

# 示差阳极溶出伏安仪

复旦大学化学系分析组\*

## 摘 要

本文介绍一种阳极溶出伏安法的仪器，它的主体是由四块集成电路运算放大器组成的，其中一块作线性电压扫描，扫描速度为 100 毫伏/秒，一块作三电极体系的自动电位控制，另二块作微电流示差放大。采用玻璃态石墨电极或悬汞电极等为工作电极。用函数记录仪进行记录。灵敏度以镉为例，电积 25 分钟，可检出浓度达  $1 \times 10^{-9} \text{M}$  (相当于 0.1ppb 左右)。本仪器也可用于阴极还原伏安法。

一般极谱法用于重金属元素的测定已有很久的历史，但其灵敏度和测定速度均不能适应当前痕量金属元素分析的要求。阳极溶出法不但灵敏度极高而且仪器又较简单，因此较易推广。我们参考前人的工作<sup>[1,2,3]</sup>于 1974 年研制成一种快速扫描示差伏安仪。其后参考了有关专利报导<sup>[4]</sup>介绍的自动控制电位电路设计成本文介绍的伏安仪。

伏安仪由 (1) 具有快速电压扫描、自动控制电位和微电流示差放大的伏安仪主体和 (2) 装有玻璃态石墨电极和银-氯化银电极并采用通氮搅拌的电解池以及 (3) 函数记录仪等三部分组成。

初步实验表明在醋酸缓冲溶液中，镉离子浓度在  $1 \times 10^{-8} \text{M}$ — $1 \times 10^{-6} \text{M}$  范围内，浓度与溶出电流峰高之间线性关系良好。若电积 25 分钟，可检出  $1 \times 10^{-9} \text{M}$  的镉 (相当于 0.1ppb 左右)，出峰时间为 2 秒左右。

## 仪器的电路和校正

伏安仪的三个部分：伏安仪主体、电解池和记录仪的接线如图 1 所示。

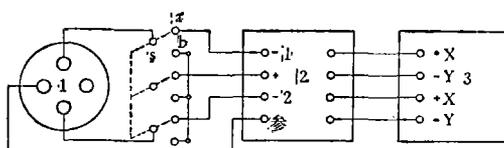


图 1 伏安仪接线图

1. 电解池 2. 伏安仪主体 3. 函数记录仪  
s. 三刀双掷开关 a. 工作 b. 清洗电极

## 一、伏安仪主体

伏安仪主体电路由四块 FC52 集成电路运算放大器装置而成如图 2 所示。其中运算放大器  $A_1$  构成线性电压扫描电路，利用  $4\mu\text{F}$  的大电容和  $20\text{M}$  的高电阻得到很大的 RC 时间常数，获得了 100 毫伏/秒的电压扫描速度； $A_2$  构成三电极体系所需的自动控制电位的电路，采用这一电路，工作电位十分稳定； $A_3$ 、 $A_4$  构成微电流示差放大电路。电积时补偿阴极断路，仅在工作阴极上有离子可电积为金属；在溶出时一对阴极同时通路， $A_3$  上输出的是溶出的法拉第电流和残余电流之和，而  $A_4$  上输出的仅为残余电流，则  $A_3$  和  $A_4$  共同输出

