



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103075.1

[51] Int.Cl⁴

G01N 27/46

[43] 公开日 1989 年 12 月 6 日

[22] 申请日 89.5.5

[30] 优先权

[32] 88.5.6 [33] IT [31] 20496A / 88

[71] 申请人 诺娃萨米股份公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 雷娜通·格仓诺

埃来欧·西恩蒂门蒂

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

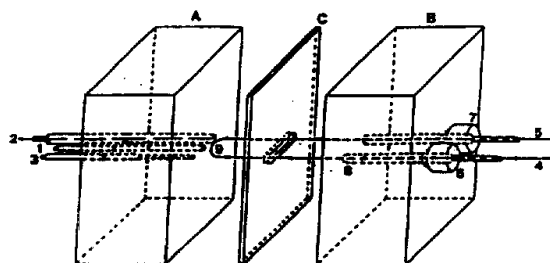
代理人 姚 珊

说明书页数: 5 附图页数: 3

[54] 发明名称 连续电化学分析仪

[57] 摘要

一种确定溶液中如镉、铅、铜、镱等阳离子密度的连续电化学分析仪, 包括一个由分隔壁分成两部分的元件及一个用于放大和检测与密度测量有关的信号的装置。该元件的第一部分有玻璃化炭黑固体工作电极、参考电极和反电极, 另一部分的同一边有阳离子溶液的入口和出口, 一根 U 形管从这两个口延伸出去, 且伸过分隔壁。



<35>

1。一种基于伏安测量应用的、用于确定溶液中如镉、铅、铜、锑等阳离子密度的连续电化学分析仪，其特征在于：

一个由分隔壁分成两部分的元件，第一部分装有玻璃化炭黑固体工作电极，还有参考电极和反电极，另一部分装有所说阳离子溶液的入口和出口，这两个口均在所说元件部分的同一边，有一根U形管从这两个口延伸出去，所说管的U形端伸过所说的分隔壁；

用于放大和检测与密度测量有关的信号的装置。

连续电化学分析仪

本发明涉及一种以伏安测量应用为基础的连续电化学分析仪。

“伏安测量”一般理解为对一个系统中的一个小型（可极化的）电极的电流—电压关系的研究，该系统包括一个（非可极化的）参考电极，所说的这两个电极均处于高浓度的电解液中。

通过向上述系统施加不断升高的电压，就产生了弱的剩余电流的唯一通道，即电流由系统中存在的所有离子体传送，而不发生明显的放电现象（不管是阳极的还是阴极的）。

可是，如果加入少量带有低放电电压的离子，电流继续由所有现存的离子体传送，但在电极——溶液交界面处只发生最低电压阴极（和阳极）放电过程。离子来到电极——溶液交界面差不多仅仅是由于最远区域的扩散的结果。因此，它的放电来源于“阈值”电流，该电流与其在溶液中的密度成比例。

极谱分析法是伏安测量的一个具体例子，在该分析法中，小型电极是由按规则的时间间隔从毛细管中滴下的一滴汞构成的。所能得到的电流——电压图表叫做“极谱图”，对于在高浓度盐溶液中一定的离子的存在，该图表可提供数量和质量的信息。

当极谱分析法得到发展时，它的应用极大地促进了分析化学的发展；然而，这种方法的灵敏度不能满足目前的要求。以所需的高速度保持并测量电压和电流，会遇到许多困难，因此还必须解决其它的复杂问题。

通常，系统的惯性阻碍了其在工业上的应用。

为了举例说明，让我们提一下在商品化的含锌电解液中测量镉的成份的方法。锌／镉比例通常在20,000至40,000之间。

最近在使用晶体管的运算放大器方面的发展导致了先进电子设备的应用，最终结果是对伏安分析系统的普遍改进。

对流动系统(flowing system)电分析应用的研究最近变得特别重要。例如，用于控制或报警装置、用于重复利用的目的、用于分支电路，等等。

使电分析技术适用于流动系统并不是没有困难的，这是因为杂质(电极——溶液)反应产生的信号常常提供不可复验的效果。这是悬挂汞滴电极的典型例子。本文对固体微电极应用进行研究，最广泛使用的是贵金属(金、铂)，大多数时候它们被做成固定的或移动的(旋转的)线或板。

