

## 微 电 极 研 究

### III. $\text{Hg}^{2+}$ 的电沉积过程的研究

鞠焯先 陈洪渊\*

(南京大学化学系, 南京, 210008)

研究了不同浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  在碳纤维微电极表面电沉积 Hg 的形态, 沉积机制和实验参数对汞膜性质及溶出电流的影响; 剖析了 Hg 的成核过程, 验证了成核理论; 借扫描电镜观察了汞晶体图象. 约在  $6 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$  时镀汞, 可形成密布型微汞滴构成的类汞膜, 微滴直径在  $0.03\text{--}0.2 \mu\text{m}$ , 汞微滴密度约为  $5.7 \times 10^6$  个/ $\text{cm}^2$ . 提出了优化汞膜的实验条件和依据.

碳纤维汞膜电极用于阳极溶出伏安法有独特的优点, 所以这项研究的兴趣日益增长<sup>[1-5]</sup>. 在极端微细的碳纤维上形成适于 ASV 的理想汞膜, 以及在 ASV 分析中充分发挥微电极的优越性, 是当前电分析化学家特别关注的问题.

Hills 等<sup>[6]</sup>研究了高浓度  $\text{Hg}^{2+}$  在碳纤维电极上的电沉积过程; 漆德瑶等<sup>[7]</sup>研究了大面积玻碳电极上汞膜的形成过程、汞膜形态与形成条件的关系以及对溶出峰的影响. 鉴于碳纤维微电极的应用日广, 进一步观察各种浓度的  $\text{Hg}^{2+}$  在直径小至数微米的碳纤维电极上的电积行为以及探讨在这类微电极上形成适于阳极溶出分析的汞膜的条件亦很有必要.

本文用电化学方法研究了  $\text{Hg}^{2+}$  浓度及各种实验参数对形成汞膜性质和对溶出电流的影响. 同时进一步用扫描电镜观察不同条件下沉积在碳纤维电极上汞的形态并估测了汞核的密度. 结果表明  $\text{Hg}^{2+}$  浓度太高 ( $\geq 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 电积电位太负时, 形成分散度大的大粒状汞滴, 不利成膜; 在较低  $\text{Hg}^{2+}$  浓度时, 有利于形成微粒状密布型的分散层, 构成“类汞膜”. 但  $\text{Hg}^{2+}$  浓度低于  $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 亦不能形成稳定的汞层. 根据  $Q-t$  曲线验证了  $I = at^{1/2} + bt^{2/3} + c$  关系; 提出了形成汞膜较为有利的条件, 它与玻碳电极既有相似之处, 又有明显的不同.

## 实 验

仪器 Polarecord E506, VA Scanner E612 (Metrohm Herisau 瑞士). Type 3036 X-Y 记录仪 (四川仪表厂), 电子扫描电镜 (X 650 型, Hitachi 日本). 单丝碳纤维微电极 (OFME) 直径在  $6.5\text{--}8.7 \mu\text{m}$  之间 (上海合成纤维研究所), 制备方法参见文献 [8].

试剂  $\text{Hg}^{2+}$  ( $1.00 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 贮存液由 AR 级纯汞制备.  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{KSCN}$  亦为 AR 级试剂. 所有用水均为二次石英蒸馏水.

实验方法 以 SCE 作参比电极, Pt 丝为辅助电极, 单丝碳纤维电极为工作电极. 在不同  $\text{Hg}^{2+}$  含量的介质中先通纯氮气 10 min, 并在氮气氛下进行电积和电溶出的试验. 电极的清洁处理见文献 [2]. 在完成一个伏安过程的实验后必须将工作电极置于  $+0.4 \text{V}$  下, 使积存的

1989 年 12 月 6 日收到. 国家自然科学基金资助和德意志联邦共和国大众汽车公司基金会资助的项目. 第 II 报发表 在化学传感器, 1988, 3, 34.

