

可逆体系的溶出极谱研究*

孙铭一 张昊 顾宏堪

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 本文从 Nernst 扩散层理论出发, 结合质量传递的通量平衡方程, 导出预电解可逆还原电量的微分方程, 解此微分方程而推导出可逆体系的溶出极谱一般理论方程。此方程一方面克服了 Zirino 和 Kounaves 方程中时间项中的附加项, 另一方面又避免了 Shuman 和 Cromer 方程中出现的 $E_s^* - \ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{q_L - q}{q} \right) + \frac{1}{2} \right]$ 关系。在 0.1 mol/L KNO_3 体系和天然海水体系中, 铅的溶出极谱试验结果与理论方程相吻合, 应用溶出极谱方法研究了海水中铅、铜在汞膜电极上的还原过程。

溶出极谱(也称伪极谱)是溶出伏安法的一种新形式。此方法以溶出峰电流作为预电解电位的函数而得到类似于经典极谱的曲线。随着溶液组分的改变, 其溶出极谱曲线也随之改变。据此可研究溶液内微量组分之间的相互作用。已有一些作者^[1,3,4]应用溶出极谱方法研究了天然水中微量重金属的各种无机和有机络合形式。

作为可逆体系的溶出极谱理论, 有人^[5]用平均还原电流的概念推出一个简化公式。但因平均还原电流本身是预电解时间的函数, 所以其公式中 $E_s^* - \ln(t)$ 关系中多了一个附加项。试验结果表明 $E_s^* - \ln(t)$ 为线性关系。还有人^[7]对还原电流微分再经分离变量积分而求得还原电流的数学表达式, 而后又对电解时间积分求得溶出极谱方程。但其方程并未得到 $E_s^* - \ln \left(\frac{i_{pL} - i_p}{i_p} \right)$ 线性关系, 而只是在 $i_p = \frac{1}{2} i_{pL}$ 处得到了 $E_{1/2}$ 的表达式。我们应用 Nernst 扩散层理论和质量传递的通量平衡方程, 得到电解电量 q 的微分方程。通过解此微分方程而导出溶出极谱曲线的普遍表达式, 此理论方程式与试验结果相吻合。通过溶出极谱的研究, 可对海水中一些微量重金属在汞膜电极上的还原过程作一些解释。

一、理 论

溶液中金属的氧化形式在汞电极上还原形成汞齐的反应为



根据 Nernst 扩散层理论, 在由扩散控制的传质过程中存在一个厚度为 δ_0 的滞层, 通过此层的浓度梯度是线性的, 即

$$\frac{\partial C_o}{\partial x} = \frac{C_o^* - C_o(0, t)}{\delta_0} \quad (2)$$

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1494 号。
收稿日期: 1986 年 5 月 7 日。

C_o^* 为物质 O 的本体浓度; $C_o(0, t)$ 为电解时间 t 时物质 O 在电极表面的浓度; x 为到电极表面的距离。由此, 预电解电流为

$$i(t) = nFAD_o \frac{C_o^* - C_o(0, t)}{\delta_o} \quad (3)$$

n 为电子转移数; F 为法拉第常数; A 为电极表面积; D_o 为氧化形式 O 在溶液中的扩散系数。在较负过电位下, 极限电解电流和电解量为:

$$\begin{cases} i_L = nFA \frac{D_o}{\delta_o} C_o^* \\ q_L = i_L \cdot t = nFA \frac{D_o}{\delta_o} C_o^* t \end{cases} \quad (4)$$

对可逆反应, Nernst 方程成立, 即

$$\theta = \frac{C_o(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_a^* - E^0) \right] \quad (5)$$

$C_R(0, t)$ 为电解时刻 t 时还原形式 R 在电极表面的浓度; E_a^* 为预电解电位; E^0 为标准电极电位。这里假定 O 与 R 的活度系数相等。(5)式代入(3)式后可得:

$$i(t) = nFA \frac{D_o}{\delta_o} (C_o^* - C_R(0, t)\theta) \quad (6)$$

因为电极表面质量转移是连续的, 所以有如下通量平衡成立:

$$D_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (7)$$

D_R 为还原形式 R 在汞中的扩散系数。在电解 t 时间后, 还原形式 R 的本体浓度 C_R^* 为:

$$C_R^*(t) = \frac{1}{nFV} \int_0^t i(t) dt \quad (8)$$

V 为汞电极的体积, 对悬汞电极, $V = \frac{r_o}{3} \cdot A$, 对汞膜电极, $V = A \cdot l$, l 为汞膜厚度。

根据(2), (7), (8)式, 可得

$$C_R(0, t) = \frac{1}{nFA} \int_0^t i(t) dt + \frac{\delta_R}{nFAD_R} i(t) \quad (9)$$

