

经验介绍

半微分极谱分析法

1922年创立极谱学以来,极谱工作者从仪器上作了大量的改进工作。为了克服溶液的内阻产生的电位降和电容电流,消除电解时间对电解电流的影响,Oldham^[1]于72年提出了半积分极谱法。75年由Goto^[2]在半积分极谱法的基础上提出了半微分极谱法。随后又发展了1.5次和2.5次微分极谱法^[3]。这类极谱方法被统称为新极谱法,新极谱法实质上是在电解池输出电流的处理上作了改进。

新极谱理论

Oldham等^[4,5]首先讨论了电流的半积分值,导出半积分值 m 与去极剂浓度 C 的关系式。在此基础上Goto等^[2,3]又讨论了电流的半微分值并导出了1.5次2.5次微分与去极剂浓度 C 的关系式。

$$\text{已知 } i(t) \equiv \frac{dq(t)}{dt} \quad (1)$$

$$\text{定义 } m(t) \equiv \frac{d^{0.5}q(t)}{dt^{0.5}} \equiv \frac{d^{0.5}i(t)}{dt^{-0.5}} \quad (2)$$

$$e(t) \equiv \frac{dm(t)}{dt} \equiv \frac{d^{1.5}i(t)}{dt^{1.5}} \quad (3)$$

$$e'(t) \equiv \frac{de(t)}{dt} \equiv \frac{d^{2.5}i(t)}{dt^{2.5}} \quad (4)$$

$$e''(t) \equiv \frac{de'(t)}{dt} \equiv \frac{d^{3.5}i(t)}{dt^{3.5}} \quad (5)$$

式中 i 表示电流强度, q 为电量, t 为时间。

在普通极谱方法中,谱图记录电流对扫描电压的变化即 $i \sim E$ 曲线。在半积分、半微分,1.5次微分和2.5次微分的新极谱方法中则分别记录 $m \sim E$, $e \sim E$, $e' \sim E$,及 $e'' \sim E$ 曲线。

如果实验中能满足以下条件:(1)电活性物质向电极移动受扩散控制,(2)电极近似为平面电极(其曲率半径远大于 $\sqrt{D\tau}$, D 为电活性物质的扩散系数, τ 为分析周期),电极面积为 A , (3)电压线性增大,小于 E_0 时无电化学反应发生,此时去极剂在溶液各处浓度相等均为 C , (4)还原产物可溶,则由扩散定律可以导出去极剂浓度与电流半积分值的关系式

$$Co(t) = C - \frac{1}{nAF\sqrt{D}} \cdot \frac{d^{-0.5}i(t)}{dt^{-0.5}} \quad (6)$$

式中 n 为参加反应的电子数。 F 为法拉第常数。 $Co(t)$ 为 t 时刻电极表面去极剂的浓度。

电压增大到 E_0 时开始发生电化学反应。若在 τ 时刻电压达到 E_0 ,此时去极剂的表面浓度 $Co(t) = 0$ 于是当 $t \geq \tau$ 时可由(6)得到极限半积分值 m_d 与去极剂浓度 C 的关系式

$$m_d = \frac{d^{-0.5}i(t)}{dt^{-0.5}} = nAFC \sqrt{D} \quad (t \geq \tau) \quad (7)$$

由(7)式可见,极限半积分值 m_d 与去极剂浓度 C 成正比,而与分析时间 t ,扫描电压 E 及扫描速度 v 无关。

将氧化半积分值与还原半积分值代入Nernst方程可以得到半积分极谱波方程

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_d - m}{m} \quad (\text{阴极波}) \quad (8)$$

式中 $E_{\frac{1}{2}}$ 即普通极谱法中的半波电位, R 为气体常数, T 为绝对温度。

(8)式经变换整理后得半积分值表达式

$$m = \frac{m_d}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[\frac{nF}{2RT} (E - E_{\frac{1}{2}}) \right] \right\} \quad (9)$$

$$\text{当 } E = E_{\frac{1}{2}} \text{ 时 } m = \frac{1}{2} m_d$$

根据定义按(3)(4)(5)式对(9)式连续求导即可得到 $e \sim E$, $e' \sim E$, $e'' \sim E$ 表达式

$$e = - \frac{nFv}{4RT} m_d \cdot \text{sech}^2 X \quad (10)$$

式中 $X = \frac{nF}{2RT} (E - E_{\frac{1}{2}})$, v 为扫描速度,当 $E = E_{\frac{1}{2}}$

时 e 有极大值 $e = - \frac{nFv}{4RT} m_d$, 半峰宽 $W_p = 3.53 \frac{RT}{nF}$

$$e' = \left(\frac{nFv}{2RT} \right)^2 \cdot m_d \cdot \text{sech}^2 X \cdot \tanh X \quad (11)$$

$$\text{峰峰宽 } W_{pp'} = 2.5 \frac{RT}{nF}$$

$$e'' = \left(\frac{nFv}{2RT} \right)^3 \cdot m_d \cdot \{ \operatorname{sech}^2 X - 3 \operatorname{sech}^2 X \cdot \tan h^2 X \} \quad (12)$$

