

常見电极过程的半微分循环 伏安图的探討

王耀光 黄作澎 林文如
(化工系)

摘 要

本文用自装的OSV82-1型示波半微分伏安仪,研究了可逆、半可逆和不可逆电极过程以及受吸附控制的电极过程和催化极谱的半微分循环伏安图的特征。并探索了采用不同工作电极所获得的半微分循环伏安图的差异性。实验表明,半微分循环伏安曲线基线平稳,对称性良好,灵敏度高,具有明显的典型性和特征性,是电化学研究的一个有效方法。

循环伏安法不仅对电极机理的研究已得到了广泛的应用,而且对分析方法的探讨,同样具有实用意义的。^[1-9]

近年来发展起来的新极谱法^[10-15],具有比线性扫描伏安法更加良好的特性。K. B. Oldham^[16]指出了半积分循环伏安法应用于动力分析的优点,董绍俊^[17]用各类新极谱法对聚乙烯二茂铁化学修饰电极进行循环伏安法探讨,K. B. oldham^[18]分别用模拟技术和数字化技术,对可逆电极反应进行了半积分和半微分循环伏安法的验证。

从各类新极谱法的循环伏安图比较中,可以看出,半微分循环伏安图比其他各类更具有特征性;而且实现半微分技术的仪器装置比较简单,这对于进一步探索及推广半微分电分析在实际中的应用创造了更加有利的条件。因此,开展半微分循环伏安法的研究是有实际意义的。本文用自装的OSV82-1型半微分示波伏安仪,研究了可逆、半可逆和不可逆电极过程以及受吸附控制的电极过程和催化极谱的半微分循环伏安图的特征;并且探索了采用不同的工作电极所获得半微分循环伏安图的差异性。实验结果与理论预期是一致的。半微分循环伏安法提供了一个更为灵敏、简便的电化学研究的有效方法。

对于在平面电极上进行的可逆电极反应, $O + ne \rightleftharpoons R$, 其半微分电流-电压 ($i \sim E$) 曲线方程为:

$$i = \pm \frac{Vn^2 AF^2}{4RT} \left[C_0 D_0^{\frac{1}{2}} + C_R D_R^{\frac{1}{2}} \right] \operatorname{sech}^2 \left[\frac{nF}{2RT} (E_{1/2} - E) \right] \quad (1)$$

式中:正号表示正扫(还原)过程;负号表示回扫(氧化)过程。 V 为电位扫描速率; A 为电极面积; $E_{1/2}$ 为极谱半波电位; D_0 和 D_R 分别为电活性物质 O 和 R 的扩散系数。

• 本文1983年1月7日收到。

当 $E = E_{\frac{1}{2}}$ 时, $e-E$ 曲线将出现极大值; 所以式(1)可以得到下列特征值:

$$\text{峰电位: } (E_p)_c = (E_p)_a = E_{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$\text{峰高: } e_{p_c} = -e_{p_a} = \frac{Vn^2F^2A}{4RT} \left[C_0 D_0^{\frac{1}{2}} + C_R D_R^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3)$$

$$\text{峰宽 } W_{p_c} = W_{p_a} = 3.53 \frac{RT}{nF} \quad (4)$$

式(1), (3)经过变换可得:

$$\ln \frac{e_{p_c}^{\frac{1}{2}} \pm (e_{p_c} - e)^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{1}{2}}} = \frac{nF}{2RT} (E - E_{\frac{1}{2}}) = \ln \frac{(-e_{p_a})^{\frac{1}{2}} \pm (e - e_{p_a})^{\frac{1}{2}}}{(-e)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

式(5)中: 当电位 E 比 $E_{\frac{1}{2}}$ 正时取正号; 比 $E_{\frac{1}{2}}$ 负时取负号。

显然, 对于可逆电极反应, 半微分循环伏安曲线的形状、峰电位和峰宽都具有特征值, 峰高与浓度以及扫描速率一次方成正比, $e-E$ 曲线的“对数曲线”分析也有特征。

对于不可逆的电极反应, 式(1)应包含反应速率常数 K_s 和电子转移系数 α , 就阴极扫描而言, [10]

$$e = -\alpha n^2 A F^2 V D^{\frac{1}{2}} C (RT)^{-1} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j j e^{-j} P\{jz(j!)\} \quad (6)$$

$$\text{其中: } Z = \alpha n F (RT)^{-1} (E_s - E) + \frac{1}{2} \ln \{ RT K_s^2 (n \alpha F V D)^{-1} \} \quad (7)$$

$$Z = \alpha n F (RT)^{-1} (E_* - E) \quad (8)$$

所以, 对于不可逆的电极反应, 有关特征值为:

$$\text{峰高: } e_p = \alpha n^2 F^2 A V D^{\frac{1}{2}} C (3.367 RT)^{-1} \quad (9)$$

$$\text{峰宽: } W_p = 2.94 RT (\alpha n F)^{-1} \quad (10)$$

$$\text{峰电位: } E_p = E_* + 0.055 RT (\alpha n F)^{-1} \quad (11)$$

$$E_p = E_s + \frac{RT}{2\alpha n F} \ln \left(\frac{1.12 RT K_s^2}{\alpha n F D} \right) - \frac{RT}{2\alpha n F} \ln V \quad (12)$$

从式(12)可以看出: 对于不可逆的电极反应峰电位取决于 α , K_s 和 V , 在其他条件的情况下, 增加扫描速率, 峰电位将向负的方向移动。

显然, 对于半可逆的电极反应, $(E_p)_c - (E_p)_a$ 是受 K_s 和 V 影响的。 $(E_p)_c - (E_p)_a$ 随着扫描速率增加而加大, 随着 K_s 的增加而减少。

实 验

仪器:

OSV82—1 型示波半微分伏安仪 (自制)

悬汞电极: (Metrohm E410型, 瑞士)