汞层全部溶解,才能继续下一个实验。电积时,搅拌与否对碳纤维电极的影响甚微,故实验在静止溶液中进行。用玻碳电极电积时实行搅拌。

## 结果与讨论

### 电沉积层的伏安特性

**循环伏安曲线** 在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KSCN}$  中  $\text{Hg}^{2+}$  在玻碳电极和碳纤维电极上的循环伏安曲线(图1)有明显的区别。微电极的阴极过程出现“J”型曲线,如降低扫描速率(如  $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ),阴极波变得更加平坦,但阳极波仍呈峰形。阴、阳极(波)峰高均随  $\text{Hg}^{2+}$  浓度增加而增长。在较高  $[\text{Hg}^{2+}]$  时,阴极化过程生成的汞核过快,电极表面不均匀性增加。对微电极而言,阴、阳极过程中比表面变化十分悬殊,故充电电流在正反扫描过程中的变化较大面积的玻碳电极为大。

由 DC 极谱曲线的对数分析、交流相敏二次谐波和 AC 相敏极谱峰与相角的关系表明,汞在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KSCN}$  介质中成核的氧化还原过程的可逆性较在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$  中好。但是考虑到  $\text{SCN}^-$  在汞电极上有较强的吸附性,故本文的研究仍采用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$  介质。

**电积电位对溶出峰  $i_p$  的影响**  $\text{Hg}$  的溶出电流与其沉积量及表面状态有关。图2表明,  $[\text{Hg}^{2+}]$  大于  $10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 电积电位较  $-0.3\text{V}$  负时,OFME 上溶出电流即出现平台,与电位无关。而当  $[\text{Hg}^{2+}]$  低于  $10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 且电位在  $-0.2\text{--} -0.8\text{V}$  范围内,溶出电流与电位有关。这是因为  $\text{Hg}^{2+}$  浓度过低时,虽然还原反应依旧发生,但因产生的汞量过低,不利于在电极表面形成金属结晶,致使沉积于表面的  $\text{Hg}(0)$  量降低<sup>[9]</sup>。电位继续负移,可使表面沉积量增加,这就造成溶出电流峰随电位而不断增加,直至趋向极限值。

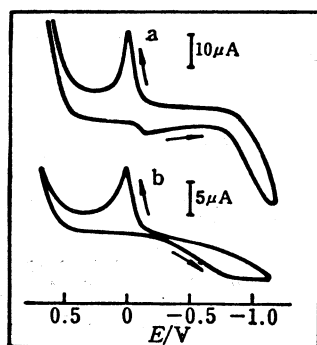


图1 循环伏安图

a 玻碳电极; b 碳纤维电极;  
 $v=200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KSCN}$  中含  
 $3.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}^{2+}$

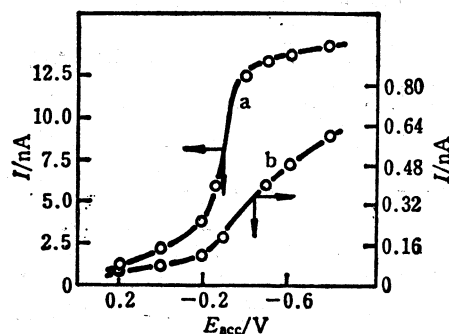


图2 溶出峰电流与电积电位的关系

$0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$  中含 a)  $1.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}^{2+}$ ;  
 b)  $1.0\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}^{2+}$ .  $t_{\text{acc}}=2\text{min}$ ,  $\Delta E=20\text{mV}$ ,  
 $v=20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t_{\text{drop}}=0.4\text{s}$

