

示差脉冲极谱法研究

XI. 受前行化学反应控制的电流方程

张剑荣 张祖训*

(南京大学化学系, 南京, 210008)

本文推导了受扩散和前行化学反应控制的示差脉冲极谱电流方程, 并用实验进行了验证. 根据该方程测得的动力学参数与文献报道值相符合.

Kim 和 Birke^[1]曾报道受前行化学反应(即 OrEr 机理)控制的示差脉冲极谱(简称 DPP)电流方程, 该文结果主要存在两个缺点: 第一, 在公式推导过程中采用了近似假设 $(s + k_t + k_b)^{1/2} \approx (k_t + k_b)^{1/2}$, 这里 s 为拉普拉斯变换变量, 显然此假设仅适用于 $(k_t + k_b)^{1/2}$ 很大的情况, 因此, 文献[1]结果的应用受到局限; 第二, 从文献[1]的图 7 可知, 实验得到的动力电流太小, 电流测量正确性差. 作者认为文献[1]利用该实验电流理论拟合计算动力学参数, 所得结果可靠性差. 为此文本工作目的就是要推导一个严格的、适用较广的 OrEr 机理的 DPP 理论, 并根据该理论提出一个测定前行化学反应动力学参数的方法.

理 论

电流方程式的推导 所讨论的反应过程为



电活性物质 O 通过化学反应由 M 转化而成, 其浓度受化学反应速率控制, 如果用 k_t 和 k_b 分别表示化学反应的正向和反向速率常数, 则平衡常数 K 为

$$K = c_O^e / c_M^e = k_t / k_b \quad (2)$$

式中 c_O^e , c_M^e 分别为 O 和 M 的平衡浓度, 假设由 O 生成 R 的电极反应速率很快, 远远大于 k_t , 则在通常的极谱分析条件下^[2], 可得到下列方程:

$$\frac{\partial c_M(x, t)}{\partial t} = D_M \frac{\partial^2 c_M(x, t)}{\partial x^2} - k_t \left[c_M(x, t) - \frac{1}{K} c_O(x, t) \right] \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 c_O(x, t)}{\partial x^2} + k_t \left[c_M(x, t) - \frac{1}{K} c_O(x, t) \right] \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 c_R(x, t)}{\partial x^2} \quad (5)$$

当电压施加的方式如文献[3]时, 解方程的初始和边界条件为:

当 $t=0$, $x \geq 0$ 或 $t > 0$, $x \rightarrow \infty$ 时

$$c_O(x, t) = c_O^e, c_M(x, t) = c_M^e, c_R(x, t) = 0, c_O^e + c_M^e = c_M \quad (6)$$

当 $t > 0$, $x = 0$ 时

$$\left[\frac{\partial c_M(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0, \quad -D_R \left[\frac{\partial c_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = D_O \left[\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (7)$$

$0 < t < \tau'$ 时

$$\theta_1 = c_O(0, t)/c_R(0, t) = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^K) \right] \quad (8)$$

$\tau' \leq t < \tau$ 时

$$\theta_2 = c_O(0, t)/c_R(0, t) = \exp \left[\frac{nF}{RT} [(E - E_{1/2}^K) + \Delta E] \right] \quad (9)$$

式中 $E_{1/2}^K$ 为动力波的半波电位(见式 19), E 表示电位, ΔE 为脉冲电压振幅。式中还假定了 (1) $k_t \ll k_b$; (2) 在 O 被还原的电位时, M 在电极上不发生还原反应并保持 M 浓度较大, 如进一步假设扩散系数 $D_M = D_O = D_R = D$, 并定义

$$l = (k_t + k_b) = k_t \left(1 + \frac{1}{K} \right), \quad \psi(x, t) = c_O(x, t) + c_M(x, t), \quad \phi(x, t) = c_M(x, t) - \frac{c_O(x, t)}{K} \quad (10)$$

则方程式(3)和(4)可以简化为

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} - l\phi(x, t) \quad (12)$$

