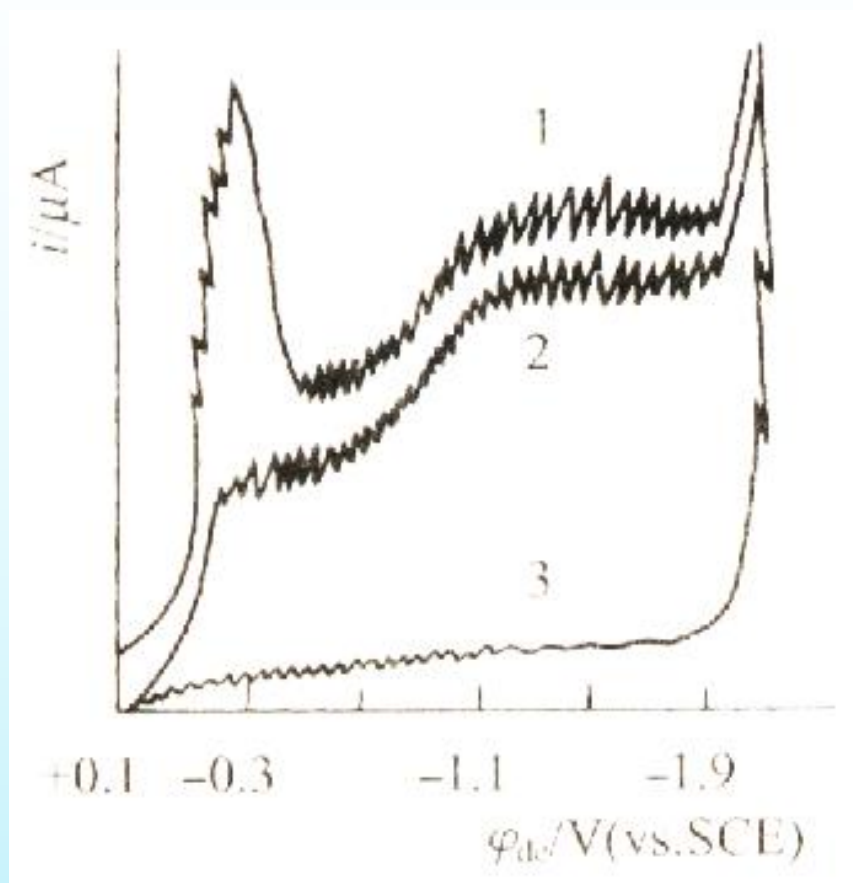


消除：

- a) 通入惰性气体如 H_2 、 N_2 、 CO_2 (CO_2 仅适于酸性溶液);
- b) 在中性或碱性条件下加入 Na_2SO_3 ，还原 O_2 ;
- c) 在强酸性溶液中加入 Na_2CO_3 ，放出大量二氧化碳以除去 O_2 ；或加入还原剂如铁粉，使与酸作用生成 H_2 ，而除去 O_2 ;
- d) 在弱酸性或碱性溶液中加入抗坏血酸。
- e) 分析过程中通 N_2 保护（不是往溶液中通 N_2 ）。

极谱底液: 极谱分析所用的介质，由支持电解质、极大抑制剂、除氧剂、缓冲剂等所组成的、不含待测物的空白电解液

在不同底液中的氧波



1. 0.05 mol/L KCl, 空气饱和
2. 溶液1 中加入动物胶
3. 溶液2 通 N_2 除 O_2

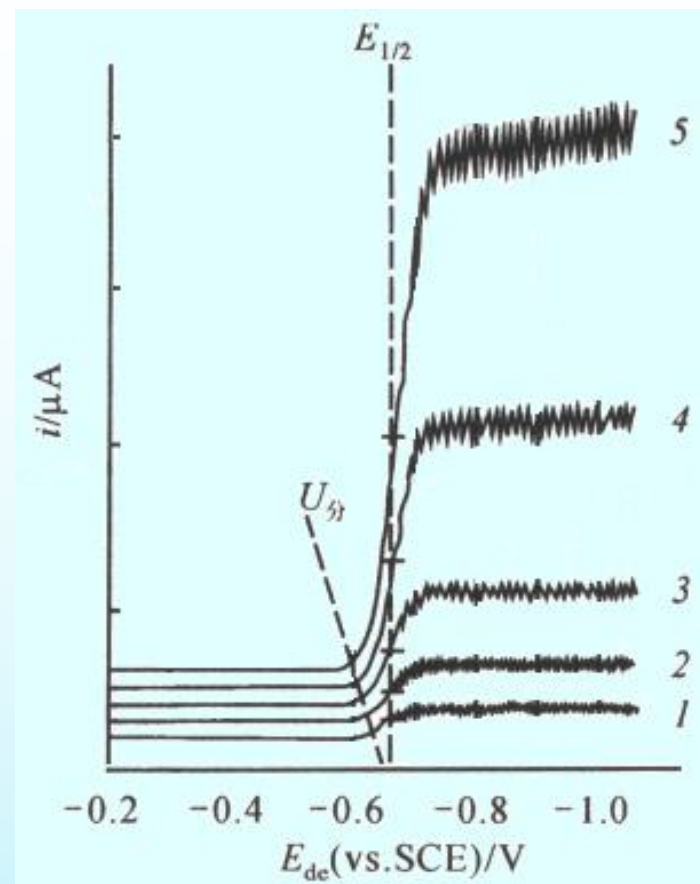
第三节 极谱定性和定量分析

一、极谱定性方法

半波电位

$$E_{1/2} = E^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_a D_M}{\gamma_M D_a} = \text{常数}$$

