

第八章 极谱分析法

§ 8-1 概述

§ 8-2 经典极谱法

§ 8-3 极谱定量分析基础理论

§ 8-4 极谱定量分析方法

§ 8-5 干扰电流及其消除方法

§ 8-6 极谱波方程式及半波电位

§ 8-7 极谱分析法的发展

试题

§8-1 概 述

极谱分析法和伏安分析法是以测定电解过程中的电流-电压曲线为基础的一类电化学分析法。

极谱法和伏安法的不同:工作电极

极谱法:使用滴汞电极或电极表面能周期性更新的液体电极;

伏安法:使用表面不能更新的液体或固体电极。

控制电位极谱法：

直流极谱法（即经典极谱法）、单扫描极谱法、交流极谱法、方波极谱法和脉冲极谱法等。

控制电流极谱法：

计时电位法（依据电位-时间曲线）

交流示波极谱法等

§8-2 经典极谱法

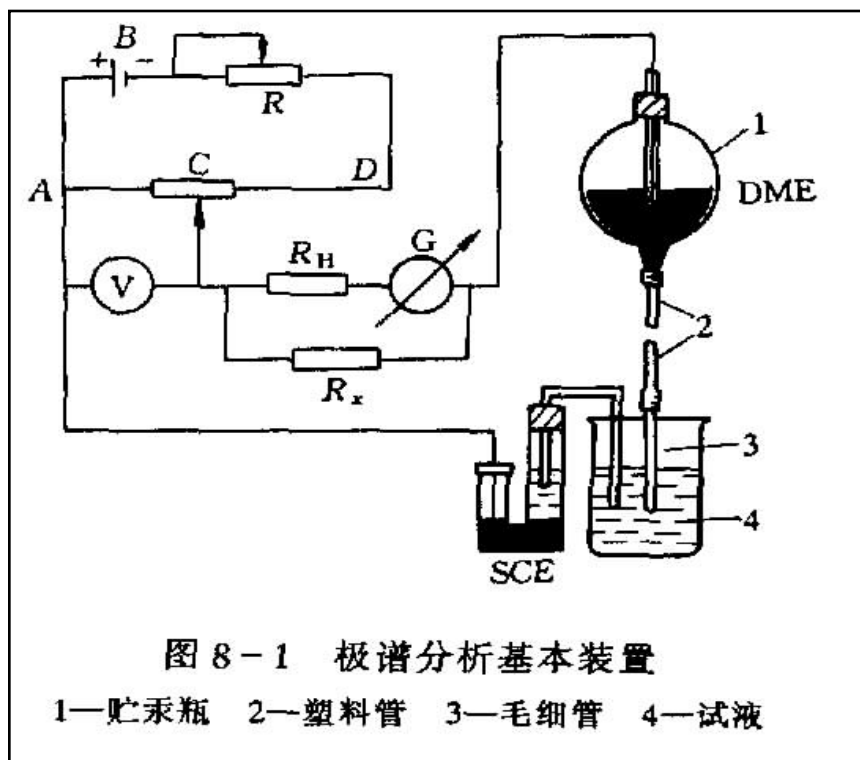
一、极谱分析的基本装置

特殊条件下的
电解过程。

两个电极：

*大面积饱和甘汞
电极

*小面积滴汞电极
(DME)