这样当 $t=0, x \geq 0$ 或 $t > 0, x \rightarrow \infty$ 时

$$\psi(x, t) = c_M, \quad \phi(x, t) = 0 \quad (13)$$

利用拉普拉斯变换解上述方程^[2]得

$$\left[\frac{\partial c_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{c_M}{(Ds)^{1/2}} \frac{(s+l)^{1/2}}{s^{1/2}/K + (s+l)^{1/2}} \left\{ 1 + \frac{\theta_1}{1+\theta_1} + \left(\frac{\theta_2}{1+\theta_2} - \frac{\theta_1}{1+\theta_1} \right) e^{-\tau s} \right\} \quad (14)$$

对式(14)进行拉普拉斯反变换得

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial c_O(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = & \frac{c_M}{D^{1/2} (1+\theta_1)} \left\{ \frac{\exp(-lt) - 1}{\left(\frac{1}{K^2} - 1 \right) (\pi t)^{1/2}} + \frac{l^{1/2}}{(1-K^2) \left(\frac{1}{K^2} - 1 \right)^{1/2}} \right. \\ & \times \exp \left(\frac{lt}{\frac{1}{K^2} - 1} \right) \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\frac{lt}{K^2}}{\frac{1}{K^2} - 1} \right)^{1/2} - \operatorname{erf} \left(\frac{lt}{\frac{1}{K^2} - 1} \right)^{1/2} \right] \\ & - \frac{c_M}{D^{1/2}} \left(\frac{\theta_2}{1+\theta_2} - \frac{\theta_1}{1+\theta_1} \right) \left\{ \frac{\exp[-l(t-\tau')]/K - 1}{\left(\frac{1}{K^2} - 1 \right) [\pi(t-\tau')]^{1/2}} + \frac{l^{1/2}}{(1-K^2) \left(\frac{1}{K^2} - 1 \right)^{1/2}} \right. \\ & \times \exp \left[\frac{l(t-\tau')}{\frac{1}{K^2} - 1} \right] \left[\operatorname{erf} \left(\frac{l(t-\tau')}{\frac{1}{K^2} - 1} \right)^{1/2} - \operatorname{erf} \left(\frac{l(t-\tau')}{\frac{1}{K^2} - 1} \right)^{1/2} \right] \left. \right\} U(t-\tau') \quad (15) \end{aligned}$$

式中当 $t \leq \tau'$ 时, $U(t-\tau') = 0$; 当 $t > \tau'$ 时, $U(t-\tau') = 1$ 。因此如果在 $t = \tau' + \delta$ 和 $t = \tau'$ 时测量电流, 则由 Fick 第一定律及式(15)得到

$$\begin{aligned}
 i(\tau' + \delta) = nFAD^{1/2}c_M \frac{1}{1+\theta_1} & \left\{ \frac{\frac{1}{K} \exp[-l(\tau' + \delta)] - 1}{\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)(\pi(\tau' + \delta))^{1/2}} + \frac{l^{1/2}}{(1-K^2)\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)^{1/2}} \right. \\
 & \times \exp\left[-\frac{l(\tau' + \delta)}{\frac{1}{K^2} - 1}\right] \left[\operatorname{erf}\left(\frac{l(\tau' + \delta)}{1-K^2}\right)^{1/2} - \operatorname{erf}\left(\frac{l(\tau' + \delta)}{\frac{1}{K^2} - 1}\right)^{1/2} \right] \Big\} \\
 & + nFAD^{1/2}c_M \left(\frac{\theta_1}{1+\theta_1} - \frac{\theta_2}{1+\theta_2}\right) \left\{ \frac{\frac{1}{K} \exp(-l\delta) - 1}{\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)(\pi\delta)^{1/2}} + \frac{l^{1/2}}{(1-K^2)\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)^{1/2}} \right. \\
 & \times \exp\left(\frac{l\delta}{\frac{1}{K^2} - 1}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{l\delta}{1-K^2}\right)^{1/2} - \operatorname{erf}\left(\frac{l\delta}{\frac{1}{K^2} - 1}\right)^{1/2} \right] \Big\} \quad (16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i(\tau') = nFAD^{1/2}c_M \frac{1}{1+\theta_1} & \left\{ \frac{\frac{1}{K} \exp(-l\tau') - 1}{\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)(\pi\tau')^{1/2}} + \frac{l^{1/2}}{(1-K^2)\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)^{1/2}} \right. \\
 & \times \exp\left(\frac{l\tau'}{\frac{1}{K^2} - 1}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{l\tau'}{1-K^2}\right)^{1/2} - \operatorname{erf}\left(\frac{l\tau'}{\frac{1}{K^2} - 1}\right)^{1/2} \right] \Big\} \quad (17)
 \end{aligned}$$

