

第十一章 伏安和极谱分析法

§ 11.1 直流极谱法的基本原理

§ 11.2 极谱定量分析

§ 11.3 极谱波的类型及其方程式

§ 11.4 极谱分析法特点及存在问题

伏安和极谱分析是一种特殊形式的电解分析方法，它以小面积的工作电极与参比电极组成电解池，电解被分析物质的稀溶液，根据所得到的电流—电压曲线来进行分析。这种分析法中，参比电极面积较大，不易极化。而工作电极面积较小，易产生极化，故也称为极谱法，所得到的电流—电压曲线称为伏安图或极谱图。

极谱法（Polarography）：使用电极表面作周期性的连续更新的液态电极作工作电极如滴汞电极。

伏安法（Voltammetry）：用固定面积的液态或固态电极作工作电极，如悬汞、石墨、铂电极等。

极谱分析法自1922年Heyrovsky创建以来，至今已形成了一系列的近代极谱方法和技术，它作为电分析化学的重要组成部分，已成为一种常用的分析方法和研究手段，它的实际应用相当广泛，凡能在电极上被还原或被氧化的无机离子和有机物质，一般都可用极谱法测定。极谱法除用作痕量物质的测定外，在基础理论研究方面，极谱法也常用来研究化学反应机理、化学反应动力学过程、测定络合物的组成及化学平衡常数等。

§ 11-1 直流极谱法的基本原理

一、基本装置和电路

在普通极谱法中，采用滴汞电极为工作电极，其构造见图11-1。

电极的上部为贮汞瓶，下接一厚壁塑料管，塑料管的下端接一毛细管，其内径约0.05mm，汞自毛细管中有规则地落下，其滴下时间约为3-5s。

参比电极常采用饱和甘汞电极，其面积较大，电流密度小，无极化现象。

使用时，滴汞电极一般作为负极，饱和甘汞电极为正极。

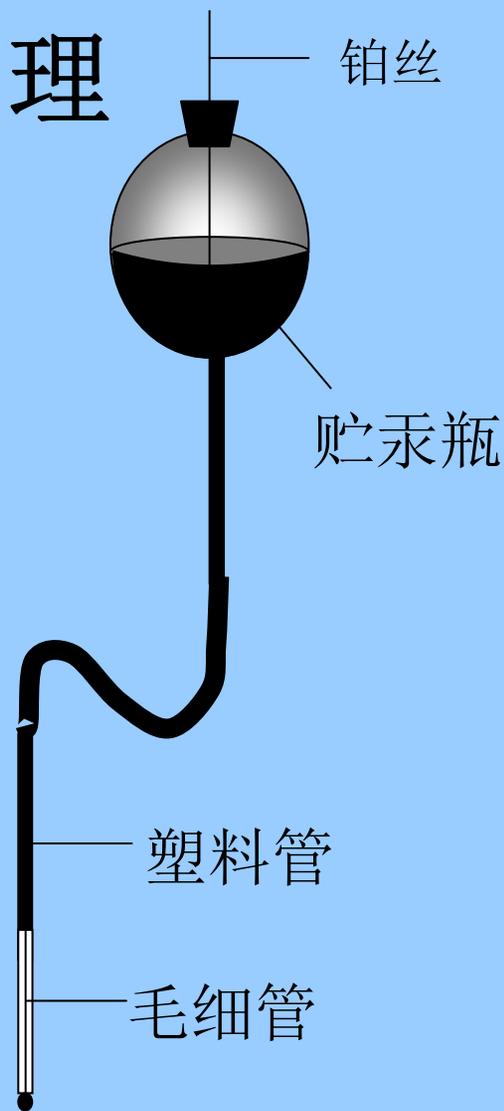


图11-1 滴汞电极

极谱法的电路示意图见图4-2。

由直流电源B，可变电阻R和滑线电阻DE构成电位计线路。通过改变可变电阻，可连续地改变施加于电解池C的电压（一般从0—2V），并可由伏特表V指示（电压改变速度一般为100~200mV/min）。电压改变过程中电流的变化，则用串联在电路中的检流计G来测量，记录得到的电流—电压曲线称为极谱图。

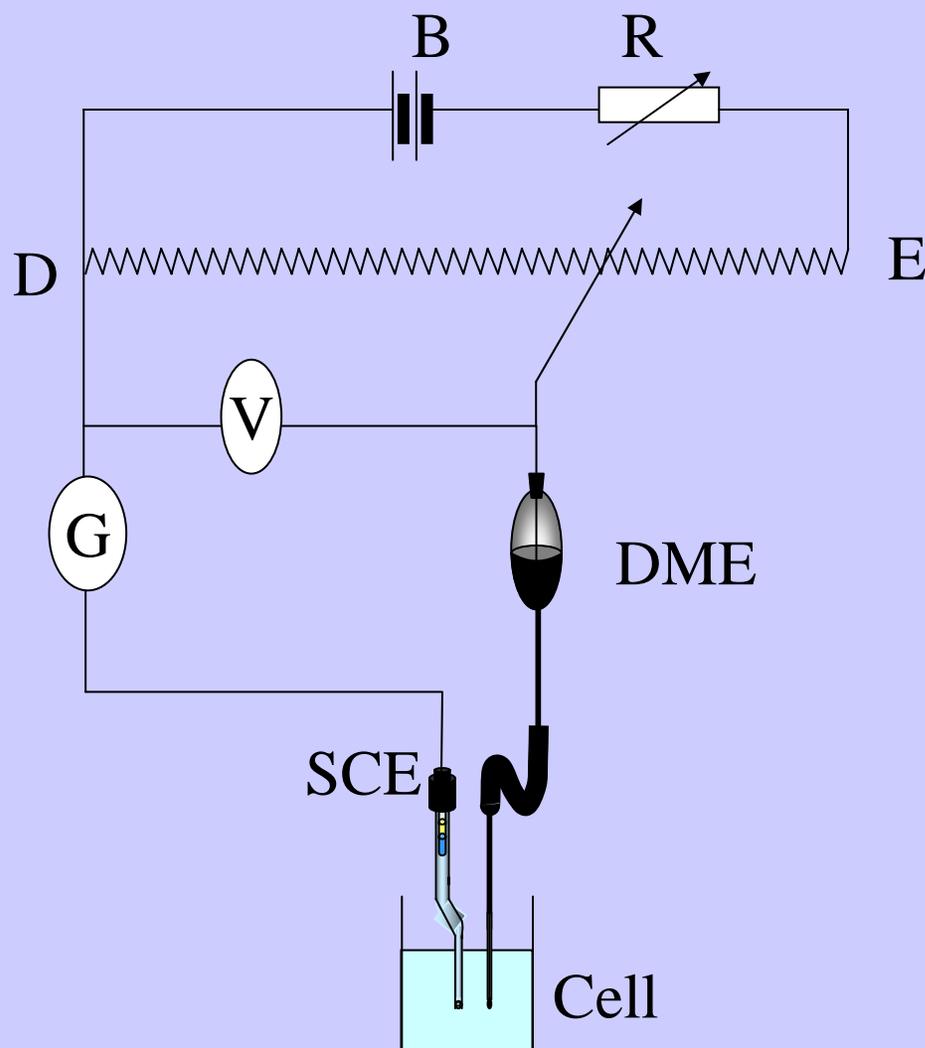


图11-2 极谱法装置图

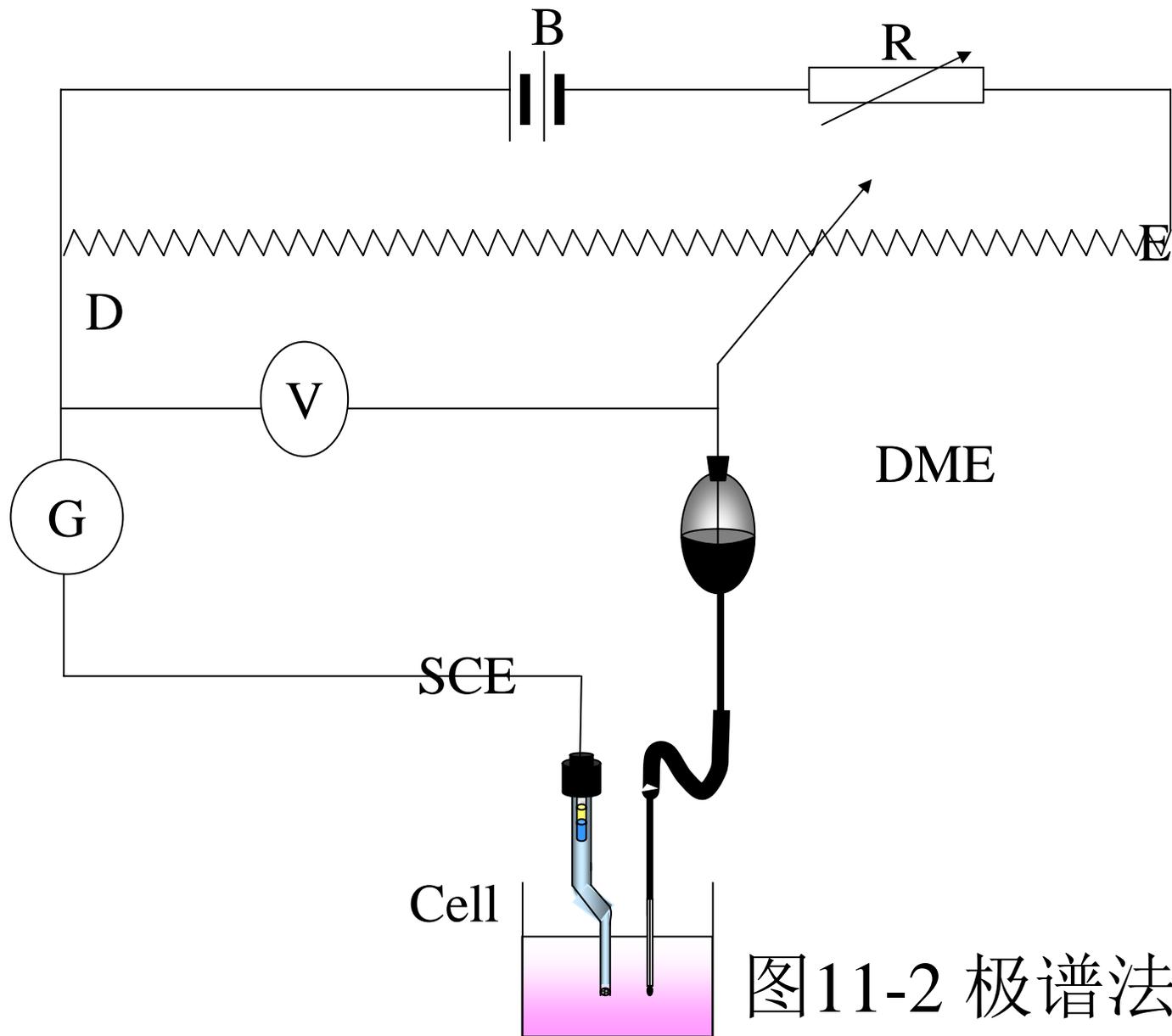


图11-2 极谱法装置图

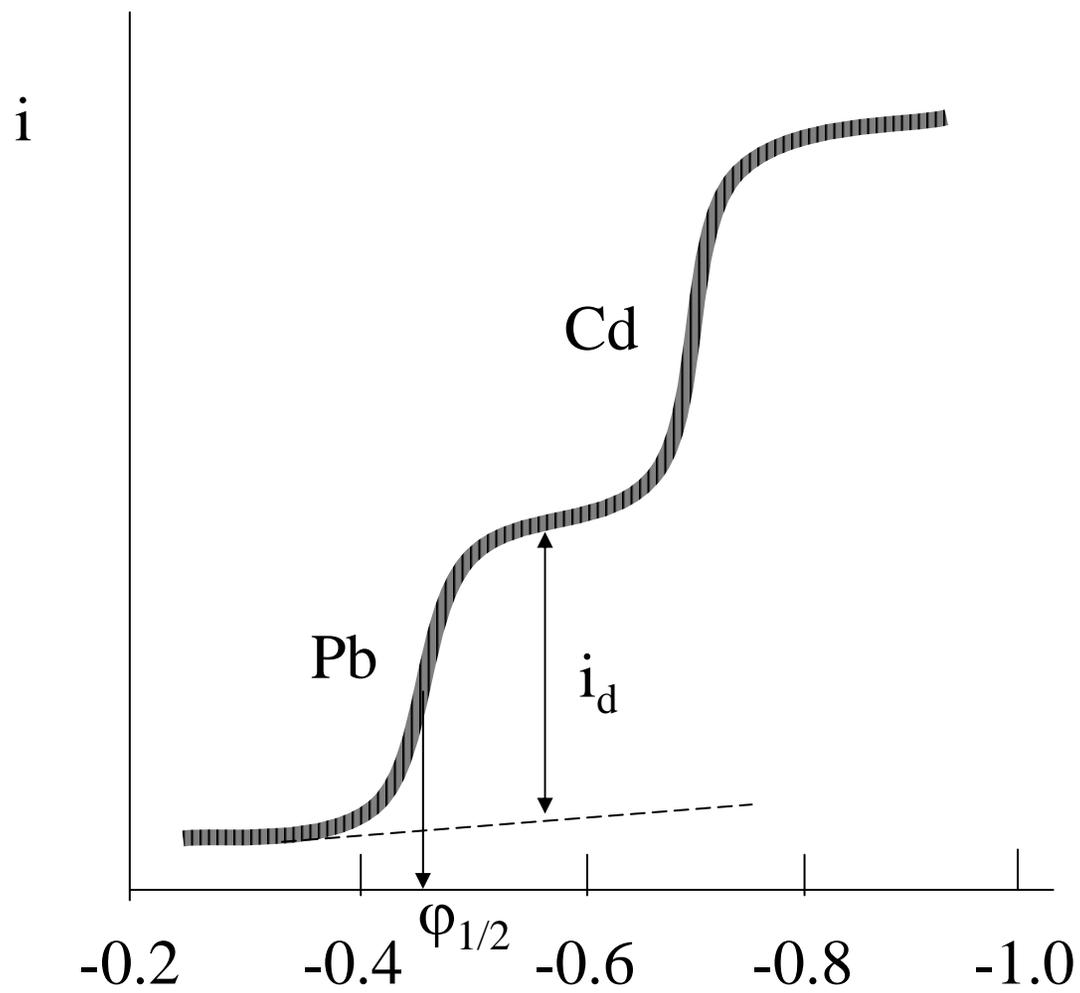


图11-3 铅和镉的极谱图

二. 饱和甘汞电极如何去极化， 滴汞电极又如何极化？

在极谱分析中外加电压与两个电极的电位有如下关系：

$$E_{外} = \varphi_a - \varphi_c + i \cdot R = \varphi_{SCE} - \varphi_{DME} + i \cdot R \quad (11-1)$$

式中 φ_{SCE} 代表饱和甘汞电极（阳极）的电位

φ_{DME} 代表滴汞电极（阴极）的电位

R 为回路中的电阻

由于极谱分析中的电流很小，小于 $100\ \mu\text{A}$ ，所以 iR 一项的值可略去不计，则式（11-1）可写为：

$$E_{\text{外}} = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{DME}} \quad (11-2)$$

在一定的条件下只要使饱和甘汞电极的电位保持恒定，于是式（11-2）为：

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{DME}} &= \varphi_{\text{SCE}} - E_{\text{外}} = - (E_{\text{外}} - \varphi_{\text{SCE}}) \\ &= -E_{\text{外}}(\text{对}\varphi_{\text{SCE}}) \end{aligned} \quad (11-3)$$

滴汞电极电位相对饱和甘汞电极而言，在数值上就等于外加电压（符号不同），亦即滴汞电极会随着外加电压的变化而变化（符号不同），成为极化电极。

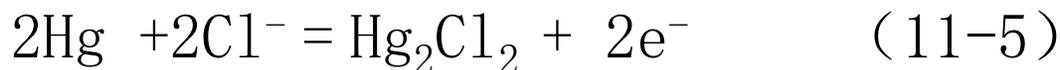
问题在于如何使饱和甘汞电极的电位保持恒定？

甘汞电极电极电位： $\varphi = \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg}^0 - \frac{2.303RT}{F} \log \alpha_{Cl^-}$

