

络合吸附催化叠式循环阶梯脉冲伏安法^{*}

张润建 蔡沛祥 陈珊琴 莫金垣

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 对受前行化学反应控制的络合吸附催化体系叠式循环阶梯脉冲伏安法进行了理论研究和实验验证, 讨论了电流的特性. 发现无论是正向扫描或逆向扫描, 是正脉冲还是负脉冲, 电流都是同方向, 叠式循环电流相当于将单向脉冲电流叠加 4 次, 因而灵敏度有较大提高.

关键词 叠式循环阶梯脉冲伏安法, 络合吸附催化体系, 阶梯脉冲伏安法

分类号 O 657. 14

最近提出的叠式循环阶梯脉冲伏安法 (ACSPV)^[1,2]具有一系列特点, 对于简单可逆电极体系, 平行催化体系有较高的灵敏度并能更彻底消除充电电流. 本文则对络合吸附催化体系的 ACSPV 进行研究, 发现无论是正向扫描或逆向扫描, 是正脉冲还是负脉冲, 电流都是同方向的, 采用叠式循环方法, 相当于将 4 种电流信号叠加, 因而灵敏度得到较大提高.

1 理 论

络合吸附催化可逆电极过程的表示式、有关符号的意义及理论推导的合理假设见文献 [3].

溶液中的组分 i 在电极表面的吸附量 Γ_i 与浓度之间的关系为

$$\Gamma_i(t) = \int_0^t D_i \left[\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt \quad (1)$$

在电势扫描开始后的某一时刻 t , 电极表面总吸附量 $\Gamma_T(t)$ 包括: 扫描前在预吸附时间 t_a 内 O 的吸附量, 加上扫描期间因络合反应、平行催化反应和扩散作用而吸附到电极表面的量以及脱附离开电极表面的量, 但后者由于存在平行催化反应, R 尚未完全脱离电极瞬即被氧化为 O, 故可忽略, 即

$$\Gamma_T(t) = D_0 \int_0^{t_a} \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt + D_0 \int_{t_a}^t \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt \quad (2)$$

根据 Langmuir 吸附等温式并结合 Nernst 方程可得

$$\Gamma_O(t) / \Gamma_R(t) = \exp[(nF/RT)(E_t - E^{0'}) + \ln \Theta] \quad (3)$$

式中, $\Theta = \Gamma_{O, \text{mbO}} / \Gamma_{R, \text{mbR}}$; E_t 为循环阶梯电势扫描中任一时刻的电势, 其表达式见文献 [1]. 总吸附量 $\Gamma_T(t)$ 为 O 和 R 吸附量之和, 由式 (3) 得

^{*} 国家自然科学基金 (29170243) 资助项目

收稿日期: 1997-03-12 张润建, 男, 59 岁, 副教授

$$\Gamma_R(t) = \Gamma_T(t) \circ h(t), \quad (4)$$

式中, $h(t) = \{1 - \exp[(nF/RT)(E - E^0) + \ln \Theta]\}^{-1}$.

根据 Fick 第一定律, 络合吸附催化过程的法拉第电流为 $i(t) = nFA d\Gamma_R(t)/dt$.

利用相邻电势脉冲之间 R 的吸附量之差与脉冲宽度 f 的比值代替 $d\Gamma_R(t)/dt$, 可得任一脉冲 j 的采样电流为^[4]

$$i(j) = \pm nFA [\Gamma_R(j) - \Gamma_R(j-1)]/f \quad (5)$$

下面讨论络合反应平衡常数 $K \ll 1$, 即前行化学反应较慢, 电流受前行化学反应速率控制的情况. 在预吸附期间和电势扫描期间电极表面 O 的浓度梯度分别为^[3]

$$[\partial C_O(x, t)/\partial x]_{x=0} = C_M^* D_0^{-1/2} (Kr_1 C_L^x C_Q^y)^{1/2} \quad (6)$$

$$[\partial C_O(x, t)/\partial x]_{x=0} = j (K C_L^x C_Q^y) C_M^* \quad (7)$$

式中, $j = (kr_1 C_z / D_0)^{1/2} \operatorname{erf}(kr_1 C_z t)^{1/2} + \exp[-(kr_1 C_z t)] / (\pi D_0 t)^{1/2}$

由式 (2), (6), (7) 结合平行催化条件 $kr_1 C_z t > 5$ 时可求得

$$\Gamma_T(t) = (D_0 K C_L^x C_Q^y)^{1/2} C_M^* [k_1^{1/2} t_a + (kr_1 C_z)^{1/2} (t - t_a)] \quad (8)$$