式中 $\delta = \tau - \tau'$, 为测量脉冲电流时间, 当 $\tau \gg \delta$ 时, 得到受前行化学反应控制的示差脉冲极谱电流方程式为

$$\begin{aligned}
 \Delta i = i(\tau' + \delta) - i(\tau') = nFAD^{1/2}c_M \left(\frac{\theta_1}{1+\theta_1} - \frac{\theta_2}{1+\theta_2}\right) & \left\{ \frac{\frac{1}{K} \exp\left[-k_t\left(1 + \frac{1}{K}\right)\delta\right] - 1}{\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)(\pi\delta)^{1/2}} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{1-K^2} \left(\frac{k_t}{\frac{1}{K} - 1}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{k_t\delta}{\frac{1}{K} - 1}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{1}{K} \left(\frac{k_t\delta}{\frac{1}{K} - 1}\right)^{1/2}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_t\delta}{\frac{1}{K} - 1}\right)^{1/2} \right] \right\} \quad (18)
 \end{aligned}$$

式中动力波的半波电位为^[4]

$$E_{1/2}^K = E_{1/2}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(\pi\delta)^{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \rho \quad (19)$$

$$\begin{aligned}
 \rho = \left(1 + \frac{1}{K}\right) & \left\{ \frac{\frac{1}{K} \exp\left[-k_t\left(1 + \frac{1}{K}\right)\delta\right] - 1}{\left(\frac{1}{K^2} - 1\right)(\pi\delta)^{1/2}} + \frac{1}{1-K^2} \left(\frac{k_t}{\frac{1}{K} - 1}\right)^{1/2} \right. \\
 & \left. \cdot \exp\left(\frac{k_t\delta}{\frac{1}{K} - 1}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{1}{K} \left(\frac{k_t\delta}{\frac{1}{K} - 1}\right)^{1/2}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{k_t\delta}{\frac{1}{K} - 1}\right)^{1/2} \right] \right\} \quad (20)
 \end{aligned}$$

这里

$$E_{1/2}^\circ = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_R}{f_O} \left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{1/2} = E^\circ$$

f_O, f_R 为 O 和 R 的活度系数, 可认为相等, E° 为标准电极电位. 将式 (19) 和 (20) 代入式 (18), 则式 (18) 可简写为

$$\Delta i = nFA D^{1/2} c_M \frac{\rho}{1 + \frac{1}{K}} \left(\frac{1}{1 + \theta'_2 \rho (\pi \delta)^{1/2}} - \frac{1}{1 + \theta'_1 \rho (\pi \delta)^{1/2}} \right) \quad (21)$$

式中 $\theta'_1 = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}^\circ) \right] = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^\circ) \right]$, $\theta'_2 = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^\circ + \Delta E) \right]$

方程(21)性质讨论

与文献[1]结果比较 为了便于与文献[1]比较,令

$$\Phi = \Delta i / i_d, \quad i_d = nFA D^{1/2} c_M / \left(\frac{3}{7} \pi t_d \right)^{1/2},$$