*工作电极: 滴汞电极的面积很小→电解时电流密度很大→容易发生浓差极化→极化电极。

*参比电极: 饱和甘汞电极面积很大→电解时电流密度小→电极表面 C_1^- 浓度变化很小→不发生浓差极化→去极化电极。

二、极谱波的形成

以电解 $PbCl_2$ 溶液为例说明极谱波的形成过程。

阴极：以滴汞电极
阳极：饱和甘汞电极
支持电解质：KCl溶液
表面活性剂：明胶溶液
除氧：通入氮气
滴汞周期：6S

电解：
逐渐增加外加电压→
记录相应的电流值。
绘制电流-电压曲线
——极谱图。
静止情况下电解

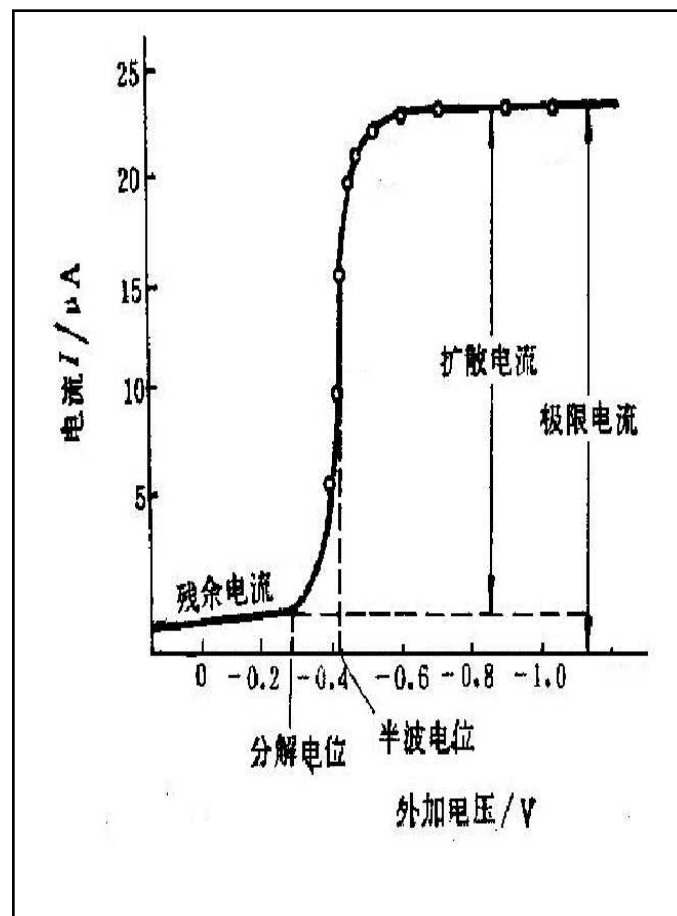


图8-2 极谱图

极谱波可分为三部分。

1. 残余电流 i_r :

*电解电流：微量杂质和未除净的微量氧在滴汞电极上还原。

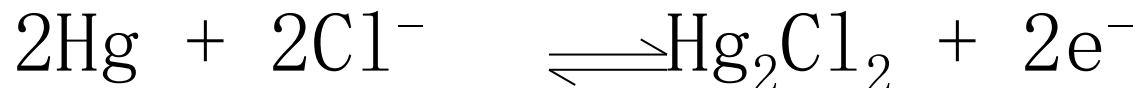
*电容电流：滴汞电极充放电引起。

2. 扩散电流部分（电流上升部分）

外加电压增加到 Pb^{2+} 的分解电压时，滴汞电极表面的 Pb^{2+} 开始还原为金属铅并与汞结合成铅汞齐：



在甘汞电极上，汞被氧化成甘汞：



此时电解池中开始有 Pb^{2+} 的电解电流流过。继续增加外加电压，使滴汞电极的电位变得更负。电极表面 Pb^{2+} 被还原也就越多，电解电流就越大，于是极谱波上升。

3. 极限电流部分

增加外电压→滴汞电极的电位负到一定数值→电流达到一个极限值→极限电流 i

1° Pb^{2+} 在滴汞电极表面的浓度趋向于零，电流不随外加电压的增加而增加，而受 Pb^{2+} 从溶液主体扩散到电极表面的速度所控制。

扩散电流 i_d ：极限电流与残余电流之差称为极限扩散电流，简称扩散电流。

$$i_d \propto C_{\text{Pb}^{2+}}$$

半波电位 $\varphi_{1/2}$: 电流等于扩散电流一半时所对应的滴汞电极的电位。

不同物质具有不同的半波电位
极谱定性分析

三 极谱分析过程的特殊性

特殊电极上和特殊条件下的电解过程。

电极的特殊性？

电解条件的特殊性？

1. 电极的特殊性

一般电解分析：两个大面积的电极

极谱分析：一个面积很大的饱和甘汞电极

一个面积很小的滴汞电极

滴汞电极上产生浓差极化，从而使主体溶液中的 Pb^{2+} 向电极表面扩散而形成扩散电流。

滴汞电极在电解过程中完全浓差极化是产生扩散电流的先决条件，也是滴汞电极最重要的特性。

浓差极化的主要因素——电流密度。

滴汞电极面积很小→表面起反应的离子数目少
→产生的电解电流小→但电流密度却很大→很
容易产生浓差极化→极化电极

其电位随外加电压的改变而改变。

饱和甘汞电极面积大→电解时电流密度很小→
浓差极化很小→电极表面 Cl^- 浓度改变甚微→
电位保持不变→去极化电极

在极谱分析中用作参比电极。

滴汞电极的优点：

- (1) 汞滴不断下滴，电极表面总是新鲜的，吸附的杂质少，测定的重现性好。
- (2) 氢在汞上的超电位较大，滴汞电极的电位降至 $-1.3\text{V}(\text{vs.SCE})$ 时还不会有氢气析出，这样就使极谱测定可以在酸性溶液中进行。
- (3) 汞能与许多金属生成汞齐，使这些金属的析出电位降低，所以在碱性溶液中也能对碱金属、碱土金属进行极谱分析。
- (4) 汞容易提纯，能够得到高纯度的汞。为

提高测定结果的重现性创造了有利条件。

滴汞电极的缺点：

- (1) 汞易挥发且有毒。实验必须在通风良好的条件下进行。
- (2) 当滴汞电极作为阳极时，汞本身能被氧化，所以滴汞电极不能在比+0.4V (vs. SCE)更正的电位下使用，否则汞将被氧化为 Hg^{2+} ，所产生的氧化电流将掩盖溶液中其它可氧化组分的极谱波。因此，使用滴汞电极为工作电极，只适用于分析具有还原性或很容易被氧化的物质。
- (3) 使用中毛细管易堵塞。

2. 电解条件的特殊性:

*电解过程中**不搅拌**，保持溶液静止状态

*溶液中加入大量**支持电解质**。

电解电流的大小主要取决于离子到达电极表面的速率。

离子由溶液到达电极表面主要有三种运动:

对流运动→对流电流

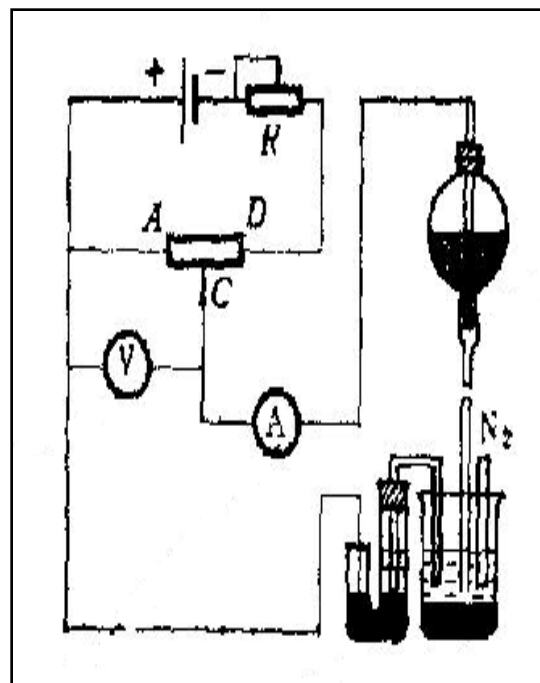
迁移运动→迁移电流

扩散运动→扩散电流

只有扩散电流与待测物质浓度有定量关系

消除对流运动：不搅拌，溶液保持静止
消除离子的电迁移运动：加入大量支持电解质。

仅有浓度差异而引起的扩散运动，而极谱分析法中测定的正是这种完全受扩散运动控制的电流。



§ 8-3 极谱定量分析基础理论—扩散电流方程式

一、极谱定量分析基础

极谱电解过程中，外加电压(V)、滴汞电极的电位(φ_{DME})、饱和甘汞电极的电位(φ_{SCE})和电流等之间的关系遵守电解方程式：

$$V = (\varphi_a - \varphi_c) + \eta + iR$$

由于金属的超电位很小，电解池的内阻也很小，故 η 和 iR 降可以忽略不计，于是电解方程式可简化为： $V = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{DME}}$

在电解过程中 φ_{SCE} 恒定不变，则上式可改写为：

$$V = -\varphi_{\text{DME}} \text{ (vs.SCE)}$$

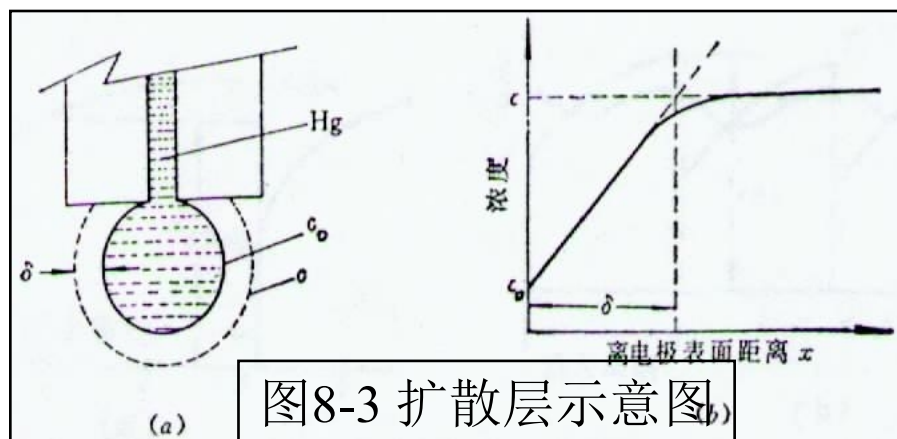
式中 (vs.SCE) 符号表示以饱和甘汞电极为标准时某电极的电位。上式表明，滴汞电极的电位 φ_{DME} (vs.SCE) 的数值与外加电压完全相等，符号相反。如果横坐标取负值，则 $i \sim V$ 曲线与 $i \sim \varphi_{\text{DME}}$ 曲线是完全等同的。

在电解 PbCl_2 溶液的极谱分析中，当继续增加外加电压，使滴汞电极的电位 φ_{DME} 变得更负时，电极表面有更多的 Pb^{2+} 被还原，由于浓差极化，使得主体溶液中的 Pb^{2+} 源源不断

地向电极表面扩散，形成了持续不断的扩散电流。因此扩散电流的大小与 Pb^{2+} 的扩散速度成正比，而扩散速度又与浓度梯度成正比，则：

$$i_d = Kc \quad (8-5)$$

式中 K 为比例常数， c 为待测组分的浓度，上式表明扩散电流与待测组分的浓度成正比。



二、尤考维奇扩散电流方程

式(8-5)中的比例常数 K ，在滴汞电极上其值为：

$$K = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

则滴汞电极上的瞬时扩散电流公式为：

$$i_d = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c \quad (8-6)$$

式中 i_d 为瞬时扩散电流(μA)， n 为电极反应中的电子转移数， D 为被测物质在溶液中的扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)， m 为汞流出毛细管的质量流速($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)， t 为汞滴生长时间(s)， c 为溶液中被测物的本体浓度($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