(9)式代入(6)式并经整理后可得到悬汞电极 (HMDE) 和汞膜电极 (MFE) 上的还原电流表达式

$$\text{HMDE: } i(t) = \left(\frac{nFAD_o}{\delta_o} C_o^* - \frac{3D_o\theta}{r_o\delta_o} \int_0^t i(t) dt \right) / \left(1 + \frac{D_o\delta_R}{D_R\delta_o} \theta \right) \quad (10)$$

$$\text{MFE: } i(t) = \left(\frac{nFAD_o}{\delta_o} C_o^* - \frac{D_o\theta}{l\delta_o} \int_0^t i(t) dt \right) / \left(1 + \frac{D_o\delta_R}{D_R\delta_o} \theta \right) \quad (11)$$

令 $k_0 = \frac{nFAD_o}{\delta_o}$; $k_1 = \frac{3D_o}{r_o\delta_o}$ 或 $k_1 = \frac{D_o}{l\delta_o}$; $k_2 = \frac{D_o\delta_R}{D_R\delta_o}$, 则(10)和(11)式可化简为:

$$i(t) = \frac{k_0 C_o^* - k_1 \theta \int_0^t i(t) dt}{1 + k_2 \theta} \quad (12)$$

因为电解电量为

$$q = \int_0^t i(t) dt \quad (13)$$

将 q 对 t 微分, 可得

$$\frac{dq}{dt} = i(t) \quad (14)$$

由此可得

$$\frac{dq}{dt} + \frac{k_1\theta}{1+k_2\theta} q = \frac{k_0}{1+k_2\theta} C_0^* \quad (15)$$

解此一阶线性微分方程, 可得

$$q = \exp\left[-\frac{k_1\theta t}{1+k_2\theta}\right] \left\{ \frac{k_0}{k_1\theta} C_0^* \exp\left[\frac{k_1\theta t}{1+k_2\theta}\right] + C \right\} \quad (16)$$

初始条件为 $q|_{t=0} = 0$, 代入上式可得常数项为

$$C = -\frac{k_0}{k_1\theta} C_0^* \quad (17)$$

又因为指数项可按幂级数展开, 所以(16)式可简化为

$$q = \frac{k_0 C_0^*}{k_1\theta} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^n \cdot n!} \quad (18)$$

结合(4)式和(18)式, 并整理后可得

$$k_1\theta t = \left(\frac{q_L - q}{q}\right) \left(\frac{\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^n \cdot n!}}{\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^{n+1} \cdot (n+1)!}} \right) \quad (19)$$

因为溶出峰电流与电解电量之间有下列关系,

$$i_p = kq \quad (20)$$

k 为比例常数。

由此可得溶出极谱曲线的一般表达式为

$$E_a^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{pL} - i_p}{i_p}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{k_1}\right) - \frac{RT}{nF} \ln(i) + \frac{RT}{nF} \ln(\Delta B) \quad (21)$$

半波电位表达式为

$$E_{1/2}^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{1}{k_1}\right) - \frac{RT}{nF} \ln(i) + \frac{RT}{nF} \ln(\Delta B) \quad (22)$$

式中,

$$\Delta B = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^n \cdot n!}}{\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^{n+1} \cdot (n+1)!}} \quad (23)$$

ΔB 为两个任意项级数之比, 一般情况下, $(k_1\theta t)$ 和 $(k_2\theta)$ 项均小于 1, 根据任意项级数判别法,

$$\frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^n \cdot n!} > \frac{(k_1\theta t)^{n+1}}{(1+k_2\theta)^{n+1} \cdot (n+1)!} \quad (24)$$

及

$$\frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^{n+1} \cdot (n+1)!} > \frac{(k_1\theta t)^{n+1}}{(1+k_2\theta)^{n+2} \cdot (n+2)!} \quad (25)$$

并且,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^n \cdot n!} = 0 \quad (26)$$