则得

$$\Phi = \left(\frac{3}{7} \pi t_d \right)^{1/2} \frac{\rho}{1 + \frac{1}{K}} \left(\frac{1}{1 + \theta'_2 \rho (\pi \delta)^{1/2}} - \frac{1}{1 + \theta'_1 \rho (\pi \delta)^{1/2}} \right) \quad (22)$$

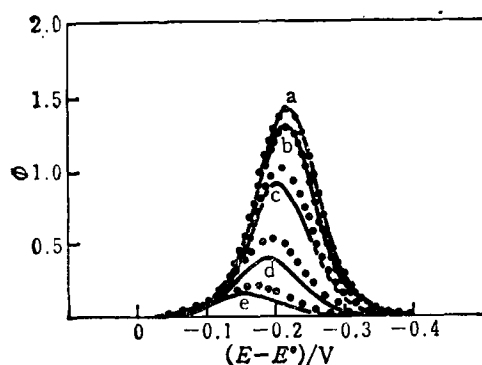


图1 $\Phi - (E - E^\circ)$ 曲线

固定 $K = 10^{-4}$, $n = 1$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t = 0.952 \text{ s}$, $\delta = 0.04 \text{ s} \cdot k_r$: (a) 10^7 , (b) 10^6 , (c) 10^5 , (d) 10^4 , (e) 10^3 ——公式(22),文献[1]

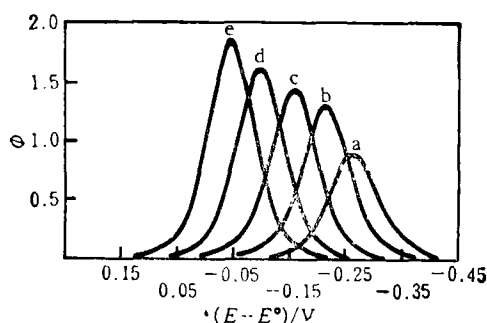


图2 K 对 Φ 的影响

固定 $k_r = 10^6$, K : (a) 10^{-5} , (b) 10^{-4} , (c) 10^{-3} , (d) 10^{-2} , (e) 10^{-1} , 余同图1

图1是根据公式(22)和 Kim^[1]理论(该文献中某些公式的印刷错误纠正于文献[2])计算得到的一组 $\Phi - (E - E^\circ)$ 曲线。从图中可知,当 $k_r \geq 10^6 \text{ s}^{-1}$ 时,两个公式计算的结果一致;如 $k_r < 10^6 \text{ s}^{-1}$,则由 Kim 理论计算的结果偏高于本文结果。究其原因,是因为文献[1]为简化处理,作了如下近似: $(l+s)^{1/2} \approx l^{1/2}$,显然这样的近似只有当 l 值很大时才正确,随着 l 减小,误差增加,曲线 e、d、c 的 l 值已不满足这样的近似,所以用文献[1]和公式(22)计算的结果不一致。图2是固定 k_r 值改变 K 时用式(22)计算的一组 $\Phi - (E - E^\circ)$ 曲线。

测定化学反应动力学参数的方法 根据式(21)求得 DPP 峰电流(Δi_P)和峰电位(E_P)为

$$\Delta i_P = \frac{n^2 F^2}{4RT} A D^{1/2} \Delta E c_M \rho \frac{1}{1 + \frac{1}{K}} \quad (23)$$

$$E_P = E_{1/2}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \rho (\pi \delta)^{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (24)$$

当 $K \ll 1$, k_r 足够大时,简化式(21)和(23)得:

$$\Delta i = nFA D^{1/2} c_M \beta \left[\frac{1}{1 + \theta'_2 \beta \frac{(\pi \delta)^{1/2}}{K}} - \frac{1}{1 + \theta'_1 \beta \frac{(\pi \delta)^{1/2}}{K}} \right] \quad (25)$$

$$\Delta i_P = \frac{n^2 F^2}{4RT} A D^{1/2} \Delta E \beta c_M \quad (26)$$

其中 $\beta = (k_t K)^{1/2} \exp(K k_t \delta) \operatorname{erfo}(K k_t \delta)^{1/2}$, 这时电流主要受化学反应控制.