i_d 在每一滴汞的生长周期内，随汞滴生长时间 t 的 $1/6$ 次方而增加。

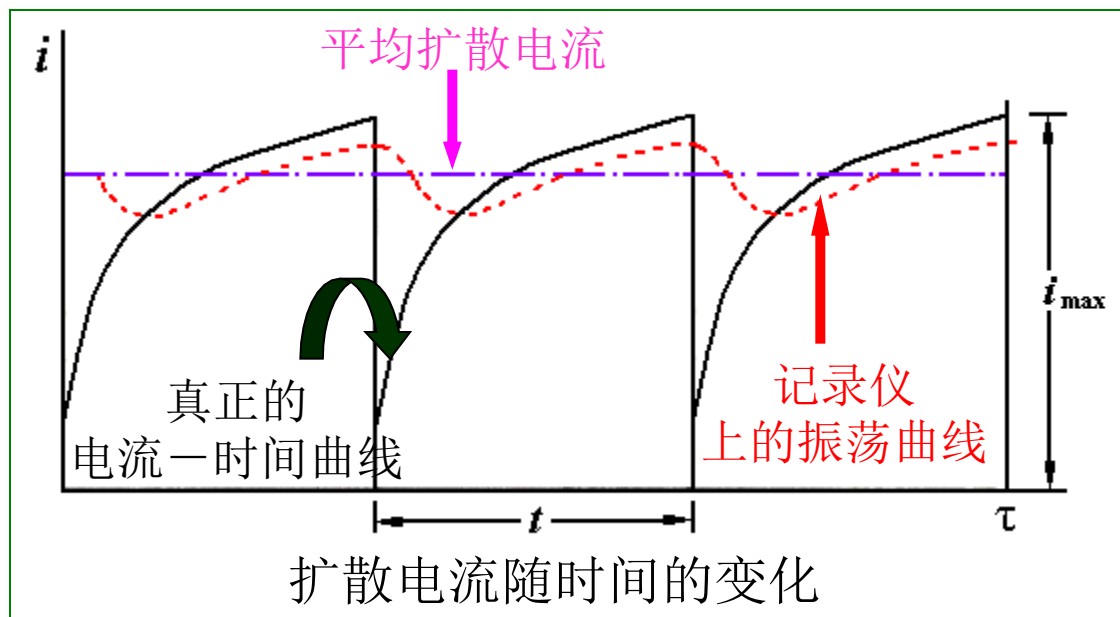
在汞滴生长的最初时刻， $t = 0$ ， $i_d = 0$ ；随着汞滴的生长， i_d 急剧增加，随后电流增加变得缓慢；当汞滴将要滴下的一瞬间，即 $t = \tau$ (滴汞周期) 时， i_d 达到最大值 $(i_d)_{\max}$ ，汞滴一旦落下，电流迅速降为零，又开始新的周期。最大扩散电流：

$$(i_d)_{\max} = 706 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (8-7)$$

在极谱分极中，常测量的是平均扩散电流 $\overline{i_d}$ 。

$$\overline{i_d} = 607 n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (8-9)$$

上式称为尤考维奇方程式，它是极谱定量分析的依据。



三、影响极限扩散电流的因素

$$i_d = 607n D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (8-9)$$

* 影响D的因素：温度、离子淌度、离子强度、溶液粘度、介电常数等。

* 影响m和 τ 的因素：毛细管直径、汞柱高、电极电位。

1. 滴汞电极汞柱高度的影响：

$$m = k'h$$

汞柱高度影响滴汞周期

$$\tau = k''/h$$

$$i_d = K * m^{2/3} \tau^{1/6} = Kh^{1/2}$$

1) 使用同一根毛细管，汞柱高度一致。

2) 毛细管要垂直，倾斜度 $\angle 5$ 度(m, τ)，滴汞下落不规则

3) τ 太小 \rightarrow 滴下速度快而搅动液体 \rightarrow 对流电流

τ 太大 \rightarrow 检流器反应慢 \rightarrow 电流在最大和最小间变动

3-6s

2. 滴汞电极电位的影响:

1) 汞滴受力: 向下重力, 向上浮力和界面张力

重力=界面张力, 汞滴下落

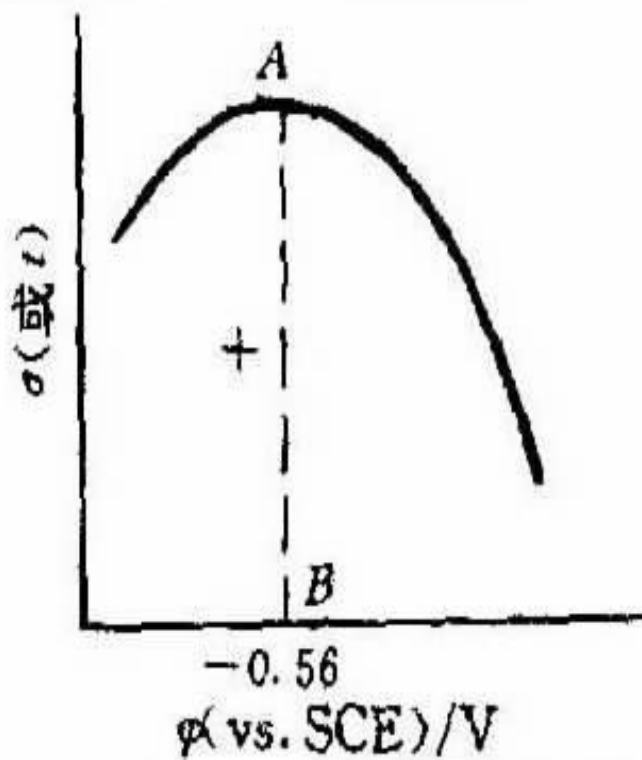
2) 界面张力对 m 影响很小

影响汞滴的大小 $\rightarrow \tau$

3) 滴汞电极电位影响界面张力

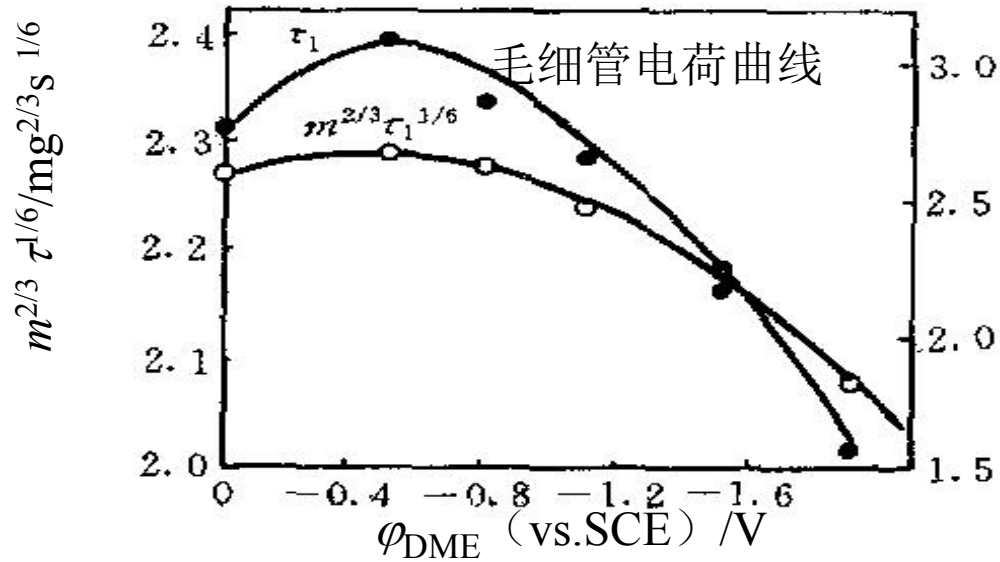
电极电位 \rightarrow 界面张力 $\rightarrow \tau \rightarrow i_d$

电位逐渐变负 \rightarrow 汞表面的正电荷逐渐变小 \rightarrow 界面张力逐渐增加 \rightarrow 汞表面不带电荷 \rightarrow 界面张力达到最大值 \rightarrow 使汞的电位变得更负 \rightarrow 汞表面带负电荷, 界面张力又减小。



界面张力与滴汞电极电位的关系。

$$i_d = K^* m^{2/3} \tau^{1/6}$$



滴汞电极电位对 τ 及 $m^{2/3} \tau^{1/6}$ 的影响

0-1.0V $\rightarrow m^{2/3} \tau^{1/6}$ 基本不变

3. 溶液组成的影响: 溶液的组成不同时 $\rightarrow D \rightarrow i_d$

4. 温度的影响: D, m, τ 均为温度的函数。

$5^\circ \rightarrow 1\%$

5. 电子转移数 n

§8-4 极谱定量分析方法

$$\bar{i}_d = K c$$

\bar{i}_d → 待测物质的浓度

通常以波高来表示扩散电流的相对大小

$$h = K'c \quad (8-10)$$

根据上式就可以进行定量分析

一、直接比较法

浓度为 c_s 的标准溶液

→ 极谱图

浓度为 c_x 的未知液极

测量它们的波高 h (mm)。

则有

$$h_s = K'c_s \qquad h_x = K'c_x$$

$$c_x = \frac{h_x}{h_s} c_s \qquad (8-11)$$

由上式可求出未知液的浓度

二、标准曲线法

配制一系列标准溶液

相同条件下测得一系列标准溶液和未知液的极谱图

分别测量其波高

然后绘制波高对浓度的标准曲线

根据未知液的波高在图上求得未知液的浓度

三、标准加入法

首先测出体积为 V_0 (mL) 的未知液的极谱图，并测量其波高 h_x (mm)；然后在电解池中加入体积为 V_s (mL)、浓度为 c_s 的该被测物质的标准溶液，在同样的实验条件下再测出其极谱图，测得波高为 H (mm)。

$$h_x = K'c_x$$

$$H = K' \frac{V_0 c_x + V_s c_s}{V_0 + V_s}$$

整理得未知液的浓度

$$c_x = \frac{c_s V_s h_x}{H(V_0 + V_s) - h_x V_0} \quad (8-12)$$

波高的测量：

对于波形良好的极谱图，可以通过极谱波上残余电流部分和极限电流部分作两条平行的直线，两条直线间的垂直距离 h 为所得的波高。若极谱图不规范，则采用三切线法。作残余电流和极限电流的延长线，并与波的切线相交于两点，通过这两点作相互平行的直线，二平行线间的垂直距离 h 为波高。