\* 参加本工作的有邓家祺、杜岱春、宋鸿铤、吴蓓莉。

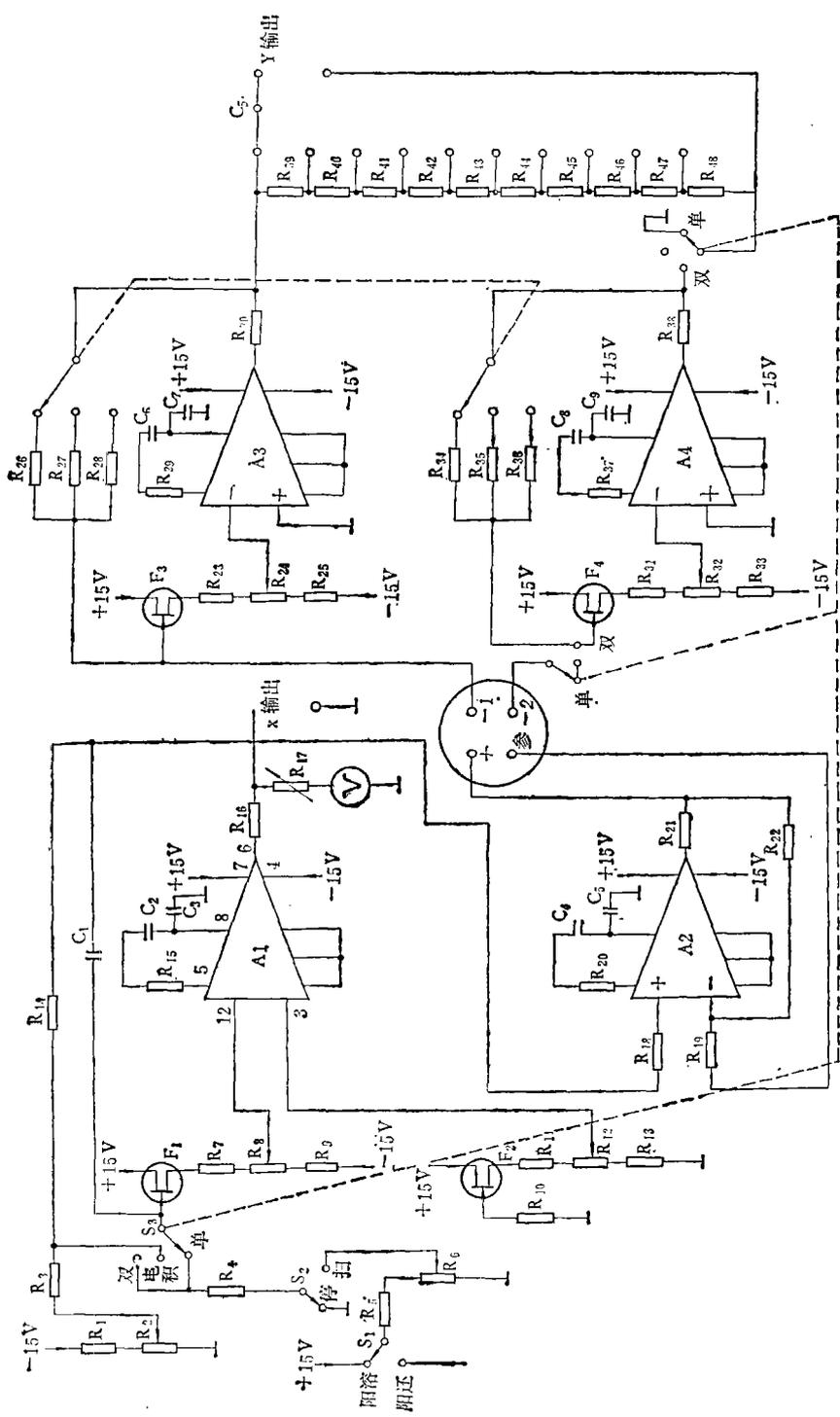


图2 伏安仪主体电路

R <sub>1</sub> 10K	R <sub>6</sub> 5.1K	R <sub>11</sub> 510Ω	R <sub>16</sub> 510Ω	R <sub>21</sub> 510Ω	R <sub>26</sub> 500K	R <sub>31</sub> 510Ω	R <sub>36</sub> 100K	C <sub>2</sub> 0.01μF	C <sub>7</sub> 300pF
R <sub>2</sub> 4.7K	R <sub>7</sub> 510Ω	R <sub>12</sub> 4.7K	R <sub>17</sub> 自定	R <sub>22</sub> 100K	R <sub>27</sub> 200K	R <sub>32</sub> 4.7K	R <sub>37</sub> 150Ω	C <sub>3</sub> 300pF	C <sub>8</sub> 0.01μF
R <sub>3</sub> 100K	R <sub>8</sub> 4.7K	R <sub>13</sub> 15K	R <sub>18</sub> 2K	R <sub>23</sub> 510Ω	R <sub>28</sub> 100K	R <sub>33</sub> 1.5K	R <sub>38</sub> 510Ω	C <sub>4</sub> 0.01μF	C <sub>9</sub> 300pF
R <sub>4</sub> 20M	R <sub>9</sub> 15K	R <sub>14</sub> 100K	R <sub>19</sub> 2K	R <sub>24</sub> 4.7K	R <sub>29</sub> 150Ω	R <sub>34</sub> 500K	R <sub>39</sub> -R <sub>44</sub> 300Ω	C <sub>5</sub> 300pF	A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub> , A <sub>3</sub> , A <sub>4</sub> FC52
R <sub>5</sub> 10K	R <sub>10</sub> 20M	R <sub>15</sub> 150Ω	R <sub>20</sub> 150Ω	R <sub>25</sub> 15K	R <sub>30</sub> 510Ω	R <sub>35</sub> 200K	C <sub>1</sub> 4μF	C <sub>6</sub> 0.01μF	V 2.5V 电压表