当 $(k_t K)^{1/2} \ll 1$ 时, 电流完全受化学反应控制, $\beta = (K k_t)^{1/2}$, 则式(24)和(26)可简化为

$$\Delta i_P = \frac{n^2 F^2}{4RT} A D^{1/2} c_M \Delta E (k_t K)^{1/2} \quad (27)$$

$$E_P = E_{1/2}^* - \frac{RT}{nF} \ln(\pi \delta)^{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln(k_t K)^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{\Delta E}{2} \quad (28)$$

所以, 当电流完全受化学反应控制时, 根据式(27)可以由直接测定 Δi_P 来计算得 $K k_t$ 之值. 如果已知平衡常数 K , 就可以求得 k_t 和 k_b . 如果 K 未知, 可由求得的 $K k_t$ 值再结合公式(28), 通过测定 E_P 值求得 K , 然后再计算 k_t 和 k_b .

当 $k_t \rightarrow 0$ 时, 式(20)简化为 $\rho = 1/(\pi \delta)^{1/2}$, 而 $c_0^* = c_M/(1 + 1/K)$, 将这些结果代入式(21)得到

$$\Delta i = nF A D^{1/2} c_0^* \frac{1}{(\pi \delta)^{1/2}} \left(\frac{1}{1 + \theta_2'} - \frac{1}{1 + \theta_1'} \right) \quad (29)$$

表明这时极谱电流受 c_0^* 扩散控制, 但由于 $k_t \rightarrow 0$, 导致 $c_0^* \rightarrow 0$, 所以这种情况下极谱电流实际上接近于零.

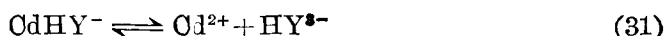
极谱峰特征 从上述结果计算可知, 不论是受化学反应控制或是扩散控制的极谱波, 都是左右两支对称的峰形曲线, 半峰宽符合公式 $W_{1/2} = 3.52 RT/nF$, 峰电流与被测物质的浓度 c_M 、电极面积 A 以及脉冲振幅 ΔE (在一定范围内) 成正比关系. 受扩散控制的峰电流与 $1/\delta^{1/2}$ 成正比, 而受化学反应控制的峰电流与 δ 成正比的方次关系在 $0 - (-0.5)$ 之间, 借此可鉴别 DPP 电流的性质.

实 验

仪器、试剂和实验方法同文献[2].

结 果 和 讨 论

采用 Cd^{2+} -EDTA 体系验证公式(21), 因为该体系电极反应机理^[5-9]已经比较清楚. 在 $2.5 < \text{pH} < 4.5$ 时, 有两个还原波, 电位较正的波是从 Cd-EDTA 配合物中离解出来的 Cd^{2+} 的可逆波, 受化学反应速率控制, 电位较负的波是 Cd-EDTA 配合物还原波, 其反应过程可用下式表示



式(30)中的平衡常数 $K_{[\text{CdHY}^-]} = [\text{CdHY}^-]/[\text{H}^+][\text{CdY}^{2-}] = 10^{3.9[10]}$. 因为在示差脉冲极谱中, 电流采样时间极短(一般为 0.04 s), 电活性物质在电极上反应量很少, 电极表面 pH 变化不大, 所以只要求体系有适当的缓冲容量就能稳定溶液的 pH . 本实验 EDTA 既作为配位剂又起到缓冲剂的作用. 当选择 EDTA 的量 5 倍于 Cd^{2+} 时, 通过与在体系中外加醋酸缓冲剂的实验结果比较(图 3), 发现所用的 EDTA 量已经能够起到这样的作用. 作这样选择的目的是为解决文献[1]的第二个问题, 使实验测量电流从文献[1]中的 2 nA 增加到几十 nA . 因此, 本实验比文献[1]相对地提高了测量的正确性, 从而保证了动力学参数测定的可靠性.