一般情况下，不同金属离子具有不同的半波电位，且不随浓度改变，故可利用半波电位进行定性分析。



在1 mol/L KCl底液中，
不同浓度的 Cd^{2+} 极谱波

——同一离子在不同溶液中，半波电位不同；

——两离子的半波电位接近或重叠时，**选用不同底液，可有效分离**；

——极谱分析的半波电位范围较窄（2V），采用半波电位定性的实际应用价值不大；

可逆极谱波：电极反应极快，扩散控制；

不可逆极谱波：极谱电流受电极反应速度控制。

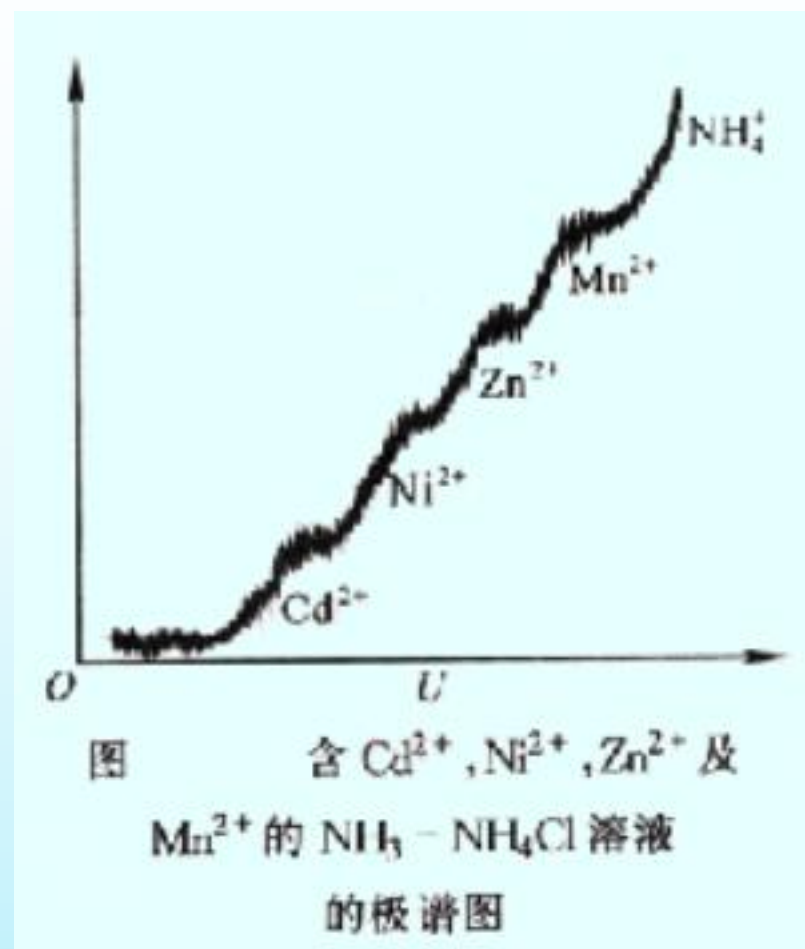


表 某些金属离子在不同底液中的半波电位 $E_{1/2}$ (vs. SCE)/V

底液 金属离子	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ (NaOH)	$2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc} +$ $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$	$1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3 +$ $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$
Al^{3+}	-1.75	—	—	—	—
Fe^{3+}	>0	>0	—	>0	—
Fe^{2+}	-1.30	—	1.46 (-0.9)	—	1.49 (-0.34)
Cr^{3+}	-0.85 -1.47	-0.99 -1.26	-0.92	-1.2	-1.43 -1.71
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