下面为固定传感器提供的一些好处：

- 由于相对于其表面做连续运动，电极不影响样品的密度；
- 因为在电极——溶液交界面处形成的扩散层比对流形成的层薄，所以反应时间和灵敏度就得到改进；
- 可以在相对大的范围内生产大小和形状不一的电极，所以促进了伏安传感器的使用。

相反，经验表明移动的(旋转的)传感器有时在可复验性方面较差。

在最近应用的材料中，玻璃化炭黑(glassy-carbon)越来越重要。事实上，它具有相当高的硬度、良好的导电性能、高氢过电压、强化学惰性以及比贵金属低的成本。

玻璃化炭黑有完美的像镜子一样的表面，适合于接受极端薄的汞层。最先的调查涉及同时淀积的汞和微量的要分析的金属，通过此过程，可与该金属在原位置形成汞合金，该合金可以以阳极分解法再次分解。

汞层可以非常薄（厚度在 0.001 至 0.01 m 的范围内），通过该技术得到的阳极伏安图显示了极佳的灵敏度。玻璃化炭黑可用于大范围的支持电解液并且特别适用于常规分析。

不幸的是，这些设备不能使非常低的阳离子密度得以确定。对于镉，例如，低于 10^{-4} M 的值就不能确定。

本申请人现在找到了一种克服了上述弊端的装置，它显示了更好的灵敏度（例如，镉是 10^{-9} M ），并同时使连续测量成为可能。

事实上，进行连续测量的可能性也是很重要的。

脉冲差分阳极伏安测量法是一种将仪器的更好的灵敏度与更短淀积时间相结合的技术：淀积时间减少至一分钟或更短些，使得电极稳定性不再成为难题，并把扩散至电极体内的量保持在最小限度。

用本申请的设备进行扫描的速度很高（高至 $200\text{ mV}/\text{秒}$ ），因此，本系统总是处于平衡状态下，对提高测量结果的复验性完全有利。

本发明基于伏安测量应用的、用于确定溶液中如镉、铅、铜、镱等阳离子密度的连续电化学分析仪基本上包括：

一个由分隔壁分成两部分的元件，第一部分装有玻璃化炭黑固体工作电极，还有参考电极和反电极；另一部分装有所说阳离子溶液的入口和出口，这两个口均在所说部分的同一边，有一根U形管从这两个口延伸出去，所说管的U形端伸过所说的分隔壁；

