

阶梯扫描催化伏安法及其卷积和导数的研究

莫金垣* 郑家龙

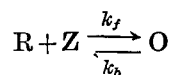
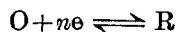
(中山大学化学系, 广州, 510275)

本文系统研究了静态电极下阶梯扫描平行催化伏安法及其各阶导数卷积和导数的理论, 推导了这一伏安法的催化电流及其各阶导数卷积和导数的理论方程, 在此基础上建立了一组简便测定化学反应速率常数的新方法, 并以 $\text{Ti(IV)}-\text{KClO}_3$, $\text{Ti(IV)}-\text{NH}_2\text{OH}$, $\text{Yb(III)}-\text{KNO}_3$ 和 $\text{Yb(III)}-\text{NaNO}_2$ 四个平行催化体系从实验上验证了理论的正确性, 同时用本文提出的新方法测定了这四个体系的化学反应速率常数, 结果良好。

阶梯扫描伏安法^[1]是根据法拉第电流衰减较充电电流慢, 在阶梯停留时间内, 待充电电流衰减至可忽略程度, 才进行电流取样, 从而大大减少了充电电流的影响, 可使检测下限降低; 与灵敏的催化伏安法相结合能使灵敏度提高, 进一步与去卷积^[2]和导数伏安法相结合, 能使这些方法的优点得到充分发挥, 使灵敏度和分辨率更进一步提高, 并获得影响因素较少的测定化学反应速率常数的新方法。这方面的理论研究尚未见文献报道。本文对此作系统的研究, 推导其理论方程, 并用实验加以验证。

理 论

考虑下面的平行催化反应体系:



假定: (1) 电极反应为可逆。 (2) 氧化剂 Z 为非电活性物质, 而 $c_{\text{Z}}^* \gg c_{\text{O}}$, $c_{\text{Z}}^* \gg c_{\text{R}}$, c_{Z}^* 可视为常数。 (3) $k_f \gg k_b$, 即不考虑逆向反应。 (4) 电极反应前不存在 R , 扩散系数 $D_{\text{O}} = D_{\text{R}} = D$ 。 (5) 悬汞电极作平面电极考虑, 其扩散为线性扩散。

以 Fick 第二定律建立下列偏微分方程:

$$\frac{\partial c_{\text{O}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{O}} \frac{\partial^2 c_{\text{O}}(x, t)}{\partial x^2} + k_f c_{\text{Z}}^* c_{\text{R}}(x, t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{\text{R}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{R}} \frac{\partial^2 c_{\text{R}}(x, t)}{\partial x^2} - k_f c_{\text{Z}}^* c_{\text{R}}(x, t) \quad (2)$$

(1) 和 (2) 式满足下列初始和边界条件:

$$x \geq 0, t = 0; c_{\text{O}}(x, 0) = c_{\text{O}}^*, c_{\text{R}}(x, 0) = 0 \quad (3)$$

$$x \rightarrow \infty, t \geq 0; c_{\text{O}}(x, t) \rightarrow c_{\text{O}}^*, c_{\text{R}}(x, t) \rightarrow 0 \quad (4)$$

$$x = 0, t > 0; c_{\text{R}}(0, t) = c_{\text{O}}^* - c_{\text{O}}(0, t) \quad (5)$$

$$[c_{\text{O}}(0, t)/c_{\text{R}}(0, t)] = \exp\{nF[E(t) - E_{1/2}]/RT\} \quad (6)$$

$$D_0 \frac{\partial c_0(x, t)}{\partial x} = -D_R \frac{\partial c_R(0, t)}{\partial x} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (7)$$

根据(3)和(4)式的初始和边界条件,对(2)式进行 Laplace 变换、求解、取导,代入(7)式的 Laplace 变换式得:

$$\bar{i}_c(s) = nFA D^{1/2} (s + k_r c_Z^*)^{1/2} \bar{c}_R(0, s) \quad (8)$$

由(5)和(6)式得:

$$c_R(0, t) = \frac{c_0^*}{1 + \exp\{nF[E(t) - E_{1/2}]/RT\}} = c_0^* \phi(at) \quad (9)$$