二、极谱定量分析方法

1. 极谱波高的测量

2. 定量方法

极谱底液: 极谱分析所用的介质, 由支持电解质、极大抑制剂、除氧剂、缓冲剂等所组成的。

1) 校正曲线法

2) 标准加入法

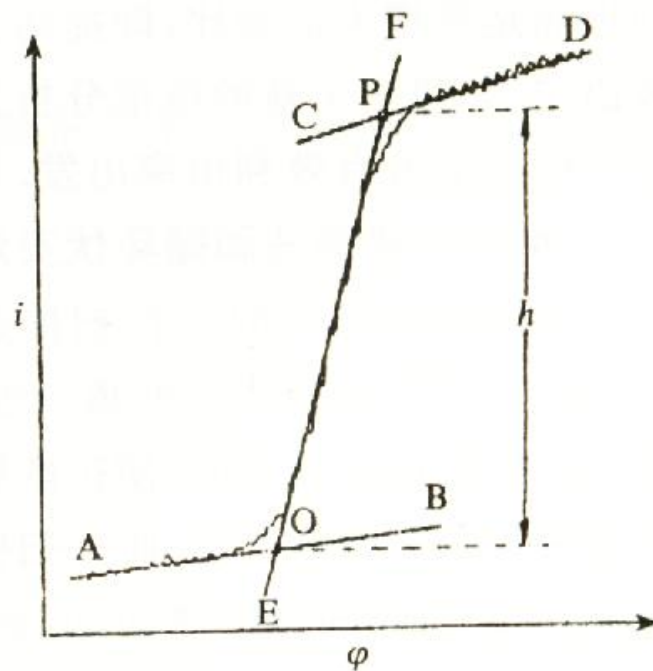


图 13.13 三切线法测量波高

$$h_X = Kc_s$$

$$H = K \left(\frac{V_X c_X + V_s c_s}{V_X + V_s} \right)$$

$$c_X = \frac{V_s c_s h_X}{(V_s + V_X)H - V_X h_X}$$

三 经典极谱法的特点和应用

1. 特点

➤ 灵敏度： $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$

充电电流的存在影响灵敏度的进一步提高

➤ 可同一份溶液中测定多种成分 $\Delta \phi_{1/2} > 0.2 \text{ V}$

➤ 测定后，试样溶液成分基本不变

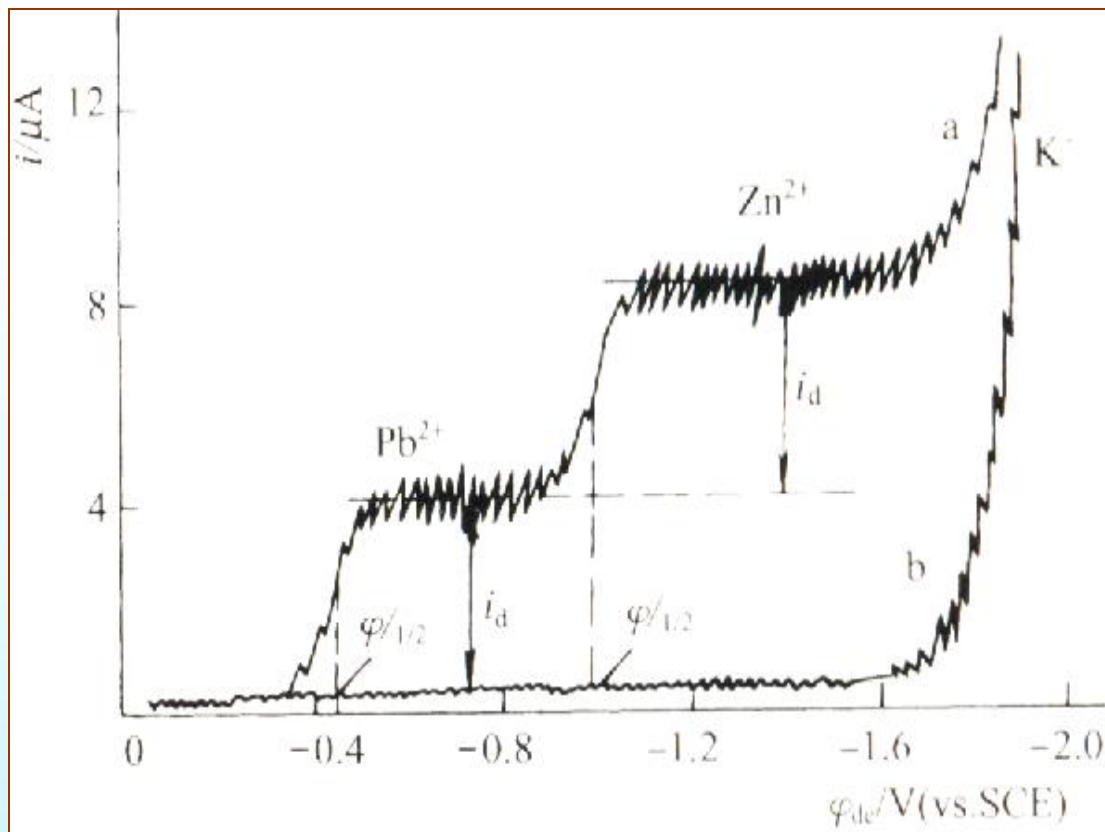
➤ 测定速度比较慢

5~15分钟。扫描速度一般为5~15分钟/伏，获得一条极谱曲线一般需要几十滴到一百多滴汞

➤ 每滴汞上的电位基本恒定，又称恒电位极谱法

2、应用

- 金属元素的测定：
Cu、Pb、Cd、Zn、
W、Mo、V、Se、
Te等元素
- 数种金属离子的同时测定
- 有机物的测定，羰基、亚硝基、有机卤化物等
- 配位化合物的配位数和平衡常数的测定



