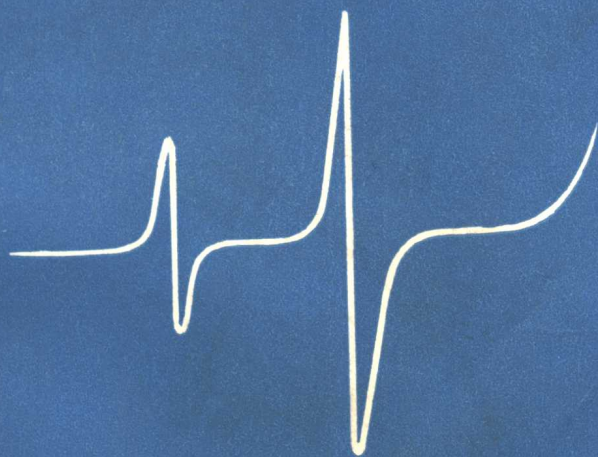


极谱催化波 图谱

姚修仁 张立群 编著



地质出版社

极谱催化波图谱

姚修仁 张立群 编著

地质出版社

极谱催化波图谱

姚修仁 张立群 编著

责任编辑：关英

地质出版社出版发行

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

开本：850×1168^{1/32}印张：13^{7/16}字数：358,000

1988年6月北京第一版·1988年6月北京第一次印刷

印数：1-2,400册 国内定价：3.80元

ISBN7-116-00109-3/P·095

统一书号：13038·新502

前 言

自1922年海洛夫斯基创立极谱学以来，极谱分析即迅速发展成为一种电分析化学手段，并在分析测定及电化学理论的研究方面都有很大进展。近年来为了寻找极谱分析新方法，提高分析的灵敏度，极谱工作者作了大量的工作，尤其在极谱催化波（如络合吸附波）方面的文章更多。这些方法不但灵敏度很高，而且使用仪器简便，方法易于推广，多数已经应用于测定岩石，矿物，生物及医药等样品中的微量元素，取得了良好的效果。本书总结了1922—1984年间约300例的极谱催化波体系，并附有图谱，以便分析化学工作者，特别是电分析化学工作者参考。

， 由于我们水平有限，不当之处，请读者批评指正。

李连仲研究员审阅了全文，特此致谢。

总 目 录

第一部分	极谱波与极谱催化波.....	1
第二部分	极谱催化波图谱.....	27
附 录	常见有机化合物的电化学 性质	322

第一部分 极谱波与极谱催化波

目 录

极谱波的分类	(1)
扩散波	(3)
动力波	(7)
极谱催化波	(9)
平行催化波	(10)
络合吸附波	(12)
氢催化波	(21)

极谱波的分类

在极谱测定中, 电位负扫, 去极剂在滴汞阴极上还原, 产生极谱电流。如果反应物和还原产物都是可溶的, 则整个极谱过程有可能包括以下几个步骤:

a. 去极剂氧化态在溶液本体发生化学变化, 如溶液中存在的络合平衡, 解离平衡等。

b. 去极剂或去极剂参与组成的电活性物质向电极表面扩散。

c. 在电极与溶液介面发生表面转化步骤, 如解离, 复合, 异构化等均相化学转化; 吸附, 脱附等异相转化过程以及在吸附层中发生的化学变化。

d. 在外电场能量作用下电还原。

e. 还原产物在介面发生表面转化。

f. 向溶液本体扩散 (形成汞齐时则向电极内部扩散)。

各分步步骤可用图 1 粗略地表示。这些步骤可认为是串联发生的。整个电极过程的速度决定于其中最慢的一步, 我们把这一

“慢步骤”叫做“控制步骤”。与控制步骤相比，其他分步步骤进行的速度较快，近似地处于平衡状态，因而可以用热力学方法来处理。控制步骤并不是一成不变的，当实验条件改变时，控制步骤会发生改变，电流的性质也会随之发生变化。

