

# 装置

## 阴极

小面积的滴汞电极，形成汞滴

## 极化电极

## 阳极

大面积的甘汞电极

## 去极化电极

# 基本原理

## 离子从溶液向电极表面的传质方式

1. 扩散 $i_d$ ：浓度梯度引起
2. 电迁移 $i_m$ ：离子在电场作用下的定向迁移
3. 对流： $i_c$

为了让 $i_{总}=i_d$ ，需要消除其他两项的影响

不搅拌， $i_c=0$ ；

加大量惰性电解质， $i_m=0$ ；

## 电极

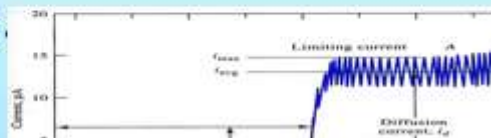
为了让阳极电位不变，所以大面积去极化

滴汞电极做的很小，希望面积小电流密度大，使金属阳离子迅速被还原

同样运用三电极系统

### 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。



### 扩散电流

$$i_d = KC$$

### 干扰电流

#### 残余电流

1. 微量杂质，可通过试剂提纯，除氧，预电解解决
2. 充电电流，汞滴表面积持续变化，电容一直在变

#### 迁移电流

加入大量惰性电解质

#### 极谱极大

汞滴表面电流密度差异，表面各处的表面张力不同，使滴汞电极表面产生切向运动，搅拌溶液，可加入表面活性剂等

#### 氧波

加入还原剂、通惰性气体

**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。

### 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