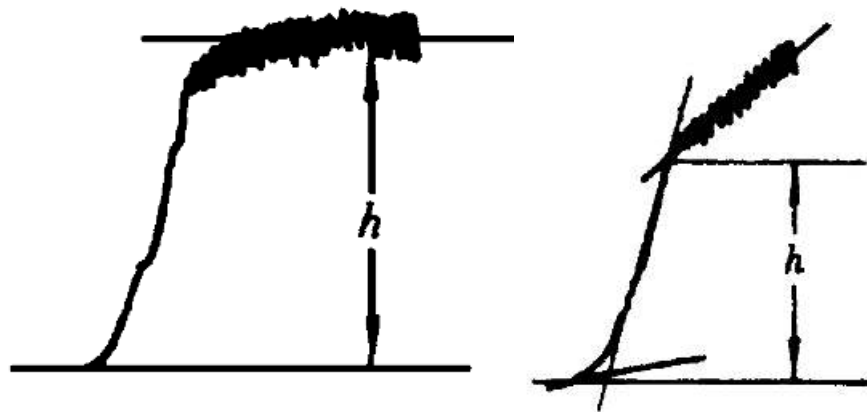


图8-9 测量峰高示意图

§8-5 干扰电流及其消除方法

在极谱电解过程中，除扩散电流外，还有其它原因产生的电流。这些电流与被测物质的浓度无关，但它们干扰测定，故统称为干扰电流。应根据它们产生的原因设法加以消除。

一、残余电流

电解电流、电容电流

电解电流：

电解液中混入的易还原杂质造成的。

如溶液中溶解的微量氧

蒸馏水和试剂中微量重金属离子 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等。

电解电流在残余电流中所占的比例极小

电容电流：

滴汞电极同待测液界面上双电层的充电过程产生，所以也叫充电电流。

始终伴随着极谱过程，是残余电流的主要成分

在经典极谱上无法消除（ 10^{-7}A ）

限定了极谱分析法的检测下限（ 10^{-5}M ）。

原因：

*电极和溶液的界面间形成一个双电层，如同一个电容器，在一定的电位时具有一定的容量。

*当电极上的外加电压变化时，双电层的充放电就会引起附加电流；

*当双电层的电容发生变化时，即使外加电压不变也会产生附加电流。

上述两种附加电流称为充电电流

*极谱电解过程中外加电压和电极面积一直在变化，充电电流在整个极谱过程中始终存在。

*残余电流一般采用作图法予以扣除，或利用仪器的残余电流补偿装置予以抵消。

二、迁移电流

*电活性物质在电场的作用下做迁移运动到达电极表面并发生电化学反应所产生的电流叫做迁移电流。

离子的迁移方向与扩散方向一致→正的迁移电流 i_m

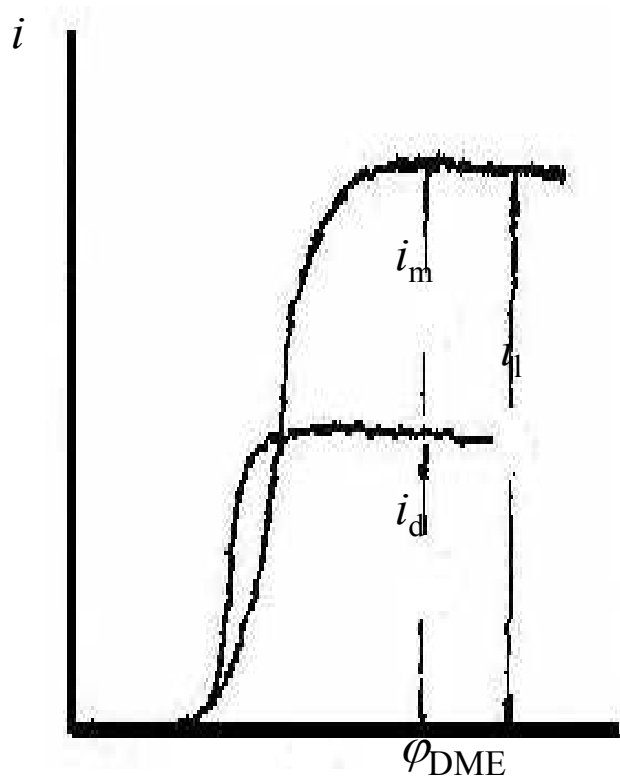