根据控制步骤的不同，极谱波可分为以下两大类：即扩散波与动力波。如果c、e两个步骤不存在，即只有扩散b，电极反应d和扩散

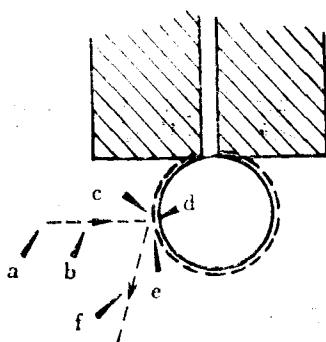
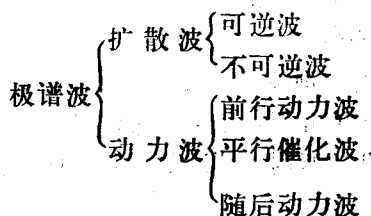


图 1 电极过程的分步步骤示意图

三个步骤，（若去极剂还原后沉积在滴汞表面则只有 b、d 两个步骤），这样的极谱波称为扩散波。随 b、d 两个步骤相对速率的不同，扩散波又可分为可逆的和不可逆的扩散波。如果 c 或 e 步骤中有化学反应发生并且是整个电极过程的控制步骤，即电极过程由化学反应的速度控制，此时的极谱波称为动力波。依据化学反应与电极反应发生的时间顺序不同，动力波又可分为前行、平行和随后动力波三种。平行的动力波又称为催化波。以上可概括为：



在各种类型的极谱波中都可能伴随有吸附现象。如果吸附作用对电流发生了明显的影响，一般称之为吸附波。吸附现象涉及的因素较多，情况比较复杂。伴有强吸附作用的可逆扩散波机制较为简单，研究的也比较多。按照反应产物与反应物吸附强弱的不同，可分别得到吸附前波和吸附后波。

扩散波

扩散电流的可逆性由去极剂向电极表面的扩散速度和电极反应速度的相对快慢决定。若电极反应可以瞬时完成,扩散相比之下成为一慢过程,则极谱电流由去极剂的扩散速度所控制,称为可逆的扩散电流。由于电极反应速度比扩散速度快很多,电极过程近似处于平衡状态,因此可以用奈恩斯特方程来处理。反之若电极反应速度较慢,则得到不可逆电流。

去极剂的扩散速度一般相差不大,扩散系数大约都在 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 左右。但不同的电极反应速度可以有很大的差别,因而可以用标准电极反应速度常数来判断电极过程的可逆性。所谓标准电极反应速度常数是指当电极电势是反应体系的标准电极电势,反应粒子与单位浓度时,电极反应进行的速度通常用 k_s 表示。 $k_s \geq 2 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$ 时,电极反应被认为是可逆的; $k_s \leq 3 \times 10^{-5} \text{ cms}^{-1}$ 时是不可逆的。

可逆波的阴极波方程为

$$\begin{aligned} E &= E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \\ &= E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (25^\circ \text{C}) \end{aligned} \quad (1)$$

不可逆波的阴极波方程为

$$\begin{aligned} E &= E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d - i}{i} \\ &= E_{1/2} + \frac{0.059}{\alpha n} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (25^\circ \text{C}) \end{aligned} \quad (2)$$

式中 α 为交换系数, $0 < \alpha < 1$

Ilkovič 解得可逆波的平均极限电流公式为

$$\bar{i}_r = 605 n D_{\text{ox}}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \text{ C}^\circ \quad (3)$$

式中 m 为滴汞流速 mg/s , c 为去极剂浓度 mol/L 。

Kouteck'y 解得不可逆波平均极限电流与可逆波的平均极限电流有如下关系。

$$\bar{F}(x_1) = \frac{\bar{i}_{ir}}{i_r} \quad (4)$$

式中 $x_1 = \sqrt{\frac{12t_1}{7}} \left(\frac{K_f}{D_{ox}^{\frac{1}{2}}} + \frac{K_d}{D_{red}^{\frac{1}{2}}} \right)$, $\bar{F}(x_1) = \frac{0.676x_1}{1+0.676x_1}$ 为一列表函数。

不可逆波在未达到极限扩散电流之前, x_1 的值很小, $K_f \gg K_d$ 于是

$$\bar{F}(x_1) \approx 0.676x_1$$

$$\bar{i}_{ir} = \bar{i}_r \bar{F}(x_1) = \bar{i}_r \cdot 0.676 \sqrt{\frac{12t_1}{7}} \cdot \frac{K_f}{D_{ox}^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