$T^{\circ}C$ 恒定时， $\frac{2.303RT}{F}$ 为常数， $\varphi_{Hg_2Cl_2, Hg}^0$ 为一常数。

只要 α_{Cl^-} 一定， $\varphi_{Hg_2Cl_2}$ 就保持恒定。

在极谱分析过程中，饱和甘汞电极作为阳极会发生电极反应：



消耗一些 Cl^- ，但由于极谱分析中的电流很小，所消耗的相对很小，故 α_{Cl^-} 几乎不变，饱和甘汞电极的电位亦保持恒定。

*目前的极谱仪很多都采用三电极系统如图11—4，除工作电极W、参比电极R外，尚有一个辅助电极C，辅助电极一般为铂丝电极。

铂丝电极作用：

当回路的电阻较大时，如使用陶瓷塞甘汞电极或在非水质中进行测定，则电解池中的*iR*降便相当大。很明显，此时工作电极的电位就不能简单地用外加电压来表示了，情况变得复杂，并自然会歪曲极谱波形。而辅助电极的装置可消除这一影响。在极谱电解池系统中，外加电压系加在工作电极和对电极之间，如果 $E_{外}$ 足够大，则可引起此回路中有电解电流通过。此时

$$E_{外} = \varphi_C - \varphi_W + iR$$

在极谱分析中，极谱波实际上就是 i 与 φ_w 的关系曲线。 i 很容易由电路中求得，困难的是要很方便地、准确地求得 φ_w 而不受 φ_c 和 iR 降在电解过程中对它的影响。为此，在电解池中放入第三支电极—参比电极，将它与工作电极组成一个电位监测回路。由于此回路中的阻抗甚高，所以实际上没有明显的电流通过，即此回路中的电压降可以忽略不计。很明显，通过这种装置，就可以随时显示出电解过程中工作电极对参比电极的电位。

应该指出，在现代的极谱仪中，通常要求 φ_w 以一定的速度变化。在这种情况下， $E_{外}$ 就不会是线性变化的，而是随电流的增大而增大。辅助电极系统的作用，就是将 φ_w 等速扫描这一讯号，通过适当的方式反馈给外加电压扫描器，使 $E_{外}$ 随时作相应的调整，以保证 φ_w 的电位变化速度在整个电解过程中准确不变。

三、极谱波的形成

以电解氯化镉的稀溶液为例（如 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CdCl}_2$ 的 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 溶液）以浓度代替活度，来说明极谱波的产生过程，现将镉的极谱波（见图11—5）分段剖析进行讨论。

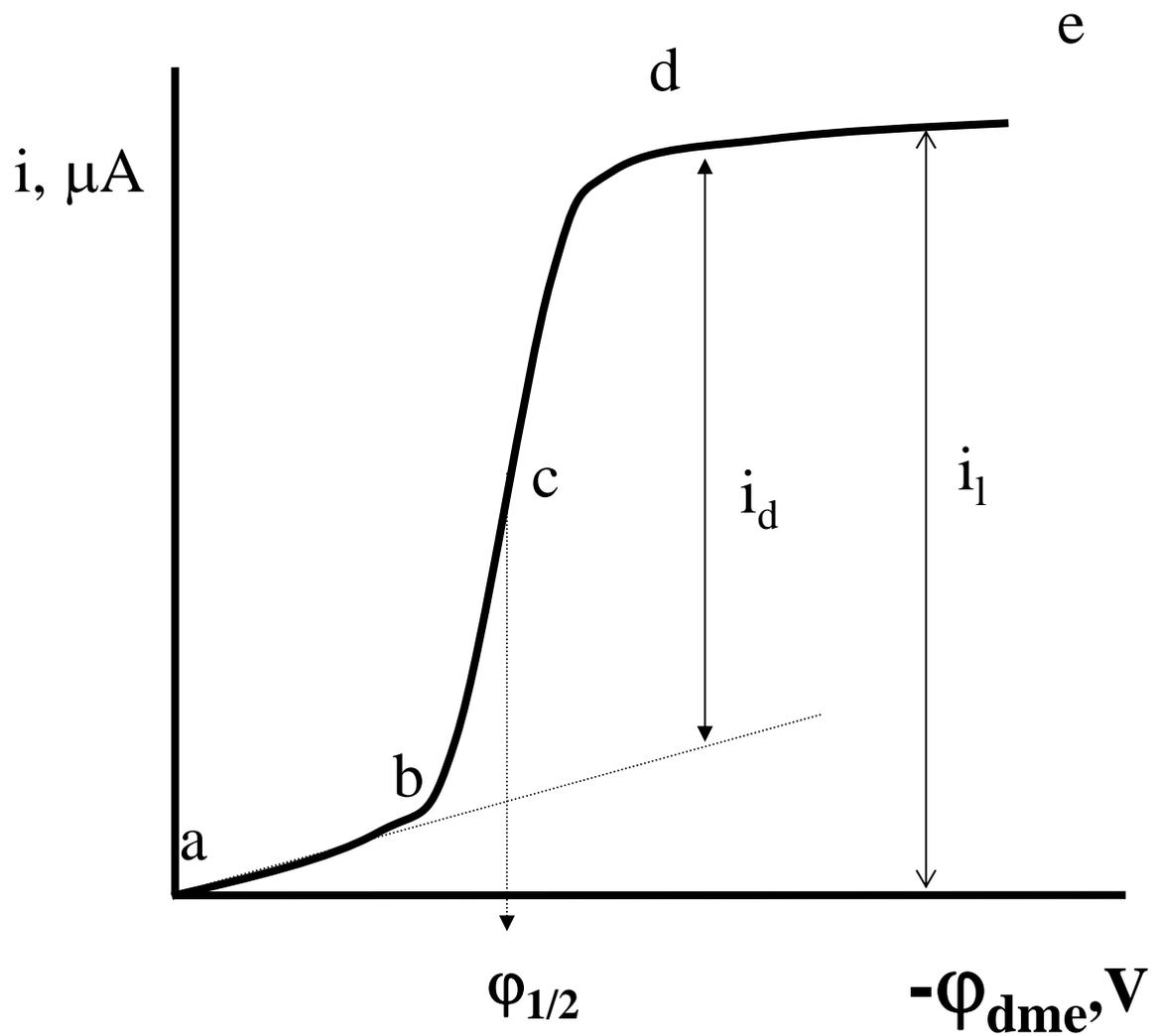


图 11-5 镉的极谱图

1.残余电流部分

即极谱图上的a-b段，这时，外加电压还没有达到 Cd^{2+} 的分解电压，也就是滴定汞电极电位较 Cd^{2+} 的析出电位为正，电极上没有 Cd^{2+} 被还原，应该没有电流通过电解池。但此时仍有极微小的电流通过电解池，称之为残余电流 (i_r)。

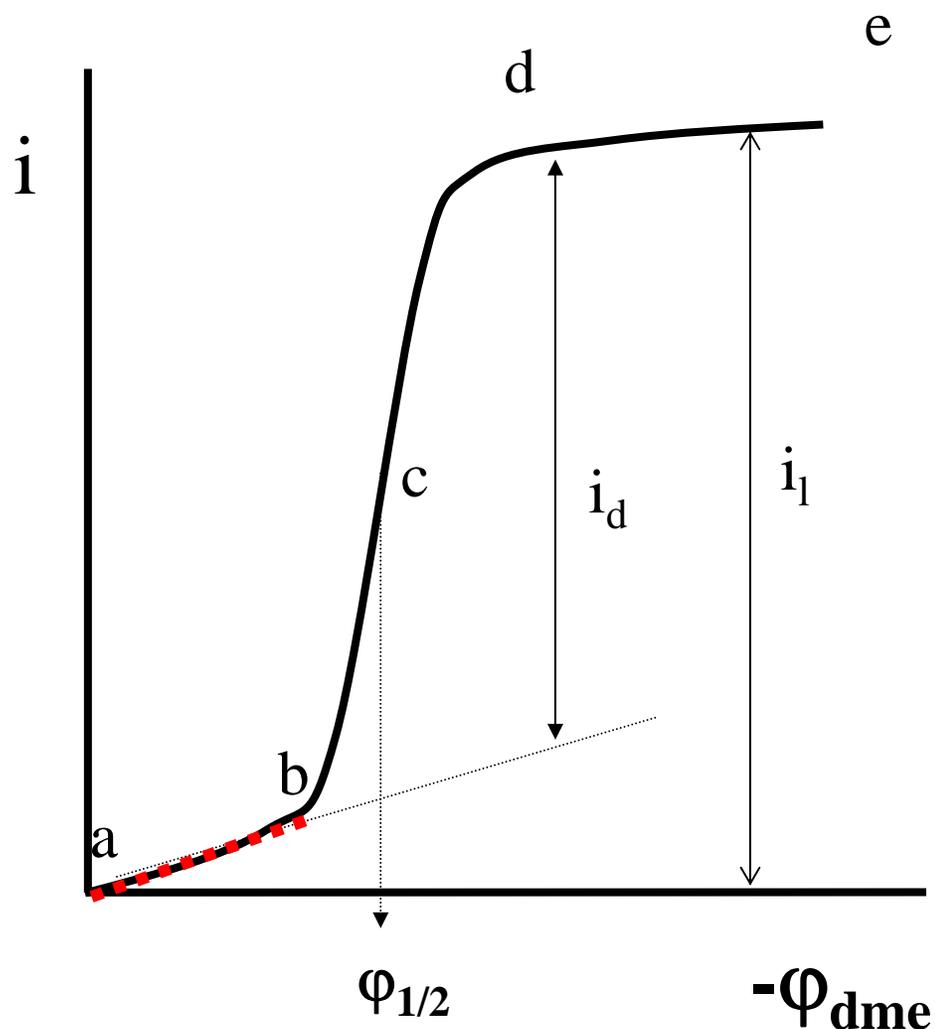
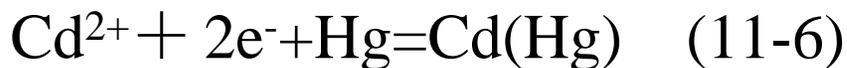


图 11-5 镉的极谱图

2. 电流开始上升点

当外加电压增加达到 Cd^{2+} 的分解电压时，也就是滴汞电极电位变负到等于 Cd^{2+} 的析出电位时，在滴汞阴极上被还原析出金属镉，金属镉再与汞生成镉汞齐。与此同时，甘汞阳极中的汞则被氧化生成氯化亚汞。

电极反应如下：



此时电解池中开始有电解电流通过。这就是图上的b点。

$$\varphi_{\text{dme}} = \varphi_{\text{析}(\text{Cd})} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{Hg})]} \quad (11-8)$$

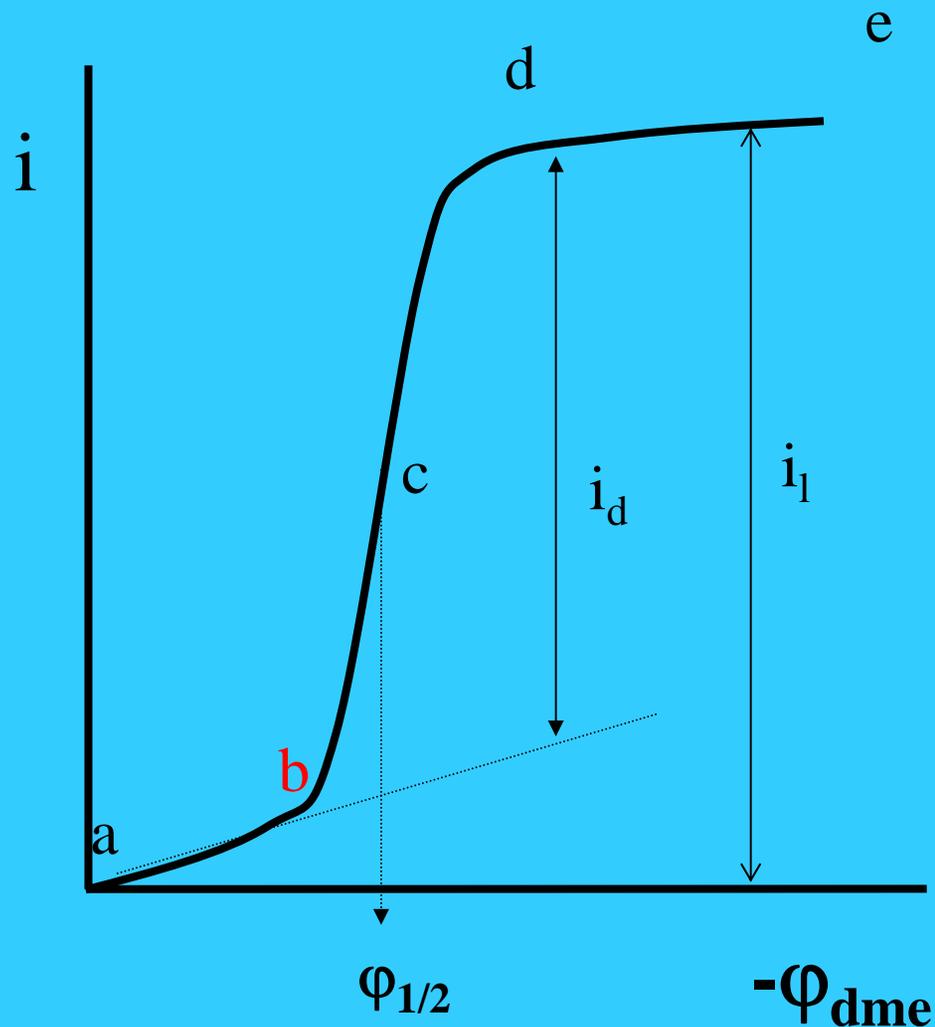


图 11-5 镉的极谱图

3. 电流急剧上升阶段

当继续增加外加电压，使滴汞电极电位较 Cd^{2+} 的析出电位稍微负一些，根据(11-6)可知，变负时， $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Cd}(\text{Hg})]$ 的比值就会变小，于是式(11-4)的平衡就被破坏，滴汞电极表面附近 Cd^{2+} 迅速地被还原，电解电流也就随着急剧上升。即图上的b-c段。

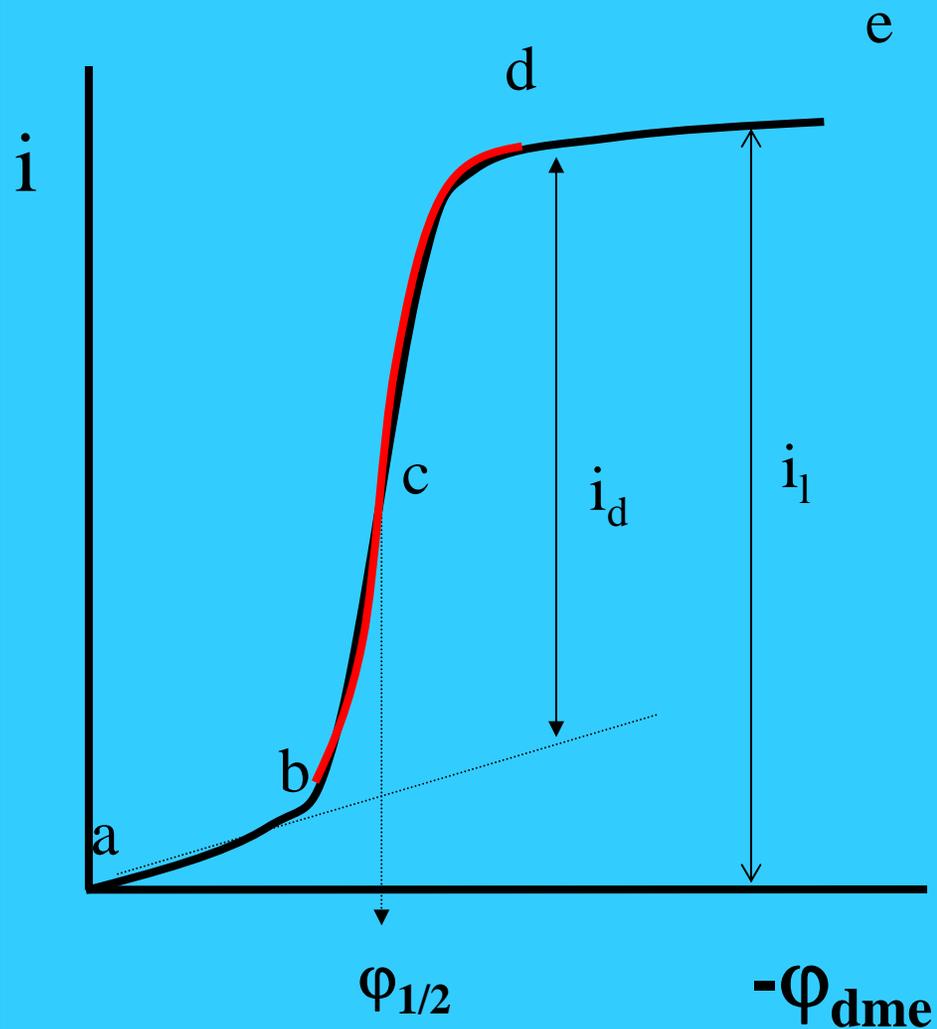


图 11-5 镉的极谱图

由于出现浓差极化现象，使滴汞电极表面附近的 Cd^{2+} 浓度 c^s 低于溶液中 Cd^{2+} 的浓度 c^0 ，破坏了溶液中 Cd^{2+} 浓度的均匀性，因而使 Cd^{2+} 由溶液中向滴汞电极表面扩散。这样，则建立起来的电极平衡又因电极表面附近的 Cd^{2+} 浓度的增大而遭受破坏，结果使得刚扩散过来的 Cd^{2+} 在电极表面还原，产生电解电流。这种由于不断的扩散，因而不断的引起电极反应而产生的电流称为扩散电流。

