

# 催化叠式循环阶梯脉冲伏安法\*

张润建 莫金垣 周小勇 蔡沛祥  
(中山大学化学系, 广州 510275)

**摘要** 提出平行催化体系的叠式循环阶梯脉冲伏安法和对位叠式循环阶梯脉冲伏安法, 推导了这一方法的催化电流理论方程, 研究了诸因素对电流的影响, 通过实验证明了理论的正确性. 发现无论是正向扫描或逆向扫描, 是正脉冲还是负脉冲, 催化电流皆为同方向, 叠式循环催化电流相当于将单向电流叠加 4 次, 因而灵敏度有较大提高, 优于其它阶梯脉冲伏安法.

**关键词** 循环阶梯脉冲伏安法, 催化叠式循环阶梯脉冲伏安法, 阶梯脉冲伏安法

**分类号** O 657. 14

我们提出的阶梯脉冲伏安法 (SPV)<sup>[1]</sup> 优点颇多. 本文则对平行催化体系的叠式循环阶梯脉冲伏安法 (ACSPV) 作深入的研究, 发现无论是正向扫描还是逆向扫描, 是正脉冲还是负脉冲, 催化电流皆为同方向的, 只要电势足够负, 都出现极限电流, 采用叠式循环的方法时, 相当于将 4 种电流信号相加, 因而灵敏度得到较大的提高.

## 1 理 论

可逆电极反应的平行催化体系和假设条件与文献 [2] 同. 根据 Fick 第二定律建立的球面扩散偏微分方程, 经 Laplace 变换和反 Laplace 变换求解, 并应用叠加原理, 得到第  $J$  个脉冲的球面电极电流方程为:

$$i(J) = nFAD^{1/2} \omega^* h(J) r_0^{-1} + nFAD^{1/2} (\pi f)^{-1/2} \omega^* \sum_{j=1}^J [h(j) - h(j-1)] \cdot \left\{ \exp[-k(J-j+\tau)] (J-j+\tau)^{-1/2} + (\pi k f)^{1/2} \operatorname{erf}[k(J-j+\tau) f]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

式中  $k = kf^\circ \omega^*$ ,

$$h(j) = \begin{cases} 1 + \exp\{nF(E(j) - E_{1,2})/RT\}^{-1}, \\ E_i - \operatorname{INT}[(j-1)/3] \Delta E - \{\operatorname{INT}[(j+1)/3] - \operatorname{INT}(j/3)\} E_p, \\ \text{当 } j = 1, 2, 3, \dots, 3H+3 \\ E_i - 2H \Delta E + \operatorname{INT}[(j-1)/3] \Delta E - \{\operatorname{INT}[(j+1)/3] - \operatorname{INT}(j/3)\} E_p, \\ \text{当 } j = 3H+4, 3H+5, \dots, 6H+3 \end{cases}$$

INT 为取整函数,  $\Delta E$  (阶梯高度),  $E_p$  (脉冲幅度) 取绝对值,  $H$  为阶梯数,  $E_i$  为起始电势.  $D$  为扩散系数,  $f$  为脉冲持续时间,  $\tau = f'/f$  ( $f'$  为采样时间).

因悬汞电极半径  $r_0$  较大, (1) 式中右边第一项可忽略, 得到平面电极电流方程, 其电流

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-07-14 张润建, 男, 59 岁, 副教授

函数可表达为:

$$Y(J) = i(J) / nFAD^{1/2}c^* \quad (2)$$

对于正向扫描第  $B$  个阶梯 ( $B = 1, 2, 3 \dots H$ ) 的正脉冲催化电流  $i_{FPC}(B)$ , 式 (1), (2) 中  $J = 3B - 1$ , 而负脉冲催化电流  $i_{FNC}(B)$ ,  $J = 3B$ , 则正向叠(差)式催化电流为:

$$i_{FA(D)C}(B) = i_{FPC}(B) \pm i_{FNC}(B) \quad (3)$$

式中, + 为叠式, - 为差式, 以下各式相同.