达到极限电流时 x_1 的值很大, $\bar{F}(x_1)$ 约等于 1,

$$\bar{i}_{ir} = \bar{i}_r \quad (6)$$

因此在极限电流时不可逆波也是受扩散控制的, 此时极限电流的性质与可逆波相同。

在单扫示波极谱上可逆波阴极峰电流公式 (Randles-ševčík) 为

$$(i_p)_r = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D_{ox}^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} C_{ox}^{\circ} \quad (25^{\circ}\text{C}) \quad (7)$$

$$E_p - E_{\frac{1}{2}} = 28.5 (\text{mV}) \quad (8)$$

不可逆波峰电流

$$(i_p)_i = Kn(\alpha n_a^{\frac{1}{2}} A D_{ox}^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} C_{ox}^{\circ}) \quad K \text{ 为一常数} \quad (9)$$

对单电子不可逆波 $n = n_a = 1$, 若 $\alpha = 0.5$ 则

$$(i_p)_i / (i_p)_r = 0.77 \quad (10)$$

可逆波的脉冲极谱极限电流用 Cottrell 公式表示

$$i_s = nF C_{ox}^{\circ} A \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad (11)$$

式中 t_m 表示施加脉冲至电流取样的时间间隔。 $i-E$ 公式与直流极谱有相同的形式。

$$E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_l - i}{i} \quad (12)$$

脉冲极谱极限电流与直流极谱极限电流之比

$$i_1/i_d = \frac{t^{1/6}}{\sqrt{\frac{7}{3}t_m^{1/2}}} \approx 6 \sim 7 \quad (13)$$

微分脉冲极谱的峰电流公式为

$$(\Delta i)_{\max} = nFAC_{ox} \sqrt{\frac{D}{\eta t_m}} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad (14)$$

式中 $\lambda = \exp \frac{nF}{RT} \left[\frac{E_2 - E_1}{2} \right]$, $E_2 - E_1 = \Delta E$ 为脉冲高度。

峰电位 $E_p = E'_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$ 。对于还原过程 $\Delta E < 0$, 峰电位随脉冲高度的增加而正移。

不可逆波的微分脉冲极谱峰电流与标准电极反应速率常数 k_s 有关, 峰高较可逆波为低。

可逆波的基频交流极谱峰电位等于直流极谱的半波电位 $E_p = E_{1/2}$, 交流峰电流等于

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A C_{ox} (\omega D_{ox})^{1/2} \Delta E}{4RT} \sin(\omega t + \frac{\pi}{4}) \quad (15)$$

电解电流的相位比输入电压超前 $\frac{\pi}{4}$

扩散电流具有以下特征

a. 汞柱高度对扩散电流的影响。可逆波的扩散电流与汞柱高的平方根成正比, $i \propto h^{1/2}$ 。不可逆波在未达到极限电流之前, 电流与汞柱高无关, 达到极限电流后与汞柱高的平方根成正比 $i_l \propto h^{1/2}$ 。

b. 瞬时电流时间曲线 ($i-t$ 曲线)。求出 $i-t$ 曲线的 β 值, $\beta = \log i / \log t$, 可逆波的 β 值在 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{6}$;

c. 半对数分析。由 (1) (2) 式知, 作 $\log \frac{i_d - i}{i} \sim E$ 图应得一直线, 对可逆波直线斜率为 $\frac{n}{0.059}$, 不可逆波为 $\frac{\alpha n}{0.059}$ 。或者说

可逆波半对数分析的斜率与0.059的乘积为一正整数 n （电极反应的电子得失数）。

d. Ilkovič常数。由(3)(6)式可知在极限电流时，

$$K_{ii} = 605n D_{O_2}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} = \bar{i} / C^\circ$$

为一常数。

e. 温度系数。温度系数 $\alpha = \frac{d \ln \bar{i}}{dT}$ ，扩散电流的温度系数在 $+1.6 \sim 1.7 \% ^\circ C^{-1}$

f. 阴阳极联波。某些有高低价的电活性物质在一定的条件下可得到阴阳极联波的极谱图。可逆波的阴极波半波电位与阳极波的相同，不可逆波阴极波半波电位负于阳极波半波电位。