式中:

$$E(t) = E_1 + j \Delta E = E_1 + \Delta E(t - \alpha\tau + \tau)/\tau \quad (10)$$

ΔE 为阶梯增量

$$j = 1, 2, 3, \dots, \quad j = (t - \alpha\tau + \tau)/\tau \\ \alpha = nF \Delta E / RT\tau \quad (11)$$

τ 为阶梯停留时间, $\alpha = \tau'/\tau$, τ' 为电流取样时间.

对于第一个阶梯(即当 $j=1$),将(9)式 Laplace 变换代入(8)式得:

$$\bar{i}_{c1}(s) = nFA D^{1/2} (s + k_r c_Z^*)^{1/2} c_0^* \phi_1(at)/s \quad (12)$$

对(12)式反 Laplace 变换得在第一个阶梯的催化电流:

$$i_{c1}(t) = nFA D^{1/2} c_0^* \phi_1(at) \left[k^{1/2} \operatorname{erf}(kt)^{1/2} + \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \exp(-kt) \right] \quad (13)$$

式中:

$$k = k_r c_Z^*$$

由(13)式类似的方法,根据叠加原理得阶梯扫描的催化电流方程.

$$i_c(t) = nFA D^{1/2} c_0^* \left(\phi_J(at) \left[k^{1/2} \operatorname{erf}(k\alpha\tau)^{1/2} + \frac{1}{\sqrt{\pi\alpha\tau}} \exp(-k\alpha\tau) \right] \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{J-1} \phi_j(at) \left\{ k^{1/2} \operatorname{erf}[k(J-j+\alpha)\tau]^{1/2} - k^{1/2} \operatorname{erf}[k(J-j-1+\alpha)\tau]^{1/2} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{\pi(J-j+\alpha)\tau}} \exp[-k(J-j+\alpha)\tau] - \frac{1}{\sqrt{\pi(J-j-1+\alpha)\tau}} \right. \right. \\ \left. \left. \cdot \exp[-k(J-j-1+\alpha)\tau] \right\} \right) \quad (14)$$

式中 J 为总的阶梯数。(14)式适合于电流同时受化学反应速度和扩散速度控制的情况.

电流完全受化学反应速度控制

当 $k\alpha\tau > 5$ 时

$$\operatorname{erf}[k(J-j+\alpha)\tau]^{1/2}, \operatorname{erf}[k(J-j-1+\alpha)\tau]^{1/2} \text{ 和 } \operatorname{erf}(k\alpha\tau)^{1/2} \rightarrow 1, \\ \exp[-k(J-j+\alpha)\tau], \exp[-k(J-j-1+\alpha)\tau] \text{ 和 } \exp(-k\alpha\tau) \rightarrow 0.$$

则(14)式简化为:

$$i_c(t) = nFA D^{1/2} (k_r c_Z^*)^{1/2} c_0^* \phi(at) \quad (15)$$

半波电势

$$E(t) = E_{1/2}$$

其 i - E 曲线为 S 形,极限催化电流为:

$$i_{cd} = nFA D^{1/2} (k_r c_Z^*)^{1/2} c_0^* \quad (16)$$

(1) 去卷积和各阶导数卷积催化电流方程

将(15)式进行卷积(半积分)得:

$$m_c(t) = \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} i_c(t) = nFA D^{1/2} (k_r c_Z^*)^{1/2} a^{-1/2} c_0^* \frac{d^{-1/2}}{d(at)^{-1/2}} \phi(at) \quad (17)$$