对于逆向扫描, 阶梯数  $B$  从逆向扫描的第  $6H + 2$  个脉冲所在阶梯倒算起, 且计算时  $B$  与正向扫描的  $B$  相同, 则逆向叠(差)式催化电流为:

$$i_{RA(D)C}(B) = i_{RPC}(B) \pm i_{RNC}(B) \quad (4)$$

循环叠(差)式催化电流为:

$$i_{CA(D)C}(B) = i_{FA(D)C}(B) \pm i_{RA(D)C}(B) \quad (5)$$

当  $c^* = 0$ , 此时无催化电流, 反应完全受扩散控制; 当  $k$  值较大时, 式 (1) 和 (2) 中  $\{\exp[-k(J - j + T)]\} (J - j + T)^{-1/2}$  趋向于零, 而  $\text{erf}[k(J - j + T)]^{1/2}$  趋向于 1, 则式 (1) 和 (2) 中  $i(J)$  简化为:

$$i(J) = nFAc^* (Dk)^{1/2} h(J) \quad (6)$$

当电势足够负时,  $h(J) \rightarrow 1$ , 得到极限催化电流

$$i_l = nFAc^* (Dk_f c^*)^{1/2} \quad (7)$$

给  $E_p$  和  $\Delta E$  适当数值, 使  $(E_p \Delta E)$  的值为整数, 对于正向扫描, 则当正、负脉冲相差  $(3E_p \Delta E + 1)$  个脉冲时, 正、负脉冲的电势相等, 则

$$h(j) = h[j + 3E_p \Delta E + 1] \quad (8)$$

所以纯催化波正向扫描的对位叠式电流为:

$$i_{CPFAC}(J) = i_{FPC}(3B - 1) + i_{FNC}(3B + 3E_p \Delta E) = 2nFAc^* (Dk_f c^*)^{1/2} h(J) \quad (9)$$

对于逆向扫描, 当正、负脉冲相差  $(3E_p \Delta E - 1)$  个脉冲时, 正、负向脉冲的电势相等, 则

$$h(j) = h[j - (3E_p \Delta E - 1)] \quad (10)$$

得纯催化波逆向扫描的对位叠式电流

$$i_{CPRAC}(J) = i_{RPC}(6H - 3B - 3E_p \Delta E + 6) + i_{RNC}(6H - 3B + 5) = 2nFAc^* (Dk_f c^*)^{1/2} h(J) \quad (11)$$

对位叠式循环扫描电流为:

$$i_{CPCAC}(J) = i_{CPFAC}(J) + i_{CPRAC}(J) = 4nFAc^* (Dk_f c^*)^{1/2} h(J) \quad (12)$$

而其其对位差式电流皆为零.

## 2 实验

### 2.1 实验体系

选作验证的可逆电极平行催化体系为  $\text{Ti(IV)} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{KClO}_3^{[2,3]}$ . 试液组成 ( $c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为:  $[\text{Ti(IV)}] 4.00 \times 10^{-6}$ ,  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] 0.06$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] 0.06$ ,  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] 0.2$ ,  $[\text{KClO}_3] 2.5 \times 10^{-3}$ . 在  $25^\circ\text{C}$  测得该体系半波电势  $E_{1/2} = -0.257\text{V}$  (vs. SCE),  $k_f = 2.5 \times 10^4 \text{L/mol} \cdot \text{s}$ ,  $D_0 = 5.78 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ . 所用水为去离子二次蒸馏水.

### 2.2 仪器

多功能方波伏安仪联机系统(自装), 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 操作条件(除另有说明者外)

$\Delta E = 16 \text{ mV}$ ,  $E_p = 20 \text{ mV}$ ,  $F = 6.67 \text{ Hz}$ ,  $T = 0.9$ , 汞滴面积为  $0.0184 \text{ cm}^2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 电流波形和灵敏度比较

将上面推导的方程编程序,绘出以电流函数  $Y(J) = i(J) \ln FAD^{1/2} \alpha^*$  表示的各种催化电流理论曲线,如图 1 所示.由图 1a 可见,无论是正向扫描或逆向扫描,是正脉冲还是负脉冲,其催化电流曲线  $i_{FPC}$ ,  $i_{FNC}$ ,  $i_{RPC}$ ,  $i_{RNC}$ (图 1a 曲线 1~4)皆为同一方向的,都呈台阶状;若经过对位处理,则 4 种电流重合在一起(图 1b 曲线 1~4),因此相应的叠式电流,  $i_{RNC}$ (图 1a, b 曲线 5, 6)为单向脉冲采样电流的 2 倍,同时对位叠式采样还解决了常规叠式在  $E_p$  较大时曲线出现的双波问题,使波形在任何  $E_p$  值下皆为单一波形,从而提高分辨率.如果采用差式采样,其催化电流  $i_{FDC}$ ,  $i_{RDC}$  皆呈对称峰状(图 1a 曲线 7, 8),但灵敏度甚低.当进一步应用循环叠式采样电流  $i_{CAC}$  及对位循环叠式电流  $i_{CPCAC}$ (图 1a, b 曲线 9),则灵敏度更高,为单向脉冲采样电流的 4 倍.但对位各差式电流  $i_{FDC}$ ,  $i_{RDC}$  及  $i_{CDC}$  均等于零(图 1b 曲线 7, 8, 10).由实验所得的各种采样电流曲线与理论曲线基本相同.实验还表明(条件如图 4),循环叠式电流是单向扫描叠式电流的 2 倍,约为循环差式电流的 6 倍.因此,对于平行催化体系,循环叠式阶梯脉冲伏安法既可更彻底地消除充电电流,又可进一步提高灵敏度,是一种很好的检测方法.由理论与实验得知,当采用差式采样电流时,则不宜使用对位方法.