及

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{(k_1\theta t)^n}{(1+k_2\theta)^{n+1} \cdot (n+1)!} = 0 \quad (27)$$

所以两个任意项级数均收敛,且其和的绝对值均小于各自的首项。取两个任意项级数的首项作为极限值,则

$$\Delta B \doteq 2 \quad (28)$$

ΔB 代入(21)和(22)式,可得,

$$E_s^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{pL} - i_p}{i_{p1}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2}{k_1} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(t) \quad (29)$$

$$E_{1/2}^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2}{k_1} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(t) \quad (30)$$

对悬汞电极,其溶出极谱方程为

$$\begin{cases} E_s^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{pL} - i_p}{i_p} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2r_0\delta_0}{3D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(t) \\ E_{1/2}^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2r_0\delta_0}{3D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(t) \end{cases} \quad (31)$$

对汞膜电极,其溶出极谱方程为

$$\begin{cases} E_s^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{pL} - i_p}{i_p} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2l\delta_0}{D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(t) \\ E_{1/2}^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2l\delta_0}{D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(t) \end{cases} \quad (32)$$

二、试 验

测定仪器为 PAR Model 384 极谱仪和 AD-2 型极谱仪。工作电极分别为悬汞滴电极和物理涂汞膜电极,参比电极分别为 Ag/AgCl 和饱和甘汞电极 (SCE),辅助电极为铂丝。试验体系为 0.1mol/L KNO₃ 溶液和天然海水。电解池材料为石英玻璃,实验用水为三次蒸馏水,所用试剂均为分析纯级。整个测定过程在恒温器 (25 ± 0.5°C) 中进行。测定前水样用高纯氮气除氧,在电解富集中用高纯氮气覆盖水样表面。电解时间分别为 120, 300, 600s, 扫描速率分别为 50mV/s 和 200mV/s。富集时溶液由磁力搅拌器搅动,富集后水样静置 20s 后进行反向扫描,分别用 HI PLOT DMP-2 数字记录仪和 x-y 函数记录仪记录溶出电流曲线。

三、结果与讨论

1. 铅、铜的溶出极谱

方程(31)和(32)分别为悬汞电极和汞膜电极溶出极谱的一般理论表达式。在试验条件保持恒定时,方程右边第二项 $\ln\left(\frac{i_{PL}-i_P}{i_P}\right)$ 与 E_a^* 成线性关系,此与经典极谱的 $E-\ln\left(\frac{i_l-i}{i}\right)$ 关系类似。当 $i_P = \frac{1}{2}i_{PL}$ 时, $\ln\left(\frac{i_{PL}-i_P}{i_P}\right) = 0$, 此时的电位即为溶出极谱的半波电位 $E_{1/2}^*$ 。典型的溶出极谱曲线及其 $E_a^*-\ln\left(\frac{i_{PL}-i_P}{i_P}\right)$ 线性关系如图 1 所示。

