

微环电极上常规脉冲伏安法可逆波理论及其验证

吴志斌 张祖训*

(南京大学化学系, 南京, 210008)

本文推导了微环电极上常规脉冲伏安法电流方程式, 对伏安曲线的性质进行了探讨. 利用 $K_4Fe(CN)_6 \cdot KCl$ 体系及金和铂微环电极对理论进行了验证, 理论与实验结果相符.

关键词: 常规脉冲伏安法, 微环电极, 可逆波理论.

常规脉冲伏安法是常用的一种痕量电化学分析方法^[1]. 微柱和微盘电极上常规脉冲伏安法理论已经进行了研究^[2,3], 而微环电极上这一方法的理论还未见报道. 本文推导了微环电极上常规脉冲伏安法可逆波电流方程式, 对伏安曲线的性质进行了详细的探讨. 利用 $K_4Fe(CN)_6 \cdot KCl$ 体系及金和铂微环电极对该理论进行了验证, 理论与实验结果十分符合.

理 论

对于 $R - ne \rightleftharpoons O$ 可逆电极反应过程, 如果 R 的本体浓度以 c_R^* 表示, 电极反应发生后, 在电极表面 R 和 O 的浓度以 c_R^0 、 c_O^0 表示. 微环电极上的扩散方程以及初始和边界条件、应作的假定都和文献[4]相同, 已经求得微环电极上计时电流表达式为^[4]

$$i(t_R) = -nFDc_R^*\omega f(t_R)/[1 + \exp(-\xi)] \quad (1)$$

$$f(t_R) = 2\pi\gamma \left[\frac{1}{\sqrt{\pi t_R}} + \left(f_m \sqrt{\pi t_R} + \gamma + \frac{1}{2} \right) / \left(\sqrt{\pi t_R} + \gamma + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (2)$$

式中 $\gamma = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)/(r_1 - r_2)$, $\omega = r_1 - r_2$, $f_m = \pi/\ln[32.05(\gamma - 0.19212)]$, $t_R = Dt/\omega^2$, r_1 、 r_2 分别为微环电极的外环和内环半径. 由式(1)并根据电流、电位之间的卷积关系^[5]可得电流的象函数表示式

$$\bar{i}(t_R) = -nFDc_R^*\omega L[f(t_R)]SL[(1 + e^{-t})^{-1}] \quad (3)$$

令

$$B(t_R) = [1 + e^{-f(t_R)}]^{-1} \quad (4)$$

由式(3)进行 Laplace 反变换得到

$$\bar{i}(t_R) = -nFDc_R^*\omega \left\{ \int_0^{t_R} f(t_R - u) dB(u) + B_0 f(t_R) \right\} \quad (5)$$