在图3中, 电位较正的峰为受化学反应控制的 Cd^{2+} 的还原峰, 后面电位较负的大峰为配合物还原峰。曲线a, 无外加缓冲介质, 动力波峰电位为 -0.675 V ; 曲线b, 外加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 醋酸缓冲介质, 动力波峰电位为 -0.680 V 。

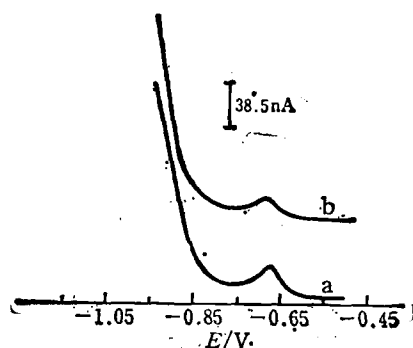


图3 Cd-EDTA体系的DPP曲线

- (a) $[\text{Cd}^{2+}] = 1.03 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $[\text{EDTA}] = 5.0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $[\text{KCl}] = 0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3.2$
 (b) 在(a)中加入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 醋酸
 缓冲液 ($\text{pH} = 3.4$) $m = 0.0012\text{ g}$
 $(\text{Hg})/\text{s}$, $\Delta E = -10\text{ mV}$, $t_d = 1.86$
 s , $\delta = 0.04\text{ s}$

Cd^{2+} 在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ KNO}_3$ 底液中的DPP为可逆波, 当 $[\text{Cd}^{2+}] = 1.03 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时, 测得其峰电位为 -0.623 V , 峰电流 Δi_p (测量条件同图3) 和图3中动力波峰电流之比 ($\Delta i_p / \Delta i_p^0$) 分别为0.22和0.156。根据式(27)和可逆波 Δi_p 公式^[2]可直接算得 $K \cdot k_t$ 分别为 3.85×10^{-3} 和 1.9×10^{-3} 。在 pH 为3.2和3.4时, 实验测得动力波相对于可逆波的峰电位移动 ΔE_p 分别为 -0.052 和 -0.057 V , 根据式(28)和文献[2]可以求得 ΔE_p 的理论公式为

$$\Delta E_p = -\frac{RT}{nF} \ln(\pi\delta)^{1/2} \frac{RT}{nF} \ln(Kk_t)^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (33)$$

将实验求得的 Kk_t 及 ΔE_p 值代入上式计算得到 K 分别为 3.55×10^{-4} ($\text{pH} = 3.2$) 和 1.83×10^{-4} ($\text{pH} = 3.4$), 由求得的 K 值进而可计算得 k_t 值分别为10.8和10.4。本文求得的 CdHY^- 的离解常数 K_a 及 k_t , k_b 与文献值的比较列在表1中。表中的 K_a 是通过 K 值计算得来, 因为 $K = [\text{Cd}^{2+}]/[\text{CdHY}^-]$, 所以 $K_a = [\text{Cd}^{2+}][\text{HY}^{3-}]/[\text{CdHY}^-] = K[\text{HY}^{3-}] = K \cdot \delta_{\text{HY}^{3-}} \cdot c_{\text{EDTA}}$, $\delta_{\text{HY}^{3-}}$ 为 HY^{3-} 的分布系数, 当 pH 分别为3.2和3.4时, $\delta_{\text{HY}^{3-}}$ 等于 8.34×10^{-4} 和 1.45×10^{-3} , c_{EDTA} 为未反应的EDTA总浓度, 等于 $3.97 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 把这些值代入计算后, 即可得到表1中的数据。利用表1中的 K_a 值也可计算在较高 pH 值时下式的离解常数 $K_{\text{dCdY}^{2-}}$ 。