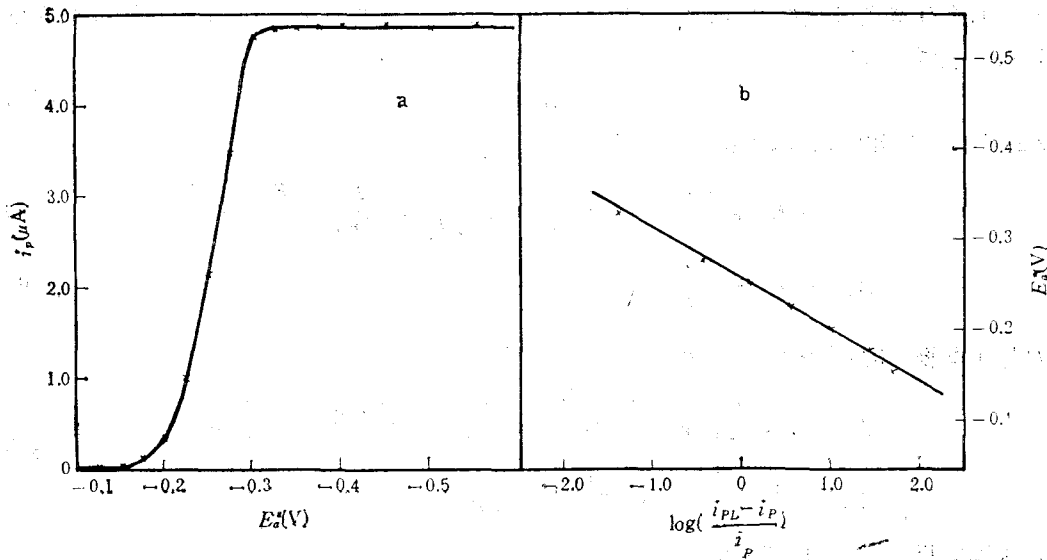


图 1 海水体系中铜的溶出极谱

Fig. 1 Stripping polarogram of copper in seawater

$$[\text{Cu}]_T = 8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

a. $i_P-E_a^*$ 关系; b. $E_a^*-\log\left(\frac{i_{PL}-i_P}{i_P}\right)$ 关系。

由试验结果可知,在 0.1 mol/L KNO_3 体系 ($[\text{Pb}]_T = 6.48 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$) 中,铅的溶出极谱的半波电位为 $-0.454 \text{ V (vs. SCE)}$, 其 $E_a^*-\log\left(\frac{i_{PL}-i_P}{i_P}\right)$ 直线的斜率为 0.032 。在海水体系中,加入铅的浓度比海水本底浓度约高 2 个数量级,可认为铅主要以简单自由离子形式存在。其溶出极谱的半波电位为 $-0.495 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$, 其 $E_a^*-\log\left(\frac{i_{PL}-i_P}{i_P}\right)$ 直线的斜率为 0.029 。由方程(31)和(32)可知, $E_a^*-\log\left(\frac{i_{PL}-i_P}{i_P}\right)$ 线性关系的理论斜率为 $2.303 \frac{RT}{nF}$, 若温度保持恒定在 25°C , 则斜率应为 $\frac{0.059}{n}$ 。由此可得,在

0.1mol/L KNO_3 和天然海水体系中, Pb 在汞电极上还原的电子转移数为: $n=2$ 。还原过程是可逆的。

在天然海水体系中, 天然浓度的铜在汞膜电极上的还原在整个施加的电压范围内没有明确的极限电流平台出现, 这表明在天然条件下铜在汞电极上的还原过程是不可逆的, 这可能是由一些发生在电极表面上的复杂的化学步骤所引起的。在天然海水中加入过量腐殖酸后, 铜的溶出峰电流有所增高, 其溶出极谱测定结果如图 2 所示。

结果表明, 海水体系中铜的腐殖酸络合物在电极上的还原过程是不可逆的。在预电解过程中, 随着预电解电位负向变化, 铜的腐殖酸络合物开始分解而后在电极上还原。在比 -0.7V 正的预电解电位下, 分解速度比电极反应速度慢很多, 在此条件下铜的腐殖酸络合物主要是由化学上的稳定性, 以致溶出峰电流变化不大。但预电解电位改变到比 -0.7V 更负时, 铜的腐殖酸络合物分解速度加快, 产生动力学电流, 从而造成了还原过程的不可逆性。

海水体系中加入较高浓度的铜时 ($8 \times 10^{-7}\text{mol/L}$), 铜主要以自由离子形式和不稳定的无机络合形式存在, 其溶出极谱结果如图 1 所示。其半波电位 $E_{1/2}^* = -0.255\text{V}$, $E_{1/2}^* - \log\left(\frac{i_{pL} - i_p}{i_p}\right)$ 直线的斜率 $k = 0.058$, 由此求出其电子转移数 $n = 1.017$ 。Zirino 等人^[9]认为在酸化 ($\text{pH} = 3$) 海水中, 铜的还原类似于在 1mol/L KCl 溶液中的还原过程, 即 $(\text{CuCl}_2)^{2-}$ 以两个步骤还原。Plavšić 等人^[9]发现海水中的铜有两个阳极溶出峰, 随预电解电位的改变以及样品 pH 值的变化, 两个峰的相对高度发生变化, 这也说明海水中的铜在电极上的还原过程是以两个步骤进行的。鉴于此我们认为, 海水体系中铜在电极上的还原过程是一个复杂过程, 还原机理在很大程度上取决于介质条件的改变。海水中铜的有机络合形式(如腐殖酸络合物)以一种不可逆方式在电极上还原, 当体系酸化或铜含量较高时, 铜主要以自由离子和不稳定的无机络合形式存在, 则以可逆方式在电极上还原。还原过程分两步进行: 1. $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, 在任何负电位下都易发生; 2. $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(Hg)}$, 发生在大约 -0.2V (vs. SCE)。在天然条件下, 铜还原的不可逆性的原因较为复杂, 但可逆性的改善可通过降低介质的 pH 以及加入适当的化学试剂来实现^[9]。