挂汞电极（银基），（金坛分析仪器厂）

挂汞电极（铂基），在一支玻管末端封入一根铂丝，玻管末端拉尖，封好后，末端磨平。实验时，磨平的铂丝预先镀汞，然后敲落。使用时，挂上所需大小的汞滴。

玻碳电极，（金坛分析仪器厂）

Lz3—204函数记录仪，（上海自动化仪表二厂）

试剂：

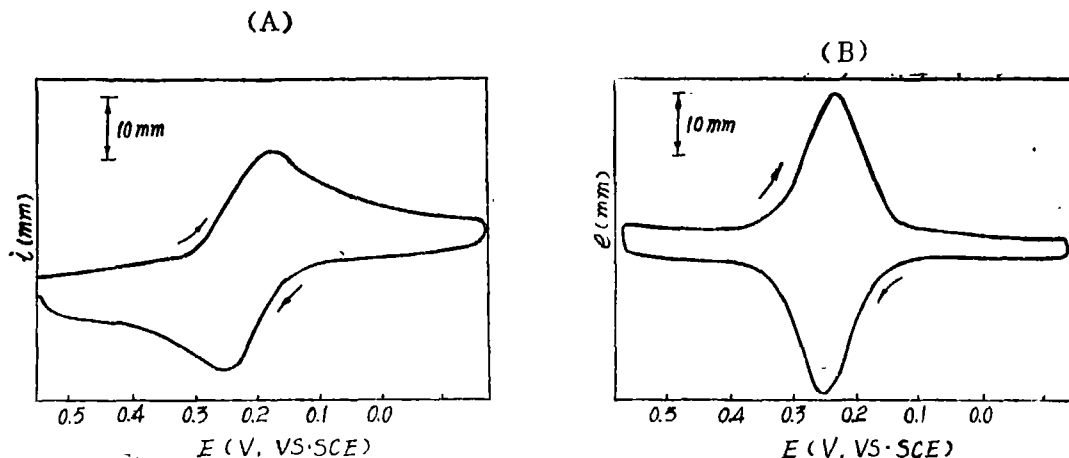
所有底液均以分析纯试剂配制。In(Ⅲ)、Pb(Ⅱ)、Ni(Ⅱ)等标准溶液(1.00mg/ml)均以高纯金属(99.99%)配制。0.1MFe(CN)₆⁴⁻、0.1MFe(CN)₆³⁻、0.01MK₂Cr₂O₇、0.01M次甲基兰分别以相应的分析纯试剂配制，为提高Fe(CN)₆⁴⁻溶液的稳定性，需加入Na₂CO₃，并使其浓度为2×10⁻³M。

实验步骤：

将试液和底液按所需浓度混合，吸取15ml于电解池中。通纯氮气5分。以饱和甘汞电极为参比电极，大面积汞层为辅助电极，玻碳（悬汞、挂汞或滴汞）电极为工作电极；以一定的扫描速率，绘制半微分循环伏安图和线性扫描循环伏安图。

结果与讨论

一、可逆电极反应的半微分循环伏安图的形状和特征。



图一 $6.6 \times 10^{-4} \text{MFe(CN)}_6^{3-}$ 在2MKCl溶液中的 $i-E$ 曲线(A)与 $e-E$ 曲线(B)

玻碳电极为工作电极，电极面积12mm²扫描速率110mv/sec

图一是Fe(CN)₆³⁻ + e ⇌ Fe(CN)₆⁴⁻在2MKCl溶液中的半微分循环伏安图(e-E曲线)与常规线性扫描循环伏安图(i-E曲线)。显然，应用了半微分电分析新技术，使伏安曲线得到大大改善，e-E曲线呈尖峰状且相互对称，基线平滑，峰高、峰宽、峰电位皆可准确测量。

如表一所示，当待测溶液仅含有Fe(CN)₆³⁻或Fe(CN)₆³⁻、Fe(CN)₆⁴⁻共存时，峰高皆

与总浓度成线性关系。同样，峰高与扫描速率变化也是成正比的。(表二)；这还可以从图二更加形象地得到揭示。绘制图二半微分循环伏安图时，我们采用斜率为1:2的三角波扫描，使阳极扫描速率为阴极的一半，实验结果如图所示，阳极峰高恰好为阴极的一半。

表一 待测离子浓度对半微分循环伏安图的峰高、峰宽、峰电位影响(95%置信水准)

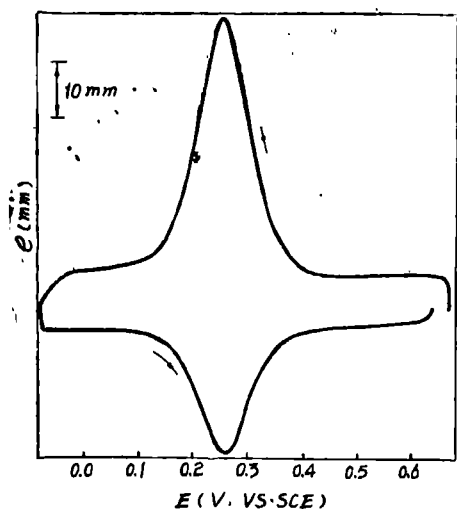
待测溶液浓度 (mM)		峰高 (mm)		峰高/浓度		峰宽 (mV)		峰电位 (V)	
Fe (CN) ₆ ³⁻	Fe (CN) ₆ ⁴⁻	e_{pc}	e_{pa}	e_{pc}/c	e_{pa}/c	W_{pc}	W_{pa}	E_{pc}	E_{pa}
0.4	/	13.5	13.5	33.8	33.8	94	94	0.245	0.256
0.8	/	26.5	26.5	33.1	33.1	92	92	0.243	0.252
1.2	/	40.0	40.5	33.3	33.8	94	94	0.246	0.256
1.6	/	52.5	52.0	32.8	32.5	96	94	0.250	0.262
2.0	/	64.5	65.0	32.3	32.5	94	94	0.248	0.258
0.2	0.23	14.0	14.0	32.6	32.6	93	91	0.244	0.254
0.2	0.69	29.5	29.0	33.1	32.6	93	92	0.250	0.262
0.6	0.69	42.0	43.0	32.6	33.3	92	92	0.240	0.250
0.6	0.92	50.0	49.0	32.9	32.2	94	94	0.242	0.250
平均值	/	/	/	32.9 ± 0.3	32.9 ± 0.4	94 ± 1	93 ± 0.9	0.245 ± 0.003	0.256 ± 0.004

表一实验条件，除表中所示外，其余同图一。

表二 电位扫描速率对Fe(CN)₆³⁻在2MKCl溶液中的半微分循环伏安图峰高、峰宽、峰电位影响(95%置信水准)

