

微电极研究*

VI. 碳纤维微电极阳极溶出伏安研究

陈洪渊 鞠焜先

(南京大学化学系 南京210008)

摘要

用电化学方法和扫描电镜对沉积晶体图象的观察,剖析了碳纤维微电极上汞膜的形成过程,提出了优化汞膜的实验条件;导出了碳纤维微汞膜电极上单扫描溶出电流方程式。通过搅拌和支持电解质对溶出峰电流影响的研究,提出了一个简化的分析手续,开发了CFME在ASV中的应用, Cu^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} 和 Cd^{2+} 同时测定的检测限达3.0, 0.6, 1.2和0.5ppb, Zn^{2+} 的检出限为1.3ppb。

关键词: 碳纤维微电极, 阳极溶出伏安法, 边缘效应, 汞膜电极。

将半径仅为数微米的碳纤维电极用于阳极溶出伏安法,不要搅拌,就可在微小体积内测定痕量元素,因此对它的研究兴趣日益增长^[1-5]。但是,如何在这般微细的电极上形成适合于痕量分析的汞膜,超微细汞膜的形态及其溶出电流的性质和各种参数对峰电流的影响等的综合研究,还未见报道。在ASV分析中充分发挥微电极的优越性仍是当前电分析化学家特别注意的问题。本文详细研究了 Hg^{2+} 在CFME上的电沉积过程,以扫描电镜观察汞晶体的图象,估测了汞核密度,提出了优化汞膜的实验条件。推导了适用CFMFE的单扫描溶出电流公式,用扩散层交叠的模型解释了 $i_{cc} \propto v^b$ ($0.5 < b < 1$)的原因。通过对流传质和扩散传质对微电极上溶出峰电流影响的研究,提出了一个简化而有效的分析手续,用于 Cu^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} 和 Cd^{2+} 同时测定的检测限可达3.0, 0.6, 1.2和0.5ppb, Zn^{2+} 的检出限为1.3ppb。对于进一步开发CFME的应用有实际意义。

实验部分

一、仪器: Polarecord E506, VA-Scanner E612 (Metrohm, 瑞士)。3036型 X-Y 函数记录仪(四川仪表厂)。电子扫描显微镜(X650型,日立)。其余仪器同前文^[6]。

二、试剂: In^{3+} 用 In_2O_3 (光谱纯)溶于硫酸,配成 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ 的贮备液。其它试剂均为A. R.级。所有用水均为二次亚沸石英蒸馏水。

三、实验:用饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极为对电极,碳纤维微电极^[6]作工作电极。实验前将电极用文献^[1]法处理。在微小型电解池中加入底液和所需金属离子,通 N_2 10分钟后在 N_2 气氛下实验。示差脉冲阳极溶出条件为 $\Delta E = 20 \text{ mV}$, $t_{drop} = 0.4 \text{ s}$, $V = 20 \text{ mV/s}$ 。

结果与讨论

1. 微电极上汞膜的形成

Hg 的溶出电流可代表汞的沉积量^[7]。而稳定的汞量则是ASV分析所必需的。选出两

* 国家自然科学基金资助项目。同时得到中科院长春应化所电化学分析开放研究室资助。

种有代表性的 Hg^{2+} 浓度在 $0.1\text{mol/dm}^3\text{KNO}_3$ 中于不同电位下电沉积所得到的溶出峰电流与沉积电位的曲线示于图1。结果表明, Hg^{2+} 浓度在 $1 \times 10^{-6}\text{mol/dm}^3$,当电位负于 -0.4V 时,峰电流趋于稳定;而在 $1 \times 10^{-6}\text{mol/dm}^3\text{Hg}^{2+}$ 时, $i_p \sim E_{\text{acc}}$ 曲线不出现平台,即不能形成稳定的汞沉积层,不利于ASV分析。