— 用于放大和检测与密度测量有关的信号的装置。

对于参考电极，可从那些在先有技术中已知的电极中选一个，例如：银/银氯参考电极。

所用的反电极也可从已用于所说分析仪的电极中选，例如铂反电极。

现在参照图 1 和图 2 的实施例解释本发明。在不背离本发明原则的前提下，可对它们做各种技术和结构的改进。

该元件由一分隔壁 (C) 分成两部分 [(A) 和 (B)]。

在元件的 (A) 部分，对其中的阳离子密度进行测量，该部分包含有一个玻璃化炭黑固体工作电极 (1)、一个参考电极 (2) 和一个反电极 (3)。

在元件的 (B) 部分，参考数字 (4) 表示有待确定的流进来的阳离子溶液，参考数字 (5) 表示流出去的溶液。

所说 (B) 元件部分有一个入口 (6) 和出口 (7)，由一个 U 形管 (8) 联接，该管的 U 形端伸过分隔壁 (C)，进入元件的 (A) 部分。

图 2 展示了一个用于测量阳离子密度的电路，图中参考数字意义如下：

1 0	元件
1 1	玻璃化炭黑固体工作电极
1 2	参考电极
1 3	反电极
1 4	变换器
1 5	变换器

16、17 电阻器

现在参照本发明的分析仪给出一些技术数据：

——汞的电沉积：在 900 m v 下进行 5 分钟

——测量的最短和最长时间（建议值）：

15 秒至 60 秒

——平均测量时间（建议值）：28 秒

——可确定的阳离子：镉、铅、铜、铈

——镉被确定的最小密度： 6×10^{-9} M

——镉被确定的最大密度： 1×10^{-2} M