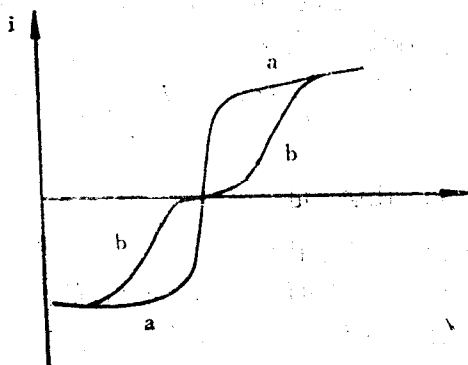


图 2 阴阳极联波

a—可逆波 b—不可逆波

g. 循环伏安图。

可逆波的循环伏安图，阴极峰较 $E_{1/2}$ 负移 $\frac{29}{n}$ mV；阳极峰较 $E_{1/2}$ 正移 $\frac{29}{n}$ mV，不可逆波阴阳极峰相距大于 $\frac{59}{n}$ mV。

h. 电流函数与扫描速度的关系。用 $i_p/v^{1/2}$ 对扫描速度 v 作图，扩散电流应得到一平行于速度轴的直线。

i. 交流示波极谱。在交流示波极谱上作 $\frac{dE}{dt} \sim E$ 图，可逆波得到对称的切口，不可逆波的切口不对称。

j. 脉冲极谱。在脉冲极谱上作阴极和阳极扫描，可逆波的阴阳极极限电流相等，不可逆波的阴极极限电流是阳极极限电流的 7 倍。

k. 微分脉冲极谱。脉冲幅度较小时，可逆波微分脉冲极谱图半峰宽为 $\frac{90.4}{n} \text{mV}$ (25°C)，不可逆

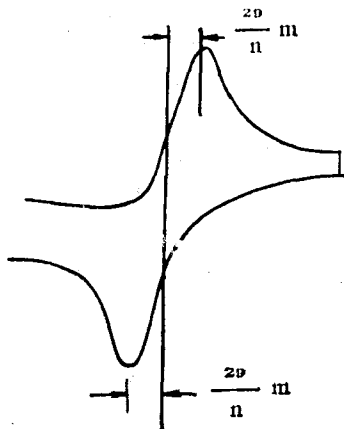


图 3 可逆波的循环伏安图

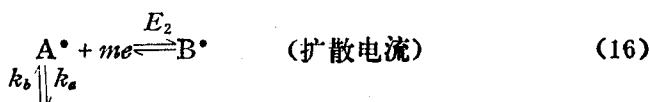
波大于 $\frac{90.4}{n} \text{mV}$ 。

l. 交流极谱图。可逆波的交流极谱图灵敏度高，半峰宽为 $\frac{90.4}{n} \text{mV}$ (25°C)，不可逆波灵敏度低，半峰宽大于 $\frac{90}{n} \text{mV}$ ，且峰电位负于直流极谱的半波电位。

动力波

如果极谱电流的大小由化学反应的速度来决定，这样的极谱波称为动力波。按照化学反应发生的先后不同动力波分为以下三种：

如图 1 所示，若控制极谱电流的化学反应发生在电极反应 d 之前的 c 步骤，则称为前行动力波。在下式中，溶液中的 A^* 需经过化学反应才能转变成具有更强电活性的 A ，而这个化学反应进行的速度较慢，极谱电流由这一前行化学反应速度控制。



前行动力波只能在一定的条件下观察到。设 $A^{\bullet}$ 和A还原的半波电位分别在 E_2 和 E_1 。若 $A^{\bullet}$ 到A的转化反应进行得极慢，溶液