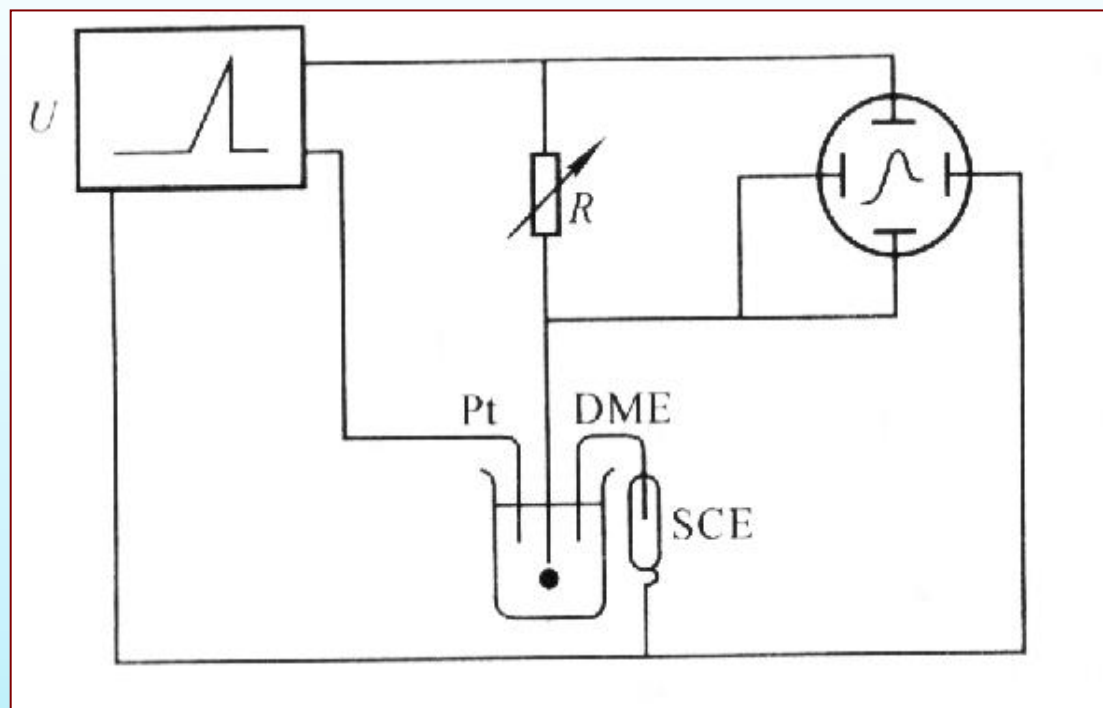
铅、锌离子的连续测定

第四节 其它极谱和伏安分析法

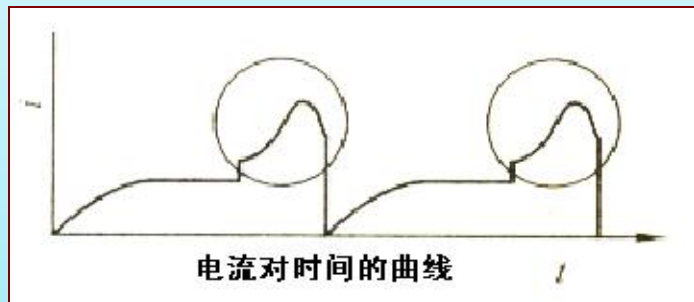
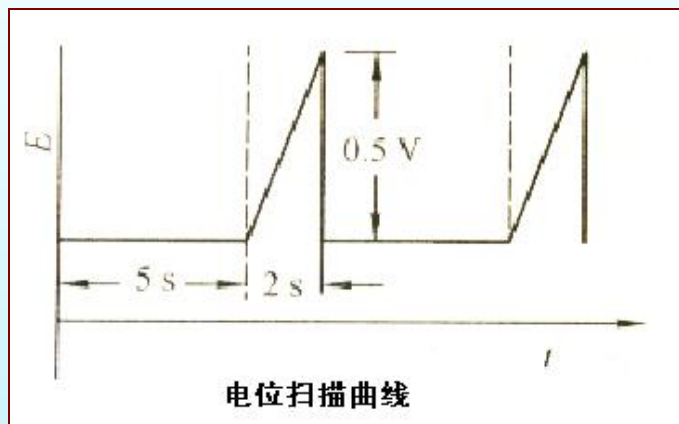
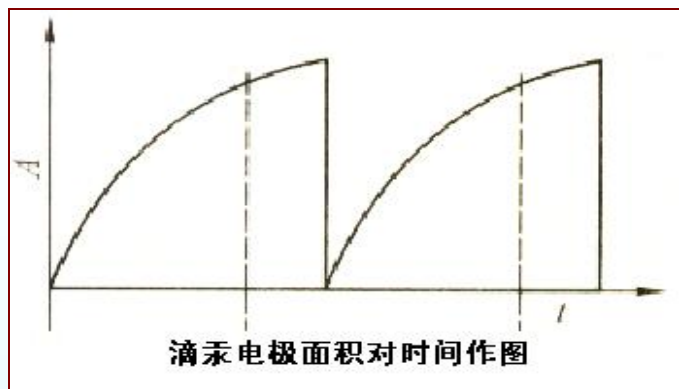
一、单扫描示波极谱法