电位扫描速率 v (mV/sec)	峰高 (mm)		峰高/扫速		峰宽 (mV)		峰电位 (V)	
	e_{pc}	e_{pa}	e_{pc}/v	e_{pa}/v	W_{pc}	W_{pa}	E_{pc}	E_{pa}
60	18.0	18.0	0.300	0.300	94	92	0.250	0.258
100	30.0	30.5	0.300	0.305	92	94	0.244	0.256
130	38.5	39.0	0.296	0.300	94	94	0.248	0.260
170	51.0	52.0	0.300	0.306	94	94	0.246	0.256
195	58.0	59.0	0.297	0.303	96	94	0.250	0.260
平均值	/	/	0.299 ± 0.002	0.303 ± 0.003	94 ± 1.7	94 ± 1.2	0.248 ± 0.003	0.258 ± 0.002

表二实验条件，Fe(CN)₆³⁻浓度为 1×10^{-3} M，除表中所示外，其余同图一。



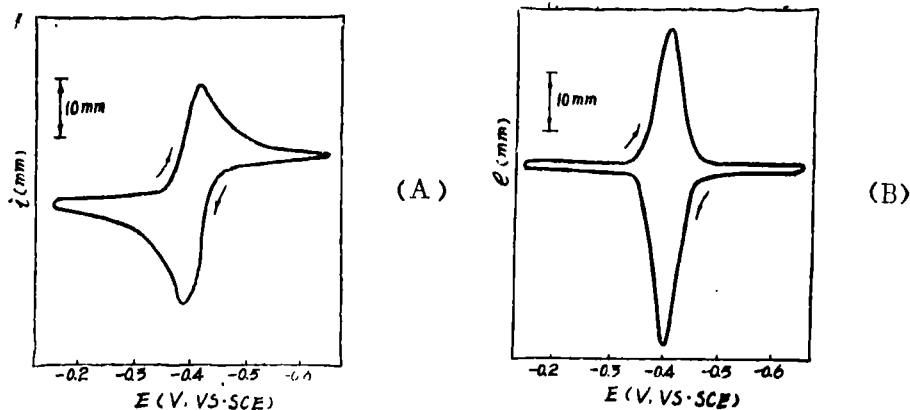
图二阴、阳极扫描速率不同时半微分循环伏安图
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 浓度为 $1.2 \times 10^{-3}\text{M}$, 阴极扫描速率为 $125\text{mv}/\text{sec}$ 阳极扫描速率为 $62\text{mv}/\text{sec}$, 其余条件同图一。

成了汞齐, 其氧化过程相当于阳极溶出过程^[20], 因而阳极峰高于阴极峰, 但是峰高仍然与待测离子浓度以及扫描速率成线性关系如图五所示, 而且表三数据也表明, 待测离子浓度和扫描速率变化, 对峰宽和峰电位均无影响。pb(II)的阴极峰及阳极峰的峰宽分别为 $W_{pc} = 45\text{mv}$, $W_{pa} = 44\text{mv}$, 这与双电子的电极反应的理论值 45.3mv ($T = 25^\circ\text{C}$) 较为一致。而 In(III)的阴极峰的峰宽为 $W_{pc} = 39\text{mv}$, 阳极峰峰宽为 31mv , 前者略大于三电子电极反应的理论值 30.2mv ($T = 25^\circ\text{C}$)。Pb(II)的峰电位分别为 $E_{pc} = -0.408\text{v}$, $E_{pa} = -0.404\text{v}$; In(III)的峰电位分别为 $E_{pc} = -0.563\text{v}$, $E_{pa} = -0.553\text{v}$, Pb(II)阴极与阳极的峰电位差约 4mv , 而

表一、表二的数据还表明, 对于可逆电极反应, 其半微分循环伏安图的峰电位和峰宽均不随待测溶液浓度和电位扫描速率而改变。峰宽平均值分别为 $W_{pc} = 94\text{mv}$; $W_{pa} = 93\text{mv}$, 这与单电子电极反应的理论值 90.6mv ($T = 25^\circ\text{C}$) 是吻合的, 其峰电位平均值分别为 $E_{pc} = 0.245\text{v}$, $E_{pa} = 0.256\text{v}$, (vs. scE) 通过式 (5) 的“对数曲线”分析, 也可以得到同样的结果。

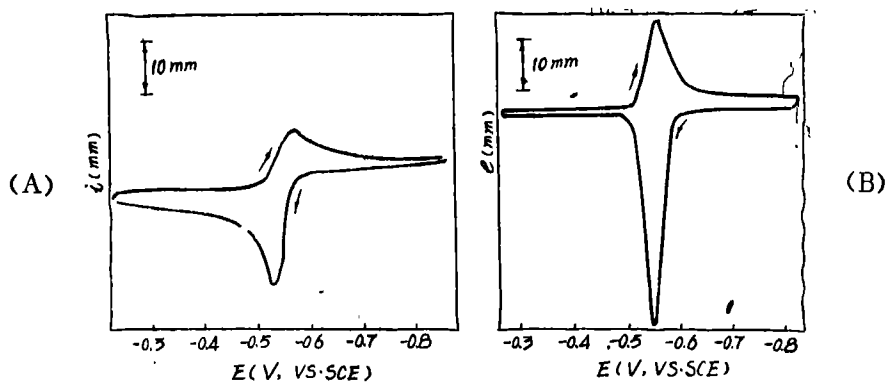
以 Pb(II) 和 In(III) 离子在 KCl 溶液中的电极反应分别作为双电子和三电子可逆电极反应的实例。其 $e-E$ 曲线和 $i-E$ 曲线如图三、图四所示。

由于峰宽受电极反应的电子数 n 的影响, 随 n 的增加, 峰形变得更加尖而窄。而且与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 体系不同, 在 Pb(II)、In(III) 的循环伏安图, 阳极比阴极均、峰峰高, 这是由于后者在还原时, 还原产物形成了汞齐, 这是由于后者在还原时, 还原产物形