2. 溶出极谱的时间函数关系

0.1mol/L KNO_3 体系和天然海水中铅在不同预电解时间 (120, 300, 600s) 下的溶出极谱试验结果由图 3 表明, 随预电解时间增加, 溶出极谱曲线对称负向移动, 其 $E_{1/2}^*$ 值随 $\ln(t)$ 项线性变化。根据 $E_{1/2}^* - \ln(t)$ 线性关系外推, 可得电解时间 $t = 1\text{s}$ 时的 $E_{1/2}^*$ 值。对 0.1mol/L KNO_3 体系, Pb 的 $(E_{1/2}^*)_{t=1} = -0.363\text{V}$ (vs. SCE); 对天然海水体系,

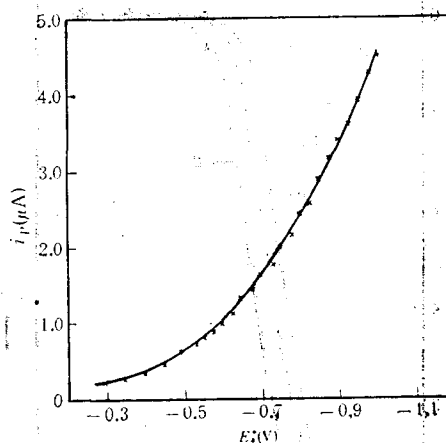


图 2 海水体系中腐殖酸过量时天然浓度铜的溶出极谱

Fig. 2 Stripping polarogram of baseline copper in seawater with excessive humic acid

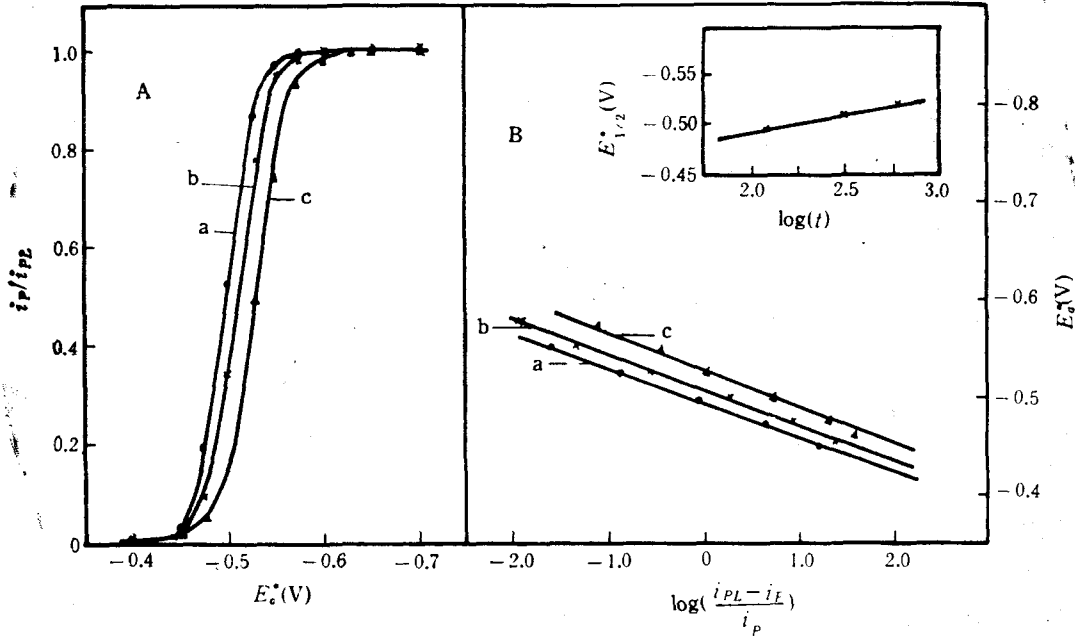


图3 天然海水体系中 Pb 在不同预电解时间下的溶出极谱

Fig. 3 Stripping polarogram of lead in seawater at different pre-electrolysis times