在一滴汞上完成电位扫描，用示波器记录极谱曲线

1. 基本装置



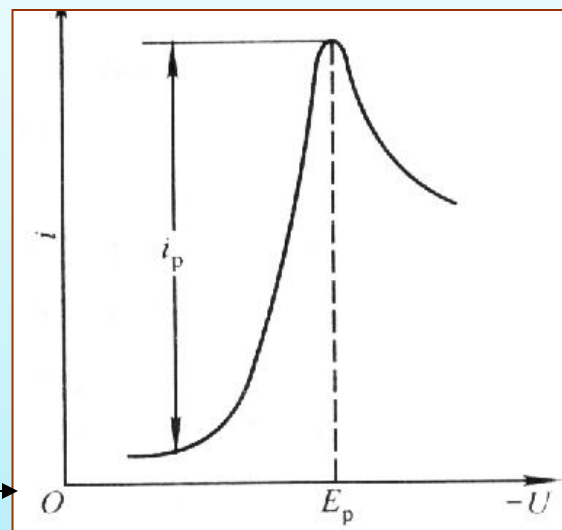
扫描电压波形和电位-电流曲线



测得的峰电流包括两部分贡献：

i) 邻近电极表面的待测物直接在电极表面反应；

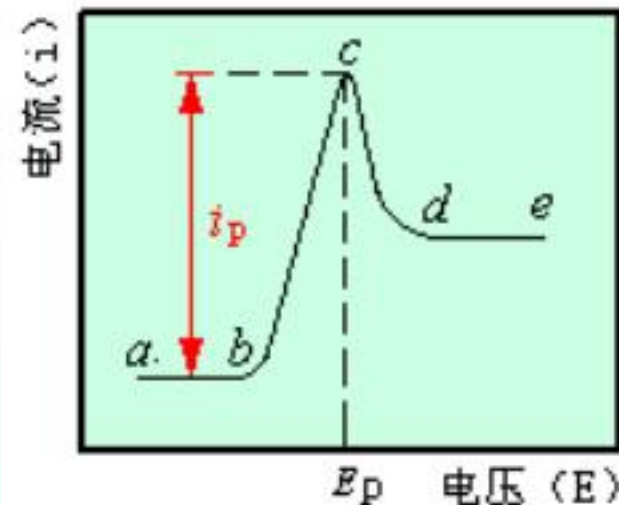
ii) 外层待测物的扩散电流。



扫描周期短，在一滴汞上可完成一次扫描，电压和电流变化曲线如图所示：

i_p 峰电流； E_p 峰电流位。

$i_p \propto c$ 定量依据



(1) 快速扫描时，汞滴附近的待测物质瞬间被还原，产生较大的电流，图中 $b \sim c$ 段；

(2) 来不及形成扩散平衡，电流下降，图中 $c \sim d$ 段；

(3) 形成扩散平衡，电流稳定，扩散控制，图中 $d \sim e$ 段。

与经典极谱方法相比：

(1) 速度快

一滴汞上即能形成一条曲线，经典极谱需40~80滴汞；

(2) 检测灵敏度高, 检测限达 10^{-7} mol/L

峰电流比极限扩散电流大。