沉积时间与溶出电流的关系也受 $[\text{Hg}^{2+}]$ 的影响。在低浓度(10^{-6}mol/dm^3 数量级)时,汞溶出峰电流随时间增加而趋于极限值(图2a)。而在高浓度时,汞量则随时间线性增长(图2b),这种情况对富集金属时形成金属汞齐浓度与沉积时间正比关系的建立就很不利。因此,综合上述结果太高的 $[\text{Hg}^{2+}]$ (10^{-3}mol/dm^3)和太低的 $[\text{Hg}^{2+}]$ (10^{-8}mol/dm^3)都不适宜,实验表明在 $1 \sim 8 \times 10^{-6}\text{mol/dm}^3$ 范围较为适宜(本实验取 $6 \times 10^{-6}\text{mol/dm}^3\text{Hg}^{2+}$),富集电位在 -0.4V 以下,富集时间在60秒以上,此时在Hg的溶出电流 i_p 对 E_{acc} 与 t_{acc} 关系上均能达到亚稳态,即获得较为稳定的汞沉积层,从而有利于提高ASV测定的重复性和可靠性。在上述前提下, E_{acc} 和 t_{acc} 的具体数值可根据待测定离子的实际情况确定。

2. 超微汞膜的形态和各种沉积层的成因

各种不同实验条件下的汞沉积层的电子显微照片如图3所示。未经预处理的碳纤维电极上得不到汞沉积层(图3(1)), $[\text{Hg}^{2+}]$ 太高,电解电位太负得到大微粒状汞滴(图3(4))。在适宜的浓度下($6 \times 10^{-6}\text{mol/dm}^3$)在不同电积时间得图3(2)和(3),根据不同实验条件,利用单电位阶跃得到的 $i \sim t$ 曲线,结合电子显微图片,对前述 $i_p \sim t_{\text{acc}}$ 及 $i_p \sim E_{\text{acc}}$ 曲线形状,亦即沉积层的成因,可作出较为满意的定性解释。在相对较高的浓度,汞核首先在碳纤维表面活性较大的点上迅速形成,与陈核生长的同时不断有新核生成,既有大颗粒的汞滴又有大量细微的

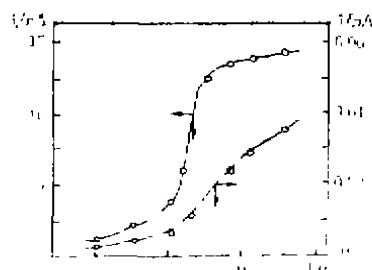


图1 溶出峰电流与沉积电位关系

在 $0.1\text{mol/dm}^3\text{KNO}_3$ 中含a) $20\mu\text{mol/dm}^3$,
b) $1\mu\text{mol/dm}^3\text{Hg}^{2+}$, $t_{\text{acc}} = 2\text{min}$ 。

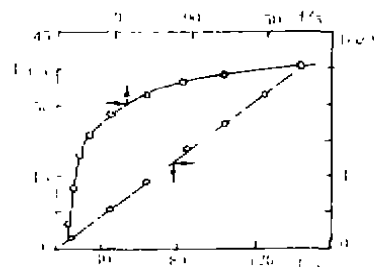


图2 溶出峰电流与沉积时间关系

在 $0.1\text{mol/dm}^3\text{KNO}_3$ 中含a) $50\mu\text{mol/dm}^3$; b) $1\mu\text{mol/dm}^3\text{Hg}^{2+}$ $E_{\text{acc}} = -0.4\text{V}$

汞核,故汞沉积层的有效表面随时间增长而增长,因而,基本能反映沉积量的溶出电流亦随时间增长而增长。在低浓度 Hg^{2+} 时,开始生成的汞核较为均匀,随后主要倾向于汞核长大,由于这些微汞核的不断长大而形成微汞滴,虽然总汞量随时间增加而增加,但由于邻近微汞滴的相互交叠,使有效扩散场趋于定值,因而溶出峰电流趋于稳定。这样的汞沉积层构成了较为理想的汞膜。利用显微放大照片,可求得电积30秒后汞核的密度为 5.7×10^8 个/ cm^2 ,汞核的直径在 $0.03 \sim 0.2\mu\text{m}$ 之间。

