

### 介绍

Gamry Framework™软件中可用的许多电化学技术，包括方波伏安法，一种脉冲伏安法。本应用报告介绍什么是方波伏安法以及所涉及的参数。

### 方波伏安法背后的理论

我们从施加一系列阶梯电位信号开始。阶梯波形上还添加了一个方波，因此随着电位在每一步中突然阶跃，方波与该阶跃叠加。在步骤的一半，方波改变极性。这种重复的阶梯加方波信号产生出具有特点的电势序列施加在样品上，如图 1 所示。

记录对电极和工作电极之间的电流随时间的变化。测量工作电极参比和参比电极之间的电压。

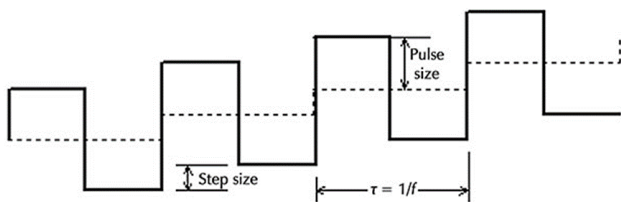


图 1 方波伏安法中电压如何随时间变化的示意图

### 一个方波周期和阶跃的时间 $\tau$

方波周期和单步电压阶跃时间都需要时间  $\tau$ 。周期时间的倒数就是频率  $1/\tau$ 。

### 扫速

扫速反过来取决于每步的时间， $\tau$ ：

$$\text{Scan rate (mV/s)} = \frac{E_{\text{step}}(\text{mV})}{\tau (\text{s})}$$

在扫描期间，在正向脉冲和反向脉冲结束时记录电流，这意味着每个周期对其采样两次。脉冲结束时采样可以避免涉及充电电流。

方波伏安实验中使用的频率  $f$  通常约为 1 至 125Hz。如此高的  $f$  意味着方波伏安法比其他脉冲实验快得多。

### 实验参数设置

以下是 Gamry Framework™软件提供的参数设置窗口示例：

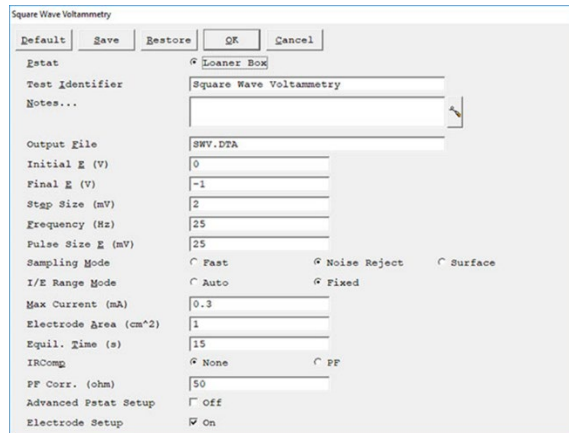


图 2 Gamry Framework™方波脉冲设置页面。采用模式有 3 中选择，包含 Surface 模式

### Surface 模式

在数字扫描中，标准惯例是在每个步骤的最后获取一个数据点。Gamry 将此方法称为 Fast 模式。这种采样方法可以区分任何电容性电流或表面结合反应。在阶跃初始时任何由电容充电产生或仅限电极表面法拉第电流都会衰减，不会影响测试电流。

另一种采样模式是 Noise Reject，也就是每个阶跃后 20% 的平均值。与 Fast 模式相比，Noise Reject 提高了信噪比。同时仍主要捕获的是扩散过程的电流。

对于 Surface 模式，Gamry 采用独特的采样模式来消除阶跃和斜坡之间的差异。在 Surface 模式下，对整个阶跃过程都进行数据采集，然后取平均值。这样可以捕获电容充电电流和表面发生反应的法拉第电流。（可以参考应用报告“使用数字阶梯伏安法测量表面相关电流”）。其他电化学工作站生产商均未提供 Surface 模式。

对于涉及表面反应的方波伏安测量，我们建议在扫描过程中选用 Surface 模式。

### 绘图

软件将两个电流值相减，得到的差值 ( $I_{\text{diff}}$ ) 与扫描电位 ( $V_{\text{step}}$ ) 绘制成图。结果是该方法给出了由法拉第过程引起的峰值。峰高于该物质的浓度直接相关。

### 举例

缓冲溶液中的镉

我们以测量溶解在醋酸盐缓冲溶液中的 Cd<sup>2+</sup> (6ppm) 为例。用 Gamry 电化学工作站以  $\tau = 0.1 \text{ s}$  (也就是 10Hz 频率) 进行方波伏安法测试。整个测试仅需 6.1s (0.1s 采点 61 个)。数据以 Idiff (正向和方向电流之差) 与 Vstep 的关系表示在图 3 中。