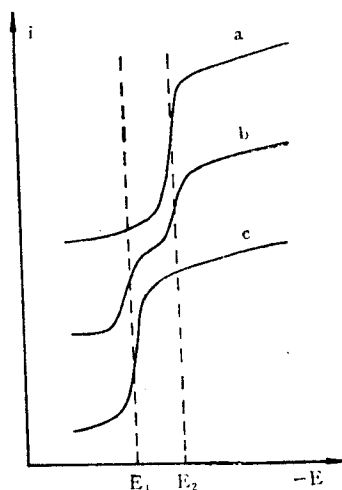


图 4 前行动力波

- a. 化学反应速度极慢, b. 化学反应速度略小于扩散速度,
c. 化学反应瞬时完成

中实际上可认为只有 $A^{\bullet}$ 一种电活性物质，因而只有在 E_2 处观察到 $A^{\bullet}$ 的还原波（图4a）。若化学反应进行得极快，溶液中的 $A^{\bullet}$ 全部转变成了A，这时只能在 E_1 处观察到A的扩散电流（图4c）。只有当化学反应的速度略小于扩散速度时，溶液中 $A^{\bullet}$ 和A同时存在，才能在 E_2 和 E_1 处得到两个还原波（图4b）。此 E_2 处的波为溶液中 $A^{\bullet}$ 的扩散波， E_1 处的波为化学反应控制的前行动力波。动力电流总是小于去极剂的极限扩散电流，在分析化学中很

少应用。

前行动力电流与极限扩散电流的关系可用下式表示：

$$\bar{i}_K / (\bar{i}_d - \bar{i}_K) = 0.886 \sqrt{K \cdot k_a \cdot \bar{i}_1} \quad (18)$$

式中 k_a 为正向反应速度常数， K 为平衡常数

$$K = \frac{k_a}{k_b}$$

若极谱电流由电极反应之后的化学反应所控制，则得到一种特殊类型的动力电流—平行动力电流。这样的极谱波称为平行催化波。平行催化波在分析化学中极为重要，将在下面进行较详细的讨论。

动力电流具有以下特征：

- a. 汞柱高度对动力电流无影响。
- b. 瞬时电流时间曲线 ($i \sim t$ 曲线) 的 β 值为 $\frac{2}{3}$ ，且不受贫乏效应的影响，第一滴汞与第二、第三滴汞 $i \sim t$ 曲线完全相同。
- c. 温度系数。升高温度会加快化学反应的速度，因而动力电流的温度系数比扩散电流的大得多，一般在 $5 \sim 20 \% ^\circ\text{C}^{-1}$
- d. 循环伏安图。阴极波不呈峰状，类似经典极谱的台阶波，反扫时往往得到与还原波相似的波形。
- e. 电流函数与扫描速度的关系。作 $i_p / v^{1/2} \sim v$ 图，电流函数随扫描速度的增大而减小，表明为一前行动力电流。

f. 在交流示波极谱上作 $\frac{dE}{dt} \sim E$ 图，得到较钝的切口。

极谱催化波

极谱波的经典概念认为，极谱催化波只是指伴有平行化学反应的动力电流。由于电活性物质发生电还原之后可以被氧化剂氧化再生，从而使还原电流显著增大。

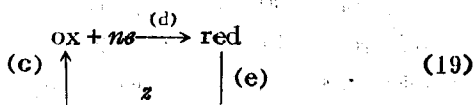
现代的极谱催化波主要包括平行催化波、络合吸附波和氢催化波。可概括如下：

极 谱 催 化 波	平行催化波	{ 无机氧化剂 游离基氧化剂
	络合吸附波	{ 中心原子有电活性 中心原子无电活性
	氢催化波	{ 可质子化有机试剂或络合物的氢催化波 低超电势金属的氢催化波
	其它类型的催化波	

在理论研究上，除对准一级的平行催化电流有较成熟的解释外，其他类型的催化波还都处于探讨和研究的过程。特别是伴有吸附以及在吸附状态下发生化学转变的过程，尤为复杂。

平行催化波

平行催化波包括 b、c、d、e 和 f 几个步骤（图1），但与一般的电极过程不同：（1）b、f 两个扩散步骤主要是指氧化剂氧化态与还原态的扩散，（2）电还原步骤 d 指催化剂的还原，（3）化学反应步骤 c、e 是指同一反应，它与电还原步骤 e 平行发生（即可以看成是 e 的前置步骤，又可以看成是 e 的随后步骤）。这一过程可用下式表示。



产生的极谱电流包括两种成分：一、首先是溶液中去极剂 ox 的扩散电流；二、由氧化剂 z 对还原态 red 的氧化而产生的催化电流。如果化学反应速度很快，去极剂在电极上迅速地多次还原，催化电流可以大到使去极剂本身的扩散电流在相比之下可以略去不计。