当 $E = E_{\frac{1}{2}}$ 时有极大值 $\left(\frac{nFv}{2RT} \right)^3 m_d$, 半峰宽

$$W_p = 1.56 \frac{RT}{nF}$$

从这些关系式可以看出, 电流的半积分值 m , 半微分值 e , 1.5次微分值 e' 及 2.5次微分值 e'' 的极限值均与去极剂浓度 C 成正比, 可以进行定量分析; m 的半波电位与普通极谱的 $E_{\frac{1}{2}}$ 相同, 且等于 e 及 e'' 的峰电位, 可以进行定性鉴定。

以上是平面电极线性扩散新极谱波方程的一般表达式。如果考虑到球形校正则需增加校正项, 但上述一般结论仍然是适用的。此外对于不可逆过程, 溶出过程也都有严格的导出式^[3,6,7], 此处不再赘述。

新极谱法的特点

(1) m , e , e' , e'' 值与时间因素无关。极谱图形的对称性得到明显的改善, 有利于提高分析的灵敏

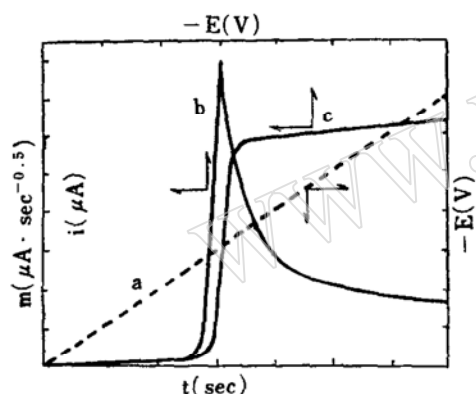


图1 可逆波的 $i \sim E$ (b) 及 $m \sim E$ (c) 曲线
(a 为 $E \sim t$ 曲线)

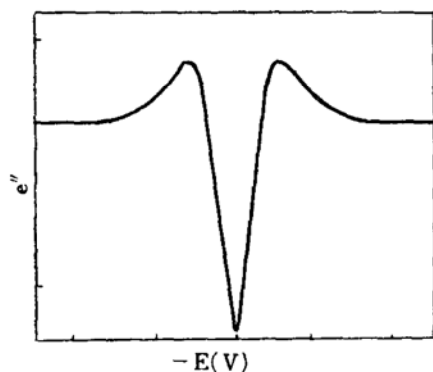


图2 可逆波的 $e'' \sim E$ 曲线

度和分辨率。图1为线性扫描时 $i \sim E$ 与 $m \sim E$ 曲线的比较, 可以看出在达到极限半积分值 m_d 之后, $m \sim E$ 曲线不随时间变化, 而 $i \sim E$ 曲线迅速下降。图2为 $e'' \sim E$ 曲线, 呈良好的对称图形。

(2) 对输出讯号的多次求导减小了随扫描电压缓慢变化的电容电流的影响。求导阶次增加同时使峰高增加, 讯噪比增大, 灵敏度提高 (图3)。从 (10)~(12) 式还可看出, 参加反应电子数增加, 扫描速度加快亦可使峰高增大。各极限值与扫描速度阶次的关系为 $h_e \propto v^{\beta}$, 对 m_d , e_1 , e'_1 , e''_1 , β 值分别等于 0, 1, 2, 3。

(3) 多次求导使分辨率显著提高。图4为 Tl^+ , Pb^{2+} 混合液 $i \sim E$ 与 $e'' \sim E$ 图形的比较。在 $i \sim E$ 图中完全不能分辨, 在 $e'' \sim E$ 图中明显地分成两个峰。

随求导阶次的增加及参加反应电子数的增加, 半峰宽变窄, 也有利于提高分辨率。

(4) 由于克服了IR降的影响, 使线性范围增大。如 $Cd(II)$ 阴极还原时在 $10^{-3} \sim 10^{-7} M$ 浓度范围内具有线性关系; 阳极溶出时线性范围可低至 $10^{-10} M$ 。