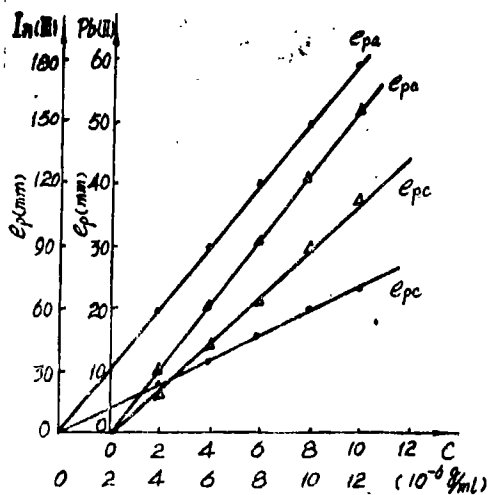


图三 $5 \times 10^{-6}\text{g}/\text{ml}$ Pb(II) 在 0.1MKCl 溶液中的 $i-E$ 曲线(A)和 $e-E$ 曲线(B)
 悬汞电极作为工作电极, 电极面积为 1.82mm^2 , 扫描速率为 $102\text{mv}/\text{sec}$, 灵 $\times 5$

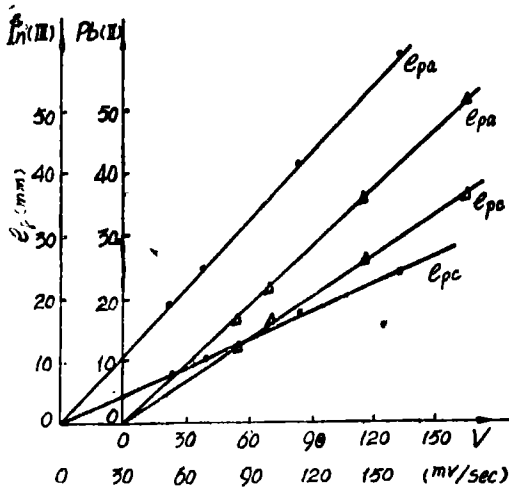
In(II) 阴极与阳极峰电位差约10mv, 这些数据也可以通过“对数曲线”分析而得到。以Pb(II) 在 0.1mKCl 底液中半微分循环伏安图所获得数据为例, 其对数曲线如图六所示。它表明, 数据线性良好, 从图中可求得 $E_p = -0.406$, 斜率倒数为 25.2mv, 与双电子电极反应的理论值 $\frac{2RT}{nF} = 25.7\text{mv}$ ($T = 25^\circ\text{C}$) 是较为吻合的。



图四 $3 \times 10^{-6}\text{g/ml}$ In(II) 在 0.1MKCl 溶液中的 i -E 曲线(A) 和 e -E 曲线(B) 悬汞电极工作电极, 电极面积为 1.82mm^2 , 扫描速率 80mv/sec 灵 $\times 5$



图五 (a) 峰高与待测离子浓度关系 扫描速率均为 88mv/sec , 其他条件同图三、四。

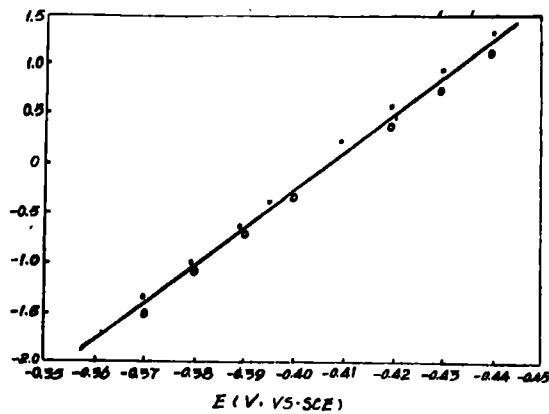


图五 (b) 峰高与扫描速率的关系 In(II), Pb(II) 浓度分别为 $2 \times 10^{-6}\text{g/ml}$, $5 \times 10^{-6}\text{g/ml}$, 其余条件同图三、四。

表三 待测离子浓度和扫描速率变化对pb(Ⅱ)、In(Ⅲ)的半微分循环伏安图峰宽、峰电位影响(95%置信水准)

待测离子 浓度 (g/ml)	电位扫描 速率 (mV/sec)	pb(Ⅱ)				In(Ⅲ)			
		峰宽(mV)		峰电位(V)		峰宽(mV)		峰电位(V)	
		W_{pc}	W_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	W_{pc}	W_{pa}	E_{pc}	E_{pa}
2×10^{-6}	88	44	42	-0.410	-0.406	36	28	-0.560	-0.550
4×10^{-6}	88	45	44	-0.408	-0.404	38	30	-0.565	-0.556
6×10^{-6}	88	46	46	-0.408	-0.406	40	32	-0.566	-0.556
8×10^{-6}	88	44	44	-0.410	-0.404	42	30	-0.562	-0.554
10×10^{-6}	88	46	42	-0.412	-0.408	40	32	-0.560	-0.548
12×10^{-6}	88	46	46	-0.406	-0.404	42	28	-0.562	-0.552
2×10^{-6}	54	44	42	-0.410	-0.406	38	30	-0.566	-0.558
2×10^{-6}	70	48	44	-0.406	-0.400	38	34	-0.560	-0.550
2×10^{-6}	115	44	46	-0.408	-0.404	36	30	-0.566	-0.556
2×10^{-6}	165	46	46	-0.406	-0.402	40	32	-0.560	-0.548
平均值	/	45 ± 1	44 ± 1.3	-0.408 ± 0.002	-0.404 ± 0.002	39 ± 1.5	31 ± 1.4	-0.563 ± 0.002	-0.553 ± 0.005