在导出平行催化电流的公式时，除了考虑扩散的因素外还要考虑由于汞滴的生长而引起的对流传质以及由于催化反应而造成的浓度变化，从而可以得到如下的方程。

$$\frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial x} + k_1 C_z^0 C_{red}(x,t) \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_{red}(x,t)}{\partial t} = D_{red} \frac{\partial^2 C_{red}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \frac{\partial C_{red}(x,t)}{\partial x} - k_1 C_z^0 C_{red}(x,t) \quad (21)$$

Kouteck'y, 应用如下的初始条件和边界条件

$$t=0 \quad x \geq 0, \quad C_{ox} = C_{ox}^0, \quad C_{red} = 0$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad C_{ox} \rightarrow C_{ox}^0, \quad C_{red} \rightarrow 0$$

$$t \geq 0, \quad x=0, \quad D_{ox} \left[\frac{\partial C_{ox}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_{red} \left[\frac{\partial C_{red}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0$$

求得方程组的解为

$$\frac{\bar{i}_k}{i_s} = \varphi \nu \quad (22)$$

$$\text{其中} \quad \nu = k_1 C_z^0 t_1$$

相应于每一个 ν 值可以求出一个 $\varphi(\nu)$, $\varphi(\nu)$ 与 ν 的关系用一列表函数表示。当 $\nu=0$ 时 $\varphi\nu=1$, ν 增大, $\varphi(\nu)$ 也相应增大, 在 ν 大于10之后, $\varphi(\nu)$ 可简单表示为 $0.81(k_1 C_z^0 t_1)^{1/2}$, 于是得到 Kouteck'y 公式:

$$\frac{\bar{i}_k}{i_s} = 0.81 (k_1 C_z^0 t_1)^{1/2} \quad (23)$$

在应用 Kouteck'y 公式进行极谱测定时应注意以下几点:

(1) 催化剂Z的浓度应当比较大, 这样在极谱过程中所消耗的 z 可略去不计, 可认为 z 的浓度保持不变, 以满足准一级反应的要求。

(2) Kouteck'y 公式只能在 $\nu > 10$ 的情况下才成立, 此时 $\bar{i}_k / i_s = 0.81 \sqrt{k_1 C_z^0 t_1} > 2.6$, 因此催化电流应比催化剂不存在

时的扩散电流大三倍以上。

(3) 不论是否加入催化剂, 在电极上发生还原的电活性物质并没有改变, 因此半波电位不变。

(4) 由 Kouteck'y 公式可见, 要使催化电流增大一个数量级, 化学反应速度常数 k , 就需增大两个数量级, 因而要求有较快的化学反应速度。

(5) 要求电极反应速度较快。由初始条件可知, $t > 0$, $x = 0$, $C_{ox} = 0$, 由于催化剂的氧化态 ox 可以被氧化再生, 在电极过程中不被消耗, 催化电流表现上可认为是由于氧化剂 z 的浓差极化引起的, 因而催化波波形和扩散波一样呈台阶状。

证明一个电流有平行催化的性质, 就需要证明 (1) 有使催化剂再生的平行化学反应, (2) 电流的动力学性质。通过初步观察可以做出一些判断, 例如被测元素是否有价变, 溶液中有无合适的氧化剂, 加入氧化剂对电流有无明显的影响, 被测元素的半波电位与催化波是否相同等。电流的动力学性质除可通过在“动力波”一节中所列特征验证外, 还可通过以下实验来验证。

(1) 由 Kouteck'y 公式可知。对于准一级的平行催化反应, 催化电流与氧化剂浓度的平方根成正比, 即以 i_c 对 $\sqrt{C_z}$ 作图应得到一条通过原点的直线。

(2) 在极限电流电位处进行恒电位电解。如果去极剂不能被平行化学反应氧化再生, 且去极剂浓度很小, 电解电流势必随电解时间逐渐减小。

平行催化反应中的氧化剂常用的有, H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , NH_2OH , VO_2^+ 等, 在最近的研究中发现有机物电还原的中间产物游离基也可以做为氧化剂形成平行催化波。

络合吸附波

络合吸附波同时具有“络合”和“吸附”的特点。我国提出的极谱催化波体系大部分是络合吸附波, 通常使用单扫示波极谱进行测定。从分析效果上来看, 或者通过吸附富集使还原电流增大,