A. $i_p/i_{pL}-E^*$ 关系; B. $E_{1/2}^*-\log\left(\frac{i_{pL}-i_p}{i_p}\right)$ 关系; 附图为 $E_{1/2}^*-\log(t)$ 关系。

a. 120s; b. 300s; c. 600s。

$(E_{1/2}^*)_{t=1} = -0.410V$ (vs. SCE)。按照理论方程, $(E_{1/2}^*)_{t=1}$ 应为 E^0 和 $\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{2}{k_1}\right)$ 之和。根据文献^[2], 在 0.1mol/L KNO_3 体系中, Pb 的 D_0 为 $8.28 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$, 在 0.7mol/L KCl 体系(此体系类似于天然海水体系)中, Pb 的 D_0 为 $9.03 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ 。扩散层厚度主要取决于溶液搅动速度,取一般值为 0.005cm 。试验条件 r_0 一般为 $0.01-0.03\text{cm}$, l 为 $0.001-0.0005\text{cm}$ 。对悬汞电极来说, $k_1 = 0.5-0.18$, 其 $\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{2}{k_1}\right) = 0.018-0.031$; 对汞膜电极来说, $k_1 = 1.66-3.61$, 其 $\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{2}{k_1}\right) = 0.002-0.008$ 。因此,对于一定的试验条件,可根据溶出极谱的时间关系外推出电极反应的标准电位值 E^0 。

3. 与文献工作的比较

Zirino 和 Kounaves^[8] 曾用平均值的概念,即

$$\begin{cases} \bar{i} = nF A \bar{F}_0 = \frac{1}{t} \int_0^t i(t) dt \\ \overline{C_R(0,t)} = \frac{3\bar{F}_0 t}{2r_0} + \frac{\bar{F}_0 r_0}{5D_R} \end{cases} \quad (33)$$

式中, \bar{F}_0 为平均通量; $\overline{C_R(0,t)}$ 为 Shain 和 Lewinson^[6] 给出的电解时间 t 时电极表面处还原形式的浓度; $\overline{C_R(0,t)}$ 为电解时间 $t=0$ 和 $t=t$ 区间的平均值。

经过简单的代数变换,导出溶出极谱方程

$$\begin{cases} E_s^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{PL} - i_P}{i_P} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2r_0 \delta_0}{3D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(t + \frac{2r_0^2}{15D_R} \right) \\ E_{1/2}^* = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2r_0 \delta_0}{3D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(t + \frac{2r_0^2}{15D_R} \right) \end{cases} \quad (34)$$

与方程(31)比较, 该方程右边时间项内多了一个附加项 $\left(\frac{2r_0^2}{15D_R} \right)$, 在一般试验条件下, 此附加项的值为 1.5—13.3。对几十秒到一百秒左右的电解时间来说, 该附加项不宜忽略。但 Zirino 等人关于 Cd 溶出极谱的试验结果以及我们关于 Pb 的溶出极谱试验结果都表明 E_s^* 只是 $\ln(t)$ 的线性函数而不包括附加项。如用另一种方式推导溶出极谱方程, 就可说明产生此附加项的原因。即利用 Shain 等^[6]给出的 $C_R(0, t)$ 表达式, 将 $\bar{i} = nFA\bar{F}_0$ 看作恒定值, 代入 Nernst 扩散层方程, 可得

$$i(t) = nFA \frac{D_0}{\delta_0} C_0^* - \frac{3D_0 \theta \bar{i}}{\delta_0 r_0} t - \frac{D_0 r_0 \theta \bar{i}}{5\delta_0 D_R} \quad (35)$$

将其对 t 积分, 整理后可得到完全相同于 Zirino 等人的方程。所以我们认为附加项 $\left(\frac{2r_0^2}{15D_R} \right)$ 是由于不适当地采用了平均电流概念造成的。因为根据平均值概念, $\bar{i} = \frac{1}{t} \int_0^t i(t) dt$, \bar{i} 本身也是 t 的函数, 所以在对 t 积分时不能当做一个常数。