对(17)式求 $\beta+1$ 次导数得:

$$m_c^{(\beta+1)}(t) = \frac{d^{(\beta+\frac{1}{2})}}{dt^{(\beta+\frac{1}{2})}} \hat{\psi}_c(t) = nFA D^{1/2} (k_t c_z^*)^{1/2} a^{(\beta+\frac{1}{2})} c_0^* \frac{d^{(\beta+\frac{1}{2})}}{d(at)^{(\beta+\frac{1}{2})}} \phi(at) \quad (18)$$

$\beta=0, 1$ 分别表示去卷积(半微分)和二阶导数卷积(1.5次微分)。根据 G1-算法^[3], (18) 式中

$$\frac{d^{(\beta+\frac{1}{2})}}{d(at)^{(\beta+\frac{1}{2})}} \phi(at) \doteq \left(\frac{J}{at}\right)^{(\beta+\frac{1}{2})} \left\{ \phi(at) + \frac{1}{\Gamma[-(\beta+\frac{1}{2})]} \sum_{j=1}^{J-1} \frac{\Gamma[j-(\beta+\frac{1}{2})]}{\Gamma(j+1)} \phi[a(t-j\tau)] \right\} \quad (19)$$

(2) 各阶导数催化电流方程

将(15)式进行 β 次导数得:

$$\hat{\psi}_c^{(\beta)}(t) = \frac{d^\beta}{dt^\beta} \hat{\psi}_c(t) = nFA D^{1/2} (k_t c_z^*)^{1/2} a^\beta c_0^* \frac{d^\beta}{d(at)^\beta} \phi(at) \quad (20)$$

$\beta=1, 2$ 分别表示一阶导数和二阶导数。

同样根据 G1-算法, (20) 式中

$$\frac{d^\beta}{d(at)^\beta} \phi(at) \doteq \left(\frac{J}{at}\right)^\beta \left\{ \phi(at) + \frac{1}{\Gamma(-\beta)} \sum_{j=1}^{J-1} \frac{\Gamma(j-\beta)}{\Gamma(j+1)} \phi[a(t-j\tau)] \right\} \quad (21)$$

将(18)和(20)式编程得相应的理论曲线见图1和图2。

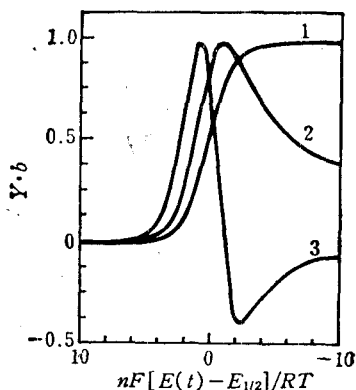


图1 阶梯催化电流导数卷积理论波形

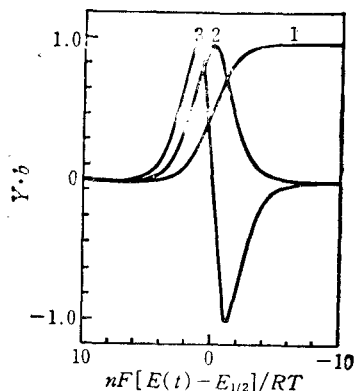


图2 阶梯催化电流导数理论波形

Y 同图1

1. $\beta=0, b=1$; 2. $\beta=1, b=4$;
3. $\beta=2, b=10.4$

$$Y = \frac{d^\beta}{d(at)^\beta} \phi(at)$$

1. $\beta=0, b=1$; 2. $\beta=0.5, b=2.24$; 3. $\beta=1.5, b=6.59$

电流完全受扩散速度控制

当 $c_z^*=0$ 时

$$\operatorname{erf}[k(J-j+\alpha)\tau]^{1/2}, \operatorname{erf}[k(J-j-1+\alpha)\tau]^{1/2} \text{ 和 } \operatorname{erf}(k\alpha\tau)^{1/2} \rightarrow 0$$

$$\exp[-k(J-j+\alpha)\tau], \exp[-k(J-j-1+\alpha)\tau] \text{ 和 } \exp(-k\alpha\tau) \rightarrow 1$$