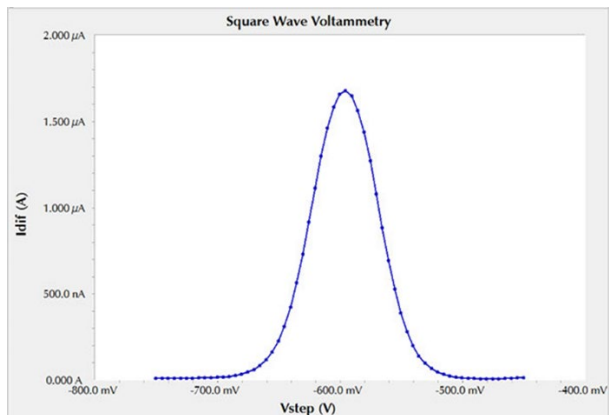


图 3 6ppm 的 Cd<sup>2+</sup>在醋酸盐缓冲溶液中的方波伏安图,  $\tau = 0.1 \text{ s}$

如果我们改变 Cd<sup>2+</sup>浓度, 则峰高与 [Cd<sup>2+</sup>]成正比。在溶液中添加另一种离子 (比如 Pb<sup>2+</sup>), 曲线则会在其他电位上出现第二个峰。

### 痕量铜的定量测试

此例中, 用方波伏安法测试了酸性水溶液中不同浓度 (百万分之几范围) 铜离子以及空白实验。这一系列实验 (参见表 1) 显示了不同浓度铜离子如何与峰高直接相关。

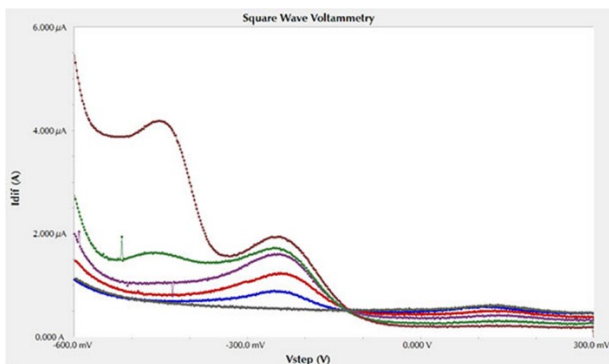


图 4 不同浓度铜离子的方波伏安图, 灰线是空白实验

表 1 方波伏安法测定铜离子浓度及其相应的峰高, R<sup>2</sup>=0.9755

	Cu Concentration (ppm)	Peak height (μA) at -250 mV
Scan 1	88	0.408
Scan 2	25	0.7536
Scan 3	50	1.205
Scan 4	77	1.432
Scan 5	100	1.738

### 三种采样模式的比较

为了展示 Gamry 电化学工作站 Surface 模式的灵敏度, 图 5 展示了使用生物传感器分别在三种采样模式 (Fast, Noise Reject 和 Surface) 记录的扣除背景的扫描曲线。

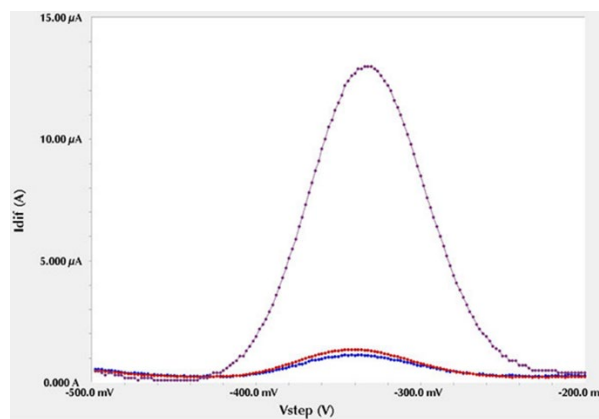


图 5 在生物传感器上以三种采样模式记录的 100Hz 采样频率下的方波伏安曲线

蓝线是 Fast 模式, 红线是 Noise Reject 模式, 紫线是 Surface 模式

显然, 测量表面相关反应, 在 Surface 模式下的信号最佳。

### 结论

方波伏安法是一种快速定性和定量分析的方法, 即使是浓度很低的溶液。

Application Note *Rev. 4.1 3/25/2020* ©  
*Copyright* 1990 - 2020 Gamry Instruments, Inc.



734 Louis Drive • Warminster PA 18974 • Tel. 215 682 9330 Fax 215 682 9331 • [www.gamry.com](http://www.gamry.com)  
• [info@gamry.com](mailto:info@gamry.com)