设采样点位于每个脉冲末端, 则 $t - t_a = jf$, 于是

$$\Gamma_T(t) = (D_0 K C_L^x C_Q^y)^{1/2} C_M^* [k_1^{1/2} t_a + (kr_1 C_z)^{1/2} jf] \quad (9)$$

根据以上结果, 可得阶梯脉冲电势扫描时不同采样方式的电流方程

(1) 任一脉冲 j 的采样电流 $i(j)$, 将式 (9) 代入式 (4) 所得结果再代入式 (5) 得

$$i(j) = \pm nFA (D_0 K C_L^x C_Q^y)^{1/2} C_M^* t_a (kr_1 C_z)^{1/2} f^{-1} B(j) \quad (10)$$

式中, $B(j) = [(k_1 / kr_1 C_z)^{1/2} + jf / t_a][j(j) - j(j-1)] + (f / t_a) j(j-1)$, $j = 2, 5, 8, \dots, 3H+2$ 是正脉冲采样电流, 式 (10) 取正号, $j = 3, 6, 9, \dots, 3H+3$ 为负脉冲采样电流, 式 (10) 取负号.

(2) 叠式采样电流 $i_A(j)$, 是每一阶梯上正、负向脉冲采样电流之和, 由式 (10) 得

$$i_A(j) = \pm nFA (D_0 K C_L^x C_Q^y)^{1/2} C_M^* t_a (kr_1 C_z)^{1/2} f^{-1} i(j) \quad (11)$$

式中, $i(j) = B(j) + B(j+1) = [(k_1 / kr_1 C_z)^{1/2} + jf / t_a][2j(j) - j(j-1) - j(j+1)] + (f / t_a)[j(j-1) - j(j)]$

对于正向扫描, $j = 2, 5, 8, \dots, 3H-1$, 式 (11) 取正号; 对于逆向扫描, $j = 3H+5, 3H+8, \dots, 6H+2$, 式 (11) 取负号.

(3) 叠式循环采样电流 $i_{CA}(j)$, 是正向扫描某一电势台阶的叠式电流 i_{FA} 与处于相同电势下的逆向扫描另一电势台阶的叠式电流 i_{NA} 之和, 即 $i_{CA}(j) = i_{FA}(j) + i_{NA}(6H+4-j)$

由 (11) 式得

$$i_{CA} = nFA (D_0 K C_L^x C_Q^y)^{1/2} C_M^* t_a (kr_1 C_z)^{1/2} f^{-1} [i(j) - i(6H+4-j)] \quad (12)$$

式中, $j = 2, 5, 8, \dots, 3H-1$.

2 实 验

2.1 实验体系

选作验证的络合吸附催化体系为钼(VI)-二苯羟乙酸-二苯胍-氯酸钾-硫酸体系^[5]. 试液组成 ($c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 为 [钼(VI)] 1.00×10^{-7} , [硫酸] 0.24, [二苯羟乙酸] 1.05×10^{-4} , [氯酸钾] 0.13 以及二苯胍质量百分浓度为 1.6×10^{-3} .

2.2 仪 器

ZD-91 型微机化新型多功能阶跃伏安仪 (本实验室研制), 自编有关电势波形发生及数

据采集软件.工作电极为悬汞电极,对极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极.

2.3 实验条件

$\Delta E = 12 \text{ mV}$, $E_p = 24 \text{ mV}$, $f = 100 \text{ ms}$, $t_a = 30 \text{ s}$, 电极面积 $A = 1.38 \text{ mm}^2$, 预吸附电势 -0.1 V , 扫描电势范围 $-0.1 \sim -0.65 \text{ V}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 所用试剂为 AR, 二次蒸馏水.

3 结果与讨论

3.1 电流图形和灵敏度比较

由实验得到的各种采样方式的电流曲线如图 1(电流 i 下标的意义同文献^[1]), 与将上面推导的方程编程序, 绘出的各种电流图形相一致.

由图 1 可见, 受前行化学反应控制的络合吸附催化体系各电流曲线皆呈对称峰形, 无论正或逆向扫描, 其正、负脉冲采样电流(图 1 曲线 1~4)皆为同一方向, 大小相近, 因而正或逆向扫描的叠式电流(图 1 曲线 5、6)约为单向脉冲采样电流的 2 倍. 然而 i_{RA} 稍大于 i_{FA} , 是因为逆向扫描时间 j 较正向扫描长. 当进一步应用循环叠式采样电流(图 1 曲线 7), 灵敏度更高, 约为单向脉冲采样电流的 4 倍. 可见, 对于络合吸附催化体系的测定, 叠式循环阶梯脉冲伏安法是一种很好的方法.