的是二者之差即为所欲求得的溶出法拉第电流。采用示差电路后,灵敏度比单阴极法可提高一个数量级以上。

电路中所用 FC52 运算放大器,可用 4E304、5G23 或其他型号的线性运算放大器代替,只要防振电阻电容根据具体元件作相应改变即可。所需直流电源用直流稳压电源或干电池均可。连接电解池的导线均应用金属屏蔽线,其外套接地。

### 伏安仪主体电路校正

1. 电压扫描部分: (1)接通  $\pm 15$  伏直流电源,等待15分钟。(2)将  $S_3$  拨到“电积”,  $R_2$  旋到接地端,此时加在场效应管  $F_1$  栅极上的电压为零伏,再看电压表  $V$  上所指是否为零伏,若有输出电压,是正或负,此时可调节  $R_6$  和  $R_{12}$  使电压表输出刚为零伏。(3)调节  $R_7$  使电压表指示到刚为 2 伏,将  $S_1$  拨到“阳溶”,  $S_3$  拨到“单”或“双”,再将  $S_2$  拨到“扫”,此时电压表  $V$  上的电压读数即从 2 伏渐渐下降,与此同时,用停表计时,反复测量,调节  $R_6$  直到扫描速度为 2 伏/20 秒即 100 毫伏/秒为止。

2. 微电流示差放大部分: (1)用二个相同的  $1M$  的电阻,分别接在阳极 (+) 和工作阴极 (-<sub>1</sub>)、阳极 (+) 和补偿阴极 (-<sub>2</sub>) 之间,将  $R_2$  旋到接地端使电压表  $V$  指示为零伏。(2)将  $S_3$  拨到“双”,然后用真空管伏特表测量场效应管  $F_3$  和  $F_4$  的栅极对地的电压,调节  $R_{24}$  和  $R_{32}$  使  $F_3$  和  $F_4$  的栅极对地均为零伏。此时运算放大器  $A_3$  和  $A_4$  上常有微小的输出,这是失调电压,可在函数记录仪上进行补偿。

3. 整机调试: (1)接上函数记录仪,将  $X$  轴的灵敏度旋到 100 毫伏/厘米;  $Y$  轴的灵敏度旋到 5 毫伏/厘米;伏安仪主体的增益调节  $S_4$  旋到 200K,输出衰减调节  $S_5$  旋到 0.2。(2)调节  $R_2$  到电压表  $V$  刚为 2 伏,将  $S_3$  拨到“单”,再将  $S_2$  搬到“扫”,此时函数记录仪上立即画出一条符合欧姆定律的电流-电压直线。(3)

重复(2)的试验,不同的是将  $S_3$  拨到“双”,则画出一条示差后的水平的直线。

经过上述调试后,可认为仪器已校正到可以工作的状态,再接上电解池,放上溶液即可进行实验。

## 二、电解池

电解池是一个直径 30 毫米、高 150 毫米的玻璃圆筒,一般以能容 50 毫升溶液即可,内装四个电极和一支通气管。四个电极中二个是封入玻管而仅露出端面的直径为 3 毫米、面积尽可能相等的玻璃态石墨平面电极,其中一为工作阴极,另一为补偿阴极;第三个是一部分封入玻管而露在玻管外长 20 毫米、直径亦为 3 毫米的玻璃态石墨园柱体阳极;还有一个是玻管下端内部封有素烧瓷的银-氯化银电极。四个电极和通气管均固定在直径 28 毫米的聚四氟乙烯电极架上。采用通氮方式搅拌溶液,同时可以除氧。电解池和电

