第13卷 第2期 桂林冶金地质学院学报 Vol.13, No.2
1993年5月 JOURNAL OF GUILIN COLLEGE OF GEOLOGY May, 1993

金膜电极静止微分电位溶出法理论及验证

李建平
（桂林冶金地质学院应用化学系）

0 引 言

电位溶出法从1976年提出以来，在理论研究、仪器研制、实际分析应用等方面发展很快。新的电位溶出技术不断出现，静止电位溶出法[1]和微分电位溶出法[2]就是其中两种用得很多的方法，而静止微分电位溶出法吸收了这两种方法的优点，不但使分析的灵敏度大大提高，而且溶出曲线为峰形，易于分辨和测量。

金膜电极有着汞膜电极不具有的应用范围和优点，因而在电位溶出法中得到了广泛的应用。在金膜电极电位溶出法理论研究方面人们已做了不少的工作[3～5]，但有关静止微分电位溶出法理论式的推导及其验证方面的文章未见报导。本文推导了有关关系式，并进行了验证。

1 静止微分电位溶出法理论式

金膜电极电位溶出的过渡时间方程和电位—时间曲线方程分别为[6,7]：

$$\tau = \frac{C_M^* L}{f_M} - \frac{L^2}{3D_M} \qquad (1)$$

$$E = E' + \frac{RT}{nF}\ln\frac{t^{1/2}}{\tau - t} \qquad (2)$$

$$\left(\text{式中} \quad E' = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{2L}{(\pi D_{M^{n+}})^{1/2}} \right)$$

其中 C_M^* 为金膜内金属 M 的浓度，L 为金膜厚度，D_M 为 M 在金膜内的扩散系数，f_M 为其单位流量，$D_{M^{n+}}$ 为离子 M^{n+} 在溶液中扩散系数。

在静止微分电位溶出法的溶出阶段，金膜内 M 扩散到电极表面，被溶液中氧化剂 O_x^{m+} 氧化为 M^{n+} 进入溶液，M 的氧化速率受氧化剂到达电极表面的极限流量控制，而氧化剂的扩散近似于稳态扩散，因此，用与汞膜电极静止电位溶出法[8]相类似的办法，得到金膜电极静止电位溶出过渡时间方程为：

$$\tau = \frac{0.62nD_{M^{n+}}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}\delta\, td\, C_{M^{n+}}^*}{mD_{ox}C_{ox}^*} - \frac{L^2}{3D_M} \qquad (3)$$

1992年7月16日收稿，1992年12月7日改回。
作者简介：李建平，男，1966年出生，硕士，助教，分析化学专业。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中 ω 为电积时电极转速，ν 为溶液粘度，td 为电积时间，$C^*_{M^{n+}}$，C^*_{ox} 分别为溶液中 M^{n+} 和 O_x^{m+} 的浓度，n，m 为它们的电价。

关于微分电位溶出法，对（2）式求导整理得：

$$\frac{dt}{dE}=\frac{2nF}{RT}\left[\frac{(\tau-t)t}{\tau+t}\right] \tag{4}$$

当 $t=(\sqrt{2}-1)\tau$ 时，dt/dE 有极大值：

$$\left(\frac{dt}{dE}\right)_p=0.343\frac{nF}{RT}\tau \tag{5}$$

将（3）式代入（5），得到静止微分电位溶出法溶出峰值一般表达式：

$$\left(\frac{dt}{dE}\right)_p=0.343\frac{nF}{RT}\left[\frac{0.62nD_{M^{n+}}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}\delta td\,C^*_{M^{n+}}}{mD_{ox}C^*_{ox}}-\frac{L^2}{3D_M}\right] \tag{6}$$

将 $t=(\sqrt{2}-1)\tau$ 代入（2）式并整理，得到溶出峰峰电位表示式：

$$E_p=E'+0.094\frac{RT}{nF}-\frac{RT}{2nF}\ln\tau \tag{7}$$

由（6）式可见，$(dt/dE)_p$ 表达式包含两项式，通过选择合适的金膜厚度使 $L^2/3D_M$ 远小于前项，就可略去之。通常金膜厚度应小于 2.3×10^{-7}cm[5]，此时：

$$\left(\frac{dt}{dE}\right)_p=\frac{8.30n^2D_{M^{n+}}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}\delta tdC^*_{M^{n+}}}{mD_{ox}C^*_{ox}} \tag{8}$$