对于可逆电极过程来说，由于电极反应的速度是很快的，而扩散速度则是较慢的，所以扩散电流的大小取决于扩散速度的大小。当滴汞表面附近的离子参加电极反应之后，浓度由原来的 c^0 降低为 c^s ，而溶液又是静止的，因而在滴汞周围形成一个扩散层。扩散层的厚度（ δ ）约为0.05mm。理论和实验均证明，扩散电流*i*与扩散速度成正比，而扩散速度与扩散层中的浓度梯度成正比，故

$$i \propto \frac{C^0 - C^s}{\delta} \quad i = K (C^0 - C^s) \quad (11-9)$$

4. 极限扩散电流阶段

当外加电压继续增加，使滴汞电极电位负到一定的数值，此时电流继续上升并到达一个稳定值（图中c-d段），以后不随电压的增加而上升，曲线上出现一个平台，即图中的d-e段，此时电流达到极限值，称为极限电流（ i_l ）。

i_l

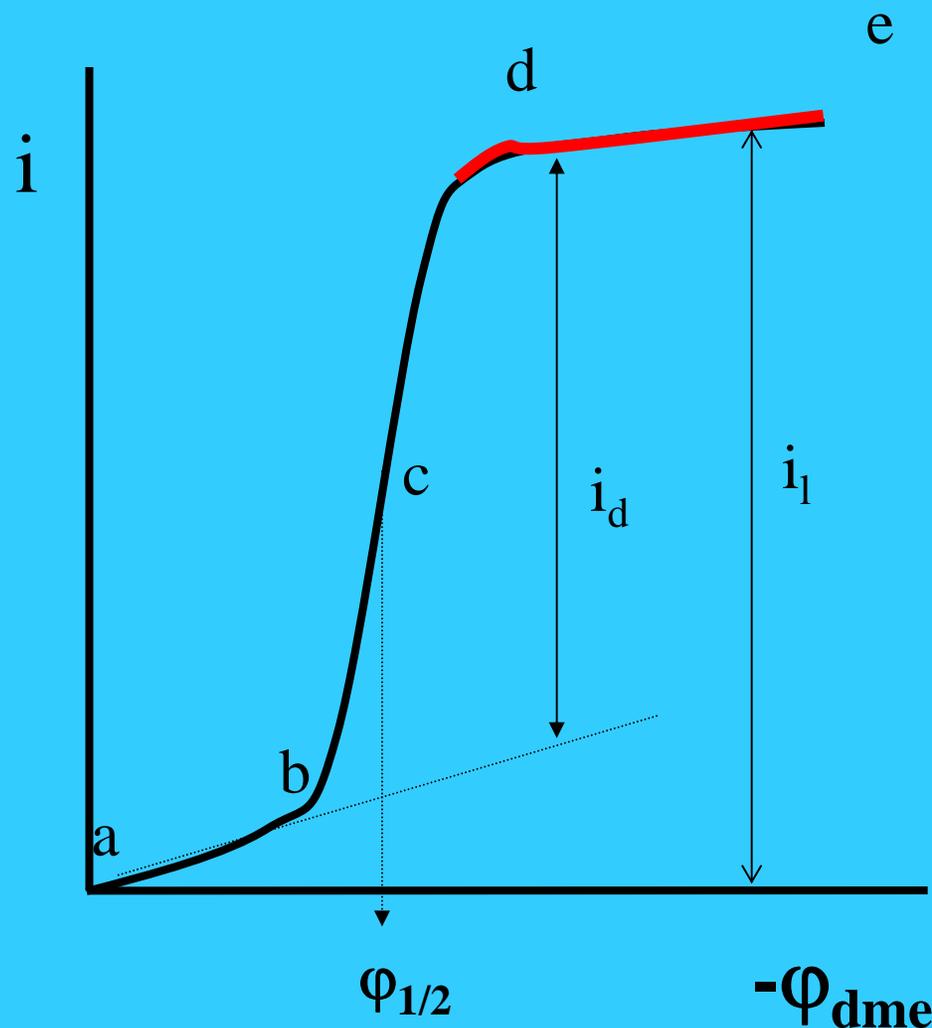


图 4-5 镉的极谱图

由于外加电压已足够大，使电极反应可以进行到如此完全的程度，以致电极表面附近的绝大部分被还原了，其浓度趋近于零，这种情况叫做达到了完全浓差极化。此时 $c^s \rightarrow 0$ ，产生的扩散电流称为极限扩散电流

(i_d)，故式(11-7)可写为：

$$i_d = Kc^0 \quad (11-10)$$

极限扩散电流与溶液中 Cd^{2+} 的浓度成正比，这是极谱定量分析的基础。

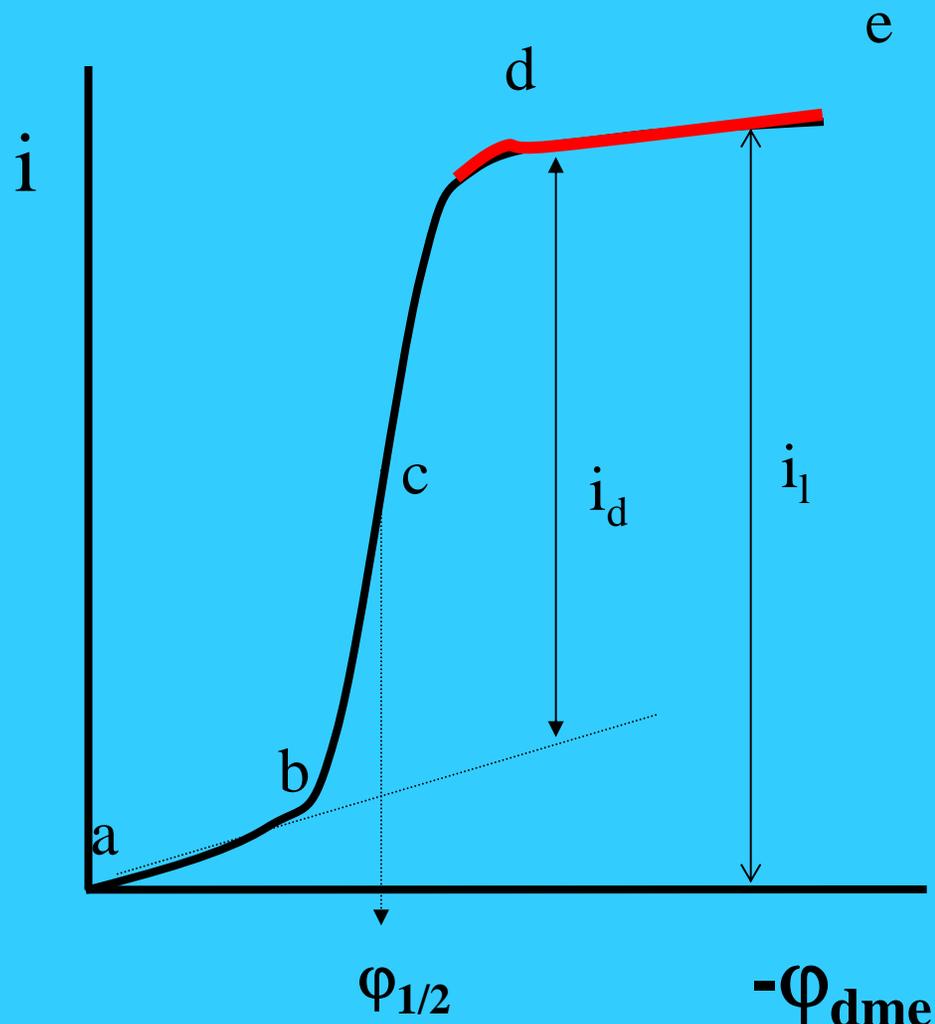


图 4-5 镉的极谱图

四. 极谱波形成过程中的几个问题:

(一) 在极谱分析中, 滴汞电极面积小, 电流密度大, $[\text{Cd}^{2+}]$ 小, 易发生浓差极化称为极化电极, 它的电位随外加电压的变化而变化。

参比电极的表面积较大电解电流密度较小 (微安级), $[\text{Cl}^-]$ 又很大。没有明显的浓差极化现象, 它的电位很稳定, 不随外加电压而变化, 称为去极化极。

极谱波的产生是由于在极化电极上出现浓差极化现象而引起的, 所以其电流-电位曲线称之为极化图或极谱波, 极谱的名称也是由此而来的。

(二) 浓差极化现象的建立，一般需具有下列条件：

(1) 作为极化电极的表面积要小，这样电流密度就很大，单位面积上起电极反应的离子数量就很多， c^s 就易于趋近于零；

(2) 溶液中被测定物质的浓度要低， c^s 也就易于趋近于零；

(3) 溶液不搅拌，有利于在电极表面附近建立扩散层。

(三) 极谱图上的极限电流, 不完全由浓差极化而得, 它包含残余电流 (i_r), 迁移电流 (i_m), 对流电流和扩散电流 (i_d)。

残余电流是外加电压还没有达到被分析物质的分解电压时通过电解池的极微小的电流, 进行定量分析时, 应由极限电流中减去。

迁移电流是由于被测定的离子在电场力的作用下, 趋向电极表面, 并在电极上反应而引起的电流, 可藉助加入大量的支持电解质而消除。

对流电流是指被测定的离子由于对流作用趋向电极表面, 并在电极上反应而引起的电流, 保持溶液静止即可消除。

扩散电流则是由于浓差极化而引起, 在一定条件下极限电流减去残余电流, 即得极限扩散电流, 其大小与被测定物质的浓度成正比。

(四) 极谱图另一特征是半波电位 ($\varphi_{1/2}$)，即扩散电流为极限扩散电流一半时的滴汞电极的电位。当溶液的组分的温度一定时，每一种物质的半波电位是一定的，不随其浓度的变化而有所改变，可作为定性的依据。

*另外，极谱图所以呈锯齿形的振荡，是由于使用滴汞电极时，汞滴作周期性的滴落，引起电流起伏波动所致。

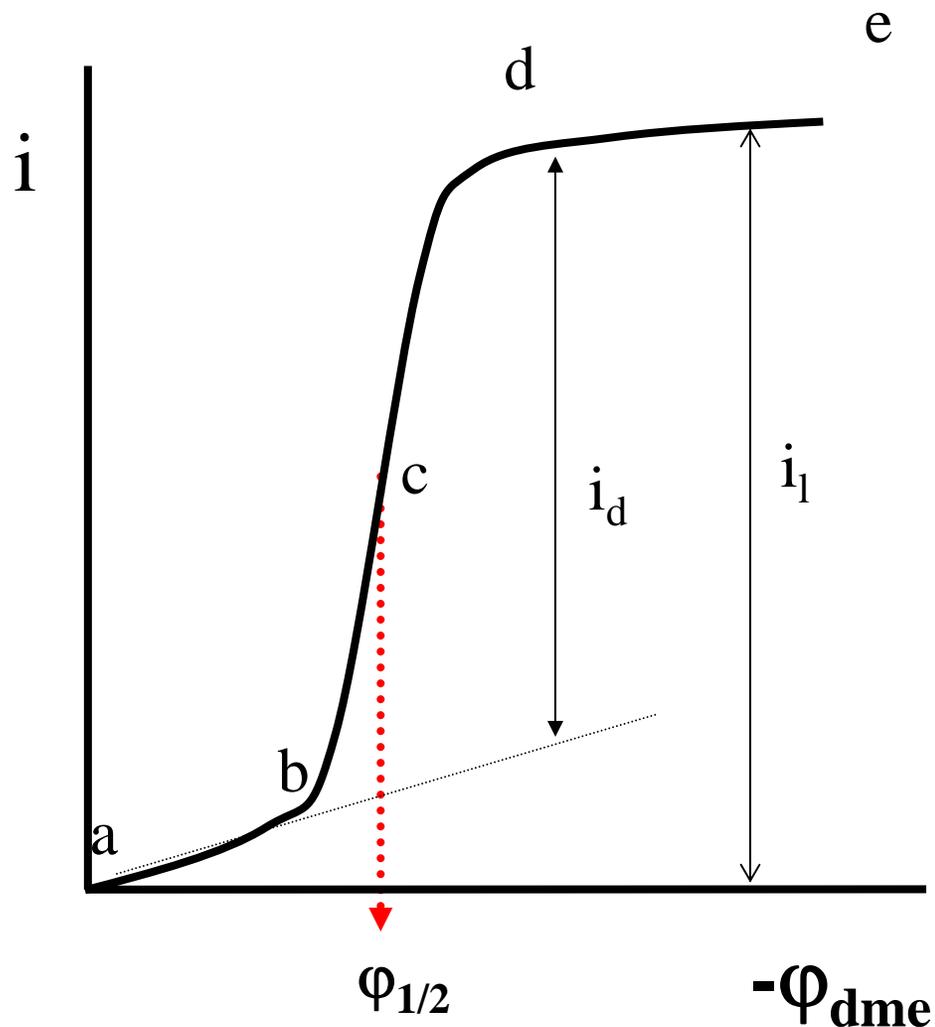


图 4-5 镉的极谱图

§ 11.2 极谱定量分析

一. 扩散电流方程式

扩散电流方程式是指扩散电流 (i_d) 与在滴汞电极上进行电极反应的物质浓度(c)之间的定量关系。

在静止溶液中，消除了迁移电流后，极谱电流就完全受可还原离子扩散速度控制，形成扩散电流。

面积固定的电极



面积不断周期性变化的球面滴汞电极

平面电极表面的线性扩散的情况

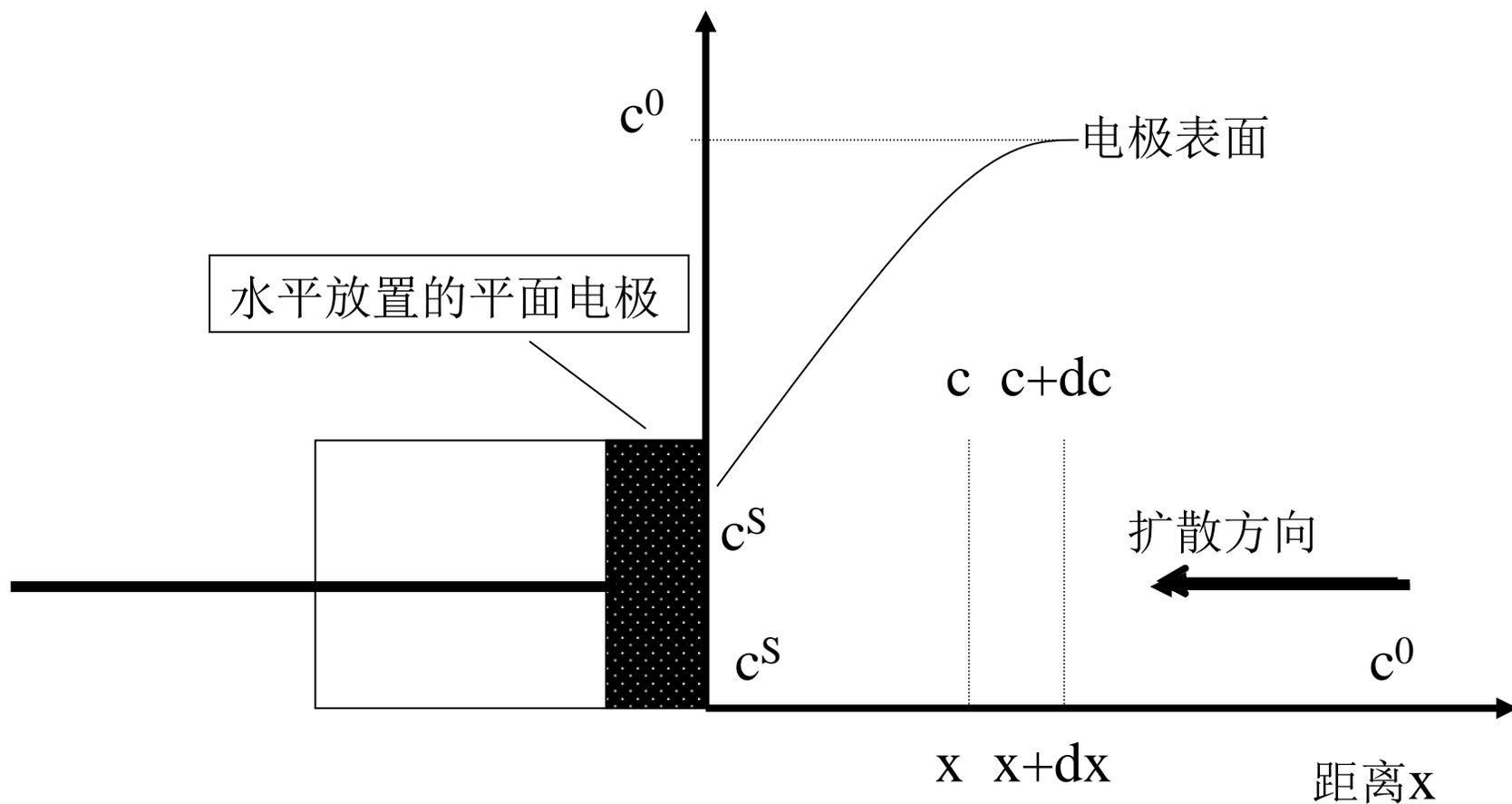


图11-6 平面电极的线形扩散

滙 对于平面电极，当其插入待测物质的溶液中时，待测物质向电极表面的线性扩散（如图4-6），可用Fick第一定律描述，单位时间内通过扩散到达电极表面的被测粒子的量 dn 为：

$$\frac{dn}{dt} = DA \frac{\partial c}{\partial x}$$

其中 n 为物质的量（摩尔数）；

c 为物质的量浓度；

D 为扩散常数；

A 为电极面积（ cm^2 ）

滙 电极附近，被测物浓度 C 的分布，除与距离 X 有关外，还与电解时间 t 有关。

根据Fick's第二定律：
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

选择一定的起始和边界条件，求解以上方程可得电极表面活差梯度：

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c^0 - c^s}{\delta} = \frac{c^0 - c^s}{\sqrt{\pi Dt}}$$