$$B_0 = \left[1 + \exp \frac{-nF}{RT} (E_1 - E^0) \right]^{-1} \quad (6)$$

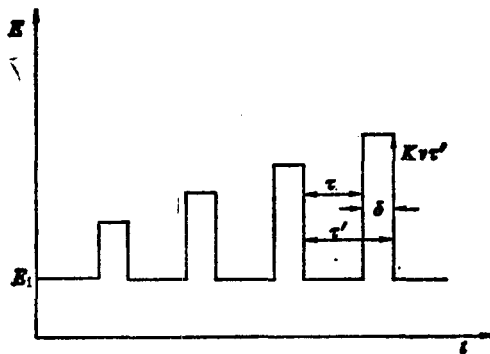


图1 常规脉冲电位波形

如果电极上施加的是图1所示的脉冲电压, 其中 τ 为脉冲间隔时间, δ 为脉冲宽度, $\tau' =$

$\tau + \delta$ 称为脉冲周期, E_i 为起始电位, v 为扫描速率. 在第 K 个脉冲时, 电位与时间有如下关系

$$(K-1)\tau' < t < (K-1)\tau' + \tau, \quad E = E_i \quad (7)$$

$$(K'-1)\tau' + \tau \leq t < K\tau', \quad E = E_i + Kv\tau' \quad (8)$$

定义如下的无因次量

$$\beta = \tau/\delta \quad (9)$$

$$\theta = D\delta/\omega^2 \quad (10)$$

$$P = nFv\delta/RT \quad (11)$$

D 为扩散系数, R 为气体常数, T 表示绝对温度. 因此式(7), (8)可改写为

当 $(K-1)(\beta-1)\theta < t_R < (K-1)(\beta+1)\theta + \beta\theta$ 时,

$$\xi = \xi_0 = nFE_i/RT, \quad B(u) = B'_0 \quad (12)$$

当 $(K-1)(\beta+1)\theta + \beta\theta \leq t_R \leq K(\beta+1)\theta$ 时,

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \xi_k = nF(E_i + Kv\tau')/RT = \xi_0 + K(\beta+1)P \\ B(u) &= B_k \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

如果脉冲电流在 $t = K\tau'$ 处采样, 初始电位与 $E^{0'}$ 差值又很大, 使得 $B'_0 \rightarrow 0$. 由(5), 式(12), (13), 利用 Riemann-Stieltjes 积分^[9], 可以得到微环电极上常规脉冲伏安法电流方程式

$$\dot{i}_{NP} = -nFDc_R^*\omega \left\{ f(\theta)B_K + \sum_{j=1}^{K-1} \{ f[(K-j)\theta(\beta+1) + \theta] - f[(K-j)(\beta+1)\theta] \} B_j \right\} \quad (14)$$

当 $\beta \rightarrow \infty$ 时, 求和项为零, 式(14)简化为

$$(\dot{i}_{NP})_{\beta \rightarrow \infty} = -nFDc_R^*\omega f(\theta)/[1 + \exp(-\xi_K)] \quad (15)$$

此结果为单脉冲常规脉冲伏安法电流方程式. 当电位足够正时, $\exp(-\xi_K) \rightarrow 0$, 电流达到极限值以 $[(\dot{i}_1)_{NP}]_{\beta \rightarrow \infty}$ 表示, 于是得

$$[(\dot{i}_1)_{NP}]_{\beta \rightarrow \infty} = -nFDc_R^*\omega f(\theta) \quad (16)$$

令

$$X = \dot{i}_{NP}/[(\dot{i}_1)_{NP}]_{\beta \rightarrow \infty} \quad (17)$$

则有

$$X = B_K + \frac{1}{f(\theta)} \sum_{j=1}^{K-1} \{ f[(K-j)\theta(\beta+1) + \theta] - f[(K-j)(\beta+1)\theta] \} B_j \quad (18)$$

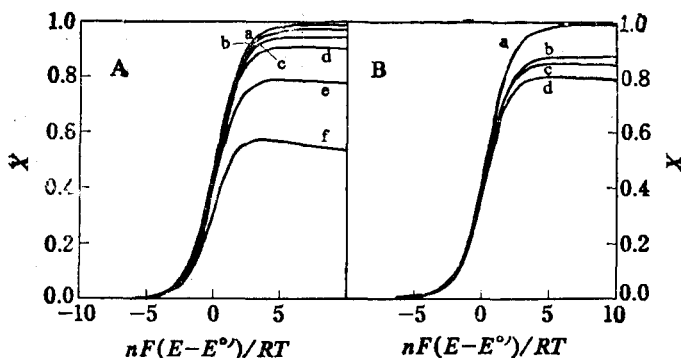
根据式(18)可以计算得不同参数时的常规脉冲伏安曲线, 也即各种不同参数对脉冲伏安曲线的影响, 下面就计算结果分别进行论述.

不同 β 时的伏安曲线 由式(18)计算得到的不同 β 值的电流、电位曲线见图 2A. 计算时设定的参数为 $\theta=1$, $P=0.05$, $\gamma=10$. 由结果可知, 当 $\beta > 10$ 时的波形与 $\beta \rightarrow \infty$ 时结果相接近, 这表示前一脉冲对后一脉冲所产生的影响已经可以不计, 此时已可应用式(16). 当 β 减小时, \dot{i}_{NP} 也相应减小, 当 $\beta < 1$ 时, 曲线已不再是台阶形而出现电流峰.