$$\text{极限电流 } i_1 = i_d + i_m$$

阳离子在滴汞电极上还原

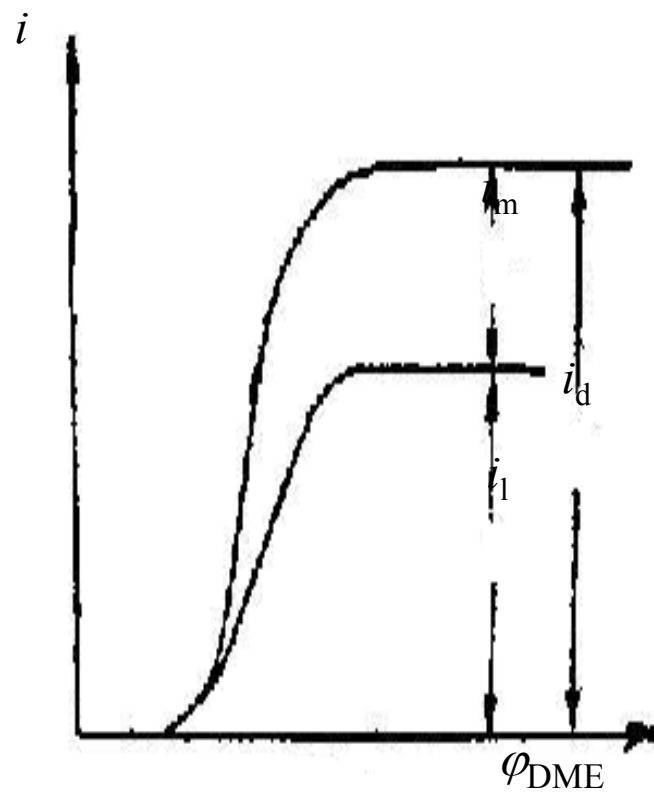
如果两者方向相反，则产生负的迁移电流

$$i_1 = i_d - i_m$$

阴离子 IO_3^- 、 BrO_3^- 等在滴汞电极上还原



阳离子在阴极上还原



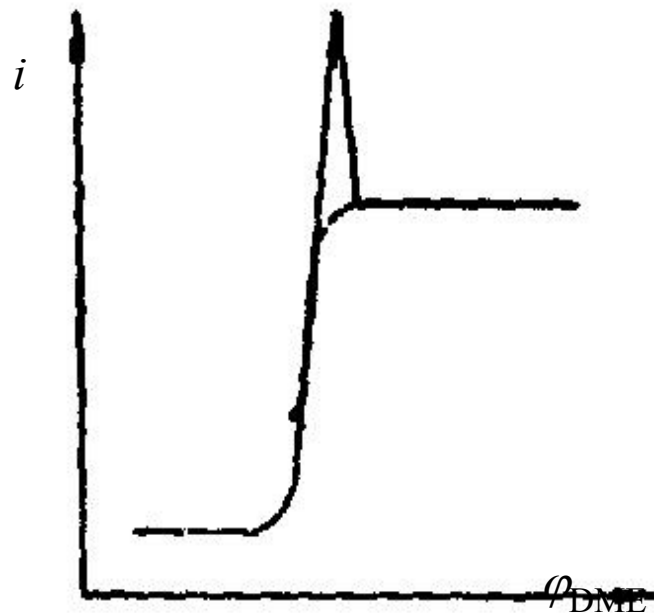
阴离子在阴极上还原

消除办法：

可以在电解液中加入大量不参与电极反应的惰性电解质，称为支持电解质，这时溶液导电的任务主要由支持电解质的离子承担，使迁移电流减小。加入的支持电解质浓度要大于待测组分浓度50~100倍。

三、极谱极大

在极谱分析中，当外加电压达到待测物质的析出电位后，往往会出现电流随外加电压的增加而迅速达到一个超过极限电流的极大值，随后又下降回到极限电流的正常值。极谱图上出现的这种极大电流的畸峰称为极谱极大。



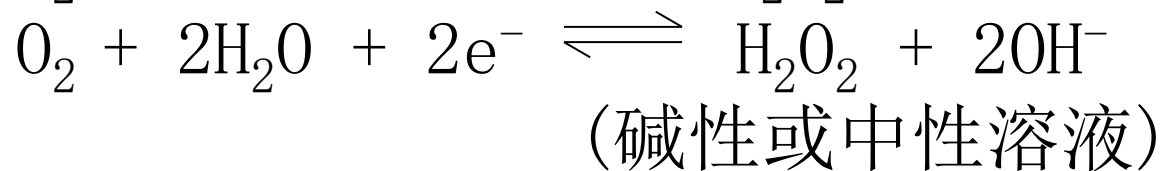
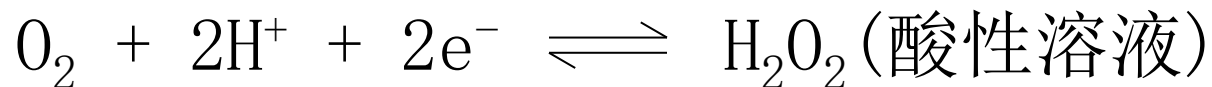
极谱极大

原因：是由于汞滴在生长过程中，其表面产生了切向运动，致使表面附近的溶液被搅动，使待测组分急速地到达电极表面而被还原，从而引起电流急剧增加，形成极谱极大。当电流上升至极大值后，由于电极表面待测物质迅速消耗，达到完全浓差极化，电流也就下降到正常的扩散电值。极谱极大的出现，影响了扩散电流和半波电位的准确测量，应设法消除。加入少量表面活性剂(极大抑制剂)可以消除极谱极大。常用的有动物胶、甲基红、聚乙烯醇等。