其中 $\delta = \sqrt{\pi Dt}$ 称为扩散层有效厚度。时间越长，扩散层厚度越大。

$$\begin{aligned} i &= ZF \frac{dn}{dt} \\ &= ZFAD \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \\ &= ZFAD \frac{c^0 - c^s}{\delta} = ZFAD \frac{c^0 - c^s}{\sqrt{\pi Dt}} \end{aligned}$$

$$i_d = ZFAD \frac{c^0}{\delta} = ZFAD \frac{c}{\sqrt{\pi Dt}}$$

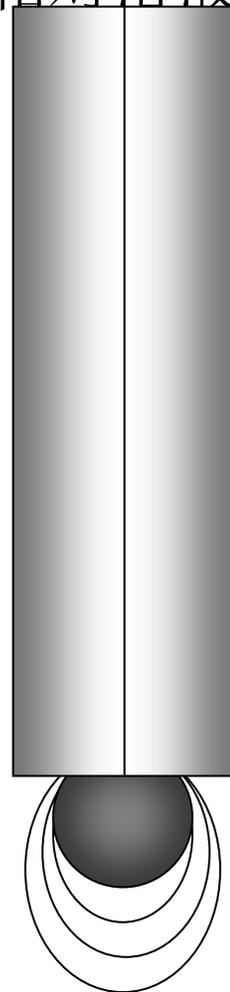
Cottrell方程

对于滴汞电极，由于电极不断生长，产生相对溶液的运动，使得有效的扩散厚度减小。

故：

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}$$

$$i_d = ZFAD \frac{c}{\sqrt{\frac{3}{7} \pi D t}}$$



滴汞电极汞滴滴下几乎是圆球形，其体积：

$$V_t = \frac{4}{3} \pi r_t^3$$

V_t, r_t 为t时刻滴汞的体积及半径。

同时：

$$V_t = \frac{mt}{\rho}$$

m 为汞的流量($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)， ρ 为汞的密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。由此可求得滴汞面积

$$A_t = 4\pi r_t^2 = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi\rho} \right)^{2/3} = 0.85m^{2/3}t^{2/3}$$

$$i_d = 708 ZD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

$$i_d = 708 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

其中:

i_d 为最大扩散电流 (μA),
 D 为离子扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
 m 为汞在毛细管中的流量($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$),
 t 为在测量电流时所加电位下汞滴落下时间($t=\text{s}$),
 c 为离子浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

最大扩散电流是在每滴汞寿命的最后时刻获得的，实际上滴汞的生长和滴下呈周期性，其电流亦随时间呈周期性变化（图11-8）

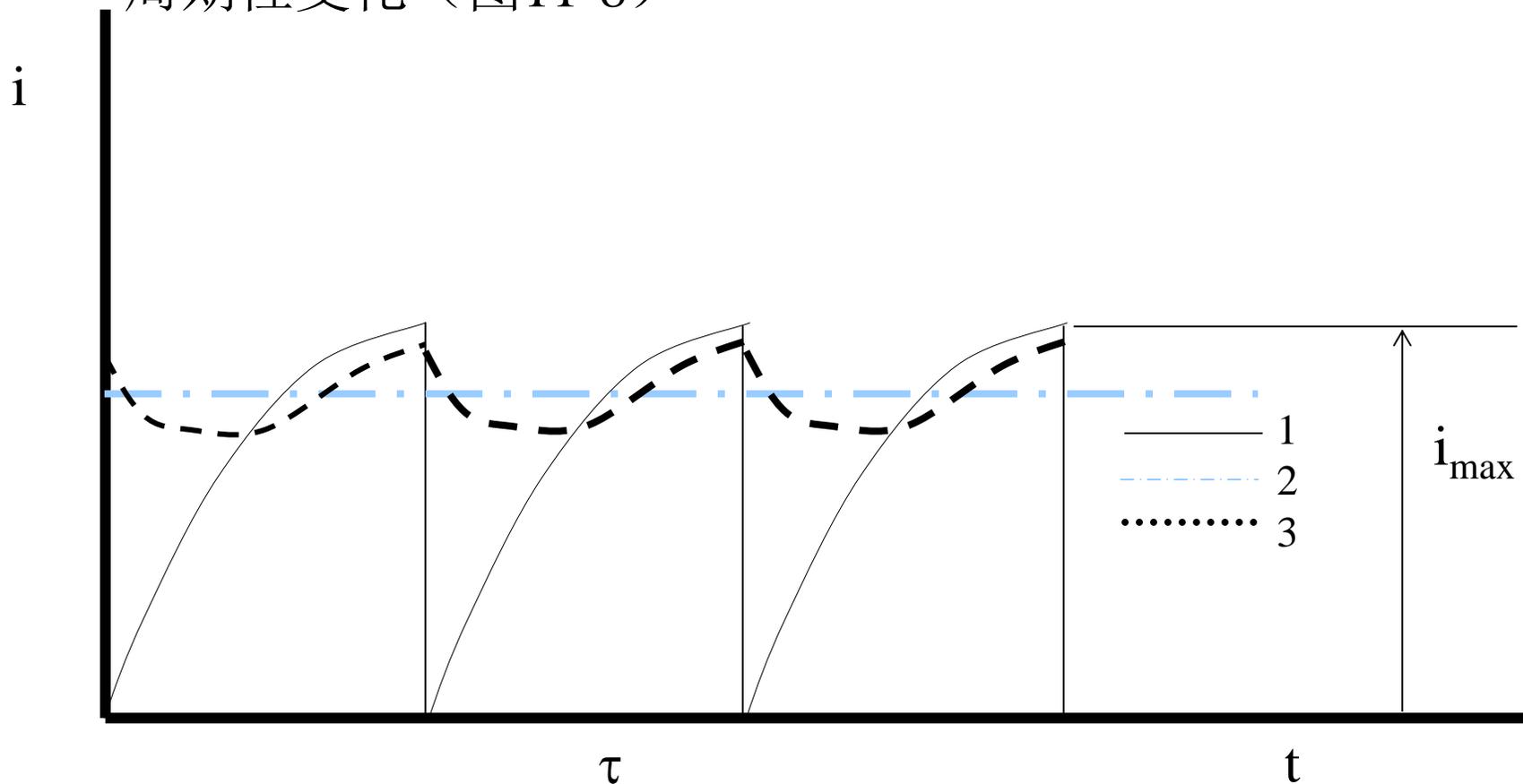


图11-8 扩散电流随时间的变化

当汞滴滴下后，电流急速降至零，然后又逐渐上升至 i_{\max} ，如此反复进行，很明显，如此大的电流起伏，难以用于定量分析，所以在极谱分析中，需要测量整个滴下时间的平均扩散电流，不难理解，整个滴下时间（ τ 从0至t）通过的电量为 Q ，除以滴下时间 t ，则为单位时间内通过的电量，即为平均极限扩散电流 \bar{i}_d ：

$$\bar{i}_d = \frac{Q}{t} = \frac{1}{t} \int_0^t i_d dt = 607 z D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (11-20)$$

式(11-20)称为扩散电流方程式，亦称尤考维奇 (Ilkovic)方程式。

即一定条件下，极限扩散电流与被分析物质的浓度成正比，这就是极谱定量分析的基本关系式。

$$i_d = Kc$$

*扩散电流方程式的适用范围非常广泛，只要电流是受扩散速度控制的，不论是水溶液、非水溶液或熔盐介质，也不论是温度低至 -30°C 或高至 200°C ，扩散电流方程式仍然适用。

**由于平均极限扩散电流与被分析物质的浓度成正比，所以通过测量平均极限扩散电流的大小，即可以求得被分析物质的含量。

二、影响扩散电流的主要因素

在极谱分析过程中，只有保持扩散电流方程式的常数项K不变，才能使极限扩散电流与被测定物质的浓度成正比，影响K值的主要因素有：

（一）毛细管特性的影响

i_d 与 $m^{2/3}t^{1/6}$ 成正比， m 与 t 均为毛细管的特性，任何改变都会相应引起扩散电流的变化， $m^{2/3}t^{1/6}$ 称为毛细管常数。

汞流速 m 与汞柱压力 p 成正比，即 $m=k_1p$ ，
滴下时间 t 则与汞柱压力 p 成反比，即 $t=k_2/p$

$$m^{2/3}t^{1/6}=(k_1/p)^{2/3}(k_2/p)^{1/6}$$

由于 $i_d \propto m^{2/3}t^{1/6}$

所以 $i_d \propto p^{1/2}$

也就是说，扩散电流与汞柱压力的平方根成正比，一般作用于滴汞上的压力是以贮汞瓶中的汞面与滴汞电极末端之间的汞柱高度 $h(\text{cm})$ 来表示，因此：

$$i_d \propto h^{1/2} \quad (4-17)$$

*在实际操作中，应该保持汞柱高度不变。在分析标准溶液与未知试样时，要用同一支毛细管，并在同样的汞柱高度下记录极谱图，才能得到准确的结果。

**另外，扩散电流与汞柱高度的平方根成正比，这是受扩散速度所控制的电极反应的一个特性，可用来检验电极反应是否受扩散速度所控制。

***根据扩散电流方程式，尚可得到下列关系：

$$I = 607 zD^{1/2} = \frac{i_d}{m^{2/3} t^{1/6}} \quad (4-18)$$

式中 I 称为扩散电流常数，此常数与毛细管特性无关，可用于判断数据的重现性。

（二）温度的影响

在扩散电流方程式中，除了 Z 以外，其它各项都受温度的影响，但主要是 D 受温度的影响。实验证明，在室温时，扩散电流的温度系数约为 $+1.3\%/^{\circ}\text{C}$ 。因此在实验过程中，必须将温度控制在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的范围内，才可使扩散电流因温度的变化而产生的误差不大于 1% ，但是在实际应用中，由于标准与试样在同一条件下进行测定，所以温度的差别很小，可以忽略，而可以不采用恒温装置。

（三）溶液组份的影响

从扩散电流方程式可知，扩散电流与扩散系数 $D^{1/2}$ 成正比，而扩散系数 D 与溶液的粘度有关。粘度越大，物质的扩散系数就越小，因此 i_d 也随之而减小，溶液组份不同，其粘度也不同，对扩散电流的影响随之而不同，所以在极谱分析中，要求保持标准溶液和试样溶液的组份基本上相一致。

三. 极谱分析中的干扰电流

在极谱分析中，除了前面讨论的扩散电流以外，还有其它因素引起的干扰电流，这些干扰电流和扩散电流的本质区别，就是它们与被测物质浓度之间无定量关系，因此它们的存在严重地干扰极谱分析，实验时必须设法除去。

(一) 残余电流

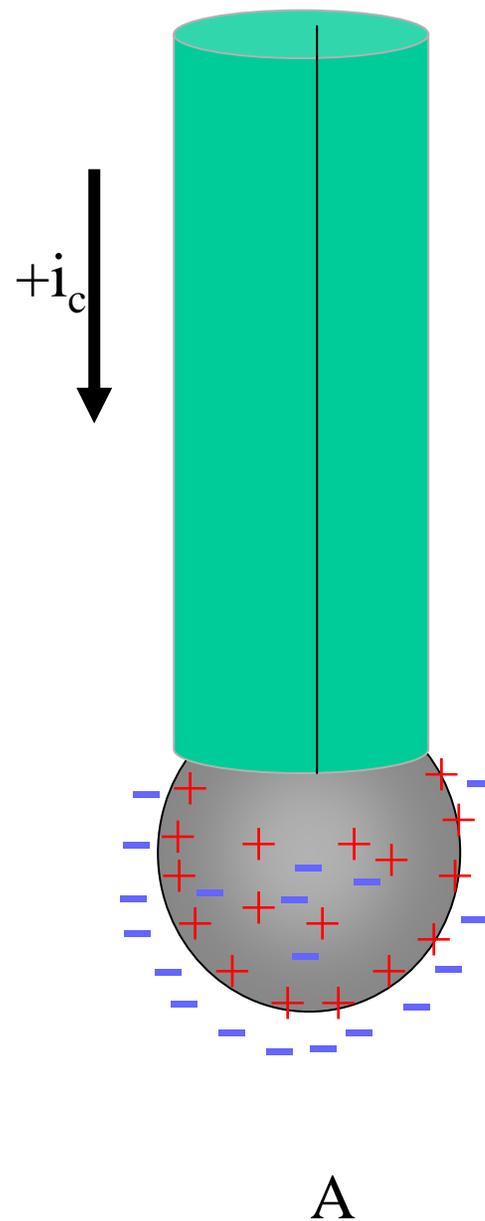
在进行极谱分析时，当外加电压虽未达到被测物质的分解电压时，但仍有微小的电流通过电解池，这种电流称为残余电流，残余电流一般是很小的（约零点几 μA ），然而对测定微量物质（如 $<10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）却有影响，因为此时被测物质产生的扩散电流很小，甚至比残余电流还小，以致残余电流会掩蔽被测物质的极谱波而影响测定。

残余电流包括：杂质电解电流及充电电流

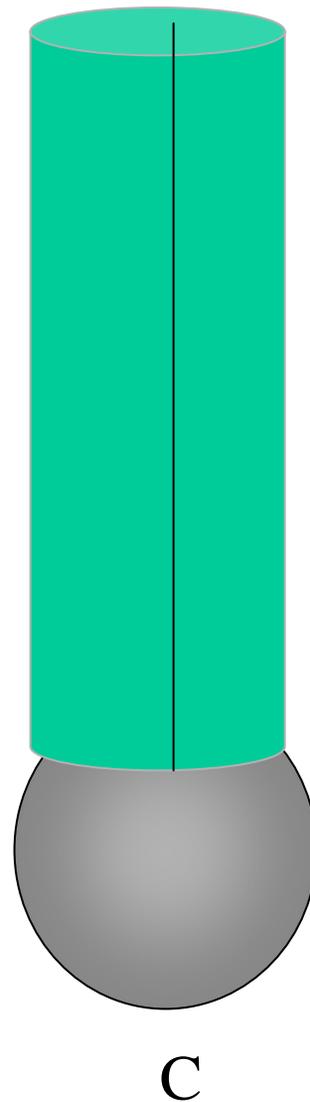
1. 电解电流是溶液中易于在滴汞电极上还原的微量杂质所引起的，如 O_2 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等，但这一部分电流通常是十分微小的。