把方程(30), (31)和方程 $\text{HY}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^{4-}$ ($K_6 = [\text{H}^+][\text{Y}^{4-}]/[\text{HY}^{3-}]$) 相加, 即可得到方程(34), 所以 $K_{\text{dCdY}^{2-}} = K_a \cdot K_6 \cdot K_{[\text{CdHY}^-]}$ 。把 $K_6 = 10^{-10.06[11]}$, $K_{[\text{CdHY}^-]} = 10^{2.9}$, $K_a = 1.18 \times 10^{-9}$ 和 $K_a = 1.06 \times 10^{-9}$ 代入, 计算得到 $K_{\text{dCdY}^{2-}} = 10^{-16.80}$ 或 $K_{\text{dCdY}^{2-}} = 10^{-16.83}$ 。与文献值^[12] $10^{-16.86}$ 相当吻合。

表1 本文所得 K_a , k_t 和 k_b 值与文献值的比较

	本 文		文献[1]	文献[5]	文献[7]	文献[8]
K_a	1.18×10^{-9}	1.06×10^{-9}	2.08×10^{-9}	2.78×10^{-9}	—	—
k_t	10.8	10.4	16.8	10.8	—	—
k_b	9.1×10^9	9.8×10^9	8.1×10^9	3.7×10^9	8.5×10^8	6.4×10^9

根据求得的 $K \cdot k_t$, 用公式(22)算得的理论曲线与实验结果相一致(图4)。实验曲线后半部分偏离理论曲线是因动力波后大的配合物还原波对动力波影响的结果。

综观上述结果, 本文提出的方程的正确性已得到充分的验证, 用本文提出的测定 K , k_t 值的方法具有正确、简单的特点。

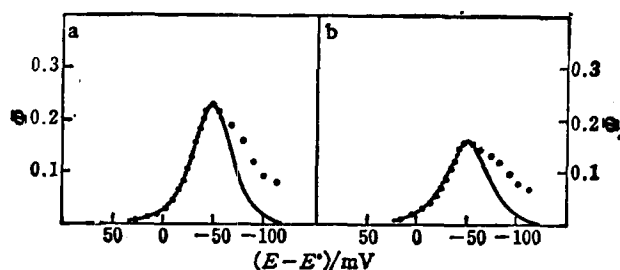


图4 理论与实验曲线比较

实验条件: (a) 同图3(a), (b) 同图3(b); $\phi = \Delta i / \Delta E$

——理论曲线,实验曲线

参 考 文 献

- [1] Kim, M. H.; Birke, L. R., *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 1735.
- [2] 张剑荣, 博士论文, 南京大学, 南京, **1990**.
- [3] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *"Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications"*, John Wiley, New York, **1980**, p. 191.
- [4] 张祖训, 南京大学学报(自然科学版), **1982**, *3*, 659.
- [5] Tanaka, N.; Tamamushi, R.; Kodama, M., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **1958**, *14*, 141.
- [6] Schmid, R. W.; Reilley, C. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 2101.
- [7] Koryta, J.; Zabransky, Z., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1960**, *25*, 3153.
- [8] Aylwood, G. H.; Hayes, J. H., *Anal. Chem.*, **1965**, *19*, 37.
- [9] Matsuda, K.; Tamamushi, R., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, *47*, 1563.
- [10] Schwarzenbach, G.; Gut, R.; Anderegg, G., *Helv. Chim. Acta*, **1954**, *37*, 937.
- [11] 武汉大学等五校编, "分析化学", 人民教育出版社, 北京, **1979**, 第202页.
- [12] 杭州大学化学系分析化学教研室编, "分析化学手册", 第二分册, 化学工业出版社, 北京, **1982**, 第571页.

Investigation on Differential Pulse Polarography

XI. Equation of Polarographic Currents Controlled by Diffusion and a Prior Chemical Reaction

Zhang, Jian-Rong Zhang, Zu-Xun*

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

Abstract

An equation for the differential pulse polarography with a prior chemical reaction is derived and verified in this paper. The K , k_t and k_b values determined by the method based on the expression are in good agreement with those obtained by other polarographic method found in literatures.