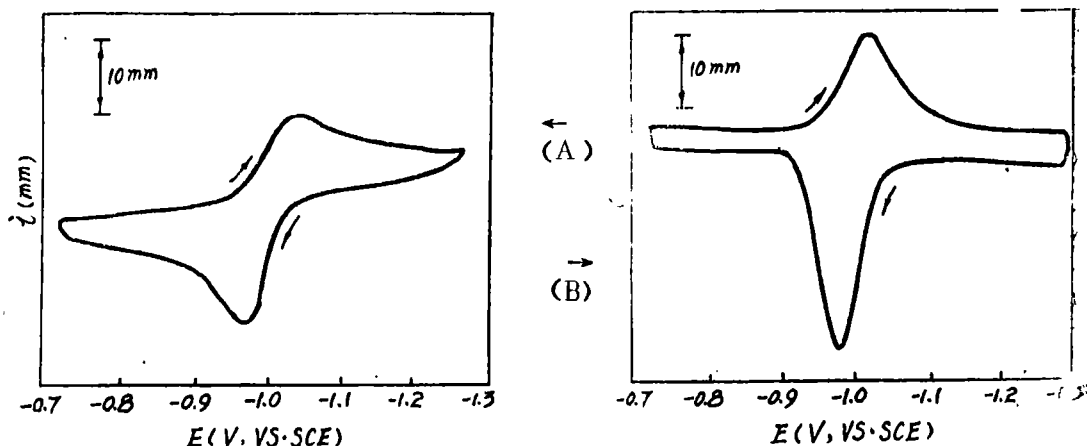
表三实验条件：除表中所示外，其余均同图三、四。



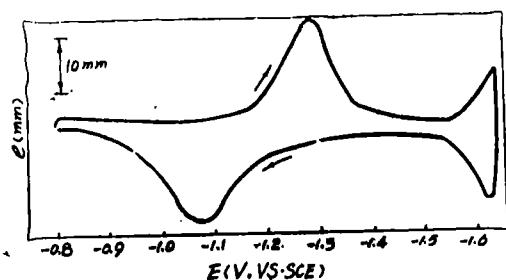
图六 图三e-E曲线的对数图

- 是对应e-E曲线的阳极支和 $\{[-e_{pa}]^{\frac{1}{2}} \pm [e-e_{pa}]^{\frac{1}{2}}\} / [-e]^{\frac{1}{2}}$ 为纵坐标;
- 是对应e-E曲线的阴极支和 $\{e_{pc}^{\frac{1}{2}} \pm [e_{pc}-e]^{\frac{1}{2}}\} / e^{\frac{1}{2}}$ 为纵坐标

二、半可逆电极反应半微分循环伏安图的形状与特征。



图七 4×10^{-6} gm/me Zn (II) 在 1 MKCl 溶液中 $i-E$ 曲线(A) 与 $e-E$ 曲线(B)
悬汞电极为工作电极, 电极面积为 1.82 mm^2 , 扫描速率 88 mV/sec , 灵 $\times 10$



图八 1×10^{-5} g/ml Zn (II) 在 1M NaOH 溶液中的半微分循环伏安图
悬汞电极为工作电极, 电极面积为 1.82 mm^2 , 扫描速率 87 mV/sec , 灵 $\times 10$

以 Zn(II) 在 1MKCl 溶液中所进行的电极反应为例, 其半微分循环伏安图如图七所示。其 $e-E$ 曲线仍然呈对称峰状, 但阴极峰与阳极峰电位不同, 有了明显的差别, 在本实例中约为 35 mV , 而且随着不可逆程度的增加^[21], 峰电位差明显地增大了, 如图八所示。对于半可逆的电极反应其峰宽平均值 $W_{pc} = 68 \text{ mV}$, $W_{pa} = 53 \text{ mV}$, (表四), 均大于可逆的双电子电极反应的理论值。

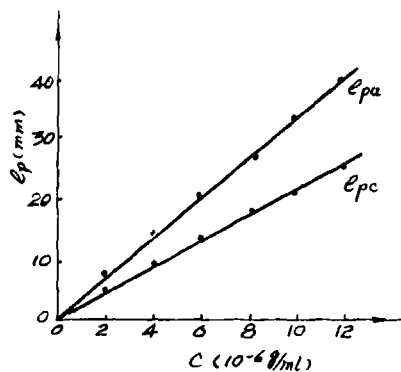
表四 不同浓度 Zn(II) 的半微分循环伏安图的峰宽(95%置信水准)

浓度(10^{-6} g/ml)		2	4	6	8	10	12	平均值
峰宽	$W_{pc} (\text{mV})$	64	68	70	66	70	68	68 ± 2.5
	$W_{pa} (\text{mV})$	52	54	54	52	50	56	53 ± 2.2

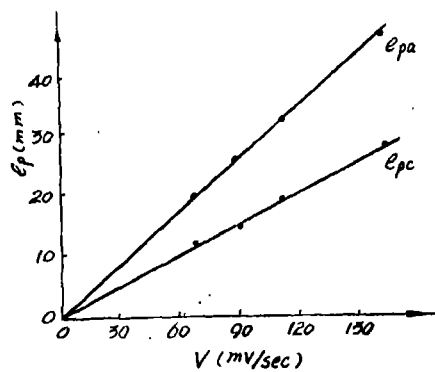
表四实验条件: 除表中所示外, 其余条件同图七

Zn(II) 在 1MKCl 底液中的 $e-E$ 曲线, 其阳极峰比阴极峰高, 这与还原产物形成汞齐有

关；但其峰高与扫描速率以及待测离子浓度仍然呈线性关系，如图九(a)，(b)所示。



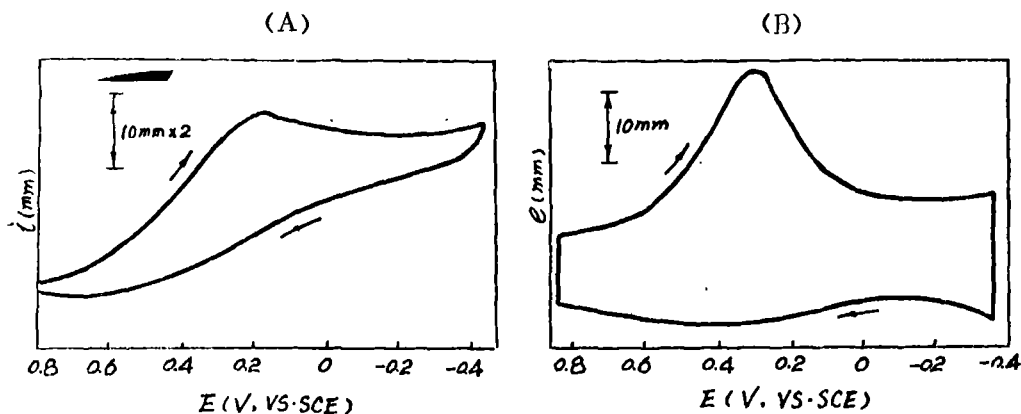
图九(a) 峰高与待测离子浓度的关系
灵×20，其余条件同图七。



图九(b) 峰高与扫描速率关系
Zn(II)浓度为 7×10^{-6} g/ml，灵×20，其余条件同图七

三、完全不可逆电极反应的半微分循环伏安图的形状和特征

图十是完全不可逆的电极反应 $e-E$ 曲线与 $i-E$ 曲线。与 $i-E$ 曲线相比， $e-E$ 曲线仍然呈对称的峰形，只不过峰宽较大，而且氧化过程没有峰出现。对于完全不可逆的电极反应，其峰电位将随着扫描速率的增加而向负电位方向移动(表五)，但基本上不随待测离子浓度而改变，当扫描速率为110mv/sec时，其峰电位为0.276v(表六)