2. 充电电流是残余电流的主要组成部分，也是影响极谱法灵敏度的主要因素，其产生原因可解释如下：

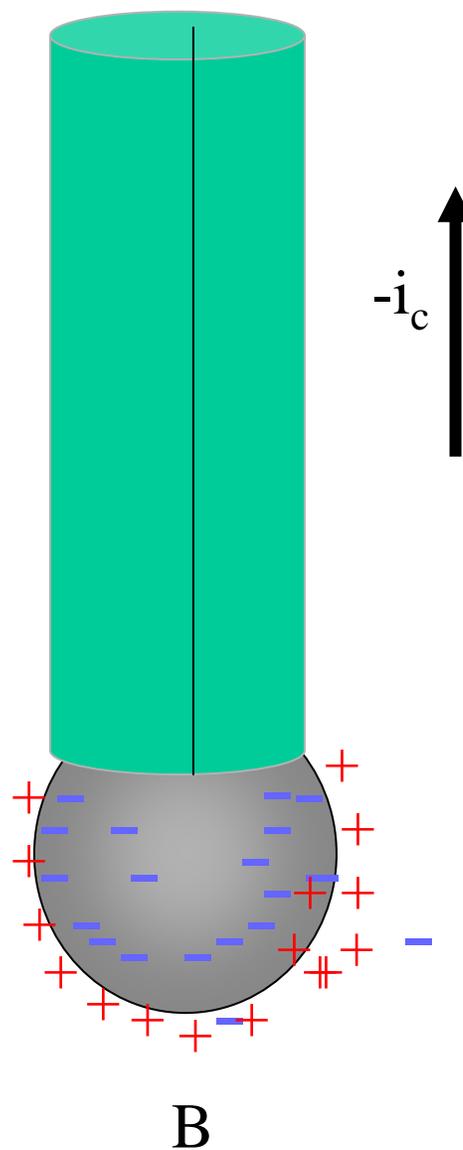
电解池中装有已除氧的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 溶液，并将滴汞电极和甘汞电极插入其中，如将滴汞电极和甘汞电极短路，则滴汞电极将具有甘汞电极的电位，甘汞电极中的汞层与其相接触的氯化亚汞、氯化钾溶液的界面之间有双电层，汞带正电荷，溶液则带相当量的负电荷，当两者短路后，甘汞电极便向汞滴表面充以正电荷，溶液则带有负电荷，在界面上形成双电层（如图 11-9 中 A 所示）。



如果在两极间施加外加电压使滴汞电极的电位逐渐变负，电子便从电源负极流入滴汞电极，于是表面带的正电荷便逐渐减少，当滴汞电极的电位达到某一值时（本例中为-0.56V，对摩尔甘汞电极），汞滴表面不带电荷，此时滴汞电极的电极电位称为零电荷电位（如图11-9中C所示）。



再继续增加外加电压使滴汞电极的电位更负时，汞滴表面就带负电荷，并从溶液中把相当量的正离子吸引到表面附近，形成符号相反的双电层（如图11-9中B所示）。



可以看出，这种双电层的性质如同一个电容器，在一定的电位时具有一定的电容量。因此，当滴汞电极的电位正于零电荷电位时，应向汞滴充以正电荷，因此便有电流从甘汞电极经外电路流向滴汞电极（负电流）；在零电荷电位时，汞滴不带电荷，电流为零；当滴汞电极的电位负于零电荷电位时，应向汞滴充以负电荷，因此便有电流从滴汞电极经外电路流向甘汞电极（正电流），这便是充电电流，如图11-9所示。

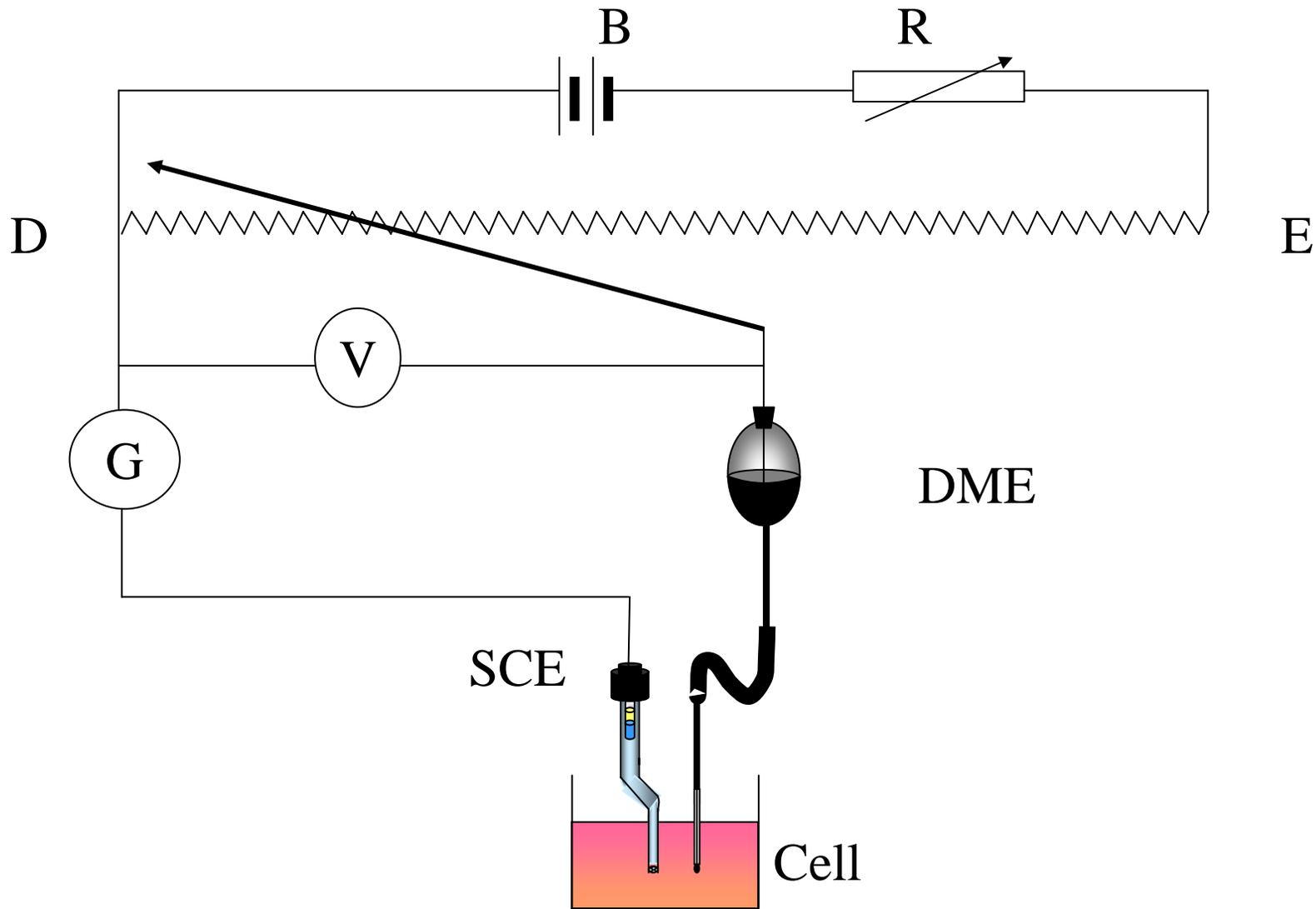


图11-2 极谱法装置图

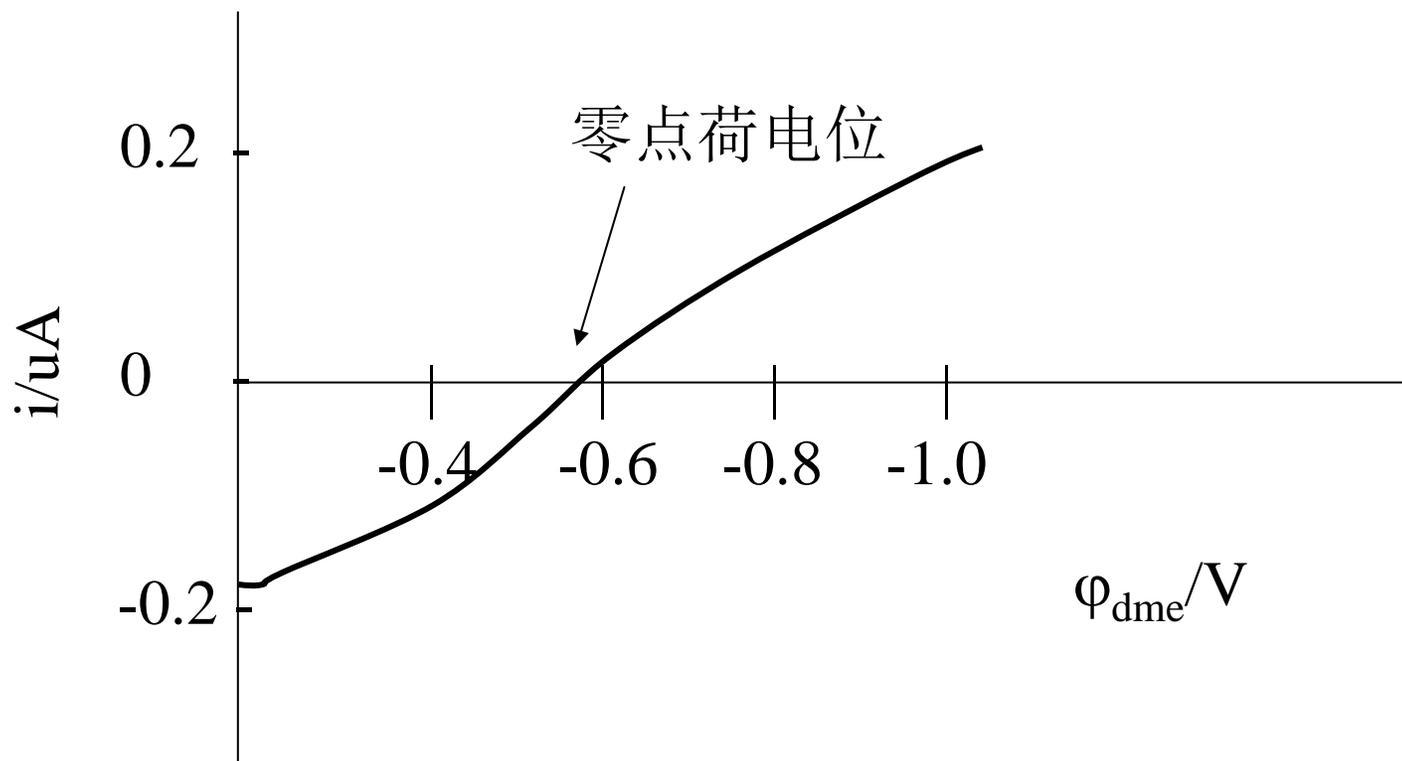
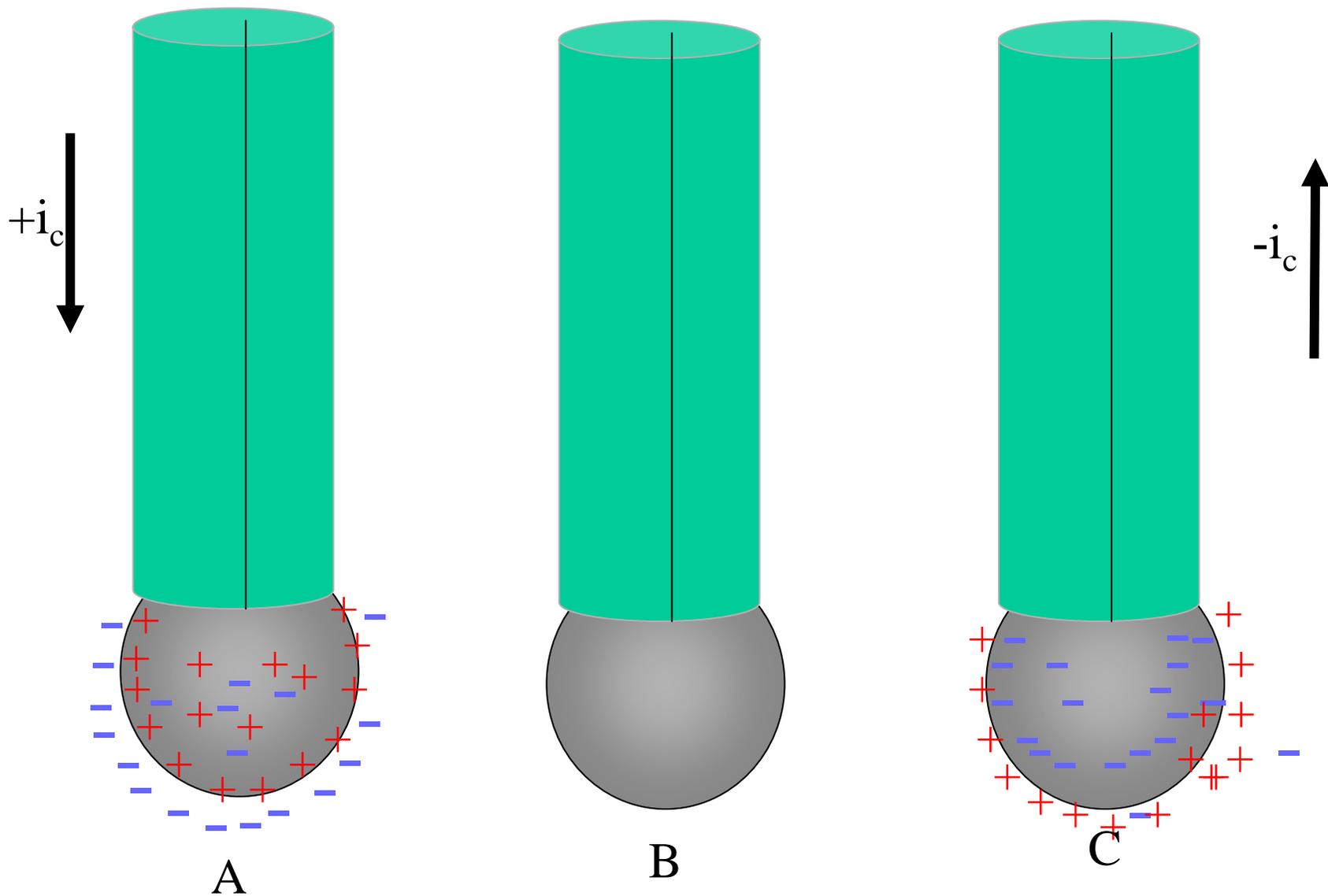


图11-9 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 的充电电流曲线示意图



充电电流示意图

*对于面积固定的静止电极来说，当两个电极短路时的电位达到相等时，电荷便停止充入，充电电流是瞬时的，但是滴汞电极的表面积是不断改变的，因此必须连续不断地向汞滴充以正电或负电，才能使其表面具有相当于该电位时所应有的电荷密度值，这样便形成了连续不断的充电电流，当然，如在电极上同时有电极反应存在，那么在电解电流上也同时叠加了充电电流。

充电电流与滴汞电极的电位，电位变化速率及电极面积变化率有关。若 C_0 代表单位面积上电容（ $F \cdot cm^{-2}$ ）， A 和 φ 代表 t 时刻电极面积（ cm^2 ）和电极电位（ V ）， φ_0 为汞滴不带电荷的零电荷电位（单位为 V ）则滴汞电极上所充电荷为：

$$Q = A \cdot C_0 \cdot (\varphi - \varphi_0)$$

充电电流为：

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = C_0(\varphi - \varphi_0) \frac{dA}{dt} + A \cdot C_0 \frac{d\varphi}{dt} \quad (4-19)$$

可以看出，充电电流与电极面积变化速率 $\frac{dA}{dt}$ 和电位变化速率 $\frac{d\varphi}{dt}$ 有关。

在直流极谱法中，电位变化速率很慢（100~200 my/min, 1~3mV/s）对于一滴汞（3~5s）而言，可认为 $\frac{d\varphi}{dt}=0$ ，则上式可写为：

由上式可知：

$$i_c = \frac{dA}{dt} C_0 (\varphi - \varphi_0) \quad (4-20)$$

$$\frac{dA}{dt} = \frac{d}{dt} (0.85m^{2/3}t^{2/3})$$

$$= \frac{2}{3} \times 0.85m^{2/3}t^{-1/3}$$

$$= 0.567m^{2/3}t^{-1/3}$$

$$i_C = C_0 \cdot (\varphi - \varphi_0) \frac{dA}{dt}$$
$$= 0.567 \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{-1/3} C_0 \cdot (\varphi - \varphi_0)$$

* $\frac{d\varphi}{dt}$ 大时则不可忽略

**对与伏安法 $\frac{dA}{dt} = 0$.

例：已知 $C_0 = 20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ， $m=1\text{mg}/\text{s}$ ， $t=4\text{s}$ ， $\varphi-\varphi_0=1.0\text{V}$ ， $z=1$ ，
 $D=1.0\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ ， $C=1.0\times 10^{-4}\text{mol}/\text{L}$ 金属离子，据式
(11-21) 可求出

$$i_c = 0.11\mu\text{A}$$

根据尤考维奇方程式可计算

$$i_d=0.24\mu\text{A}$$

*计算表明, 充电电流的大小为 10^{-7}A 数量级, 这相当于浓为 $10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 物质所产生的扩散电流的大小, 这就限制了普通极谱法的灵敏度。