图 1 各种催化电流曲线(理论)

Fig. 1 Theoretical catalytic current functions for SPV

a) SPV  $i-E$  曲线, b) CPSPV  $i-E$  曲线  $E_p = 32 \text{ mV}$ ,  $\Delta E = 16 \text{ mV}$   
 1  $i_{FPC}$ ; 2  $i_{FNC}$ ; 3  $i_{RPC}$ ; 4  $i_{RNC}$ ; 5  $i_{FAC}$ ; 6  $i_{RAC}$ ; 7  $i_{FDC}$ ; 8  $i_{RDC}$ ; 9  $i_{CAC}$ ; 10  $i_{CDC}$

### 3.2 极限催化电流与 $E_p, \Delta E, F$ 及 $\alpha$ 的关系

图 2 表明  $E_p, \Delta E, F$  及  $\Gamma$  对极限催化电流的影响. 由方程 (6) 和 (7) 可知, 当电势足够负时,  $h(J) \gg 1$ , 正向和逆向极限电流相等, 而与电势无关, 则叠式极限催化电流与  $E_p, \Delta E, f (F = 1/3f)$  及  $\Gamma$  无关; 差式电流同样与  $\Delta E, f$  及  $\Gamma$  无关, 但随  $E_p$  的增大而增大, 其极限值为叠式电流的二分之一, 且峰宽亦随之增大. 实验结果与理论相符.

图 2 极限电流与  $E_p, \Delta E, F$  及  $\Gamma$  的关系 (实验)

Fig. 2 Effect of  $E_p, \Delta E, F$  and  $\alpha$  on limiting currents

a)  $i_l - E_p$  曲线; b)  $i_l - \Delta E$  曲线; c)  $i_l - F$  曲线; d)  $i_l - \alpha$  曲线; 1)  $i_{lCAG}$ ; 2)  $i_{lCDC}$

### 3.3 极限催化电流与氧化剂浓度、电活性物质浓度以及电极面积的关系

图 3 和图 4 分别表明氧化剂浓度 ( $c_z^*$ ) 及电活性物质浓度 ( $c_0^*$ ) 与催化电流的关系. 叠式与差式极限电流均与  $c_z^{*1/2}$  和  $c_0^*$  成线性关系, 电极面积同样也有这种关系, 实验结果与理论是一致的.

图 3  $c_z^*$  与极限电流的关系 (实验)

Fig. 3 Effect of  $c_z^*$  on limiting currents

Z=  $KClO_3$ , 1)  $i_{lCAG}$ ; 2)  $i_{lCDC}$

图 4  $c_{Ti(V)}^*$  与极限电流的关系 (实验)

Fig. 4 The work curves for CSPV

1)  $i_{lCAG}$ ; 2)  $i_{lCDC}$

## 参 考 文 献

- 1 Mo J Y, Chen S H, Zou Y D, et al. Staircase pulse voltammetry, Chinese Journal of Chemistry, 1995, 13( 5): 396
- 2 莫金垣, 郑家龙. 阶梯扫描催化伏安法及其卷积和导数的研究. 化学学报, 1991, 49(3): 237
- 3 高小霞. 极谱催化波. 北京: 科学出版社, 1991. 266

## Catalytic Additive Cyclic Staircase Pulse Voltammetry

Zhang Runjian\* Mo Jinyuan Zhou Xiaoyong Cai Peixiang

**Abstract** The cyclic staircase pulse voltammetry (CSPV) and check potential additive cyclic staircase pulse voltammetry (CPACSPV) for the catalytic electrodes system are presented. They can improve the shape of current-potential curve to enhance sensitivity of determination. The theoretical catalytic current equations have been derived, and Ti(IV)-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-KClO<sub>3</sub> system was used to verify these theories. The effects of parameters for the limit currents were studied in detail. The experimental results consist with the theoretical conclusions. The additive cyclic current is obtained by adding the pulse currents with the same sense four times, and the shape of the wave of CPACSPV is not affected by the values of pulse amplitude.

**Keywords** cyclic staircase pulse voltammetry, catalytic additive cyclic staircase pulse voltammetry, staircase pulse voltammetry

\* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou, 510275