**$i_p$  与沉积时间、 $\text{Hg}^{2+}$  浓度的关系** 在 OFME 上  $i_p-t_{\text{acc}}$  曲线的形状受  $\text{Hg}^{2+}$  浓度的影响(图3); 电积时间一定,不同  $\text{Hg}^{2+}$  浓度范围,  $i_p-[\text{Hg}^{2+}]$  的关系也显著不同。在较低  $[\text{Hg}^{2+}]$  范围内,  $[1\times 10^{-5}\text{--}8\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}]$ , 开始时  $\text{Hg}^{2+}$  还原的活性点较少<sup>[7]</sup>, 汞核密度和沉积量随电积时间的增加而增长,但经一定的时间后,核密度趋于某一稳定值,  $\text{Hg}^{2+}$  的进一步还原是在已形成的汞核即陈核上发生,随着时间的继续延长,逐步形成微汞滴,由这些微汞滴构成的溶出扩散层相互交叠,使溶出有效扩散场减少,同时部分微汞滴进而聚集,又使汞的比表面减小。因

此,虽然电积汞量随时间增加,而溶出电流却趋于极限值(图 3a)。如 $[\text{Hg}^{2+}]$ 较大( $\geq 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),电积一开始  $\text{Hg}^{2+}$  就快速无序成核。随着时间延续不仅陈核长大,而且将有更多的新核形成。这些快速形成、长大的晶体往往存在较大的缺陷,稳定性较差,具有较大的溶出倾向,因此溶出峰电流在 $[\text{Hg}^{2+}]$ 大于  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时随电积时间呈线性增加(图 3b),反映了  $i_p$  与电积的总汞量紧密相关。电积时间一定,在较低 $[\text{Hg}^{2+}]$  [ $1 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]和在较高 $[\text{Hg}^{2+}]$  范围 [ $(1-4) \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ],  $i_p$ - $[\text{Hg}^{2+}]$  的关系分别如图 4(a, b) 所示。这种有别于大面积的玻碳电极的特殊现象,同样基于上述的原因。从下面单电位阶跃  $i-t$  曲线及其理论分析也可以证明这一点。显然,对于以金属汞齐氧化为基础的 ASV 分析,选择图 3, 4 上曲线出现平坦部分的  $\text{Hg}^{2+}$  浓度为宜。

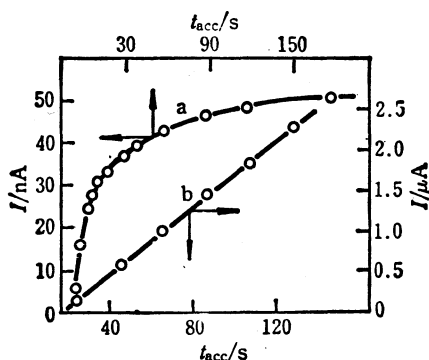


图 3 溶出峰电流与沉积时间的关系

0.1 mol·L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> 中含 a)  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$ ;  
b)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$ .  $E_{\text{acc}} = -0.4 \text{ V}$ ,  $\Delta E$ ,  $v$   
和  $t_{\text{drop}}$  同图 2

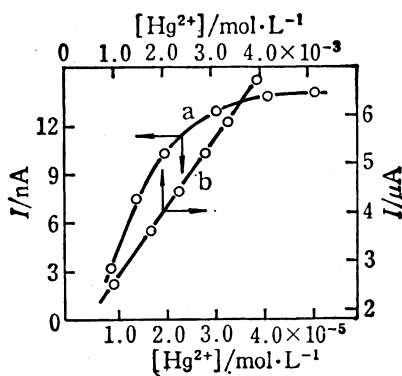


图 4 溶出峰电流与 $[\text{Hg}^{2+}]$ 的关系

a)  $E_{\text{acc}} = -0.6 \text{ V}$ ; b)  $E_{\text{acc}} = -0.4 \text{ V}$  其余同图 2

单电位阶跃的  $i-t$  曲线

单电位阶跃的成核理论 Hills<sup>[10]</sup> 指出,若电极表面形成  $N$  个核,核生成过程(即电积过程)的传质受扩散控制,则其电流密度为:

$$I(t) = nF\pi(2DO)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}/\rho^{1/2} \tag{1}$$