*在测量扩散电流时, 对残余电流一般采用作图的方法加以扣除。

(二) 迁移电流

1. 迁移电流产生:

来源于电解池的正极和负极对被分析离子的静电吸引力或排斥力。

例如电解 $10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, Pb^{2+} 在滴汞电极上还原, 由于浓差极化, 使得溶液中 Pb^{2+} 受到扩散力的作用而向电极表面附近扩散, 产生扩散电流。此外, 作为负极的滴汞电极对正离子的静电吸引作用, 使有更多的 Pb^{2+} 趋向滴汞电极表面而被还原, 因而观察到的总极限扩散电流比只有扩散电流时为高, 此种由于电极对被分析离子的静电吸引力, 而使更多的离子趋向电极表面, 并在电极上还原所产生的电流称为迁移电流, 迁移电流与被分析物质的浓度之间并无定量关系, 故应加以消除。

2. 迁移电流消除：

如果向电解池中加入大量电解质，由于负极对所有正离子都有静电吸引力（无选择性），所以作用于被分析离子的静电吸引力就大大地减弱了，从而使由静电引力引起的迁移电流趋近于零，达到消除迁移电流的目的。

加入的电解质称为“支持电解质”。支持电解质是一些能导电但在该条件下不能起电极反应的所谓惰性电解质，如氯化钾、盐酸、硫酸等。一般支持电解质的浓度要比被测物质浓度大50—100倍。

*在实际应用中，由于处理试样所用的酸，碱溶剂以及试样中大量存在的其它物质，其浓度一般远超过被测物质的浓度，它们即可起到支持电解质的作用，所以一般不用另外再加支持电解质。

(三) 对流电流

在电解过程中，待测离子向电极上运动并在电极上发生电极反应的方式除了扩散和电迁以外，还有对流作用。而在极谱分析中，要使电流完全受扩散控制，也必须消除溶液中待测离子的由于对流而引起的电流，在滴汞电极上只要使溶液保持静止，一般不会有对流作用发生。

(四) 极谱极大

在极谱分析中，常常有一种特殊的现象发生，这就是当电解开始的时候，电流随电压的增加而迅速地上升到一个很大的值，然后下降到扩散电流区域，以后电流保持不变，见图4-11曲线1。这种电流-电位曲线上出现的比扩散电流要大得多的不正常的电流峰，称为极谱大或畸峰。

极谱极大的高度与被测物质浓度之间并无简单的关系，又影响扩散电流和半波电位的准确测量，故应加以消除。

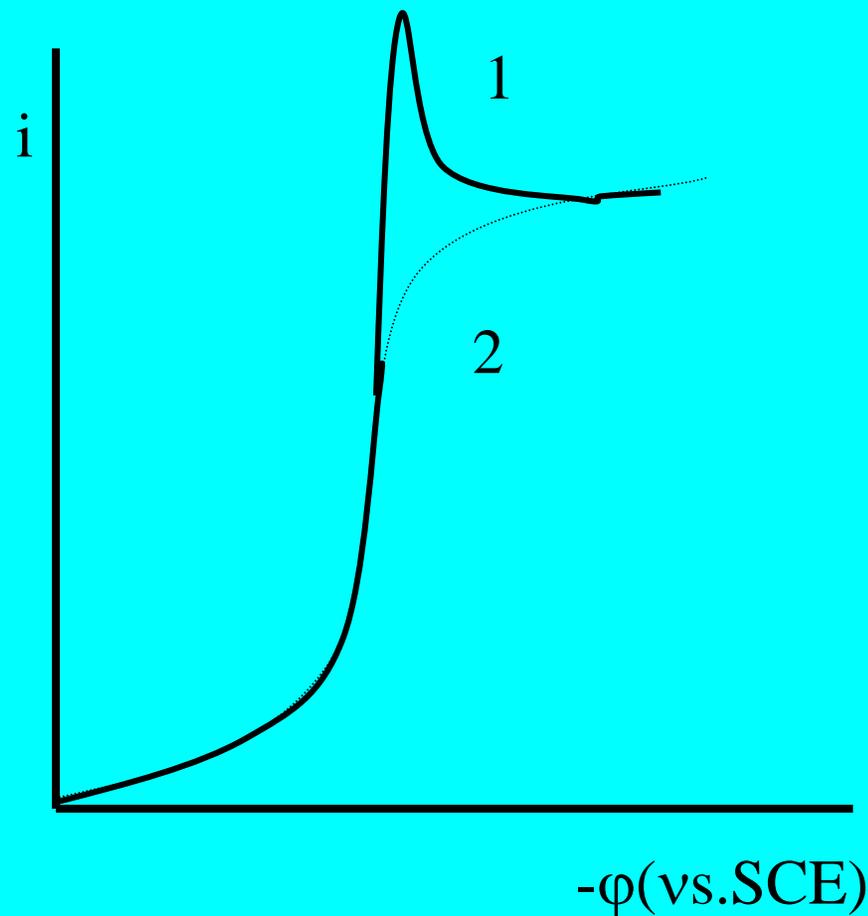


图11-11 极谱极大

产生电流畸峰的原因：

汞滴在成长过程中，它的表面上产生了切向运动，致使表面附近的溶液被搅动，破坏了浓差扩散，可还原或可氧化物质急速地达到电极表面，所以电流也就剧烈地增加；切向运动的出现是由于汞滴表面各部分的表面张力不均匀而引起的，表面张力小的部分要扩张，表面张力大的部分要收缩，引起切向运动；表面张力的不均匀是由于汞滴表面各部分的电位分布不均匀所造成的，电位的不均匀是由于可还原离子在汞滴表面各部分的单位面积上还原的速度（即电流密度）不均匀所致；汞滴的上部，在某种程度上被毛细管的末端所屏蔽，因此汞滴下部的电流密度较上部为大。

当电流峰上升至极大值后，此时被还原离子因为迅速消耗，在电极表面附近的浓度已趋近于零，达到完全浓差极化，电流就立即下降到扩散电流区域。

极谱极大的抑制：

极谱极大可用表面活性物质来抑制。

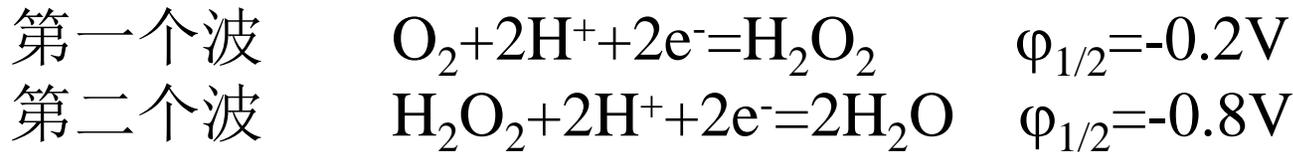
由于表面活性物质能吸附在汞滴表面上，并使汞的表面张力降低，表面张力较大的部分吸附较多，降低也较多；表面张力较小的部分吸附较少，降低也较少，这样汞滴各部分的表面张力就均匀了，避免了切向运动，消除了极大，如图（4-11）中曲线2。

常用抑制极大的表面活性物质：

明胶，聚乙烯醇、Triton（曲通）X-100及某些有机染料等。

(五) 氧电流 (氧波)

在室温时, 常压下, 氧在溶液中的溶解度约为 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当进行电解时, 试液中的氧在电极上被还原, 产生两个极谱波。



由于氧波的波形很倾斜, 延伸得很长, 它的两个波占了从 $0\sim -1.2\text{V}$ 极谱分析最有用的电位区间, 重叠在被测物质的极谱波上, 干扰很大, 应设法消除。

常用的除氧方法:

1. 通入惰性气体10 ~ 20min, 可使溶液中的氧驱除干净,
从而消除氧电流, 常用的惰性气体有 H_2 、 N_2 及 CO_2 ,
但 CO_2 仅适用于酸性溶液。
2. 在中性或碱性溶液中, 可加入 Na_2SO_3 来还原氧, 但当
溶液为酸性时, SO_2 亦可在电极上还原产生极谱波,
故不适用。
3. 在强酸性介质中, 加入 Na_2CO_3 使生成 CO_2 , 或加入还
原铁粉与酸作用而生成 H_2 , 可驱除溶液中的氧。

(六) 氢波

极谱分析一般都是在水溶液中进行的，溶液中的氢离子在足够负的电位时会在滴汞电极上还原析出而产生氢波（尽管氢在汞电极上有较大的起电位，不易电解析出）。

在酸性溶液中，氢离子在滴汞电极上的析出电位约为 $-1.2 \sim -1.4\text{V}$ （随酸度而不同，）产生很大的还原电流，所以半波电位较负的离子如 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 等的极谱波位于一个非常大的氢波之后，无法测得，所以它们就不能在酸性介质中进行测定，而一般应在氨性溶液中进行分析。

在中性或碱性溶液中，氢离子在很负的电位下开始起波，因此氢波的干扰作用大为减少。例如在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 季氨碱[如 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$]的溶液中可用极谱法测定半波电位很负的碱金属离子。

除以上六种干扰电流外，在实际工作中，还应设法消除以下两种干扰因素。

(1)波的重叠

两种物质的极谱波半波电位如果相差不到 $300/Z$ mV，那么这两个极谱波就会重叠起来，不易分辨，影响测定。为了消除极谱波的重叠现象，可加入适当的络合剂，以改变它们的半波电位，使两个波分开，或采用化学分离的方法，除去干扰物质。

(2)前放电物质的影响

如果被测物质的半波电位较负，而溶液中又同时存在着大量的（其量大于被测物质10倍）半波电位较正易于还原的物质，尽管他们的半波电位相差大于 $300/Z$ mV，但由于该物质先在电极上还原，并产生很大的扩散电流，因而掩蔽了后还原物质的极谱波，使之无法测定，这称之为前放电物质或前波的干扰。

*在极谱分析中，经常遇到的前放电物质是 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} ，在没有适当络合剂存在的情况下，它们在正电位时就开始还原，所以影响很大。一般常采用的在强酸性介质中加入还原铁粉的方法，使 Cu^{2+} 成为金属铜析出，将 Fe^{3+} 还原为半波电位很负的 Fe^{2+} ，从而消除干扰。

**在上述各种干扰电流中，除了残余电流可用作图法扣除外，其它干扰电流都要在实验中加入适当的试剂后分别予以消除。另外，为了改善波形、控制试液的酸度，还需加入其它一些辅助试剂，这种加入各种适当试剂后的溶液，称为极谱分析的底液（Supporting Solution）。

五、定量分析方法

在极谱图上，极限电流减去残余电流后即得与溶液中被测离子浓度成正比的极限扩散电流。由扩散电流的大小，可计算出被物质的含量。

（一）极谱波高的测量

在极谱分析中，极限扩散电流的大小可以用极谱波的波高（mm或记录纸格子数）来表示，而不必测量扩散电流的绝对值，当需要用电流绝对值表示时，则可根据波高与记录仪的灵敏度算得。

波高的测量一般采用三切线法。如图11-11所示。

在极谱波上通过残余电流，极限电流和扩散电流分别作出AB、CD及EF三条切线，相交于O和P点，O与P两点间的垂直距离h即为波高。

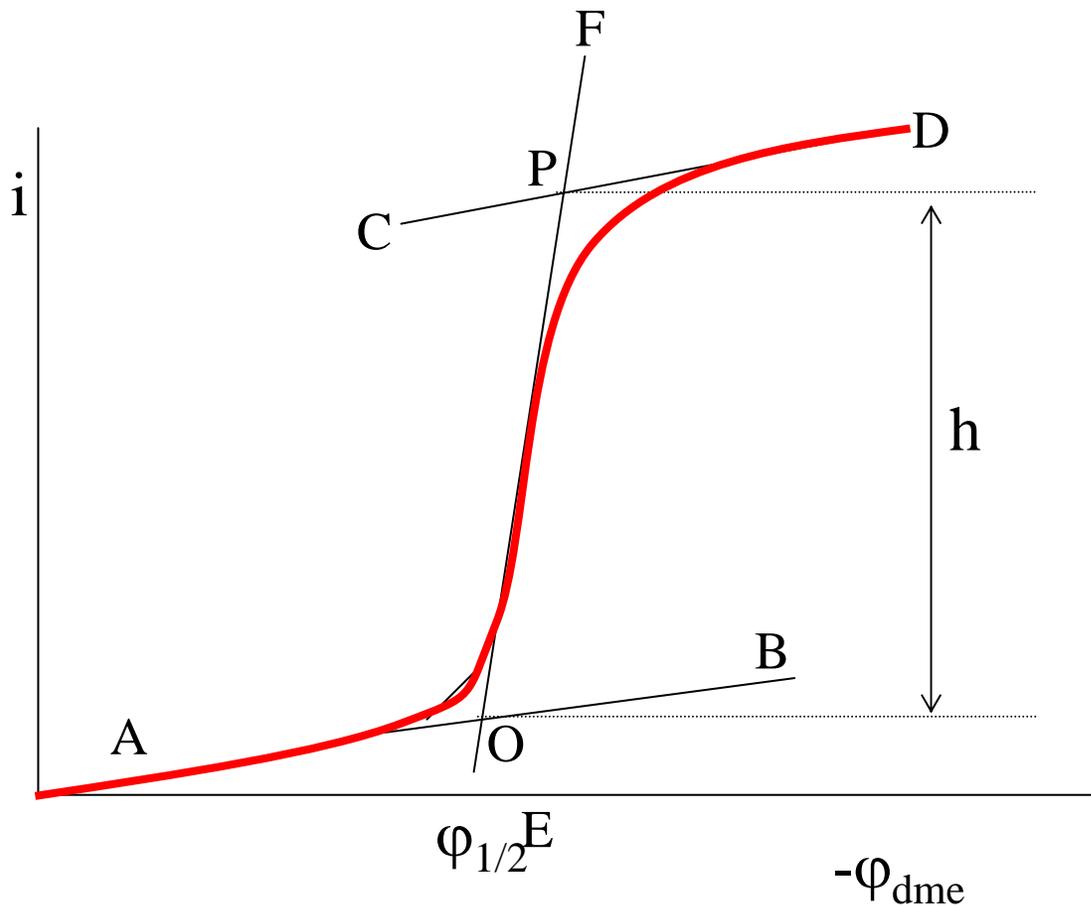


图 11-12 极谱波高的测量

(二) 极谱定量方法

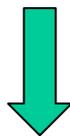
校准曲线法 标准加入法

先测定体积为 V_x ，浓度为 c_x 的未知溶液的极谱图（图11-12中的曲线1），测得其波高 h 。

然后加入一定体积（ V_s ）的被测物质的标准溶液（ c_s ），在同一实验条件下再记录极谱图（曲线2），并测得波高 H 。

由扩散电流方程式得：

$$\begin{cases} h = Kc_x \\ H = K\left(\frac{V_x \cdot c_x + V_s c_s}{V_x + V_s}\right) \end{cases}$$



$$c_x = \frac{C_s V_s h}{H(V_x + V_s) - hV_x} \quad (11-26)$$

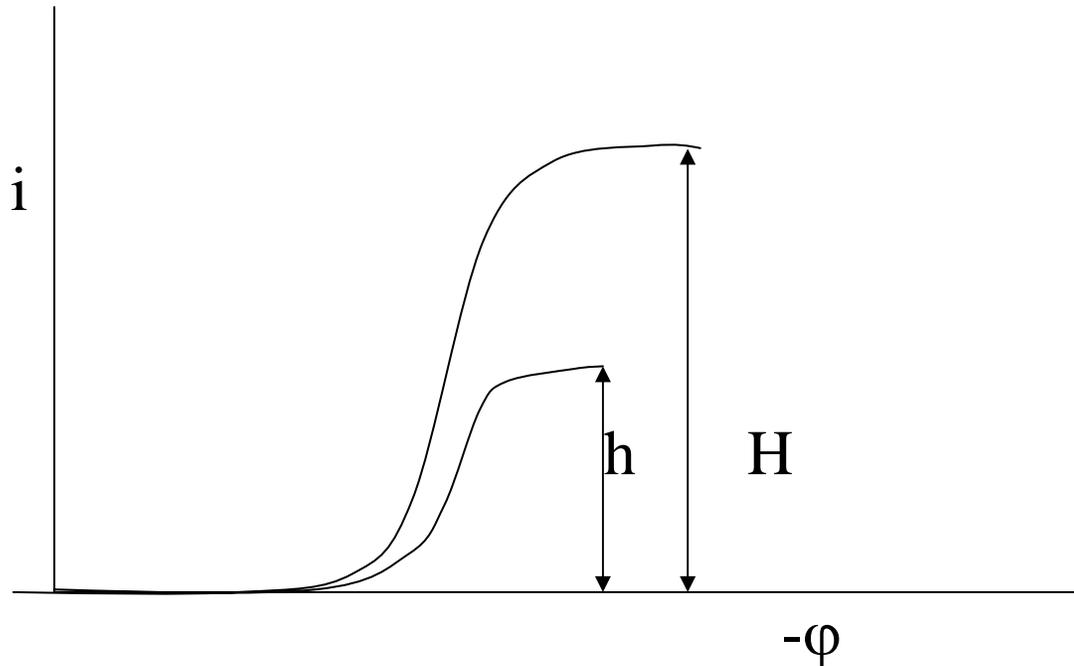


图11-13 标准加入法

- * 由于加入标准溶液前后试液的组成基本保持一致，基本上消除了底液不同所引起的误差，所以方法的准确度较高。
- ** 采用标准加入法时有一个前提，即波高与浓度应成正比关系，也就是校准曲线应通过原点时，才能使用。