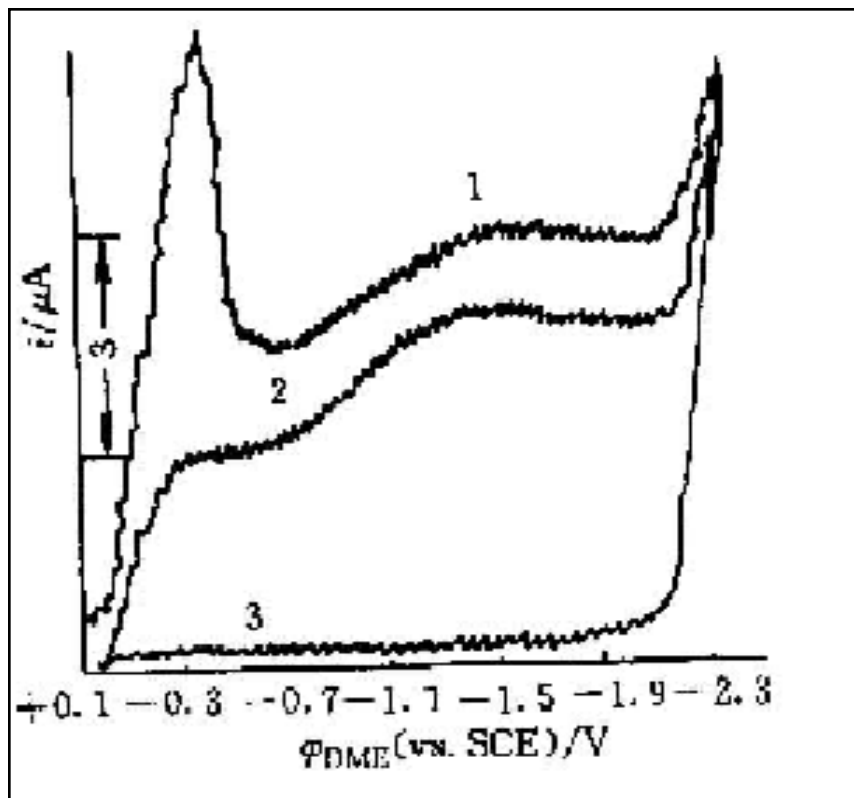
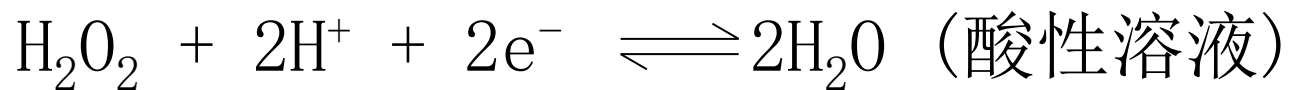
四、氧波

溶解在溶液中的氧能在滴汞电极上发生电极反应而产生极谱波,称为氧波。室温时,氧在水或溶液中的溶解度约为 $8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度约为 $2.5\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,当进行电解时,氧很容易在滴汞电极上还原,产生两个极谱波。

第一个波



第二个波



1. 以空气饱和的KCl溶液
2. 加入微量甲基红后
3. 用N₂除O₂后

图8-14 氧的极谱波

氧的极谱波延伸的范围很宽（约为0~1.2V），大多数的金属离子在这个范围内还原。为此，在实验前应除掉溶液中溶解的氧。除氧的方法有：

- （1）通入惰性气体如 N_2 、 H_2 等。在酸性溶液中还可以通入 CO_2 。
- （2）在强酸性溶液：加入 Na_2CO_3 或铁粉
- （3）在微酸性溶液中加入抗坏血酸。
- （4）在中性或碱性溶液中加入 Na_2SO_3 。

五、氢波、叠波和前波

1. 氢波

溶液中的 H^+ 在滴汞电极上还原而产生的极谱波，称为氢波。由于氢在滴汞电极上有很大的超电位，因此氢波在较负的电位 $-1.2 \sim -1.4V$ (VS. SCE) 才出现。半波电位比 $-1.2V$ 更负的物质不能在酸性溶液中测定。

2. 叠波

当两种物质的极谱波的半波电位相差 $<0.2V$ 时，两个极谱波就会重叠起来，形成叠波，以致无法测量。

3. 前波

如果欲测物质的半波电位较负，而待测试液中同时存在大量的半波电位较正的其它物质，由于共存物质先于欲测物质在滴汞电极上还原，产生一个较大的极谱波称为前波，就会对欲测物质的极谱波产生干扰。

在极谱分析中，最常见到的前波是 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 的极谱波。消除前波的方法是设法将产生前波的物质掩蔽或分离。 Cu^{2+} 波的消除一般是在酸性溶液中加入适量铁粉将 Cu^{2+} 还原为金

属Cu； Fe^{3+} 的消除一般是在酸性溶液中加入抗坏血酸或羟胺将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，或在碱性溶液中使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出。

六、底液及其选择

以上的干扰电流中，除了残余电流可以通过作图的方法扣除外，其它的干扰电流只能通过改变分析溶液的组成才能消除。这种由加入适当试剂所调配成的溶液称为极谱分析的底液。

1. 底液的组成

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/488062027142006051>