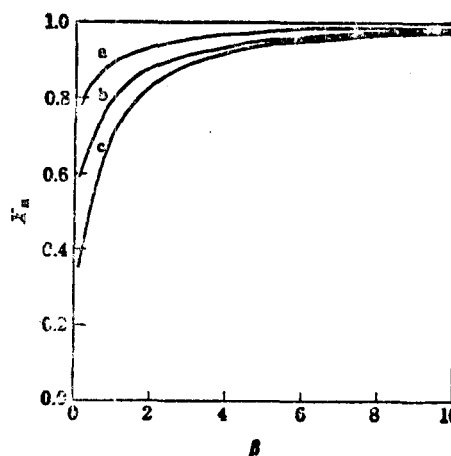
不同 γ 时的伏安曲线 图 2B 设定 $\theta=1$, $P=0.05$ 时由式(18)计算得到的伏安曲线. 由结果可知, 当 β 值较小时, X 的极限值随 γ 增大而同步递增. 当 $\beta \geq 10$ 时, $X-E$ 曲线因 γ 的改变而引起的差值已经很小, 其影响完全可以不计.

β 与 X_m 及 θ 的关系 X_m 代表伏安曲线上最大无因次量电流, 图 3 是根据式(18)计算的不同 θ 时 β 与 X_m 的关系. 由此可知, 当 $\beta > 0$ 时, X_m 趋近于 1.

根据上述, 可以获得如下结论, 对于微环电极上常规脉冲伏安法选择 $\beta > 10$ 为宜.

图2 不同 β 或 γ 的 $X-E$ 曲线

A: a~f β 依次为 ∞ ; 10; 5; 3; 1; 0.1, B: a, $\beta=10$, γ 依次为 1000; 100; 10; 各曲线重叠, b, c, d, $\beta=1$, γ 依次为 1000; 100; 10

图3 β 与 X_m 的关系

$P=0.05$, $\gamma=10$

a~c, θ 依次为 100; 1; 0.01

实 验

仪器 EG & G PARC Model 270 电化学系统(美国 Princeton 公司). 特制的 H 型电解池, 外加夹层水套, 可以借超级恒温器通入恒温水以保持实验温度在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. 三电极系统, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂丝, 工作电极为金和铂微环电极, 微环电极的制作方法见文献[4]. 电极 I 为 $r_0=50.0\mu\text{m}$ 的铂微盘电极, 电极 II 为 $r_2=21.6\mu\text{m}$, $\omega=2.5\mu\text{m}$ 的金微环电极, 电极 III 为 $r_2=100.9\mu\text{m}$, $\omega=0.1\mu\text{m}$ 的铂微环电极. 三种电极的 γ 值依次为 0.5, 9.14 和 1010.

试剂 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 标准溶液和 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 底液均用分析纯级试剂按常规方法配制. 蒸馏水经石英亚沸蒸馏器两次蒸馏纯化.