式中 $(dt/dE)_p$ 与 $C^*_{M^{n+}}$ 成正比，同时 $(dt/dE)_p-C^*_{M^{n+}}$ 直线过原点。此外 $(dt/dE)_p$ 与 $\omega^{1/2}$，td 成正比，与 C^*_{ox}，$\nu^{1/6}$ 成反比。

当 $L^2/3D_M$ 项可忽略时，（3）式成为：

$$\tau=\frac{0.62nD_{M^{n+}}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{1/6}\delta td\,C^*_{M^{n+}}}{mD_{ox}C^*_{ox}} \tag{9}$$

形式与汞膜电极静止电位溶出过渡时间方程相同[8]，并且 τ-$C^*_{M^{n+}}$ 直线也过原点。

溶出峰电位 E_p 与 $C^*_{M^{n+}}$，C^*_{ox}，td，ω 等参数有关。将（9）式代入（7）式，得

$$E_p=E'+0.094\frac{RT}{nF}-\frac{RT}{2nF}\ln\frac{0.62nD_{M^{n+}}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}\delta tdC^*_{M^{n+}}}{mD_{ox}C^*_{ox}} \tag{10}$$

2 实验验证

本文选用储在金膜电极上静止微分电位溶出法来验证有关关系式。

2.1 仪器与试剂

Mp-1型溶出分析仪及其附设 Mcp-1T极谱工作台和旋转圆盘玻碳电极（$\phi=4$ mm）（山东电讯七厂），饱和甘汞参比电极；铂对电极。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

储和金的标准溶液，配制方法根据文献〔9〕，储备液均为5.00×10^{-3}mol/l。0.05 mol/l 硼砂-NaOH 缓冲液（pH=10）。$FeCl_3$ 溶液 0.01 mol/l。所用试剂均为分析纯以上，实验用水经石英蒸馏器亚沸重蒸。

2.2 实验方法

电极制备，方法根据文献〔4〕。

测试操作 移取适量储标准溶液于10ml 比色管中，加入7.0ml 硼砂-NaOH缓冲溶液，用水冲至刻度，摇匀，转入电解池，在 -1.20V（vs. SCE，下同）电积，$E_{下}=-0.30$V，$E_{上}=-1.10$V，采用静止微分电位溶出（键 $DPSA_1$）。除特别指明外，均以溶液中的溶解氧作氧化剂。

3 结果与讨论

3.1 溶出峰（dt/dE）$_p$ 与各种参数关系

3.1.1 $(dt/dE)_p$ 与 L 关系 制备金膜电极时，电镀时间越长，得到的金膜越厚。本文由镀金时间 td(Au)与 $(dt/dE)_p$ 的关系来反映 L 与 $(dt/dE)_p$ 的关系，结果如图1（a）。

由图中可以看出，当镀金时间为120~240秒时，$(dt/dE)_p$ 与 td(Au)无关，符合(8)式；当 td（Au）＜120秒时，$(dt/dE)_p$ 随 td（Au）增大而增加，这是由于所镀金膜并未完全覆盖玻碳电极表面的缘故；而当 td（Au）＞240秒时，$(dt/dE)_p$ 随 td（Au）增大而减小，与（6）式相符。

在以下的实验中，td（Au）选用 160 秒，$L^2/3D_M$ 项可忽略。

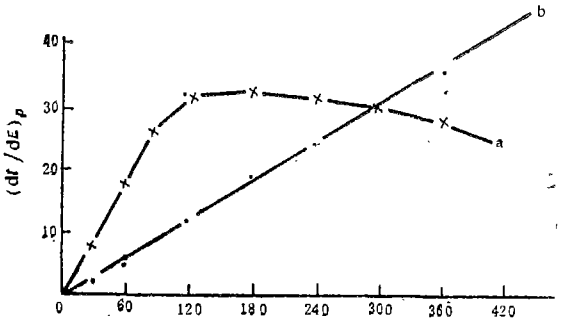


图1 $(dt/dE)_p$ 与 L，td 的关系

a: $(dt/dE)_p-td$ (Au)，(Ge: 1.4×10^{-6} mol/l, td: 60s)

b: $(dt/dE)_p-td$, (Ge: 1.4×10^{-7}mol/l)

3.1.2 $(dt/dE)_p$ 与 td 关系 溶出峰与 td 的关系如图1（b）。

3.1.3 $(dt/dE)_p$ 与 $C^*_{M^{n+}}$ 及 C^*_{ox} 的关系 溶出峰与 $C^*_{M^{n+}}$ 有线性关系，且直线过原点，如图2（a）。