图十 8×10^{-4} M $Cr_2O_7^{2-}$ 在 $0.5MH_2SO_4$ 溶液中的 $i-E$ 曲线(A)与 $e-E$ 曲线(B)
玻碳电极为工作电极，电极面积 $12mm^2$ ，扫描速率98mv/sec，灵×100

表五 扫描速率对峰电位影响

电位扫描速率(mv/sec)	46	55	89	124
峰 电 位 (v)	0.320	0.305	0.290	0.280

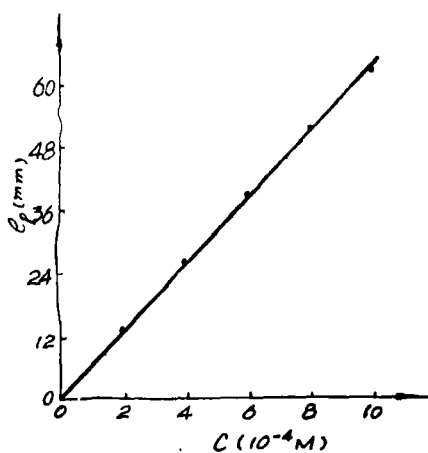
表五实验条件： $Cr_2O_7^{2-}$ 浓度为 1×10^{-4} M，及表中所示外，其余同图十。

表六 不同浓度的峰电位(95%置信界限)

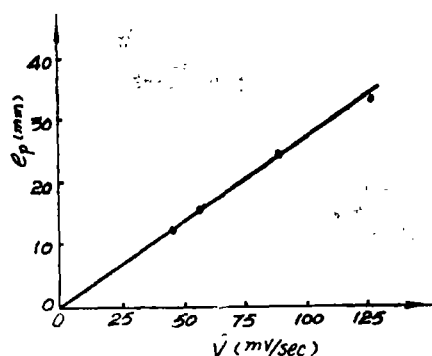
浓度(M)	1×10^{-4}	2×10^{-4}	3×10^{-4}	4×10^{-4}	6×10^{-4}	8×10^{-4}	10×10^{-4}	平均值
峰电位(v)	0.290	0.260	0.280	0.270	0.260	0.280	0.290	0.276 ± 0.012

表六实验条件: 扫描速率为110mv/sec及表中所示外, 其余同图十。

图十一表明, 对于完全不可逆的电极反应, 其峰高与待测离子浓度以及扫描速率仍然呈线性关系。

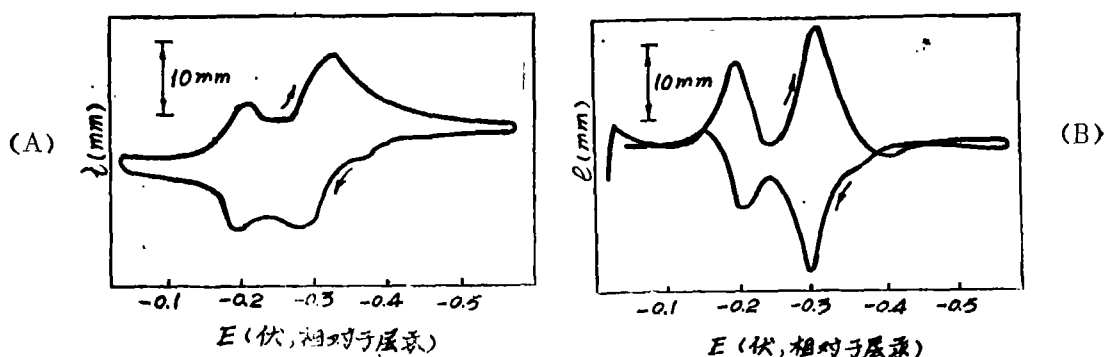


图十一(a) 峰高与待测离子浓度关系
扫描速率110mv/sec, 灵 $\times 50$, 其余条件同图十



图十一(b) 峰高与扫描速率关系
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度为 $1 \times 10^{-4}\text{M}$, 灵 $\times 10$, 其余条件同图十

四、受吸附控制的电极过程的半微分循环伏安图的形状

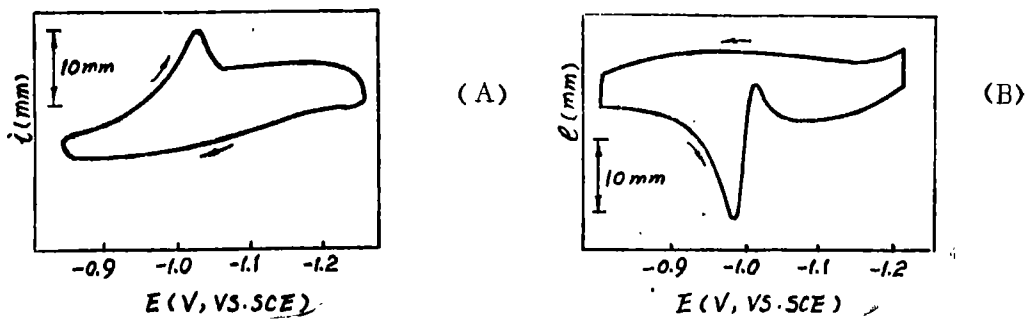


图十二 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 次甲基兰在0.1MHAC—NaAC溶液中*i*—*E*曲线(A)与*e*—*E*曲线(B)
悬汞电极为工作电极, 电极面积为 1.82mm^2 , 二电极系统, 层汞为参比, 扫描速率70mv/sec, 灵 $\times 10$