则(14)式变为:

$$\hat{\psi}_s(t) = nFA D^{1/2} c_0^* \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \left\{ \frac{\phi_J(at)}{\sqrt{\alpha}} + \sum_{j=1}^{J-1} \phi_j(at) [(J-j+\alpha)^{-1/2} - (J-j-1+\alpha)^{-1/2}] \right\} \quad (22)$$

用叠加原理对不连续函数 $\phi(at)$ 进行去卷积(半微分)得:

$$\frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}} \phi(at) = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \left\{ \frac{\phi_J(at)}{\sqrt{\alpha}} + \sum_{j=1}^{J-1} \phi_j(at) [(J-j+\alpha)^{-1/2} - (J-j-1+\alpha)^{-1/2}] \right\} \quad (23)$$

(23)式代入(22)式得:

$$\dot{i}_s(t) = nFA D^{1/2} a^{1/2} c_0^* \frac{d^{1/2}}{d(at)^{1/2}} \phi(at) \quad (24)$$

对(24)式求导得:

$$\dot{i}_s^{(\beta)} = \frac{d^\beta}{dt^\beta} \dot{i}_s(t) = nFA D a^{(\beta+1/2)} c_0^* \frac{d^{(\beta+1/2)}}{d(at)^{(\beta+1/2)}} \phi(at) \quad (25)$$

对(24)式卷积(半积分)得:

$$m_s(t) = \frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}} \dot{i}_s(t) = nFA D^{1/2} c_0^* \phi(at) \quad (26)$$

各阶导数卷积为:

$$m_s^{(\beta)}(t) = \frac{d^\beta}{dt^\beta} m_s(t) = nFA D^{1/2} a^\beta c_0^* \frac{d^\beta}{d(at)^\beta} \phi(at) \quad (27)$$

测定化学反应速率常数的新方法

以上(15)和(26), (18)和(24)及(25), (20)和(27)等分别彼此具有相同的曲线形状, 将它们相互比较得:

$$\frac{\dot{i}_c(t)}{m_s(t)} = \frac{m'_c(t)}{\dot{i}_s(t)} = \frac{m_c^{(\beta+1)}(t)}{\dot{i}_s^{(\beta)}(t)} = \frac{\dot{i}_c^{(\beta)}(t)}{m_s^{(\beta)}(t)} = (k_t c_Z^*)^{1/2} \quad (28)$$

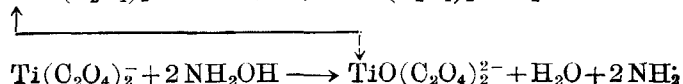
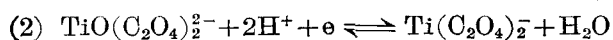
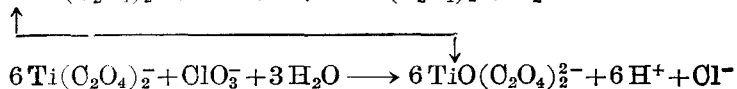
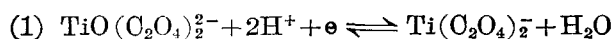
根据(28)式, 改变 c_Z^* 的量, 测得 $\dot{i}_s(t)$ (当 $c_Z^*=0$ 时) 和一系列 $\dot{i}_c(t)$ 的曲线, 并求其各阶导数卷积和导数曲线上相互对应的峰电流, 选择(28)式左边任一项对 $(c_Z^*)^{1/2}$ 作图, 斜率为 $k_t^{1/2}$, 其平方即为 k_t . 显然这类测定 k_t 的方法较其他方法简便, 影响因素较少, 但仅适合化学反应速率较快的情况 ($k_t \alpha \tau > 5$).