溶液中加入适量 Fe^{3+} 作为氧化剂 O_x^{m+}，测试前通氮气除氧10分钟，再以氮气封住溶液上部，结果如图2（b）。当氧化剂 Fe^{3+} 的浓度 C^*_{ox} 高于 4.5×10^{-5}mol/l 时，$(dt/dE)_p$ 与 C^*_{ox} 成反比，与（8）式相符；当 C^*_{ox} 低于 4.6×10^{-5}mol/l 时，O_x^{m+} 的扩散为非稳态扩散，此时 $(dt/dE)_p$ 与 C^*_{ox} 关系较复杂。

3.1.4 $(dt/dE)_p$ 与 ω，ν 的关系 实验证明，$(dt/dE)_p$ 与 $\omega^{1/2}$ 成正比，与 $\nu^{1/6}$ 成反比。实验中用甘油调节溶液粘度，测定溶出峰与 ν 的关系。

3.2 峰电位 E_p 的影响因素

由（10）式可见，影响 E_p 的因素很多，本文主要考查了 td，ω，$C^*_{M^{n+}}$，C^*_{ox} 对 E_p 的影响，结果证明，E_p 与 $\ln td$，$\ln C^*_{M^{n+}}$，$\ln(1/C^*_{ox})$ 和 $\ln\omega^{1/2}$ 均有线性关系，并且各直线的斜率相等，与（10）式相符。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

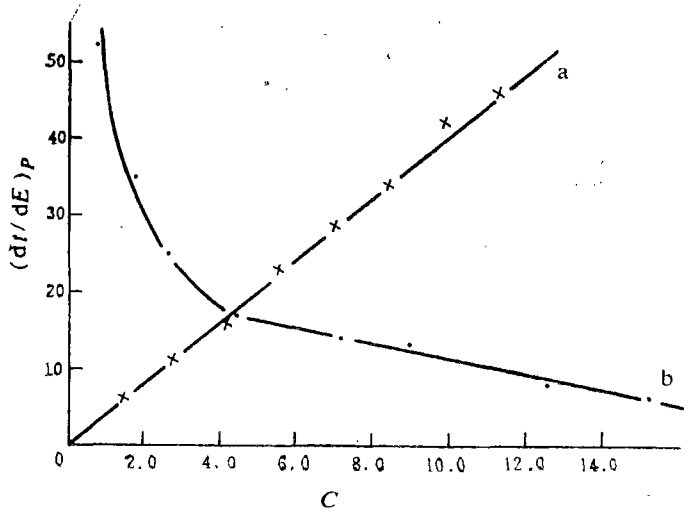


图2 $(dt/dE)_p$ 与 $C^*_{M^{n+}}$ 及 C^*_{ox} 的关系

a: $(dt/dE)_p - C^*_{M^{n+}}$ ($\times 10^{-7}$mol/l), (td: 60s)

b: $(dt/dE)_p - C^*_{ox}$ ($\times 10^{-5}$mol/l), (Gc: 1.4×10^{-6}mol/l, td: 60s)

综上所述可知，各种参数对 $(dt/dE)_p$ 和 E_p 的影响实验结果与理论相当吻合，证明静止微分电位溶出理论式是正确的。

感谢长春地质学院孙其志副教授和吉林大学许宏鼎教授的指导。

参 考 文 献

1 Labar C etal. Potentiometric stripping analysis at a stationary electrode. Anal. Chim. Acta., 1981, (132): 23

2 Christensen J K et al. Differential potentiometric stripping analysis. Anal. Chem., 1981,(53): 1847

3 Er Kang Wang etal. Potentiometric stripping analysis with a thin-film gold electrode for determination of Cu^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+} and Pb^{2+}. Anal. Chem., 1984, (56): 1903

4 谢尤勤等. 金膜电极电位溶出分析法研究(I)，理论及验证. 暨南理医学报，1987，(1)：65

5 阮湘元等. 微分电位溶出分析法应用于金膜电极的研究. 分析测试通报，1990，9(3)：52

6 阮湘元等. 电位溶出分析法理论公式的改进处理方法. 化学学报，1987，45(4)：500

7 张祖训等. 电位溶出法理论及验证. 化学学报，1983，4(3)：403

8 方禹之等. 静止拟微分电位溶出分析法的研究. 华东师范大学学报，1987，(3)：48

9 邓家祺等. 痕量锗在金膜电极上阳极溶出伏安法研究. 化学学报，1982，40(2)：151

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net