3. 微汞膜电极峰电流方程式

已知单扫描溶出微盘汞膜电极的峰电流为^[9];

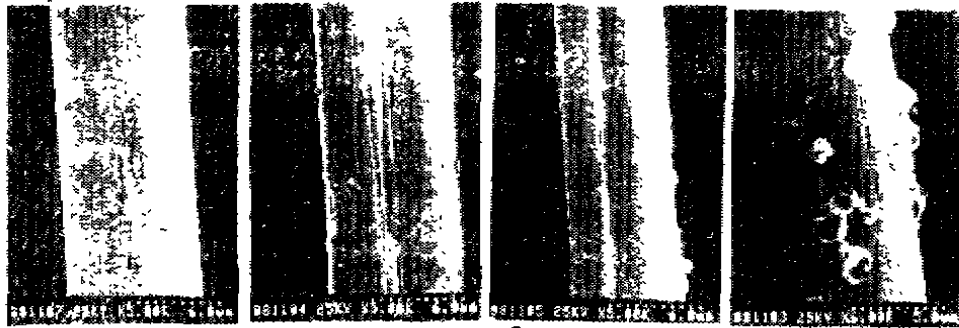


图3 电镀扫描照片

在 $0.1\text{mol/dm}^3 \text{KNO}_3$ 中, (1)未经处理, 含 $6 \times 10^{-5}\text{mol/dm}^3 \text{Hg}^{2+}$ 电解5min; (2)、(3)、(4)首先在 $1\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ 以 $-1.0\text{V} \sim +2.0\text{V}$, 以 2000mV/s 扫描后; (2)含 $6 \times 10^{-5}\text{mol/dm}^3 \text{Hg}^{2+}$, 电解20s; (3)含 $6 \times 10^{-5}\text{mol/dm}^3 \text{Hg}^{2+}$ 电解5min; (4)含 $1 \times 10^{-1}\text{mol/dm}^3 \text{Hg}^{2+}$ 电解5min; $E_{\text{acc}} = -1.0\text{V}$ 。

$$i_p = 0.367(n^2F^2/RT)A\Gamma C_m v \quad (1)$$

条件为: $H = nFL^2v/RTD_m < 0.14$, $b = (nFv\Gamma^2/RTD_0)^{1/2} < 0.1$ (2)

若碳纤维微电极表面由 N_∞ 个微盘组成, 则总的溶出电流为:

$$(i_p)_t = \sum_{j=1}^{N_\infty} 1.468(n^2F^2/RT)D_0C_0t_e v r_j = k(n^2F^2/RT)D_0C_0t_e v \sum_{j=1}^{N_\infty} r_j \quad (3)$$

然而由于前述用电镀制得的碳纤维电极汞膜表面是由密布型的微汞滴构成, 因而事实上它是准球形的电极组。假定生成了 N_∞ 个微汞滴, 每个汞滴都近似视为球体, 根据球形(半球形)溶出电流公式^[9]得出每个微滴的溶出电流为:

$$(i_p)_j = k'n^{3/2}D_M^{1/2}V^{1/2}D_0t_eC_0/r_j^3 \quad (4)$$

所以, 总电流为:

$$(i_p)_t = \sum_{j=1}^{N_\infty} (i_p)_j = k'n^{3/2}D_M^{1/2}D_0t_eC_0V^{1/2} \sum_{j=1}^{N_\infty} (1/r_j^3) \quad (5)$$

由于微电极上扩散带的交叠(图4), 溶出过程中的传质是平面和球面两种扩散传质的加和, 因而电流亦是两种传质构成。注意到(3)与(5)故 i_p 与 v 的方次应在 $0.5 \sim 1.0$ 之间。图⁵为 Cd^{2+} 的 $\lg i_p \sim \lg v$ 曲线, 其斜率 0.71 与理论分析相一致。