图十二是次甲基兰在0.1MHAC—NaAC中的*e*—*E*曲线和*i*—*E*曲线, 在线性扫描伏安法中, 吸附会造成波的分裂及其他不正常的现象。如果形成产物或反应物的弱吸附, 则只是增

高峰电流而已。如果形成产物的强吸附，就会在正常的氧化峰后面和在还原峰的前面出现吸附峰。反之如果是反应物的强吸附，则在氧化峰的前面及在还原峰的后面出现吸附峰。图十二中的循环伏安图表明：次甲基蓝是形成了产物强吸附^[22]，由于应用了半微分电分析技术，使峰形更加明晰而尖锐，更有助于准确地判断吸附过程。

五、催化极谱的半微分循环伏安图的形状

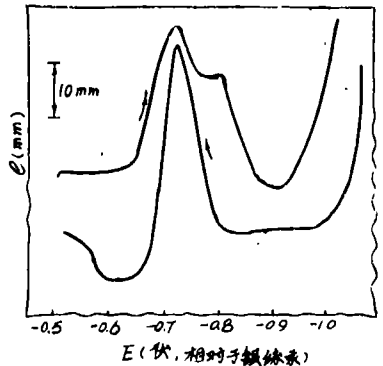


图十三 60ppbNi(I)在0.1MNH₄OH—NH₄Q, 4 × 10⁻⁶MJ=脘中i—E曲线(A)和e—E曲线(B) 悬汞电极作为工作电极, 电极面积1.82mm², 扫描速率70mv/sec, 灵× 2

Ni(I)在丁二脘, NH₄Cl—NH₄OH中能形成金属络合物的氢催化波。其e—E曲线与i—E曲线如图十三所示。循环伏安图表明, 在该电极过程, 产生一个明晰的还原峰, 而没有氧化峰出现, 这与催化波机理是相一致的。

而且比较e—E曲线与i—E曲线可以看出, 采用了半微分电分析技术, e—E曲线不仅具有高灵敏度, 而且还原峰由正、负峰组成。因此, 可以预计, 半微分电分析应用于催化极谱测定必将进一步提高灵敏度和准确度。

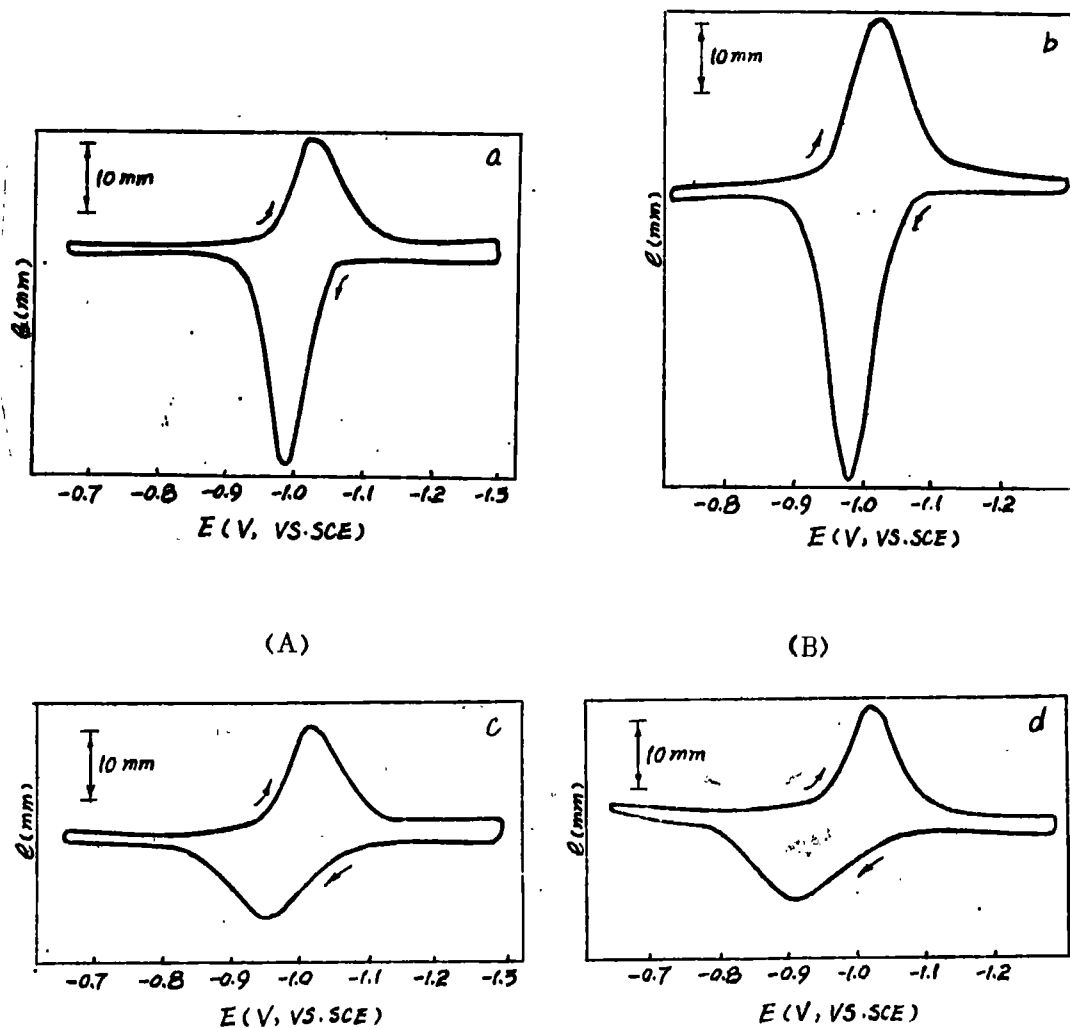
Te(IV)在 HCl—Re—聚乙烯醇中产生一个灵敏的催化波^[23], 其反应机理比较复杂, 半微分循环伏安图(图十四)表明, 在还原过程于-0.74v, -0.81v处得到两个还原峰, 这说明可能是 Te(IV)先还原成 Te(II); 而 Te(II)又进一步还原成 Te(0)的过程。半微分循环伏安的氧化过程, 得到的仍然是一个还原峰这说明可能是一种吸附还原过程, 当回扫到-0.74v时, 还原产物由于电极表面的化学反应, 又氧化到原来的状态, 重新发生了吸附, 因而还原过程又发生了。