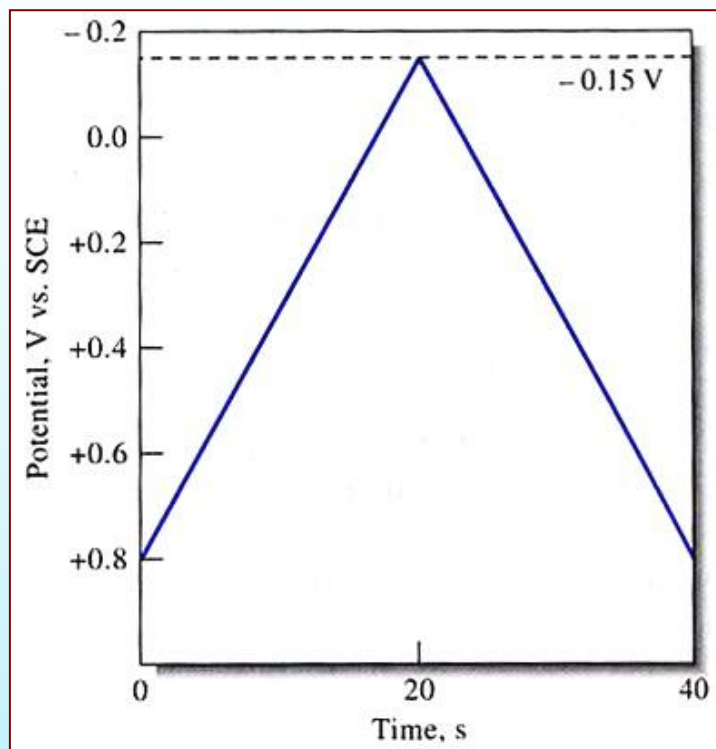
(3) 分辨率高

相邻峰电位差40 mV可分辨；

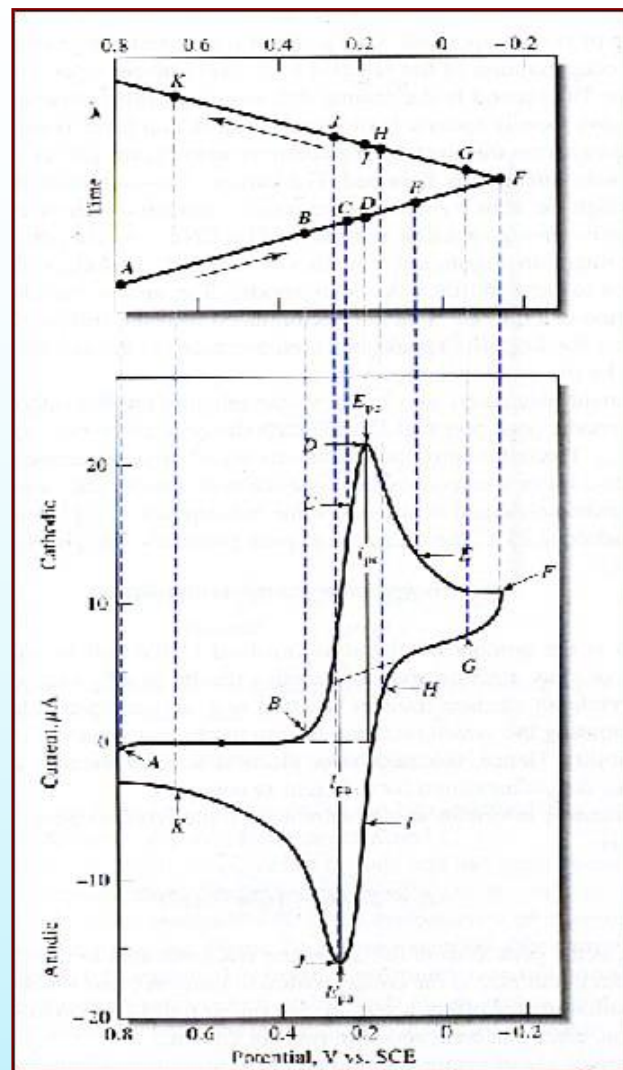
经典极谱法中 $\Delta E_{1/2} > 200$ mV才能分辨。

二、循环伏安分析法

1. 扫描电压波形和循环伏安图



电位—时间曲线

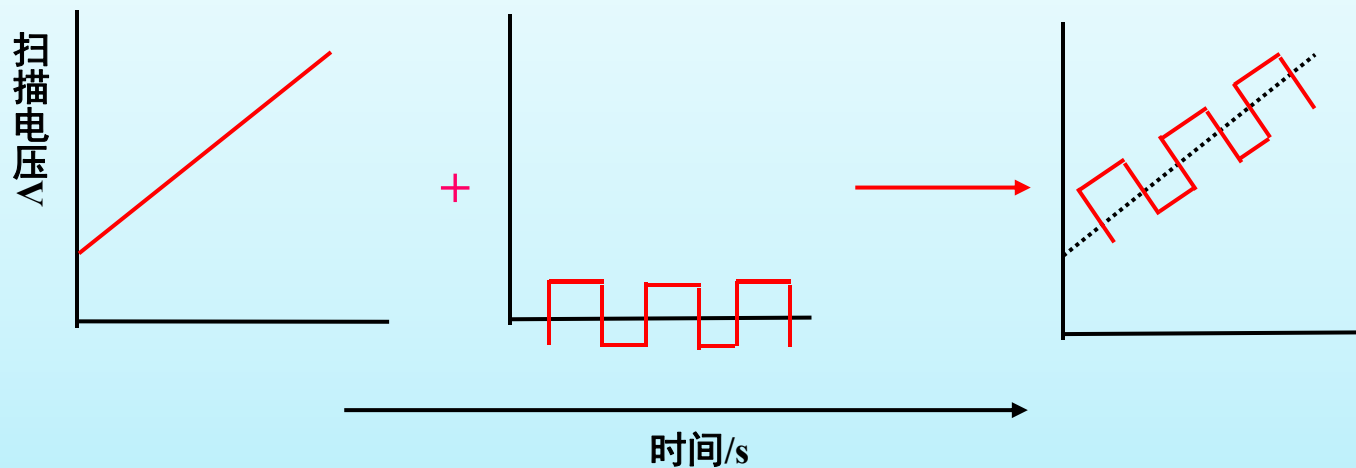


电位—电流曲线

常用于电极反应机理的分析推断

三、交流极谱 $\left\{ \begin{array}{l} \text{交流极谱} \\ \text{方波极谱} \end{array} \right.$

1. 扫描方式：于线性扫描电压上叠加振幅为10~30 mV，频率为 225~250 Hz 的方波电压（脉冲宽度为数ms），在方波电压改变方向的瞬间记录电解电流。



原理：

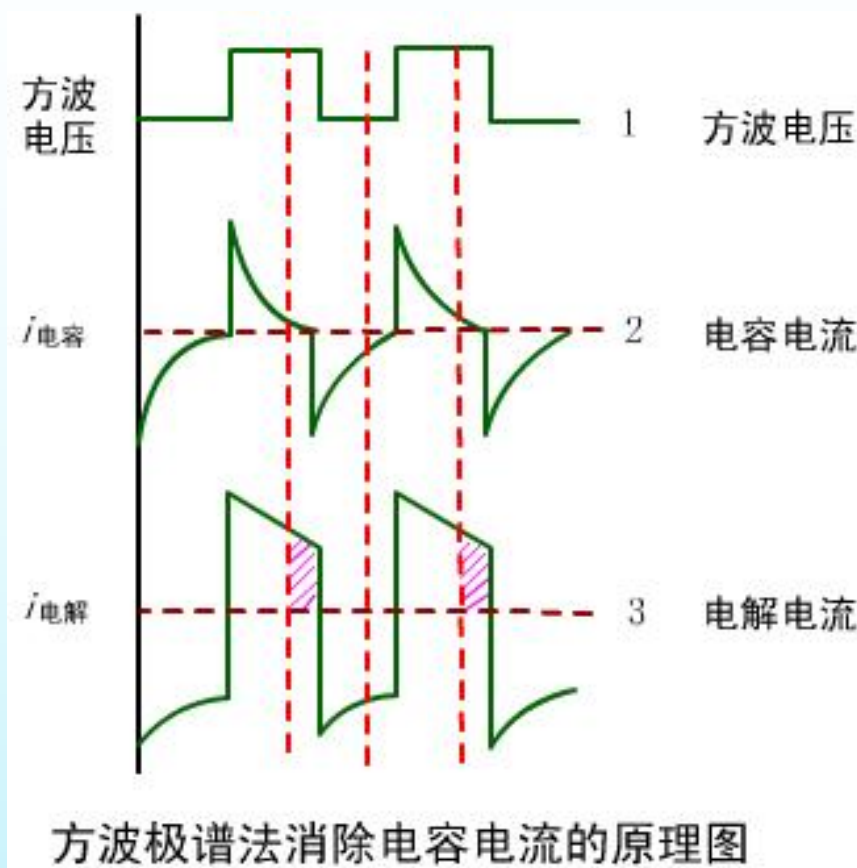
叠加方波电压，使用特殊的时间开关，利用充电电流随时间很快衰减的特性，**在方波出现的后期**，记录交流极化电流信号。