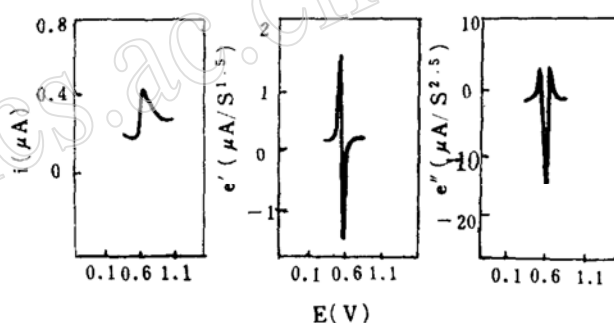


图3 Cd^{2+} 的新极谱图

$1.05 \times 10^{-5} M Cd^{2+}$, $0.1 M KNO_3$ 扫描速度 $100 mV/sec$
电极面积 $4.69 mm^2$

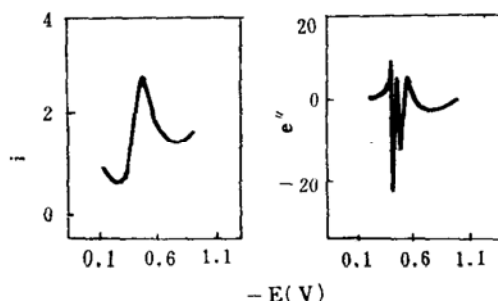


图4 Tl^+ , Pb^{2+} 混合液的新极谱图

$2.0 \times 10^{-5} M Pb^{2+}$, $1.0 \times 10^{-4} M Tl^+$, $0.1 M KNO_3$,
 $1.01 \times 10^{-2} M HNO_3$ 扫描速度 $100 mV/sec$ 电极面积
 $14.69 mm^2$

(5) 可以在低浓度支持电解质以至无支持电解质时进行测定, 允许较大的溶液内阻, 有利于非水介质中的极谱研究。

新极谱仪

从仪器上实现新极谱技术可以通过以下两种途径:

根据微积分运算的定义^[4]可知

$$\frac{d^Q}{[d(t-b)]^Q} f(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \frac{N^Q}{[t-b]^Q} \sum_{i=0}^{N-1} G_i(Q) f\left(t - \frac{it}{N} + \frac{ib}{N}\right) \right\}$$

式中 $G_i(Q)$ 为多项式 $G_i(Q) = \frac{\Gamma(j-Q)}{\Gamma(-Q)\Gamma(j+1)}$

令 $b=0$, $Q = \pm \frac{1}{2}$ 得

$$m(t) \approx \sqrt{\Delta} \left[i(t) + \frac{1}{2} i(t-\Delta) + \frac{\Gamma\left(\frac{t}{\Delta} - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{t}{\Delta}\right)} i(\Delta) \right] \quad (13)$$

$$e(t) \approx \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \left[i(t) - \frac{1}{2} i(t-\Delta) - \frac{1}{8} i(t-2\Delta) - \frac{\Gamma\left(\frac{t}{\Delta} - \frac{3}{2}\right)}{2\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{t}{\Delta}\right)} i(\Delta) \right] \quad (14)$$

因而可以按(13)(14)式逐一求值计算出相应的半积分值 m 及半微分值 e 。这种方法显然需要借助于电子计算机进行工作。

在新极谱仪的研制中一般多采用较为简便的模拟技术。将电解电流经模拟线路处理, 给出与电流半

微分值 e 成正比的电压讯号。模拟电路可使用同时具有电容与电阻性质的梯型网络代替微分器中的电阻来实现(图5)。中国科学院应用化学研究所与江苏电分析仪器厂合作初步完成了整机装配, 福州大学化学系与金坛分析仪器厂合作试制了可与国产75-3A型极谱仪联用的半微分器附件, 预计不久将会有商品仪器。

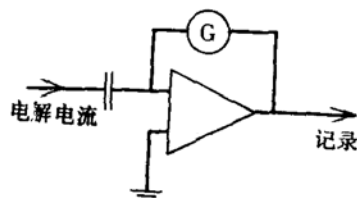


图5 半微分路原理图
(G表示梯型网络)

北京大学柳新之对本文提出宝贵意见, 作者在此表示感谢。

参 考 文 献

1. K. B. Oldham, 1972, Anal. Chem., **44**, 1, 196.
 2. M. Goto, D. Ishii, 1975, J. Electroanal. Chem., **61**, 3, 361.
 3. M. Goto, T. Hirano, D. Ishii, 1978, Bull. Chem. Soc. Japan, **51**, 2, 470.
 4. K. B. Oldham, J. Spanier, 1970, J. Electroanal. Chem., **26**, 2/3, 331.
 5. M. Grenness, K. B. Oldham, 1972, Anal. Chem., **44**, 7, 1121.
 6. 汪尔康, 1978, 分析化学, **6**, 3, 203.
 7. 朱果逸, 汪尔康, 1981, 分析化学, **9**, 4, 486.
- (中国地质科学院岩矿测试技术研究所 张立群)