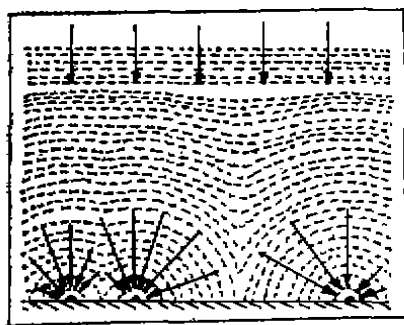


图4 扩散带交叠示意图

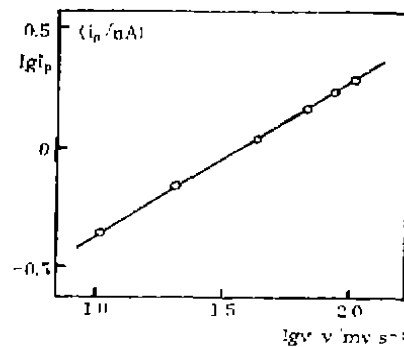


图5 $\lg i_p \sim \lg v$ 关系在 $0.1\text{mol/dm}^3 \text{KNO}_3$ 中含 $5.0 \times 10^{-5}\text{mol/dm}^3 \text{Hg}^{2+}$ 和 $1 \times 10^{-1}\text{mol/dm}^3 \text{Cd}^{2+}$, $E_{\text{acc}} = -1.0\text{V}$; $t_{\text{dep}} = 3\text{min}$

4. CFME在ASV中的应用

(1) 支持电解质浓度的影响

支持电解质对碳纤维微电极和大面积玻碳电极的影响如表1所示。前者由于IR降低,受支持电解质浓度影响很小,因此可少加或不加支持电解质(以 Hg^{2+} 代替)。一般 0.005 mol/dm^3 已足够,这对痕量分析本底的降低很有意义。在不加或少加支持电解质时,因电迁移电流而使 i_p 有不同程度的升高。然而,对于玻碳电极,IR降低,富集和溶出时,都因支持电解质浓度降低而受到影响, i_p 相应降低。通常支持电解质浓度需达 0.05 mol/dm^3 ,它浓度的变化引起 i_p 变动的幅度有数倍之多。

表1 支持电解质浓度对溶出峰电流的影响

$\text{KNO}_3 \text{ mol/dm}^3$		0	0.001	0.002	0.005	0.01	0.05	0.10
I(nA) Carbon Fiber	$\text{Cd}^{2+} = 1 \times 10^{-7}$	56.0	50.0	49.0	48.0	47.0	45.0	45.0
	$\text{Pb}^{2+} = 1 \times 10^{-7}$	70.0	65.0	64.0	63.5	63.0	63.0	62.5
	$\text{In}^{3+} = 1 \times 10^{-7}$	46.0	43.0	42.0	41.0	40.0	40.0	40.0
	$\text{Cu}^{2+} = 5 \times 10^{-7}$	21.0	20.0	21.0	20.0	19.0	19.0	19.0
	$\text{Zn}^{2+} = 5 \times 10^{-7}$	18.0	18.0	19.0	18.0	17.0	17.0	17.0
I(μA) Glassy Carbon	$\text{Cd}^{2+} = 1 \times 10^{-7}$	22	25	28	36	54	74	78
	$\text{Pb}^{2+} = 1 \times 10^{-7}$	20	21	28	37	52	68	70
	$\text{In}^{3+} = 1 \times 10^{-7}$	17	20	24	32	46	59	60
	$\text{Cu}^{2+} = 5 \times 10^{-7}$	15	18	20	26	33	40	41
	$\text{Zn}^{2+} = 5 \times 10^{-7}$	13	14	15	17	20	24	25

(2) 边缘效应

微电极因有强烈的边缘效应而具极高的有效的传质速率。故富集时是否搅拌对溶出电流的影响甚微。实验结果如表2所示。在静止条件下富集,不仅简化了实验装置和手续,而且避免了因搅速变化和电极安放的几何位置不重复而造成的误差;更重要的是它可在无法搅拌的微小腔体中富集,进行特殊环境下的痕量分析,同时也大量节省了试样,因而具有重要的现实意义。