图十四 Te(IV)在3NHCl, 1.6μg/mlRe0.005% 聚乙烯醇溶液中的半微分伏循环安图。Te(IV)浓度为 50ppb, 滴汞电极为工作电极 银丝于为参比电极, 铂电极为辅助, 滴汞周期九秒, 休止五秒, 扫描四秒 扫描速率300mv/sec

六、悬汞电极、挂汞电极、滴汞电极的半微分循环伏安图

我们用铂基挂汞电极，银基挂汞电极，悬汞电极和滴汞电极进行实验，发现不同的工作电极对于某些金属离子的半微分循环伏安曲线有所差异。



图十五 Zn(II) 在 0.3M NaF 溶液中的半微分循环伏安图

图中 (a) (c) (d) 实验条件: Zn(II) 为 4×10^{-6} g/ml, 扫速 88 mV/sec, 电极面积均为 $1.8 \text{ mm}^2 / \text{灵} \times 10$, 图中 (b) 实验条件: Zn(II) 为 8×10^{-6} g/ml, 滴汞周期九秒, 休止五秒, 扫描四秒, 扫速 270 mVsec, 灵 $\times 20$

图十五(a), (b) 分别是悬汞电极、滴汞电极的半微分循环伏安 $i-E$ 曲线。对应于半可逆的电极反应, 这二种工作电极所得到的 $i-E$ 曲线形状基本上是一致的。还原峰与氧化峰的峰电位差约为 35 mV, 氧化峰的峰形较还原峰明晰, 峰宽皆略小; 只是由于电位扫描速率及电极面积的不同, 峰高不一样。图十五(c), (d) 分别是铂基和银基挂汞电极在同一试液中

的半微分循环伏安 $e-E$ 曲线。实验表明,还原峰形与图十五(a)、(b)基本相同,但氧化峰形变得比还原峰更加宽而钝,峰电位差明显地增大了;对于铂基挂汞电极约为60mv,银基挂汞电极则大于100mv。但应用这四种工作电极绘制Pb(Ⅰ)在0.1NKC1和次甲基蓝在0.1MAC—NaAC底液中的半微分循环伏安图,结果表明,在这两种体系中四种工作电极所得的 $e-E$ 曲线基本是一致的,并没有发生峰电位移动和峰变形等现象。因此我们认为,用银基和铂基挂汞电极绘制Zn(Ⅰ)在0.3MNaF溶液中的半微分循环伏安图发生峰变形的原因可能是Zn与Ag等在汞中形成金属间化合物的缘故,以致影响了Zn的溶出过程。

结 束 语

总之,采用了半微分电分析新技术,使循环伏安图形得到了大大改善,基线平稳,对称性良好,峰电位、峰宽和峰高都具有特征性。而且比常规线性扫描伏安法具有更高的灵敏度和更好的分辨率。因此用之研究电极过程将具有更突出的典型性和特征性,为电化学研究提供了一个崭新的手段。

从考察不同的工作电极循环伏安图表明,在某些体系中它们之间是存在一定差异,因此在伏安分析法中选用各种金属基的挂汞电极或沾汞的汞膜电极时,关于它们可能对伏安图产生的影响应引起足够的注意。

参 考 文 献

- [1] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965).
- [2] E. Ahberg, V. D. Parker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **121**, 73(1981).
- [3] C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, J.M. Saveant, *ibid*, **113**, 19(1980).
- [4] Mohammad Mahboob, *Anal. Chem.*, **49**, 60(1977).
- [5] L. Gorton, G. Johansson, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **113**, 151(1980).
- [6] A. P. Brown, C. Koval and F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.*, **72**, 379 (1976).
- [7] P. Kadzierzawski and Z. Szklarska-Smialowska *J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem.*, **122**, 269(1981).
- [8] Abd El Haleem, S. M. Ateya, G. Badr, *ibid*, **117**, 309(1981).
- [9] Kabasakaloyu, Melike, *Chim. Acta. Turc*, **4**, 29(1976);
- [10] K. B. Oldham, *Anal. Chem.*, **44**, 196(1972).
- [11] M. Goto and D. Ishii, *J. Electroanal. Chem.*, **61**, 361(1975).
- [12] P. Dalrymple—Alford, M. Goto and K. B. Oldham, *ibid*, **85**, 1 (1977).
- [13] M. Goto, T. Hirano and D. Ishii, *Bull. Chem. Soc Jpn*, **51**, 470 (1978).
- [14] 朱果逸、汪尔康, *分析化学*, (9), 486(1981).

- [15] 王耀光、林文如, 分析仪器, (3), 1(1982).
- [16] K. B. Oldham, J. Electroanal. Chem., 72, 371(1976).
- [17] 董绍俊, 分析化学, (10), 341(1982).
- [18] K. B. Oldham and G. D. Zoski, Anal. Chem, 52, 2116(1980).
- [19] M. Goto, M. Kato and D. Ishii, Analytica Chimica Acta., 126, 95(1981).
- [20] A. M. Bond, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, 436 (1980).
- [21] J. Heyrovsky and J. Kuta, Principles of Polarography, 216(1965).
- [22] R. H. Wopschall and I. Shain, Anal. Chem., 39, 1527(1967).
- [23] 张清, 福州大学分析化学专业研究生毕业论文, “碲、铁、钴、镍等元素的极谱催化波研究及其在环境分析中的应用”(1982).

SEMIDIFFERENTIAL CYCLIC VOLTAMMOGRAMS OF SOME TYPICAL ELECTRODE PROCESSES

Wang Yaoguang, Huang Zuopeng and Lin Wenru

Abstract

The Characteristics of the semidifferential cyclic voltammograms for the reversible process, quasi-reversible process, irreversible process and other electrode processes with coupled catalytic reactions or adsorption phenomena have been investigated by OSV82—1 oscilloscopic semidifferential voltamograph of our own make. The different features of semidifferential voltammograms obtained with different working electrodes have also been explored. It is evident that the semidifferential cyclic voltammograms have very attractive analytical features such as a smooth base line, good sensitivity and sharp symmetrical peak shape as compared to the ordinary voltammograms. It will be seen that the proposed technique provides an efficient method for electrochemical research work.