为了更好地说明本发明，现在举个例子，但该例子不应认为是对发明的限定。

例

通过由图 1 所示的那类元件进行测试。

——参考电极：银/银氯

——反电极：铂

——汞电沉积：在 900 m v 下进行 5 分钟

——测量时间：可变

——被确定的阳离子：镉、铅、铜

图 3 表示所得结果。横座标以 m v 表示电压，纵座标以 μ A 表示流强度。

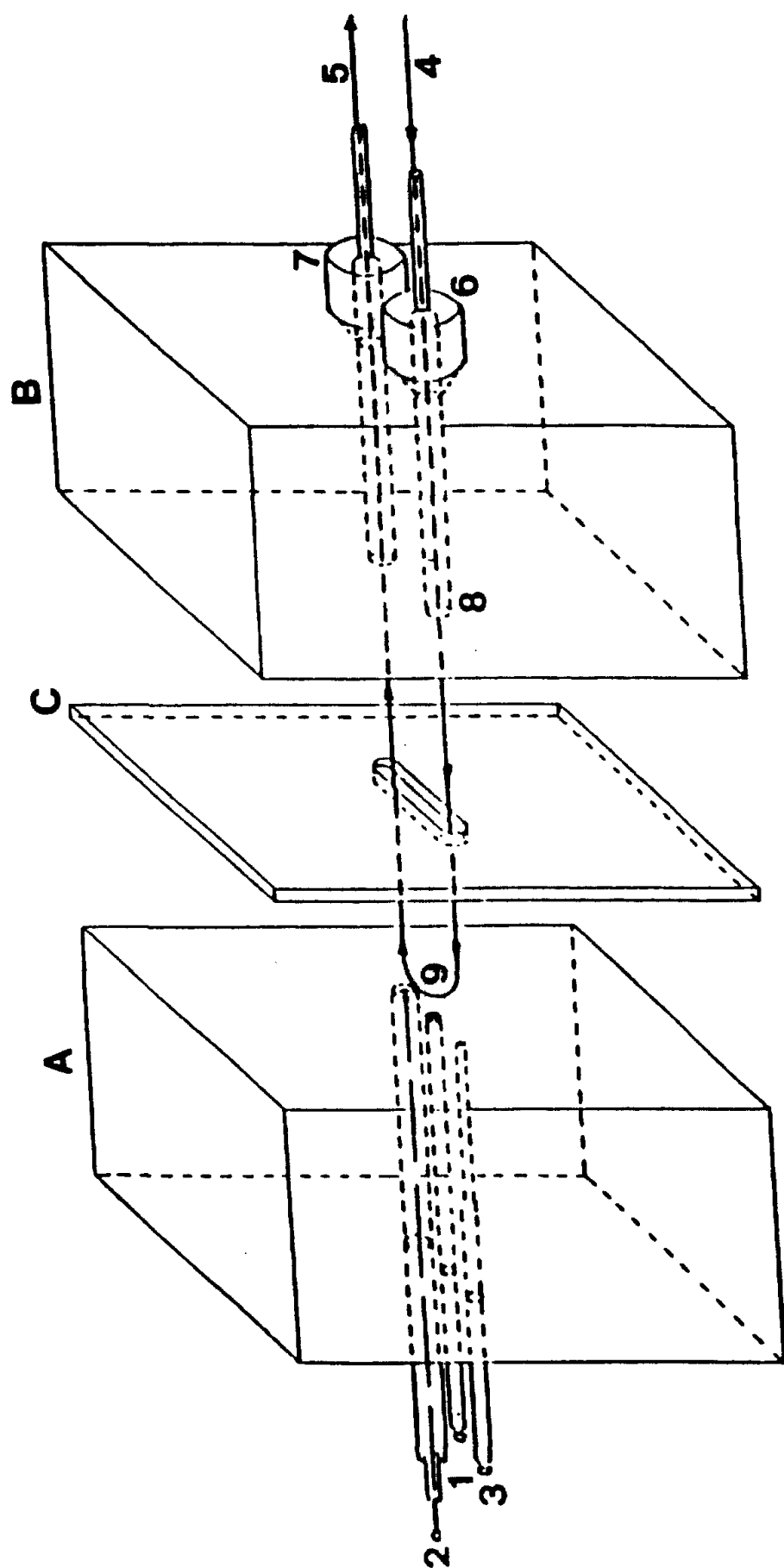


图. 1

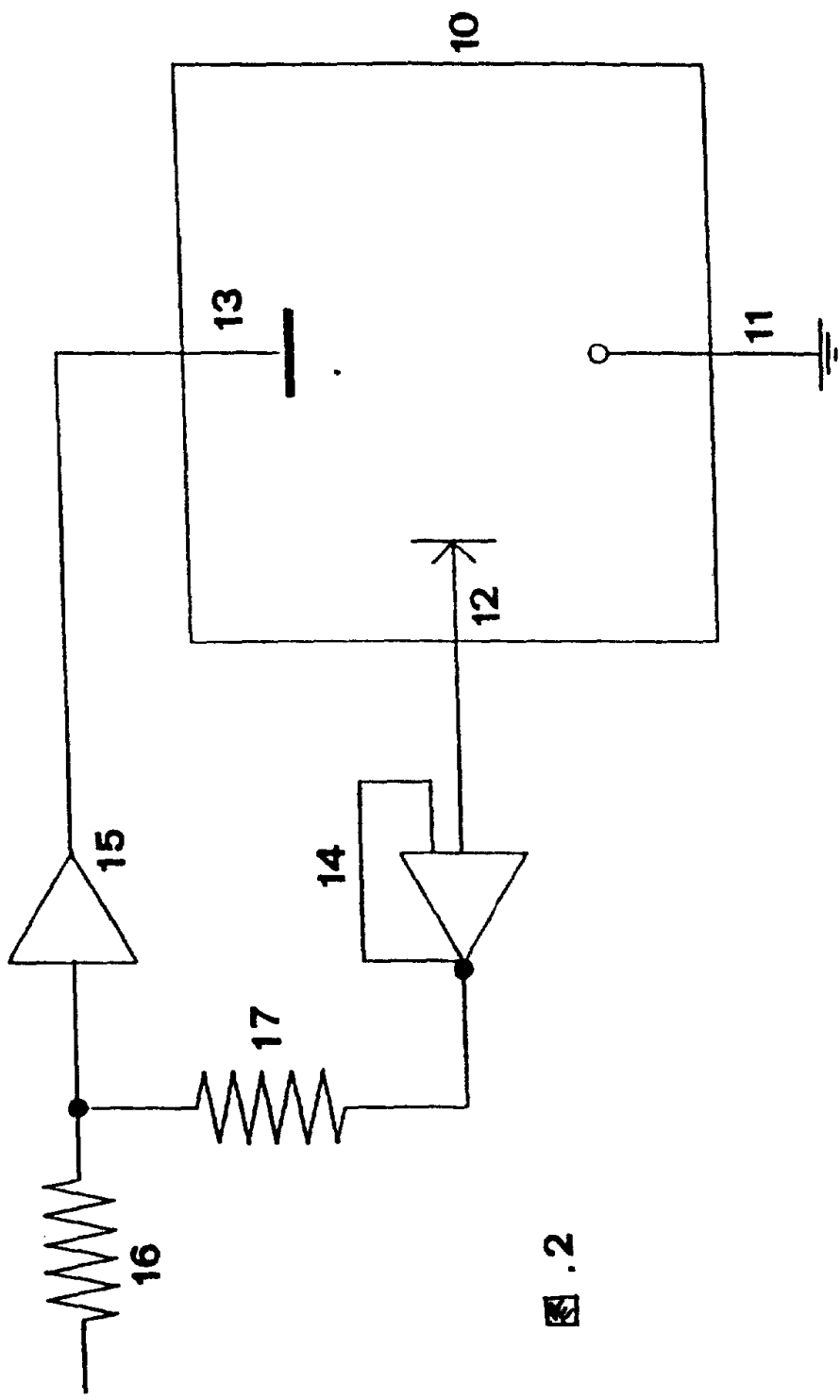


图 2

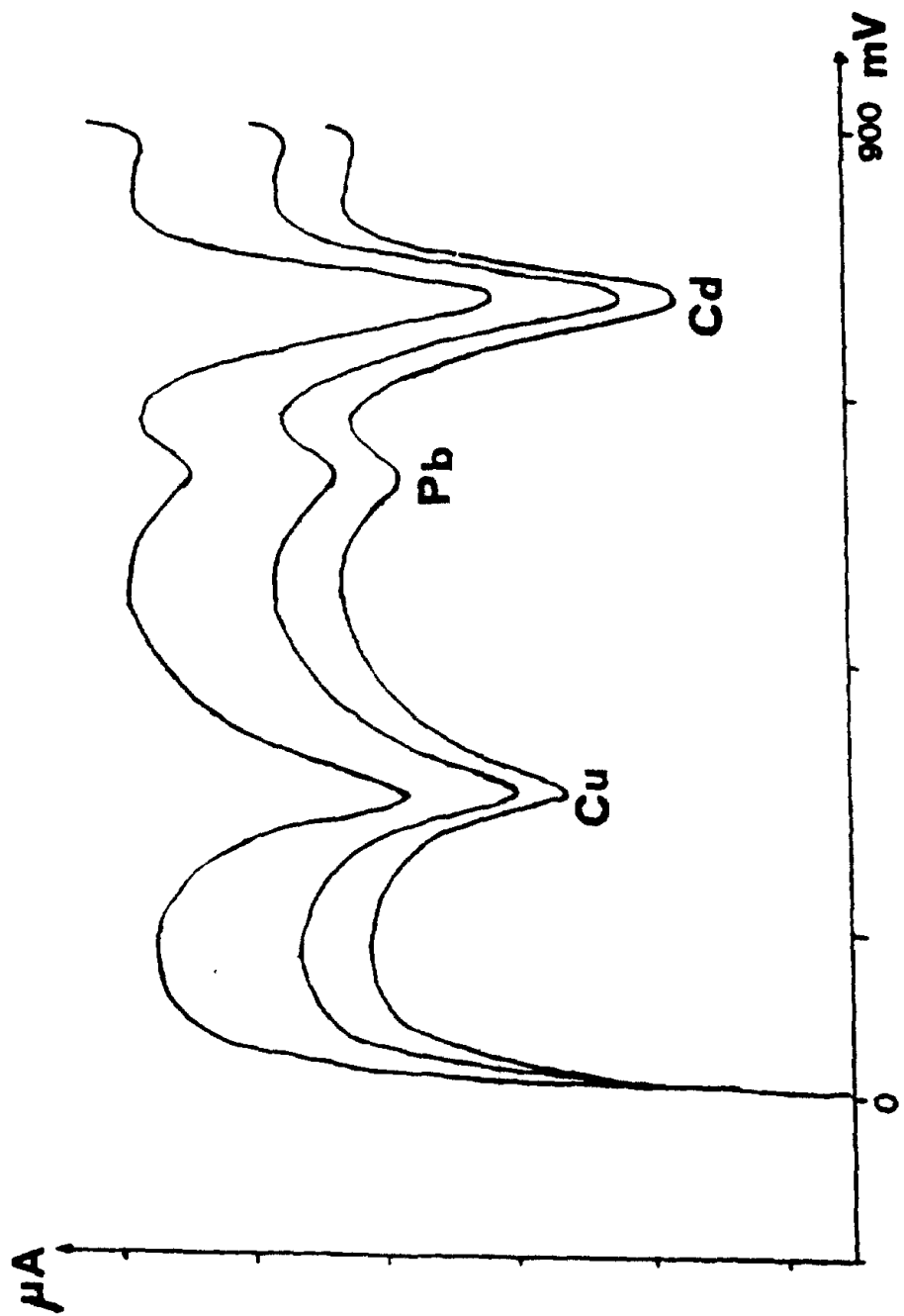


图 3