在新核不断形成时,由于活性点的活性不同,它产生的电流密度为:

$$I(t) = 2nFAN_{\infty}(2DO)^{3/2}M^{1/2}t^{3/2}/3\rho^{1/2} \tag{2}$$

式中:  $A$  为某点上的稳态成核速率,  $M$  为原子量,  $\rho$  为金属密度,  $N_{\infty}$  为最大成核数。

但 Hills 没有进一步阐明整个过程所产生的总电流,更没有实验验证。我们认为陈核的生长和新核的形成,都应该对电流有贡献。而且实验已明显暗示,在电积的过程中新核的形成和陈核的生长同时存在。因此总电流应是二种电流的和。然而由于相互的交叠作用,我们把总电流与时间的关系归纳为下列的形式:

$$I(t) = at^{1/2} + bt^{3/2} + c \tag{3}$$

式中:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  是与实验条件有关的参数。  $a$  与成核速率亦即电位有关,  $a$  与  $b$  都与  $[\text{Hg}^{2+}]$  有关。

下面的实验及数据分析证明了上述经验公式(3)是正确的。

单电位阶跃曲线 将电极在含不同  $[\text{Hg}^{2+}]$  的  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_3$  中进行单电位阶跃实验,结果如图 5 所示。在低  $[\text{Hg}^{2+}]$  时,因生成的汞核密度均匀,汞核微小,电解过程中活性面积变化不大,所以电解电流随时间的变化规律仍有通常曲线的形状(图 5a)。然而,在较高  $[\text{Hg}^{2+}]$

时,电解刚开始不久,扩散层建立并随时间延长增厚,因而  $i-t$  曲线的起始段,其电流随时间增加而衰减.但经短时间后,由于陈汞核的长大和新汞核的不断形成,同时  $\text{Hg}^{2+}$  在  $\text{Hg}$  表面上还原较在碳面上还原的可逆性好得多,因此使电解电流随时间增加而增长,结果如图 5b.

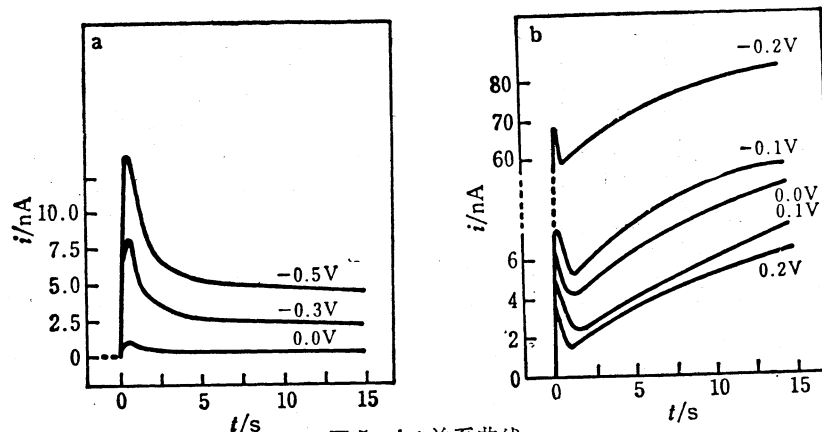


图 5  $i-t$  关系曲线

在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$  中含 a)  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$ ; b)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$

单电位阶跃成核公式的验证 将高浓度  $\text{Hg}^{2+}$  的  $i-t$  曲线(图 5b)进行  $t^{1/2}$  及  $t^{3/2}$  的二元线性回归,得表 1. 结果表明实验的  $i-t$  曲线很好地符合式(3).  $R$ 、 $Q$ 、 $S$ 、 $U$  和  $F$  均符合指标,证明  $i-t$  关系式的可靠性. 当电位负值增加,  $a$  变大,  $b$  减小,这说明在较大的过电位时,一旦成核,核生长就占主导地位.