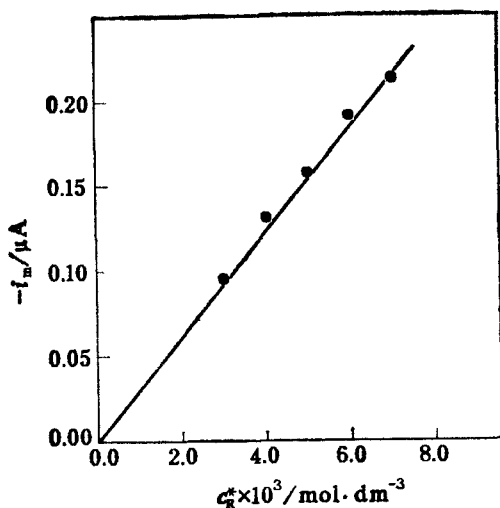
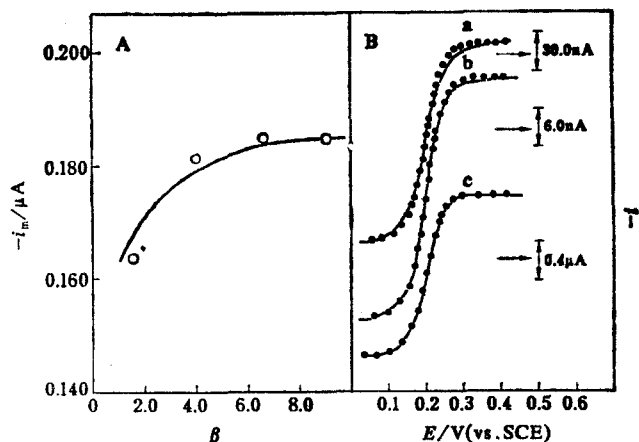
方法 配制一定浓度的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液, 内含浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 的支持电解质, 将其放入电解池中, 通入纯氮气除氧后, 用上述电化学仪器测定常规脉冲伏安曲线、底液的残余电流每次测定均予以扣除, 仪器的电流和电位值均经过校正.

结 果

最大电流(i_m)与浓度的关系 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 底液中, 测得不同浓度的 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 常规脉冲伏安曲线的 i_m 两者间呈线性关系, 直线通过原点, 与理论相符, 图 4 为结果之一.

β 与最大电流的关系 固定 δ 而改变 τ 值, 借此可以测得不同 β 时的 i_m , 结果见图 5A(实验值以小圈表示), 它与理论计算曲线(以实线表示)相符合.

实验曲线与理论曲线的比较 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KCl}$ 底液内含 $5.00 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的溶液中, 测定其常规脉冲伏安曲线, 结果见图 5B. 实线为实验值, 点线为理论曲线. a, b, c 为依次用电极 III, II, I 测定的结果, 可见理论与实验结果相符合.

图4 i_m 与 c_R^* 关系的测定值电极 III, $\delta=0.05s$, $\tau'=0.1s$, $v=20mV/s$ 图5 β 与 i_m 关系(A)及实验与理论曲线A: 电极 III, $\delta=0.02s$, $v=20mV/s$, $c_R^*=5.00 \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$ B: $\delta=0.05s$, $\tau'=0.1s$, $v=20mV/s$, $D=6.34 \times 10^{-6} cm^2/s$ (本文计算均用此值)

参 考 文 献

- [1] 高 鸿, 张祖训著, “极谱电流理论”, 北京, 科学出版社, 1986, 第 226 页.
- [2] Lin, S. R.; Osteryoung, J.; O'Dea, J. J.; Osteryoung, R. A. *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 1135.
- [3] Supritvanichpong, S; Aoki, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1986**, *199*, 271.
- [4] 吴志斌, 张祖训, 化学学报, **1993**, *51*, 234.
- [5] Aoki, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H.; Osteryoung, J., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1986**, *207*, 25.
- [6] 斯米尔诺夫, B. И. 著, 宋正译, “高等数学教程”, 第一分册, 北京, 人民教育出版社, 1959, 第 5 页,
- [7] 张祖训, 王晓平, 吴志斌, 高等学校化学学报, **1991**, *12*, 1312.

The Theory of Reversible Wave for Normal Pulse Voltammetry at Micro-ring Electrode and Its Experimental Verification

Wu, Zhi-Bin Zhang, Zu-Xun*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract

The equation of normal pulse voltammetry for reversible wave at micro-ring electrode and its current-potential characters are presented and discussed in this paper. Tests are carried out to verify the equation and the theoretical conclusions are in good agreement with experimental data for $K_4Fe(CN)_6$ in the presence of $0.5 mol/dm^3$ KCl at gold and platinum electrode.