§ 11.3 极谱波的类型及其方程式

一、极谱波的类型

(一) 按电极反应的可逆性区分

极谱波可以分成两类：可逆波与不可逆波，其根本区别在于电极反应是否表现出明显的电化学极化。

1、可逆波

电极反应的速度很快，比电活性物质从溶液向电极表面扩散的速度来得快，所以极谱波上任何一点的电流都是受扩散速度所控制（因为整个过程是受最慢的一步作用所控制），成为扩散电流。在这里，电极反应的进行不表现出明显的过电位，能斯特公式完全适用，即在任一电位下，电极表面均能迅速达到平衡，符合能斯特公式（用电极表面物质浓度），可逆极谱波的波形一般是很好的，如图11—14曲线1。

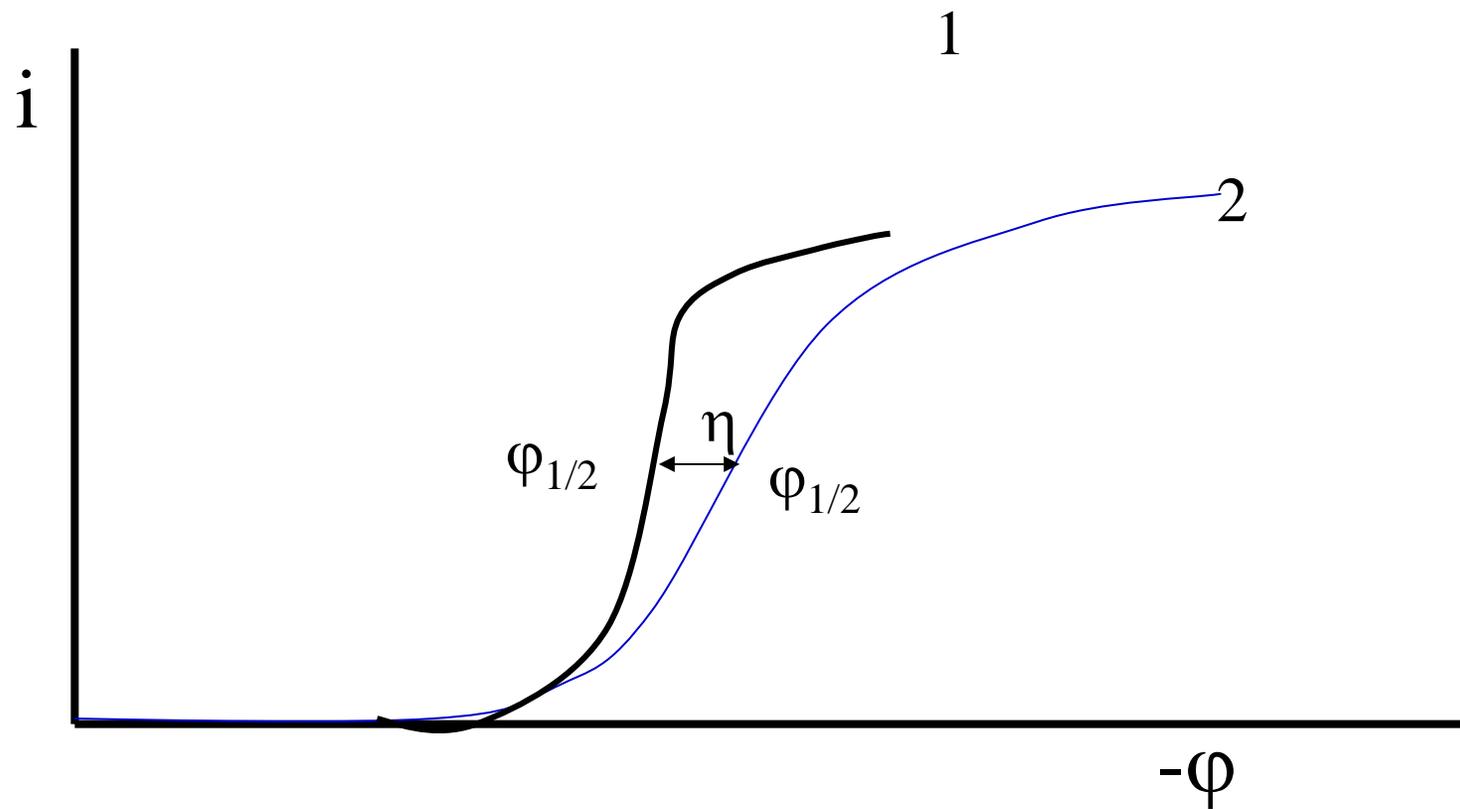


图4-14 可逆波与不可逆波
1-可逆波 2-不可逆波

2、不可逆波

电极反应的速度比扩散的速度来得慢，极谱波上的电流不完全由扩散速度所控制，而是受电极反应速度所控制，要使电活性物质在电极上反应，产生电流，就需一定的活化能，也就是要增加额外的电压，表现出明显的过电位。因此，不能简单地应用能斯特公式，不可逆极谱波的波形较差，延伸较长，如图11—14曲线2。

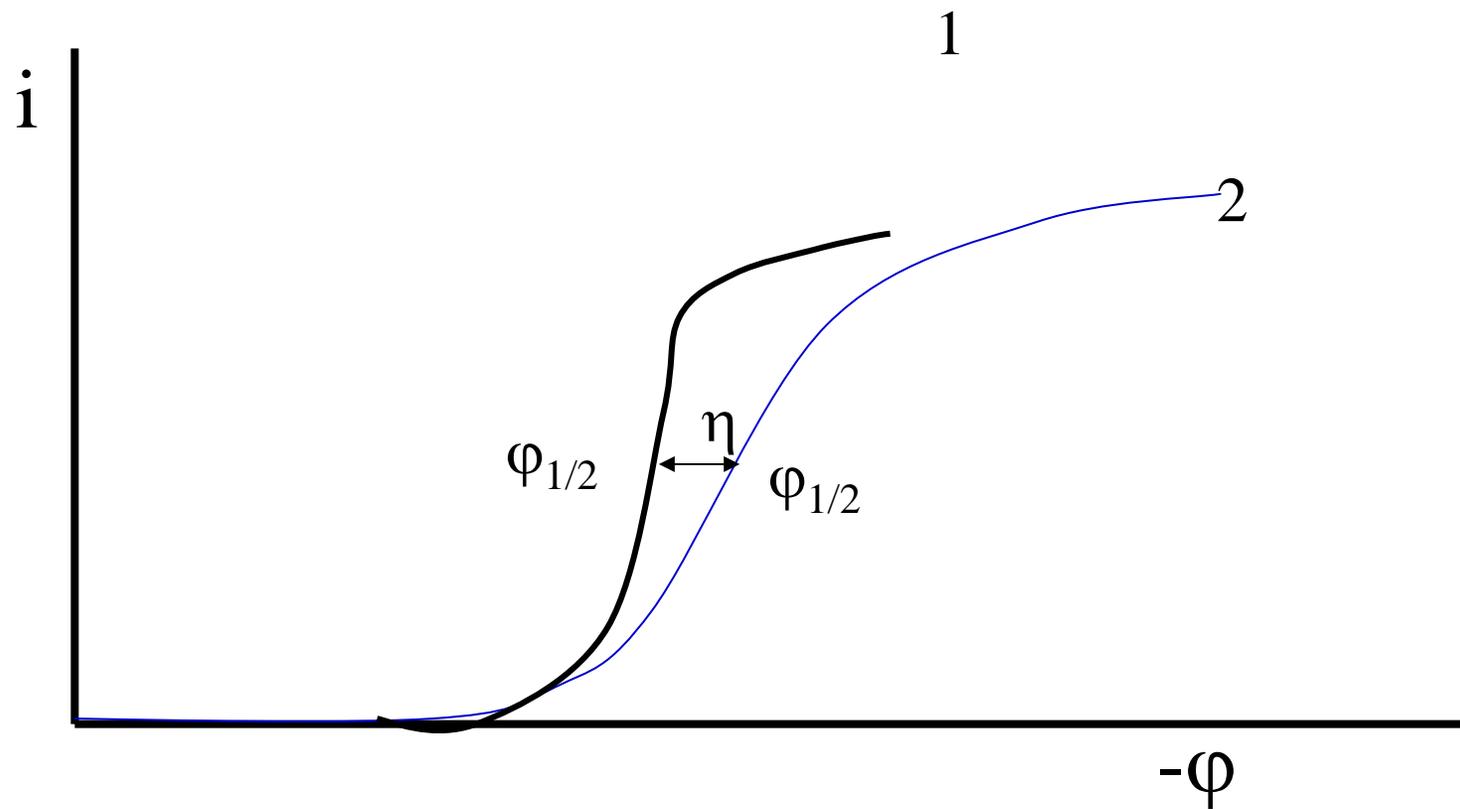


图11-14 可逆波与不可逆波
1-可逆波 2-不可逆波

一般的情况是:

在波的底部（例如当 $i = \frac{1}{10} i_d$ 时的区间）、电流完全受电极反应速度所控制；

在波的中部，电流既受电极反应速度所控制，也受扩散速度所控制；

在达到极限电流时，完全受扩散速度所控制。

可逆与不可逆极谱波的半波电位之差，表示不可逆电极过程所需的过电位（ η ）。

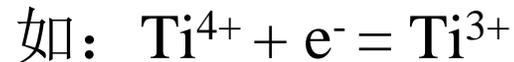
*电极过程可逆性的区分并不是绝对的。一般认为，电极反应速度常数 K 大于 $2 \times 10^{-2} \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时为可逆，小于 $3 \times 10^{-5} \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时为不可逆，而在两者之间时为部分可逆。

**在极谱分析中，不可逆波在达到极限扩散电流区域时，电流受扩散速度所控制，极限扩散电流同样与浓度成正比，但波形延伸很长，不便测量，且易受其它极谱波的干扰。然而，在实际工作中，许多部分可逆极谱波的波形还是较好的，仍适用于分析。

(二) 按电极反应的氧化或还原过程区分

1. 还原波（阴极波）

溶液中的氧化态物质在电极上还原时所得到的极谱波，其反应如下：



在极谱分析中，还原电流习惯上规定为正电流，11-15中曲线1为还原波。

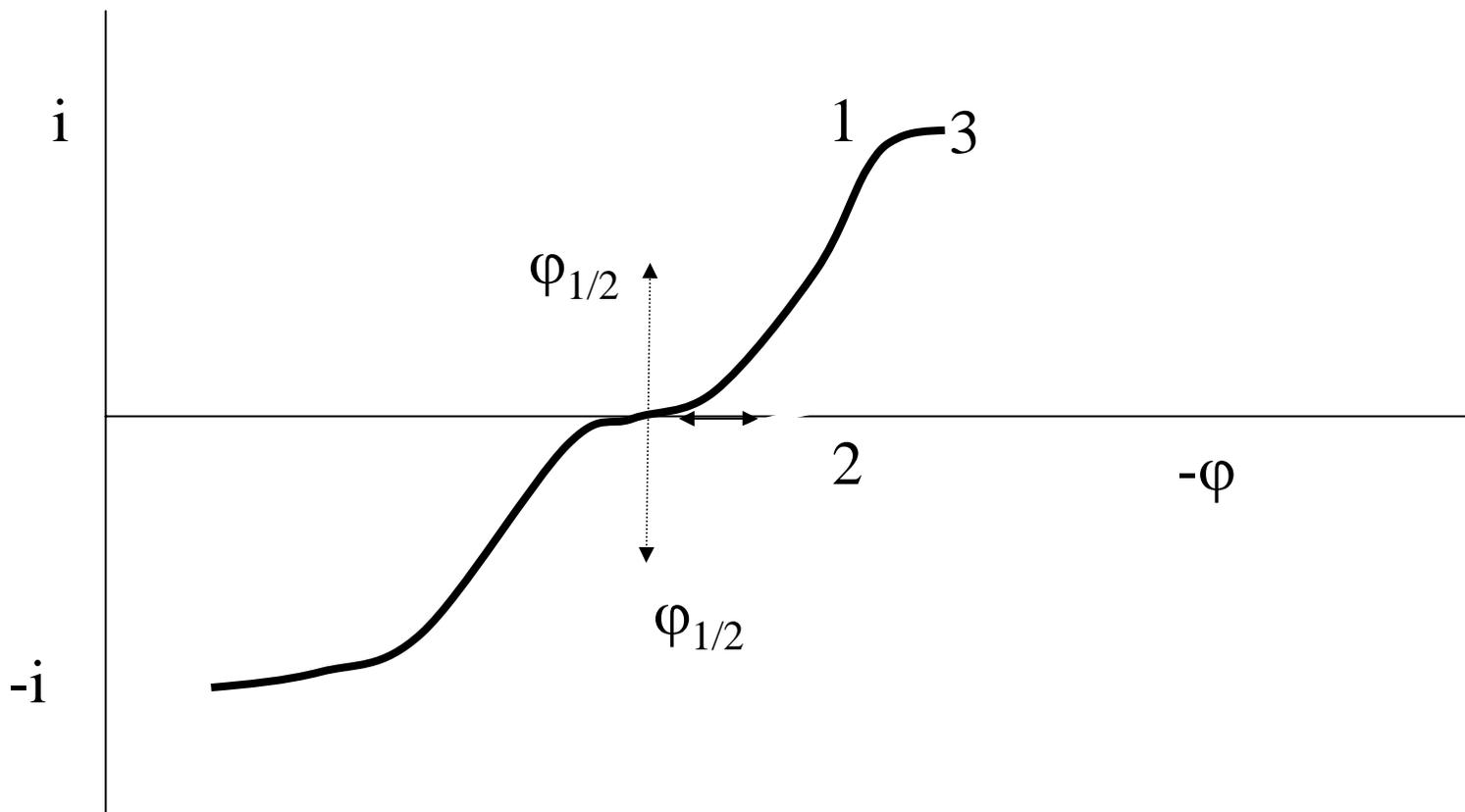
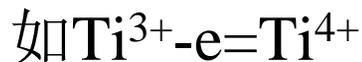


图11-15 还原波与氧化波

1-还原波 2-氧化波
3-不可逆波的还原波与氧化波

2.氧化波（阳极波）

溶液中的还原态物质在电极上氧化时所得到的极谱波，其反应如下：
$$\text{R} - z\text{e}^- = \text{O}$$



氧化电流为负电流，图11—15中曲线2为氧化波。

对可逆波来讲，同一物质在相同的底液条件下，其还原波与氧化波的半波电位相同，如图11-15中曲线1与2所示。例如在饱和酒石酸底液中，钛产生可逆的极谱波。

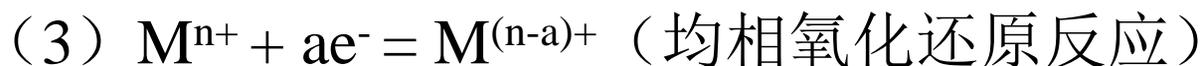
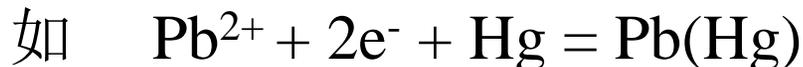
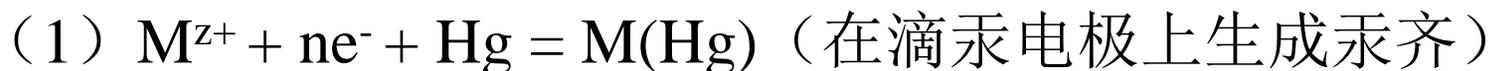
$$\varphi_{\frac{1}{2}(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+})\text{还原}} = \varphi_{\frac{1}{2}(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+})\text{氧化}} = 0.42\text{V}$$