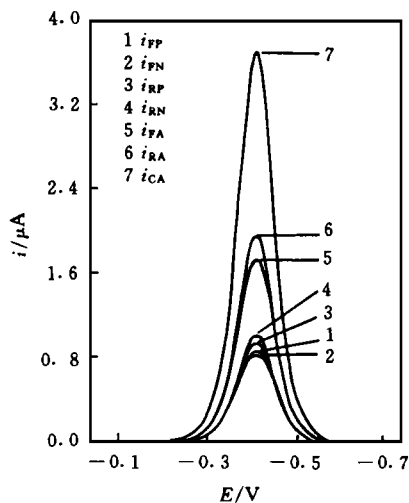


图 1 各种采样方式的电流曲线(实验)

Fig. 1 Experimental currents of SPV for complex-adsorption catalytic system

3.2 阶梯电势增量 ΔE 和脉冲幅度 E_p 对 i 的影响

理论计算和实验表明, ΔE 对 i_{CA} 基本无影响(图 2a); 当 E_p 增大时, 则 i_{CA} 线性增加(图 2b). 实验结果与理论相符.

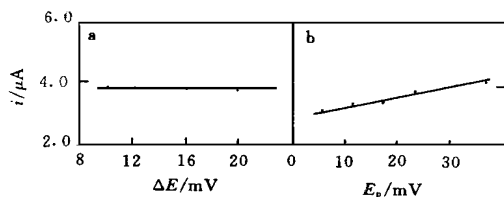


图 2 ΔE 及 E_p 与 i_{CA} 的关系

Fig. 2 Effect of ΔE and E_p on i_{CA}

a $\Delta E \sim i_{CA}$ 曲线 b $E_p \sim i_{CA}$ 曲线

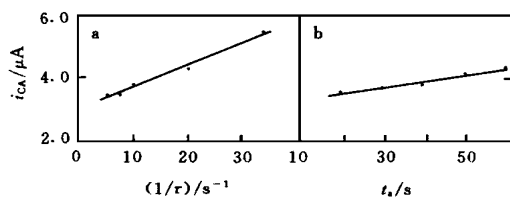


图 3 τ 及 t_a 与 i_{CA} 的关系

Fig. 3 Effect of f and t_a on i_{CA}

1/ f - i_{CA} 曲线, b t_a - i_{CA} 曲线

3.3 脉冲宽度 f 和预吸附时间 t_a 对 i 的影响

据式(11)计算, 叠式循环电流 i_{CA} 与 $1/f$ 及 t_a 成线性关系, 实验证实了这种关系(图 3).

3.4 有关物质浓度及电极面积对 i 的影响

式(11)表明, 叠式循环电流与络合剂、氧化剂浓度及电极面积的关系分别是 $i_{CA} \propto C_M^*$, $i_{CA} \propto C_L^{x/2}$, $i_{CA} \propto C_z^{1/2}$ 及 $i_{CA} \propto A$. 实验与理论是一致的.

参 考 文 献

- 1 张润建,莫金垣,周小勇,等.叠式循环阶梯脉冲伏安法(Ⅰ).分析测试学报,1996,15(6): 80
- 2 张润建,莫金垣,周小勇,等.催化叠式循环阶梯脉冲伏安法.中山大学学报(自然科学版),1996,35(5): 77
- 3 张祖训.线性变位极谱法的研究(Ⅲ).高等学校化学学报,1982,3(4): 466
- 4 Mo J Y, Chen Z A. Additive square wave voltammetry for complexing adsorptive catalytic system. Chinese Science Bulletin, 1991, 36(7): 565
- 5 江一颢.硫酸-二苯羟乙酸-二苯胍-氯酸钾体系痕量钨和钼的催化极谱连续测定.分析化学,1989,17(1): 84

Additive Cyclic Staircase Pulse Voltammetry for Complex-Adsorption Catalytic System

Zhang Runjian Cai Peixiang Chen Shanqin Mo Jinyuan*

Abstract The Additive cyclic staircase pulse voltammetry for complex-adsorption catalytic system controlled by the preceding chemical reaction has been studied theoretically and verified experimentally. The effects of parameters for peak currents are discussed. The cyclic additive current was obtained by adding the pulse currents with the same sense four times, thus the sensitivity was increased.

Keywords additive cyclic staircase pulse voltammetry, complex-adsorption catalytic system, staircase pulse voltammetry

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275