特点

(1) 灵敏度高： $10^{-7} - 10^{-8} \text{ mol/L}$

消除减小电容电流影响

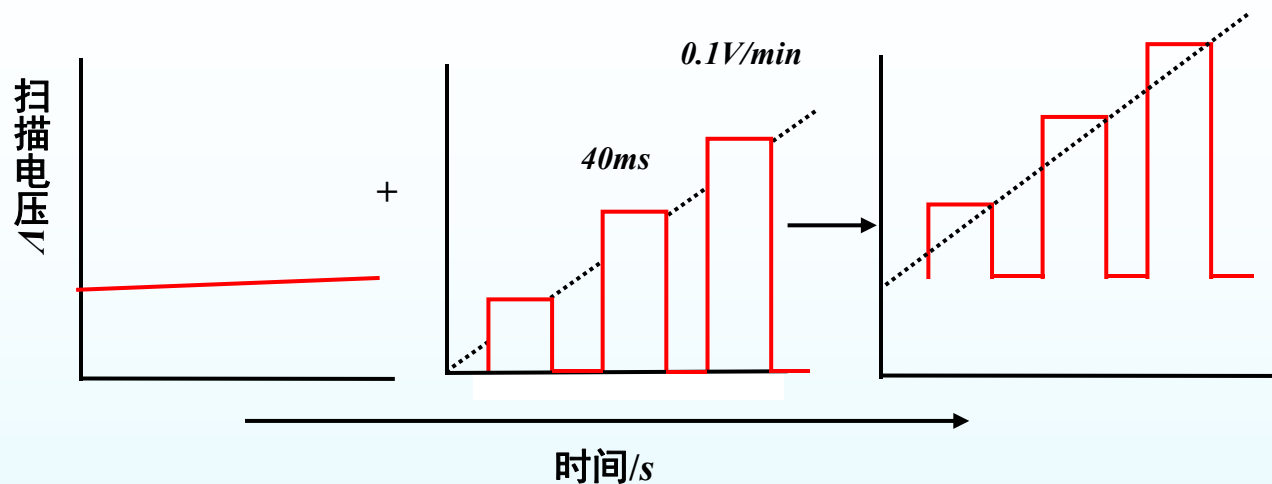
(2) 灵敏度进一步提高**受毛细管噪声影响**



四、脉冲极谱

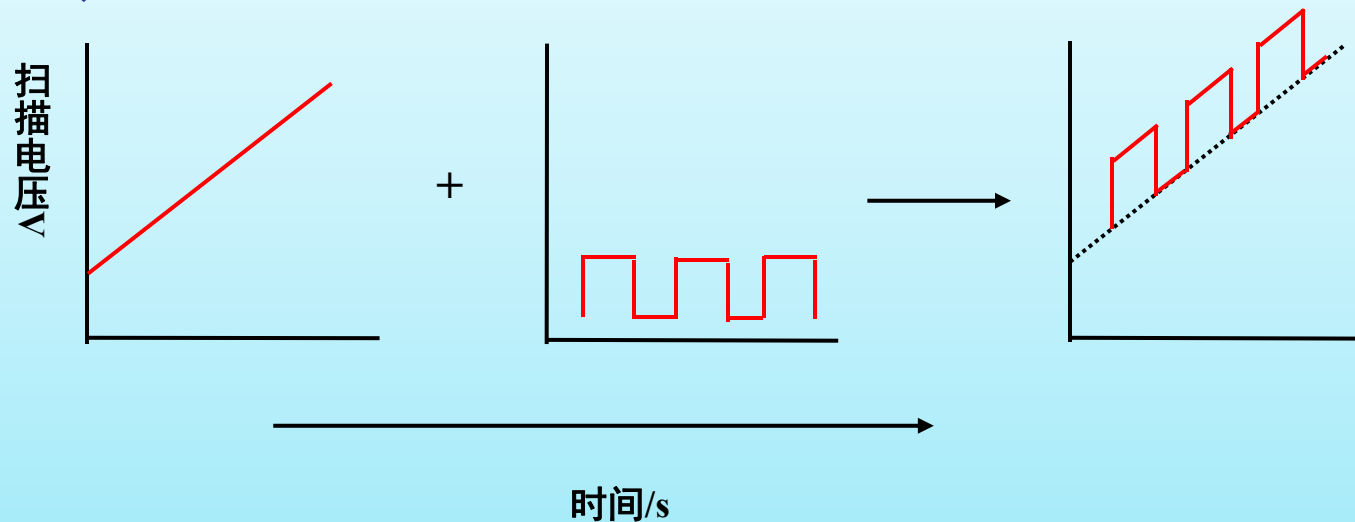
在滴汞电极的生长末期，在给定的直流电压或线性增加的直流电压上叠加振幅逐渐增加或等振幅的脉冲电压，并在每个脉冲后期记录电解电流所得到的曲线，称为脉冲极谱。

常规脉冲极谱(Normal Pulse Polarography, NPP)



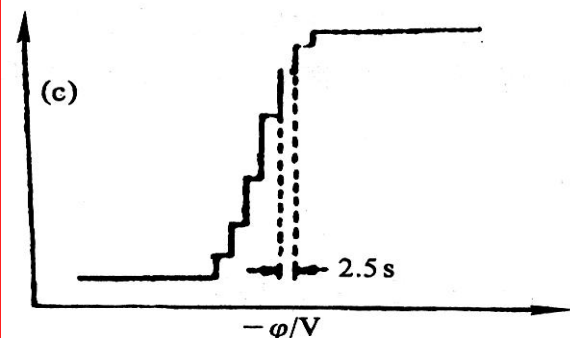
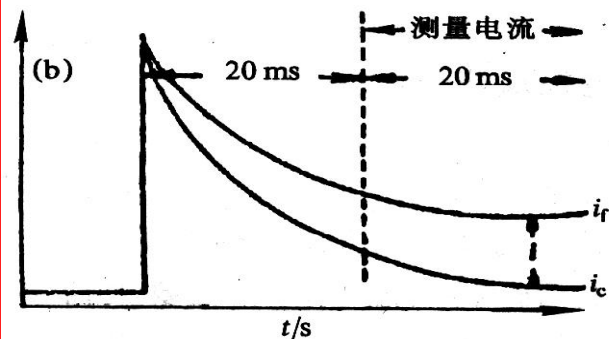
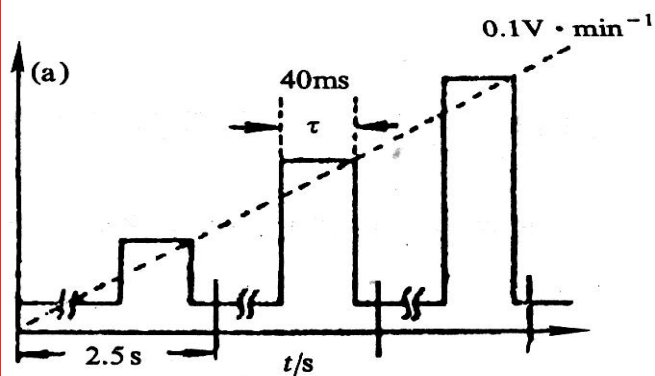
微分脉冲极谱(Differentiate pulse polarography, DNP)

线性增加电压+恒定振幅的矩形脉冲（振幅恒定于5~100 mV内某一电压，脉冲宽度40~80 ms）

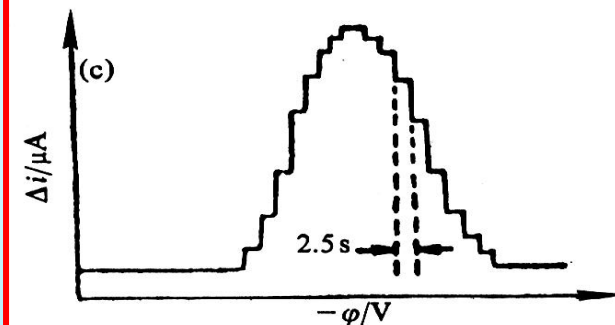
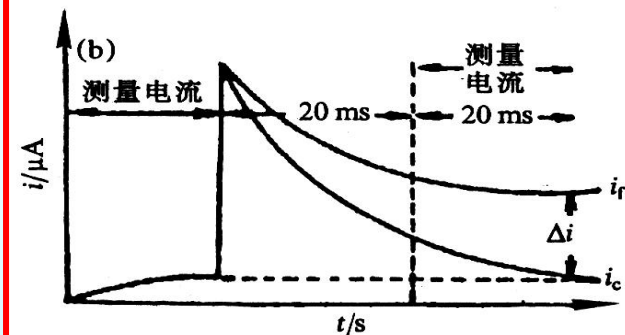
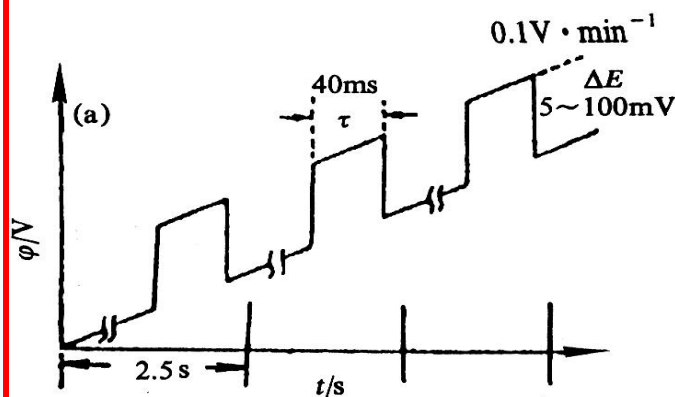