表2 搅拌对溶出峰的影响

Electrodes	Glassy Carbon (μA)		Carbon Fiber (nA)	
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
Ion				
I_{stir}	71.0	78.0	44.0	63.0
I_{unstir}	5.0	5.1	10.0	59.5
$I_{\text{stir}}/I_{\text{unstir}}$	14.2	15.3	1.1	1.06

($[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Hg}^{2+}] = 6 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$)

(3) 人工合成样品测定

将 Cu^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} , Cd^{2+} 四种离子的混合样品和 Zn^{2+} 试样,在内含 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ Hg}^{2+}$ 的 $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$ 中在 -1.4 V 下富集6分钟,结果列于表3。 Cu^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} , Cd^{2+} 四离子共存时,谱峰分离良好,可同时测定。如再有 Zn^{2+} 存在时,仅测 Zn^{2+} 受到干扰,其它离

子几乎不受影响。 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 In^{3+} 和 Cd^{2+} 同时测定的检测限分别达3.0、0.6、1.2和0.5ppb, Zn^{2+} 的检测限为1.3ppb。

表3 五种金属离子测定结果(不搅拌) (浓度: mol/dm^3)

存在形式	人工混合试样(含四种离子)				单独存在
离子	Cu^{2+}	Pb^{2+}	In^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
检测下限	5×10^{-8}	5×10^{-9}	1×10^{-8}	5×10^{-9}	2×10^{-8}
线性范围	8×10^{-8} $\sim 5 \times 10^{-6}$	1×10^{-7} $\sim 5 \times 10^{-6}$	3×10^{-8} $\sim 5 \times 10^{-6}$	1×10^{-8} $\sim 5 \times 10^{-6}$	5×10^{-8} $\sim 1 \times 10^{-6}$
相关系数	0.987	0.994	0.986	0.991	0.990

参 考 文 献

- [1] S. Schulze, W. Frenzel, Anal. Chim. Acta, 159,95(1984)
- [2] Wolfgang Frenzel, Anal. Chim. Acta, 196,141(1987)
- [3] 张玉涛, 张寿松, 分析化学, 12,58(1988)
- [4] 董绍俊, 贺军, 分析化学, 17,419(1989)
- [5] J.Golas, J. Osteryoung, Anal. Chim. Acta, 186,1(1986)
- [6] 陈洪渊, 鞠焯先, 化学传感器, 8(4),28(1988)
- [7] S. Fletcher, C. S. Halliday, J. Electroanal. Chem. 159,267(1983)
- [8] M. Penezek, Z. Stojek, J. Electroanal. Chem., 191,91(1985)
- [9] T. R. Copefand, R. L. Skogerboe, Anal. Chem., 46(14),1257A(1967)

(收稿日期: 1989.12.5)

Investigation on Microelectrodes VI. The Studies of Anodic Stripping Voltammetry at Carbon Fiber Microelectrode Chen Hongyuan and Ju Huangxian

(Department of Chemistry, Nanjin University, 210008)

Abstract

In this paper, the forming processes of mercury film on CFME are studied. By means of the scanning electron microscope, the mercury crystal pattern is observed. The optimum experimental conditions for the formation of mercury are recommended. The single sweep anodic stripping current equation for the carbon fiber microdisc mercury film electrode is presented. The application of CFME to ASV is further developed for the simultaneous trace determinations of Cu^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} and Cd^{2+} with the detection limit of 3.0, 0.6, 1.2 and 0.5ppb, respectively, the detection limit of Zn^{2+} is about 1.3ppb. Passing through the study of the effects of stirring and supporting electrolyte concentration on stripping peak current, a simple procedure is proposed. It is of important significance for the trace analysis in particular case.

Keywords: Carbon fiber microelectrode, anodic stripping voltammetry, edge-effect, mercury-film electrode,