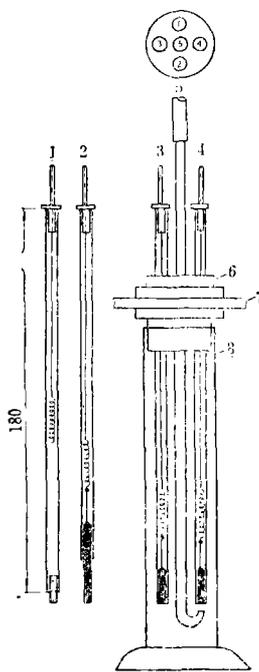


图3 电解池构造

1. 银-氯化银电极 2. 阳极 3. 补偿阴极  
4. 工作阴极 5. 通氮管 6. 聚四氟乙烯  
电极架 7. 有机玻璃支板 8. 电解池

极构造如图 3 所示。通氮搅拌流程如图 4 所示。

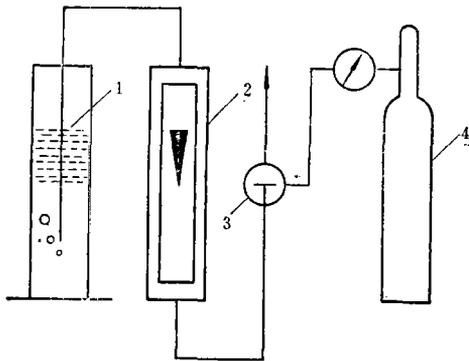


图 4 通氮搅拌示意图

1. 电解池 2. 转子流量计 3. 三通开关 4. 氮气钢瓶

1. 玻璃态石墨电极的制备: (1) 用上海碳素厂生产的玻璃态石墨作材料, 制备阴极用的是加工成 30 毫米长, 直径 3 毫米的小园棒, 两端各打一直径 1 毫米、深 3 毫米的小孔, 将此石墨棒夹在小马达上, 用金相砂低打光, 再用抛光红粉或氧化铈抛光粉在麂皮上抛光, 切为两段, 其截面再用金相砂纸和抛光粉在麂皮上抛光到呈镜面的光洁度, 成为对称的一对阴极。作阴极用的是加工成 35 毫米长、直径 3 毫米, 一端打一同样的小孔, 同样抛光到呈镜面的光洁度, 作为阳极。(2) 用削尖的火柴棒除去小孔内的石墨粉, 然后在小孔中放入少许银浆<sup>[5]</sup>, 再插入一根予先用酒精清洁好的长 25 毫米、直径 0.3 毫米的银丝, 垂直插放在一块多孔铝板的烘架上, 在烘箱中逐渐升温到 120℃, 烘二小时取出, 再在电炉上约 350℃ 使银浆中的氧化银还原为金属银即能封固, 导电性良好。(3) 用多股细铜丝的导线与银丝焊接引出, 再将此电极用环氧树脂封入玻璃管中, 导线的上部焊接在一个中间空心的镀银的铜接头上, 接头与玻璃管之间用沥青封固。电极封入玻璃管时, 阴极是将石墨棒全部封入仅仅露出一个截面; 阳极则封入管内 10 毫米, 管外露出 25 毫米以增大其面积, 电极见图 3。

2. 银-氯化银电极的制备: 用一根长 10 毫米、直径 3 毫米的素烧瓷棒, 用环氧树脂封入玻璃管内, 内盛 0.1N 氯化钾溶液, 中间放一根直径 0.5 毫米, 绕成弹簧形并予先在 0.1N 氯化钾中电解氧化使表面形成氯化银的银丝, 这种参比电极的优点是内部溶液不易渗出。

3. 通气管: 用一支内径 3 毫米的玻璃管, 下端弯成钩形, 管口要细, 约 1 毫米左右, 管口对准工作阴极, 离阴极为 3 毫米。通气管的位置必须固定, 氮气流量为 130 毫升/分左右, 这样可获得良好的搅拌效果。

4. 将上述各电极和通气管均安装在聚四氟乙烯的电极架上, 并用沥青将各电极和通气管均封固。

### 三、函数记录仪

上海自动化仪表二厂生产的 LZ3 函数记录仪。

## 实验结果

**试剂:** 试剂均用一级或二级试剂, 所用水均为二次重蒸馏水。

1. 醋酸-醋酸钠缓冲贮备溶液 称无水醋酸钠 164 克, 溶于 600 毫升左右的水中, 再在 1000 毫升容量瓶中稀释到刻度成为 2M 的溶液。另用冰醋酸 (18N) 10 毫升, 加水 80 毫升成为 2M。然后用 2M 醋酸钠 905 毫升加入 2M 醋酸 95 毫升得到 pH 为 5.6 的缓冲贮备溶液。此溶液用控制阴极电位的银汞齐电极在 -1.5 伏 (对 0.1N Ag/AgCl 电极) 进行电解提纯, 电解时间约 48 小时, 电解时溶液不断搅拌并通氮除氧。

2. 镉的标准溶液 称取纯金属镉 0.1120 克溶于 3 到 5 毫升 1:1 的硝酸中, 转移到 1000 毫升容量瓶中, 稀释到刻度即为  $1.00 \times 10^{-3}M$  的标准溶液。再用此溶液稀释为  $1.00 \times 10^{-4}M$ 、 $1.00 \times 10^{-5}M$  和  $1.00 \times 10^{-6}M$  的标准溶液, 后二种稀溶液要当天配制。