常规脉冲极谱曲线

微分脉冲极谱曲线

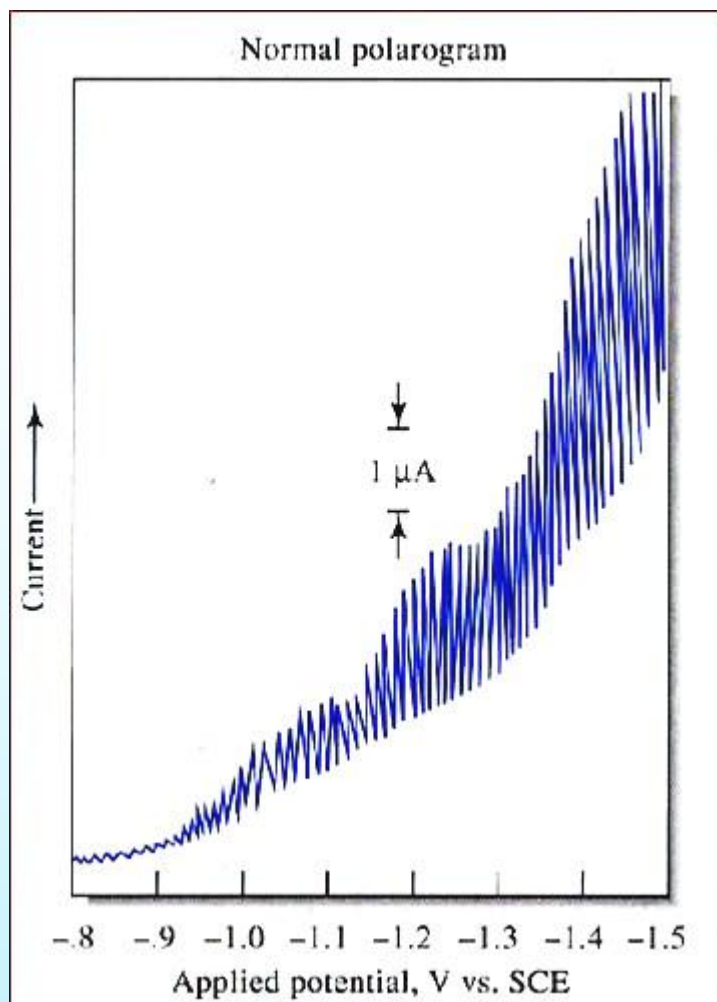


常规脉冲极谱 (a) 激发信号
(b) 汞滴上电流-时间关系
(c) 常规脉冲极谱波

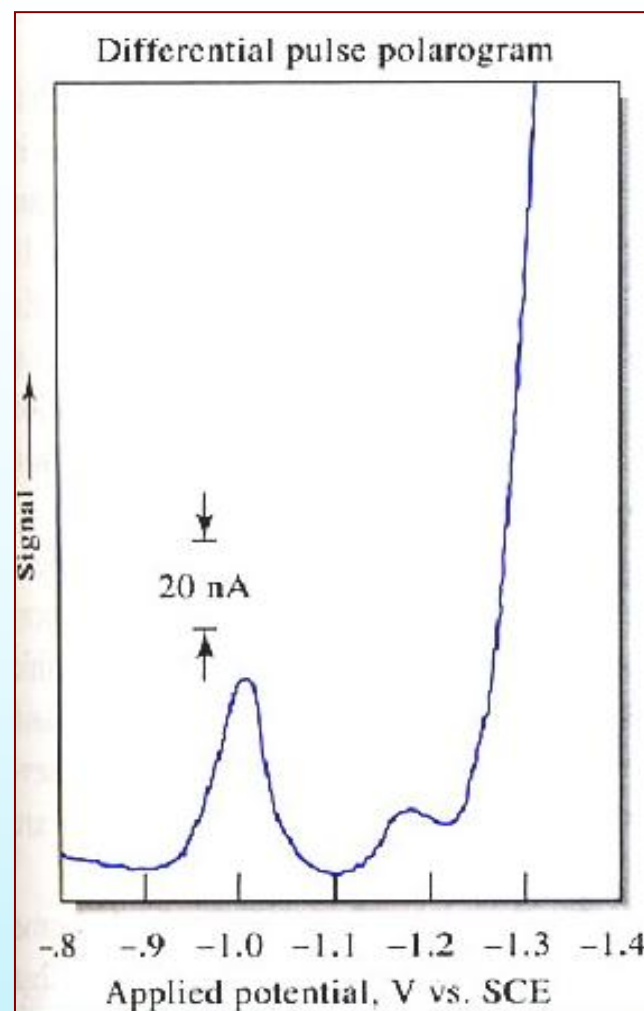


微分脉冲极谱 (a) 激发信号
(b) 汞滴上电流-时间关系
(c) 微分脉冲极谱波

脉冲极谱比方波极谱脉冲时间长，消除了电容电流，并在毛细管噪声衰减最大时测量，因而该法的灵敏度最高，检出限可达 $10^{-8} M$ 。



常规极谱法测定盐酸四环素
(180 ppm)



微分脉冲极谱法测定盐酸四环素
(0.36 ppm)

作业:

P549-550, 1, 2, 3, 4

P569, 1, 3, 6