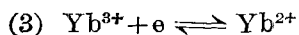
实 验

主要仪器 PAR 384-A 型极谱仪, 通过 RS-232 串行异步通讯接口, 外联 Apple II 微型计算机系统, 将 384 仪所测量的数据通过串行接口送到 Apple II 上, 采用高级语言进一步作数据处理, 同样可自动量峰高、峰电位、绘图和作表格, 较原 384 仪灵活. 所用绘图仪为 W-80 绘图打印机(日本).

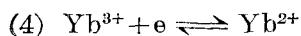
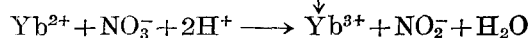
LB 801 型超级恒温槽系辽阳恒温仪器厂生产. 84-A 型数字 pH 计系西江电化学仪器厂生产.

选用验证的催化体系^[4-6]





↓



↑



实验条件 所有实验结果均经最小二乘法处理.

表 1 实验条件

体 系	温 度 (°C)	τ (s)	ΔE (mV)	扫描电压范围 (V)	pH	氧化剂浓度 c_0^* (mol/L)	通 N_2 (min)	底液*
Ti-KClO ₃	25.0±0.1	0.2	10	-10→-0.65	1	0.100	5—6	A
Ti-NH ₂ OH	25.0±0.1	0.2	10	-0.05→-0.65	1	0.050	5	B
Yb-KNO ₃	25.0±0.1	0.2	10	-1.15→-1.75	5	1.0×10^{-3}	5	C
Yb-NaNO ₂	25.0±0.1	0.2	10	-1.0→-1.65	5	1.0×10^{-3}	5	C

* 底液(mol/L) A: H_2SO_4 0.4, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.5; B: H_2SO_4 0.1, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.1, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.1; C: NH_4Cl 0.1, KI 1.0×10^{-3} .

结 果

阶梯扫描平行催化各阶导数卷积和各阶导数电流波形 记录以上各体系的常规催化电流、去卷积和二阶导数卷积、一阶导数和二阶导数的催化电流,其波形与图 1 和图 2 的理论曲线是一致的.

电活性物质浓度与峰电流的关系 根据理论方程(15—20), 常规催化电流及其各阶导数卷积和各阶导数电流均与电活性物质的浓度 c_0^* 成线性关系, 同下列体系和浓度范围从实验上验证了其正确性. (1) Ti- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -KClO₃ 体系: Ti(IV)浓度为 10^{-5} 和 10^{-6} mol/L 范围. (2) Ti- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -NH₂OH 体系: Ti(IV)浓度为 10^{-4} 、 10^{-5} 和 10^{-6} mol/L 范围. (3) Yb-NaNO₂-NH₄Cl 体系: Yb(III)浓度为 10^{-6} 和 10^{-7} mol/L 范围. (4) Yb-KNO₃-NH₄Cl 体系: Yb(III)浓度为 10^{-5} 和 10^{-6} mol/L 范围.

氧化剂浓度与峰电流的关系 实验结果证明以上所用的四个催化体系的氧化剂浓度的平方根均与相应的常规催化电流及其去卷积和二阶导数卷积、一阶和二阶导数的电流成良好的线性关系, 与(15)–(20)式所推得的理论方程结果一致.

峰电流与阶梯停留时间 τ 的关系 固定阶梯电压增量 $\Delta E=10$ mV, 分别观察了四个体系的常规催化电流及其去卷积和二阶导数卷积、一阶和二阶导数电流的峰高随 τ 的变化关系, 分别以 m'_{ep} 对 $\tau^{-1/2}$ 、 m''_{ep} 对 $\tau^{-3/2}$ 、 i'_{ep} 对 τ^{-1} 、 i''_{ep} 对 τ^{-2} 作图, 均得到良好的线性关系. 而常规催化电流与 τ 无关. 实验结果与方程(18)和(20)式所示相符.