但对不可逆波来讲，情况就不相同，由于还原过程的过电位为负值，氧化过程的过电位为正值，所以还原波与氧化波的半波电位就不同，如图中的曲线3。例如在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸底液中，钛的极谱波不可逆。

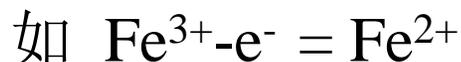
$$\varphi_{\frac{1}{2}(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+})\text{还原}} = -0.81\text{V} \quad \varphi_{\frac{1}{2}(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+})\text{氧化}} = -0.14\text{V}$$

(三) 按进行电极反应的物质区分

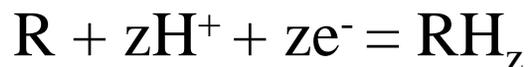
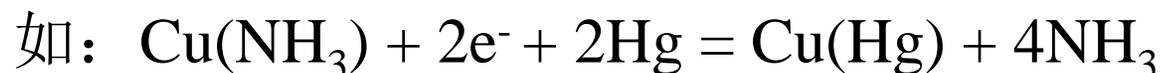
1. 简单离子（实际上是水合离子）的极谱波



2. 络合物的极谱波



3. 有机化合物的极谱波



二、极谱波方程式

极谱波是极谱电流与工作电极电位的关系曲线，它们之间的关系式称为极谱波的方程式。

1) 简单金属离子的极谱波

这里仅讨论其中的一种情况，即简单金属离子在滴汞电极上还原为金属并生成汞齐：



假定电极反应是可逆的，迁移电流已经消除，则滴汞电极电位为：

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{c^s}{c^a} \quad (4-25)$$

式中 c^s 为金属离子在电极表面的浓度， c^a 为金属在汞齐中的浓度。

溶液中：

$$\begin{cases} i_d = K_s C^0 \\ i = K_s (C^0 - C^s) \end{cases} \longrightarrow C^s = \frac{i_d - i}{K_s}$$

汞滴中：

$$i = K_a C^a \longrightarrow C^a = i / K_a$$

$$*K_s = 607ZD_s^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$$K_a = 607ZD_a^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$$\begin{aligned}
\varphi_{dme} &= \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\frac{i_d - i}{K_s}}{\frac{1}{K_a}} \\
&= \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_s}{1} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i} \\
&= \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{K_a}{K_s} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i}
\end{aligned}$$

因为: $K_s = 607ZD_s^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$
 $K_a = 607ZD_a^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_s^{1/2}} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

$$\varphi_{1/2} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_s^{1/2}}$$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_s^{1/2}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

式中 D_s 为金属离子在溶液中扩散系数， D_a 为金属在汞齐中的扩散系数， φ_{dme} 及 i 为波上任意一点的相应数值。

当 $i = \frac{1}{2}i_d$ 时的 φ_{dme} 值，即为半波位 $\varphi_{1/2}$ ，此时上式最后一项等于零，故得到

$$\varphi_{1/2} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_s^{1/2}}$$

*在一定组份和浓度底液中，任一物质的可逆极谱波的半波电位是一个常数，不随该物质的浓度而变化变化，可简单用于定性及选择实验条件。

$$\varphi_{1/2} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_s^{1/2}}$$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{1/2} + \frac{2.303RT}{ZF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

**若将 $\lg \frac{i}{i_d - i}$ 对 φ_{dme} 作图，将得到一条直线，25°C其斜率为 $Z/0.059$ ，而对数项为零时的电位即为 $\varphi_{1/2}$ ，见图11-16。

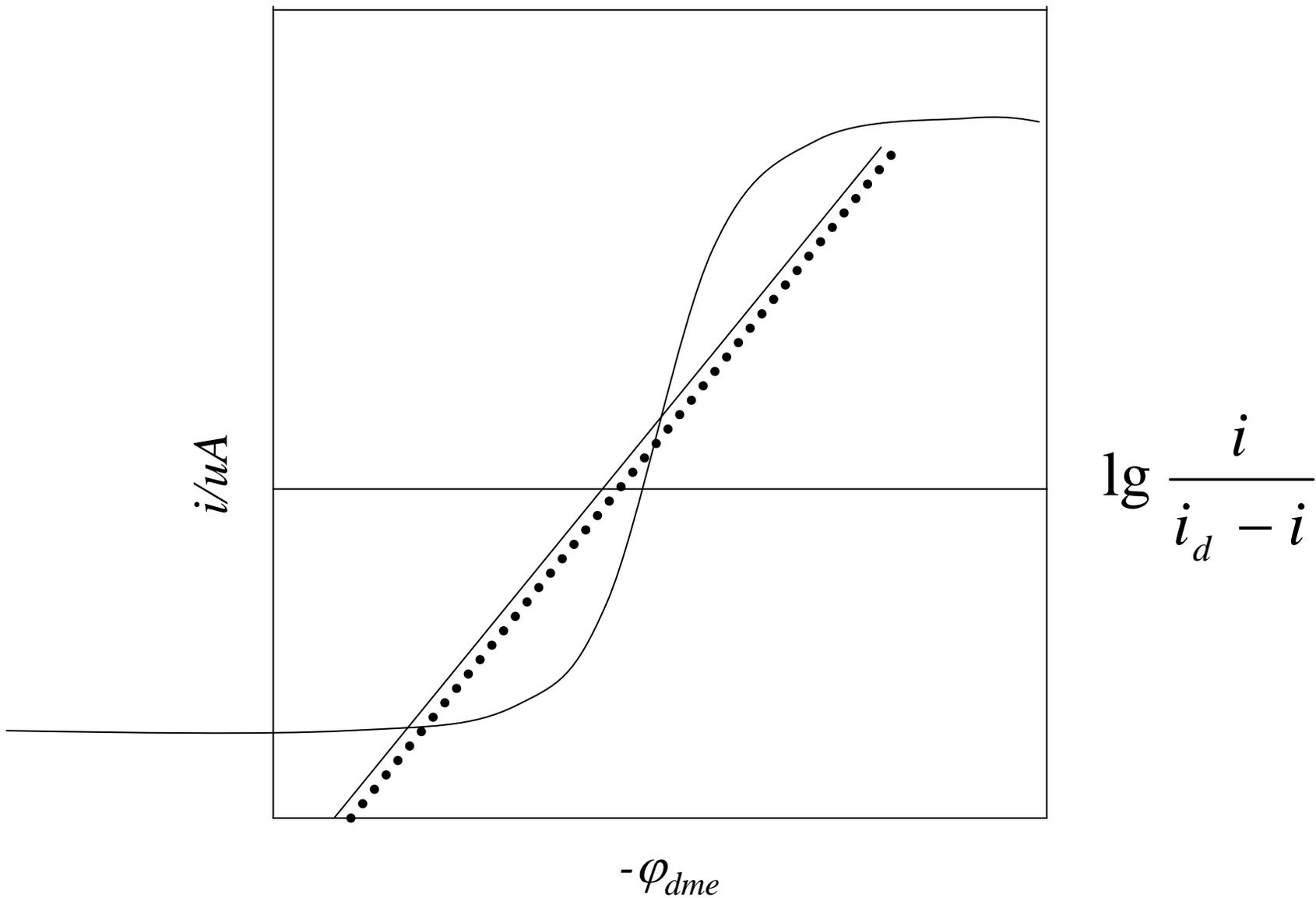


图11-16 极谱波及对数分析图

*可以准确地测量半波电位，求得电极反应中的电子转移数 z

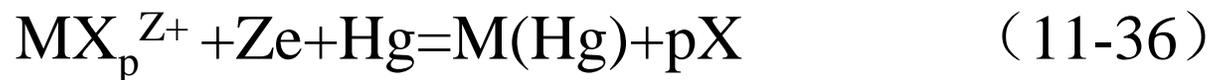
**还可用来判别极谱波的可逆性:

即当对数分析曲线不为直线或其斜率不等于 $z/0.059$ (25°C) (如 z 为已知) 时，说明上述可逆极谱波的方程式已不能适用，故可认为是不可逆波；反之，则为可逆波。

(二) 络合物的极谱波

当金属离子形成较稳定的络合离子之后，它的极谱行为与前者不再相同，最明显的是它的半波电位发生移动。半波电位移动的方向和大小，与络合离子的稳定常数、配位数以及络合剂波浓度等因素有关。

这里介绍最简单的情况：电极反应是可逆的，只形成一种络离子，络离子的离解平衡能瞬间建立，金属络离子还原为金属并形成汞齐：



其中 MX_p^{Z+} 为金属络离子， M^{Z+} 为简单金属离子， X 为络合剂分子， p 为配位数。上述电极反应实际包括下列几个步骤：



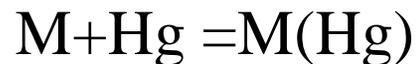
(2) 络合物的离解



(3) M^{n+} 在汞表面的还原



(4) M 溶于汞形成汞齐 (从汞电极表面向中心扩散)



$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{Z+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[M^{Z+}]^s}{[M(Hg)]^a}$$

在电极表面:

$$K_c = \frac{[MX^{Z+}]^s}{[M^{Z+}]^s [X]^p}$$

$$C_{M^{Z+}}^s = [M^{Z+}]^s = \frac{[MX_p^{Z+}]^s}{K_c} \cdot \frac{1}{[X]^p}$$

金属离子在溶液中向电极表面的扩散:

$$i = K_s^c \{ [MX_p^{Z+}]^o - [MX_p^{Z+}]^s \} = 607ZD_c^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \{ [MX_p^{Z+}]^o - [MX_p^{Z+}]^s \}$$

$$i_d = K_s^c \{ [MX_p^{Z+}]^o \} = 607ZD_c^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} [MX_p^{Z+}]^o$$

$$[MX_p^{Z+}]^s = \frac{i_d - i}{i}$$

金属在汞电极表面的扩散： $[M(Hg)]^s = \frac{i}{K_a}$

$$C_{M^{Z+}}^s = [M^{Z+}]^s = \frac{[MX^{Z+}]^s}{K_c} \cdot \frac{1}{[X]^p}$$

$$C_{M^{Z+}}^s = [M^{Z+}]^s = \frac{\frac{i_d - i}{K_s^c}}{K_c} \cdot \frac{1}{[X]^p}$$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{Z+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[M^{Z+}]^s}{[M(Hg)]^a}$$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\frac{\frac{i_d - i}{K_s^c}}{K_c} \cdot \frac{1}{[X]^p}}{\frac{i}{K_a}}$$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\frac{i_d - i}{K_s^C} \cdot \frac{1}{[X]^p}}{\frac{i}{K_a}}$$

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K_a}{K_s^C} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{K_c} + p \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{C_x}$$

根据上节相似的数学处理方法，可得到络合物极谱波的电流—电位关系式：

$$\varphi_{dme} = \varphi_{M^{z+}, M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_c^{1/2}} - \frac{RT}{zF} \ln Kc - p \frac{RT}{zF} \ln [X] + \frac{RT}{zF} \ln \frac{i_d - i}{i}$$

当 $i=i_d/2$ 时，络合物极谱波的半波电位 $(\varphi_{1/2})_c$ 为：

$$(\varphi_{1/2})_c = \varphi_{M^{z+}, M}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_c^{1/2}} - \frac{RT}{ZF} \ln Kc - p \frac{RT}{ZF} \ln C_x \quad (11-40)$$

由此可得：

$$\varphi_{dme} = (\varphi_{1/2})_c + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (11-41)$$

结论：

(1) 半波电位与络离子的浓度无关，但与络离子的稳定常数、络合剂的浓度有关。在一定的底液条件下，当络合剂的浓度一定时，络离子的半波电位为常数。

(2) 在式 (4-37) 中，前三项为常数，可改写为：

$$(\varphi_{1/2})_c = \text{常数} - p \frac{RT}{ZF} \ln c_x$$

在保持其它条件不变的情况下，在测得不同的络合剂浓度时的半波电位之后，以 $(\varphi_{1/2})_c$ 对 $\lg c_x$ 作图，可得直线关系，直线的斜率为 $-p$ ，如 n 为已知，即可求得络合物的配位数 p 。

(3) 由式 (4-31) 可知, 简单金属离子的半波电位 $(\varphi_{1/2})_s$

有下列关系式:

$$(\varphi_{1/2})_s = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{D_a^{1/2}}{D_s^{1/2}} \quad (11-42)$$

形成络离子后半波电位的移动值可由下式求得:

$$(\varphi_{1/2})_c - (\varphi_{1/2})_s = -\frac{RT}{ZF} \ln K_c - p \frac{RT}{ZF} \ln C_x + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{D_s^{1/2}}{D_c^{1/2}} \quad (11-43)$$

$\frac{D_s^{1/2}}{D_c^{1/2}}$ 比值约等于1, 则上式可简化为:

$$(\varphi_{1/2})_c - (\varphi_{1/2})_s = -\frac{RT}{ZF} \ln K_c - p \frac{RT}{ZF} \ln C_x \quad (4-44)$$

当已知p、n和络合剂浓度后, 从络离子与简单离子的半波电位之差, 即可求得络合物的累积稳定常数K_c。

(4) 从式 (4-37) 可以看出, 络离子的半波电位比简单金属离子要负。当络离子越稳定, 即 K_c 越大, 或络合剂浓度越大时, 半波电位越变负。

根据以上原理, 在极谱分析中, 经常应用络合的方法来改变半波电位, 以消除干扰。

三、半波电位与标准电极电位的关系

每种物质的半波电位都与其标准电位密切相关，但根据具体情况的不同而有下列三种情况：

1. $\varphi_{1/2}$ 与 φ^0 基本相等

属于这一类情况的主要为均相氧化还原反应的可逆极谱波。如果均相反应的还原波的 $\varphi_{1/2}$ 比 φ^0 来得负或氧化波的 $\varphi_{1/2}$ 比 φ^0 来得正，则为不可逆波。此外，金属离子还原为金属生成汞齐，但与汞的亲合力不大的，其可逆的极谱波的 $\varphi_{1/2}$ 与 φ^0 基本相等，如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Tl^+ 等，但若这类反应的还原波的 $\varphi_{1/2}$ 比 φ^0 更负，则是不可逆波。

(2) $\varphi_{1/2}$ 较 φ^0 为正

当金属离子还原为金属生成汞齐且与汞的亲合力特别大的可逆极谱波，其 $\varphi_{1/2}$ 比 φ^0 正得多，属于这一类的有碱金属和碱土金属。

(3) $\varphi_{1/2}$ 较 φ^0 为负

不可逆还原波的 $\varphi_{1/2}$ 较 φ^0 为负，属于这一类的有 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 。它们还原为金属，但不生成汞齐，由于电极反应有过电位，故 $\varphi_{1/2}$ 较 φ^0 为负。

*凡有 H^+ 或 OH^- 参与的电极反应，其 $\varphi_{1/2}$ 尚与溶液的pH值有关。

**一般说来，根据 $\varphi_{1/2}$ 与 φ^0 的关系，可大致判别极谱波的可逆性。

§ 11.4 极谱分析法特点及存在问题

一、极谱分析法的特点

1. 普通极谱法测定物质的浓度范围为 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，灵敏度不高，但采用近代极谱方法和新技术，如极谱催化波法、溶出伏安法、单扫描极谱法、脉冲极谱法等，可提高灵敏度至 $10^{-7} \sim 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。
2. 相对误差一般约为 $\pm 2\%$ ，可与比色法媲美。
3. 在合适的条件下，可以在一份试液中同时测定几个元素，如Cu、Cd、Ni、Zn等无需进行预分离。

4. 由于通过溶液的电流很小，试液的浓度在测定过程中基本上没有变化，因此溶液可重复多次进行分析。
5. 分析时只需很少量的样品。
6. 分析速度快。适用于大批量样品的分析测试。
7. 应用范围广泛。凡在滴汞电极上可起氧化还原反应的物质，包括金属离子，金属络合物，阴离子和有些有机化合物，都可用极谱法测定。甚至某些不起氧化还原反应的物质，也可设法应用间接法测定。

二、极谱方法存在的问题

以上的直流极谱法（通常称为经典极谱方法，以区别于后来发展起来的技术）存在着一些问题：

- 1、灵敏度受到一定限制。由于电容电流的存在使得经典极谱法难以测量 $<10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$ 的物质。
- 2、分辨力低。除非两种被测物质的半波电位相差 $300/n$ mV以上，否则要同进准确测量各个波高会有困难。
- 3、前还原波的影响。当试样中含有大量组分较之欲测定的微量组分更易还原时，由于该组分产生一很大的前还原波，使较负 $\varphi_{1/2}$ 的微量待测组分受到掩蔽，应用一般极谱测定亦有一定困难。因此需要进行费时的分离工作。

极谱催化波

单扫描极谱

方波极谱

脉冲极谱

溶出伏安法

development
improvement
development
improvement