3. 汞的标准溶液 称取氯化高汞 0.2716 克于小烧杯中,加水溶解,转移到 1000 毫升容量瓶中,稀释到刻度,即为  $1.00 \times 10^{-3}M$  的标准溶液。

4. 氮气 特纯氮 99.99%。

### 实验:

1. 镉的浓度和溶出电流峰高的线性关系 在有刻度的电解池中用移液管移入醋酸缓冲贮备溶液 5 毫升,加入  $1.00 \times 10^{-3}M$  标准汞溶液 1 毫升,稀释到 50 毫升,通氮 10 分钟,阴极电位控制在 -1.2 伏(对 0.1N Ag/AgCl 电极),电积 30 秒钟,静止 20 秒钟后,立即以 100 毫伏/秒的速度扫描溶出,作为空白。每次实验后清洗电极一次,所谓清洗是如图 1 所示,将阳极和一对阴极与伏安仪主体断开,再将三个电极互相连接在一起,在通氮的情况下,持续 30 秒钟或视需要持续更长的时间。然后再在电解池中用微量移液管加入  $1.00 \times 10^{-4}M$  标准镉溶液 0.05 毫升,相继加入 8 次,每次再通氮 1 分钟,同样电积和扫描溶出并加清洗,溶出峰电位为 -0.75 伏(对 0.1N Ag/AgCl 电极)浓度对溶出电流峰高的关系如图 5 所示。实验条件:增益反馈电阻 200 K,衰减 0.2, X 轴灵敏度 100 毫伏/厘米, Y 轴灵敏度 10 毫伏/厘米,温度为室温。

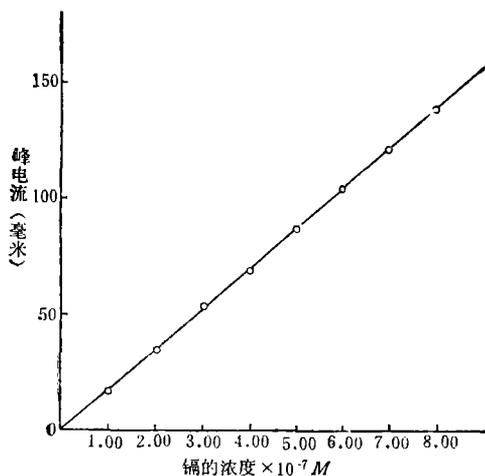


图 5 镉离子浓度对溶出电流峰高的关系

将镉离子浓度降低 10 倍,溶液中其他组分与上述实验相同,同样进行实验。实验条件:电积时间为 2 分 30 秒, Y 轴灵敏度 5 毫伏/厘米,其余同前。即得一组镉离子浓度为  $1.00 \times 10^{-8}M - 8.00 \times 10^{-8}M$  的溶出曲线。

2. 镉离子最低检出浓度试验 实验条件和测定  $1.00 \times 10^{-8}M$  浓度时相同,唯镉离子浓度降低到  $1.00 \times 10^{-9}M$ ,电积时间增加 10 倍为 25 分钟。所得溶出曲线如图 6 所示。这里可看出:  $1.00 \times 10^{-9}M$  镉离子的溶出电流峰高与空白比较增加达 10 毫米,因此可以说最低检出限量至少达  $1.00 \times 10^{-9}M$ ,即约 0.1ppb。

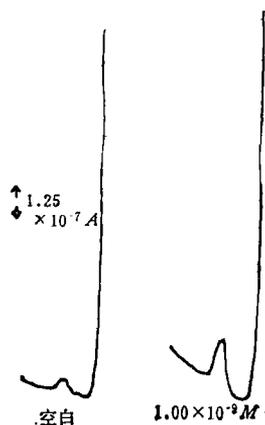


图 6 镉的溶出曲线图

3. 重现性试验 取与上述实验相同的介质,镉离子浓度为  $4.00 \times 10^{-7}M$ ,同样进行实验,作出溶出曲线,反复进行 50 次实验,峰高基本上一致,偏差小于  $\pm 5\%$ 。

### 参 考 文 献

- [1] T. M. Florence, J. Electroanal. Chem., 27, 273 (1970).
- [2] 张寿松,《分析化学》, 2, 26 (1974).
- [3] W. Krijger, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 2, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, 1967, P. 92
- [4] USP 3, 776. 832 (1973).
- [5] 上海无线电十九厂,复旦大学四一工厂编《半导体集成电路》(上海) 262 页,上海人民出版社出版 (1971).