重现性

表 2 重 现 性

体 系	电活性物质浓度 c_0^* (mol/L)	测量次数	相 对 标 准 偏 差 (%)				
			i_{ep}	m'_{ep}	m''_{ep}	i'_{ep}	i''_{ep}
Ti-KClO ₃	4.00×10^{-5}	9	0.20	0.22	0.33	0.20	0.76
Ti-NH ₂ OH	8.00×10^{-5}	9	0.45	0.46	0.67	0.44	2.0
Yb-NaNO ₂	5.00×10^{-5}	9	0.49	0.45	0.62	0.49	2.1
Yb-KNO ₃	2.00×10^{-5}	9	0.10	0.22	0.77	0.13	1.1

由表 2 得知, 去卷积(半微分), 一阶导数及二阶导数卷积(1.5 次微分)的重现性较好, 但二阶导数则重现性相对较差, 更高阶数的重现性会更差, 因此测定拟取用 1.5 次以下微分为宜。

化学反应速率常数的测定 按(28)式提出的方法测得表 3 所列催化体系的化学反应速率常数与文献^[4~6]报道的基本一致。

表 3 测定的化学反应速率常数(25°C)

体 系	k_c (L/mol·s) 平 均 值	测 量 次 数	电活性物质浓度 c_0 (mol/L)	底 液
Ti-KClO ₃	5.15×10^4	10	2.00×10^{-4}	A
Ti-NH ₂ OH	33.9	3	2.00×10^{-4}	D
Yb-NaNO ₂	4.67×10^7	3	1.00×10^{-4}	C
Yb-KNO ₃	5.99×10^6	3	1.00×10^{-5}	C

* 底液 A、C 与表 1 同; D (mol/L): H₂SO₄ 0.4, H₂C₂O₄ 0.1, (NH₄)₂SO₄ 1.4.

参 考 文 献

- [1] 莫金垣, 郑家龙, 电分析化学, 1987, 1, 28.
- [2] 莫金垣, 黄卫光, 张润建, 分析测试通报, 1985, 4(3), 1.
- [3] Oldham, K. B.; Spamier, J., "The Fractional Calculus", Academic Press, New York, 1974, p. 136.
- [4] 高 鸿, 张祖训, 黄文裕, 化学学报, 1964, 30, 250.
- [5] Kim, M. H.; Birke, R. L., Anal. Chem., 1983, 55, 522.
- [6] 高小霞, 姚修仁, 化学学报, 1982, 40, 621.

A Study on Catalytic Voltammetry with Staircase Potential Ramp and Its Convolution and Derivation

Mo, Jin-Yuan* Zheng, Jia-Long

(Chemistry Department, Zhongshan University Guangzhou, 510275)

Abstract

This paper investigated systematically on the theory of catalytic voltammetry with staircase potential ramp at a stationary electrode. First, the theoretical equations of catalytic current and its all-order derivative convolution and derivation currents were deduced; Second, a series of new methods to measure the rate constant of a chemical reaction, k_r , were established basing on these equations. These new methods can be expressed as the following equation:

$$\frac{m_c^{(\beta+1)}(t)}{\dot{i}_s^{(\beta)}(t)} = \frac{\dot{i}_c^{(\beta)}(t)}{m_s^{(\beta)}(t)} = (k_r c_Z^*)^{\frac{1}{2}}$$

Where c_Z^* is oxidant concentration; \dot{i}_c , the catalytic current; m_c , the convolution catalytic current; \dot{i}_s , the simple electrode reaction current; m_s , the convolution current of \dot{i}_s ; $\beta=0, 1, 2, \dots$ is the order of derivation. Third, four catalytic systems, Ti(IV)-KClO₃, Ti(IV)-NH₂OH, Yb(III)-KNO₃ and Yb(III)-NaNO₂ were used to test the theory, and the results showed the correctness of the theory; and last, the values of k_r for these four experimental systems were determined and the results showed the advantages of the new methods.