Shuman 等人^[7]曾推出还原电流的表达式为

$$i(t) = k_1 - k_2 \int_0^t i(t) dt \quad (36)$$

k_1, k_2 均为常数项。通过对 t 微分而后分离变量再经积分而求得

$$i(t) = k_1 e^{-k_2 t} \quad (37)$$

对 t 积分而求出溶出极谱方程为:

$$\begin{cases} \left(\frac{q_L - q}{q} \right) = \frac{3D_0 t}{\delta_0 r_0} \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \\ \times \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-\frac{3D_0}{r_0 \delta_0} t}{\frac{1}{\rho} + \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E - E^0) \right]} \right] \right\}^{-1} - 1 \\ E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{2r_0 \delta_0}{3D_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln(t) \\ + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-\frac{3D_0}{r_0 \delta_0} t}{\frac{1}{\rho} + \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E_{1/2} - E^0) \right]} \right] \right\} \end{cases} \quad (38)$$

在此方程中, E 不是与 $\ln \left(\frac{q_L - q}{q} \right)$ 成线性关系, 而是与 $\ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{q_L - q}{q} \right) + \frac{1}{2} \right]$ 成线性关系。尽管在 $q = \frac{1}{2} q_L$ 时, $\ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{q_L - q}{q} \right) + \frac{1}{2} \right] = 0$, 这与 $E - \ln \left(\frac{q_L - q}{q} \right)$ 直线相

交于一点。试验结果表明,溶出极谱的 $E-\ln\left(\frac{q_L-q}{q}\right)$ 关系是良好的线性关系,而 $E-\ln\left[\frac{1}{2}\left(\frac{q_L-q}{q}\right)+\frac{1}{2}\right]$ 并不是很好符合试验结果的,因而 Shuman 等人的方程,不能很好地解释试验结果。总之,采用对还原电量微分方程求解的方法既克服了附加项又避免了 $E-\ln\left[\frac{1}{2}\left(\frac{q_L-q}{q}\right)+\frac{1}{2}\right]$ 关系,与试验结果更符合。

参 考 文 献

- [1] Bronica, M., L. Sipos, S. Buhic et al., 1976. Electroanalytical determination and characterisation of some heavy metals in seawater. Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling and Analysis. NBS Special Publication, No. 422, pp. 917—928.
- [2] Heyrovský, J. and J. Kuta, 1965. Principles of Polarography. Czechoslovak Academy of Sciences Press, Prague, pp. 105—107.
- [3] Kounaves, S. P. and A. Zirino, 1979. Studies of Cadmium-ethyl-enediamine complex formation in seawater by computerassisted stripping polarography. *Anal. Chim. Acta* 109: 327—339.
- [4] Nürnberg, H. W., P. Valenta, L. Mart et al, 1976. Applications of polarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry. II. The polarographic approach to the determination and speciation of toxic trace metals in the marine environment. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 282: 357—367.
- [5] Plavšić, M., D. Krznarić and M. Branica, 1982. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry. *Mar. Chem.* 11: 17—31.
- [6] Shain, I., and J. Lewinson, 1961. Stripping analysis with spherical mercury electrodes. *Anal. Chem.* 33: 187—189.
- [7] Shuman, M. S., and J. L. Cromer, 1979. Pseudopolarograms: Applied potential-anodic stripping peak current relationships. *Anal. Chem.* 51: 1546—1550.
- [8] Zirino, A., and S. P. Kounaves, 1977. Anodic stripping peak currents: electrolysis potential relationships for reversible systems. *Anal. Chem.* 49: 56—59.
- [9] Zirino, A., and S. P. Kounaves, 1980. The reduction and the stripping polarography of Cu (II) in seawater on hanging mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta* 113: 79—90.

THE STUDY OF STRIPPING POLAROGRAPH IN REVERSIBLE SYSTEM*

Sun Mingyi, Zhang Hao and Gu Hongkan
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica Qingdao*)

ABSTRACT

This article proposes a method for deriving the theoretical equation of stripping polarogram. This method is as follows: starting from Nernst's diffusion layer theory, combining the flux equilibrium equation, deriving the differential equation of reversible reduction charges in predeposition and solving this differential equation. This stripping polarogram equation could not only abolish the attached term in the time term in Zirino and Kounaves' equation, but also avoid the appearance of

$$E_d^* - \ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{q_L - q}{q} \right) + \frac{1}{2} \right]$$

relation in Shuman and Cromer's equation. In 0.1mol/L KNO_3 and natural seawater systems, the experimental results of the stripping polarogram fitted with the theoretical equation. The method of the stripping polarogram was used to investigate the reduction process of copper and lead in seawater on film mercury electrode.

* Contribution No. 1494 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.