表 1  $I = at^{1/2} + bt^{3/2} + c$  的二元回归结果

$E/V$ (vs. SCE)	$a$	$b$	$c$	$R$	$Q \binom{m=2}{n=15}$	$S \binom{m=2}{n=15}$	$U \binom{m=2}{n=15}$	$F$
+0.2	0.920	0.187	-16.9	0.99996	0.0225	0.0433	280.0	74606
+0.1	1.20	0.163	-17.4	0.99992	0.0465	0.0622	280.0	36116
0.0	1.45	0.153	-52.1	0.99984	0.0910	0.0871	280.0	18465
-0.1	1.51	0.149	-31.6	0.99976	0.137	0.107	279.9	12258
-0.2	1.67	$1.68 \times 10^{-3}$	-440	0.99799	0.442	0.235	109.6	991.6

$Q$ —残余平方和,  $S$ —剩余标准差,  $U$ —回归平方和,  $F = (U/m)[Q/(n-m+1)]$ .

扫描电镜实验 将电极在不同条件下镀汞,进行电镜扫描照相,结果如图 6(a-d)所示.可以看出,  $\text{Hg}^{2+}$  在未经处理的电极上(a)沉积几乎为“0”.预处理后,在  $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$  下镀汞所成的汞核比较均匀(b和c),而且遍于整个电极表面.随着电解时间增加,微汞滴逐渐增大,以致互相交叠,形成一层“类汞膜”.高浓度  $\text{Hg}^{2+}$  下镀汞时(d),一开始就快速“无序”成核,并且核迅速长大,同时不断有新核形成,因而出现形状各异,很不匀称的微汞滴.从显微镜照片上进行近似测量可求得在  $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$  电积形成的微汞滴直径在  $0.03-0.2 \mu\text{m}$  之间,汞核密度为  $5.7 \times 10^6$  个/ $\text{cm}^2$ .

微电极上汞膜形成的条件 综上所述,高浓度  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\geq 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 电解形成分散度大的微汞滴,不利成膜;低浓度  $\text{Hg}^{2+}$  ( $10^{-4}-10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 形成微细粒状组成的密布型分散层,构成“类汞膜”.碳纤维微电极上形成“类汞膜”比形成分散度大的微汞滴更有利于 ASV 分析,因而溶出分析现场镀汞所用的  $\text{Hg}^{2+}$  浓度不宜太高,以在  $1 \times 10^{-5}-8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围为

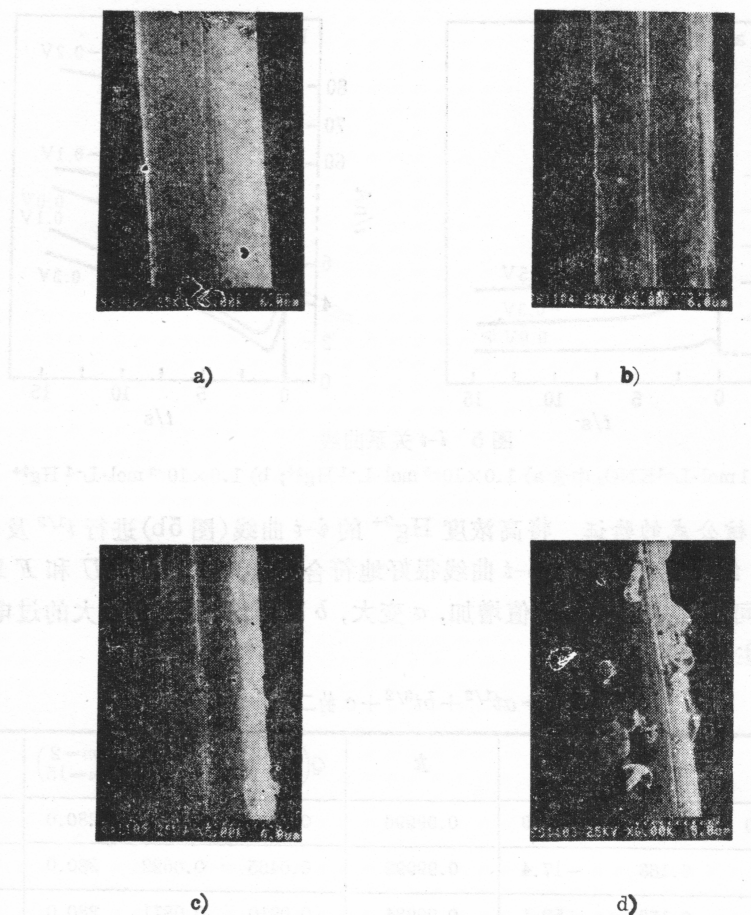


图6 扫描电镜照片

a) 未处理的碳纤维微电极在  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$  含  $6\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}^{2+}$  溶液中, 于  $-1.0\text{V}$  下电积 5 min; b)、c)、d) 首先在  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 在  $-1.0\text{V}\rightarrow+2.0\text{V}$  以  $2000\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描 1 min, 尔后: b) 在  $6\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}^{2+}$  中于  $-1.0\text{V}$  下电解 20 s; c) 在  $6\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}^{2+}$  中于  $-1.0\text{V}$  下电解 5 min; d) 在  $1\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Hg}^{2+}$  中于  $-1.0\text{V}$  下电解 5 min

宜. 这个结论与文献[7]应用玻碳电极所得到的大体相同. 电积电位在  $-0.4\text{V}$  以负, 形成类汞膜的电极反应已平稳. 但具体的沉积电位还应视待富集离子的性质和所选用的介质来确定. 此外, 碳纤维电极还应首先在  $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  中预处理. 本实验从微结构的研究结果表明, 痕量分析所需的汞膜电极选用  $[\text{Hg}^{2+}]$  在  $6\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  左右较为合适, 与经验所得的结果完全一致.

参 考 文 献

[1] Cushman, M. R.; Bennett, B. G.; Anderson, C. M., *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *130*, 323.  
 [2] Schulze, G.; Frenzel, W., *Anal. Chim. Acta*, **1984**, *159*, 95.  
 [3] 张玉涛、张寿松, *分析化学*, **1988**, *12*, 58.

- [4] Wang, J.; Zadeii, J. M., *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **1988**, 246, 297.  
[5] 董绍俊, 贺 军, 分析化学, **1989**, 17, 419.  
[6] Scharifker, B.; Hills, G., *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **1981**, 130, 81.  
[7] 石宝祥, 漆德瑶, 化学学报, **1985**, 43, 134.  
[8] 陈洪渊, 鞠焜先, 吴持平, 化学传感器, **1988**, 8, 4, 28.  
[9] Zenko, Y.; Sorin, K., *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **1979**, 95, 159.  
[10] Gunawardana, G.; Hills, G.; Montenegro, I.; Scharifker, B., *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, **1982**, 138, 225.

## Investigation on Microelectrodes

### III. The Study of the Electrodeposition Processes of $\text{Hg}^{2+}$ on Carbon Fiber Microelectrode

Ju, Huang-Xian Chen, Hong-Yuan\*

(Chemistry Department, Nanjing University, Nanjing, 210008)

#### Abstract

In this paper, the morphological structure of electrodeposition Hg on the surface of carbon fiber microelectrode in different  $\text{Hg}^{2+}$  concentrations, the mechanism of electrodeposition and the influence of experimental parameters on the features of mercury film are studied. The processes of nucleation and growth, as well as the density of nuclei are discussed. By means of scanning electron microscope, mercury crystal pattern is observed. In the concentration of  $6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Hg}^{2+}$ , the quasi-Hg-film composed of microdroplets in the type of density distribution with the radius of about  $0.03\text{--}0.2 \mu\text{m}$  can be formed. The density of microdroplet is about  $5.7 \times 10^6$  particles/ $\text{cm}^2$ . And the other experimental conditions are recommended.