

同位镀汞电化学溶出多次半微分电分析法的研究

莫金垣 蔡沛祥 黄卫光 云逢存
(化学系)

摘 要

本文提出同位镀汞薄膜电极阳极溶出过程中电流的1.5次和2.5次微分对电极电位曲线的理论。推导出其相应的理论曲线和有关方程,研究了有关特性,并用实验加以验证,结果与推导相符。从而建立了测定海水中痕量重金属的1.5次微分电化学溶出法,其灵敏度和分辨率都比半微分法更佳。

近年来将半微分电分析法应用于同位镀汞电极阳极溶出^[1,2],能提高灵敏度和分辨力,可与微分脉冲法媲美,适于快速分析。将该法的半微分分别进行1、2次微分而得到的1.5次和2.5次微分法,比半微分法具有更高的灵敏度和更好的分辨能力^[3]。本文在半微分方程^[1]的基础上,用数字电子计算机进行运算,推导得1.5次和2.5次微分法的理论曲线图形和有关方程,研究了有关特性,用实验加以验证,并将1.5次微分法用于测定海水中痕量重金属离子,获满意结果。

一、理论部分

当汞膜(同位镀汞)电极阳极溶出的电极反应 $\text{Red} - ne \rightleftharpoons \text{O}_x$ 是可逆时,根据法拉第定律,电活性物质在电极表面的通量($J(t)$)与溶出电流($i(t)$)的关系为

$$J(t) = -\frac{i(t)}{nFA} \quad (1)$$

令

$$Z(x) = \frac{J(t)}{C_R \sqrt{D_R \sigma H}} = -\frac{RT}{n^2 F^2 U A l C_R} i(t) \quad (2)$$

式中 $H = l^2 \sigma / D_R$, $\sigma = nFU/RT$, $x = \sigma t$, l 为汞膜厚度, D_R 为Red在汞中的扩散系数, n 为电子转移数, F 为法拉第常数(96487库), U 为电压扫描速度, R 为气体常数(8.314焦/开·摩), T 为热力学温度, A 为电极面积, C_R 为富集在汞膜中Red的浓度。将(2)式进行各次半微分得

本文于1983年9月收到

吴沛强、王白石、何茹、曾纪川、李济东参加部分工作。

$$e = \frac{d^{0.5}}{dt^{0.5}} i(t) = -\frac{n^{2.5} F^{2.5} U^{1.5} A I C_R}{R^{1.5} T^{1.5}} \frac{d^{0.5}}{dx^{0.5}} Z(x) \tag{3}$$

$$e' = \frac{d^{1.5}}{dt^{1.5}} i(t) = -\frac{n^{3.5} F^{3.5} U^{2.5} A I C_R}{R^{2.5} T^{2.5}} \frac{d^{1.5}}{dx^{1.5}} Z(x) \tag{4}$$

$$e'' = \frac{d^{2.5}}{dt^{2.5}} i(t) = -\frac{n^{4.5} F^{4.5} U^{3.5} A I C_R}{R^{3.5} T^{3.5}} \frac{d^{2.5}}{dx^{2.5}} Z(x) \tag{5}$$

当 $H \leq 1.6 \times 10^{-3}$ 时, (3) 式中^[1]

$$\frac{d^{0.5}}{dx^{0.5}} Z(x) = \frac{\phi}{\sqrt{H}} \left[1 - e^x \frac{d^{-0.5}}{dx^{-0.5}} \left\{ \frac{d^{0.5}}{dx^{0.5}} Z(x) \right\} \right] + \frac{d^{-1}}{dx^{-1}} \left\{ \frac{d^{0.5}}{dx^{0.5}} Z(x) \right\} \tag{6}$$

将(6)式进行一次、二次求导得

$$\frac{d^{1.5}}{dx^{1.5}} Z(x) = \frac{d^{-1}}{dx^{-1}} \left\{ \frac{d^{1.5}}{dx^{1.5}} Z(x) \right\} -$$

$$\frac{\phi}{\sqrt{H}} e^x \left[\frac{d^{-0.5}}{dx^{-0.5}} \left\{ \frac{d^{1.5}}{dx^{1.5}} Z(x) \right\} + \frac{d^{-1.5}}{dx^{-1.5}} \left\{ \frac{d^{1.5}}{dx^{1.5}} Z(x) \right\} \right] \tag{7}$$

$$\frac{d^{2.5}}{dx^{2.5}} Z(x) = \frac{d^{-1}}{dx^{-1}} \left\{ \frac{d^{2.5}}{dx^{2.5}} Z(x) \right\} -$$

$$\frac{\phi}{\sqrt{H}} e^x \left[\frac{d^{-0.5}}{dx^{-0.5}} \left\{ \frac{d^{2.5}}{dx^{2.5}} Z(x) \right\} + 2 \frac{d^{-1.5}}{dx^{-1.5}} \left\{ \frac{d^{2.5}}{dx^{2.5}} Z(x) \right\} + \right.$$

$$\left. \frac{d^{-2.5}}{dx^{-2.5}} \left\{ \frac{d^{2.5}}{dx^{2.5}} Z(x) \right\} \right] \tag{8}$$

式中 $\phi = \frac{f_R}{f_O} \sqrt{\frac{D_O}{D_R}} \exp\left\{ \frac{nF}{RT} (E_i - E_s) \right\}$, D_O 为 O_x 在溶液中的扩散系数, f_R 和 f_O 分别为 Red 和 O_x 的活度系数, E_i 为初始电位, E_s 为标准电位。(6) 式可用 Huber 近似法解出^[1], 得

$$y_j = \frac{\left(\frac{4}{3} \frac{\phi}{\sqrt{H}} \sqrt{\frac{\delta}{\pi}} e^{j\delta} + \frac{\delta}{2} \right) y_{j-1} + \frac{\phi}{\sqrt{H}} - \frac{4}{3} \frac{\phi}{\sqrt{H}} \sqrt{\frac{\delta}{\pi}} e^{j\delta} s_1 + \frac{\delta}{2} s_2}{1 + \frac{4}{3} \frac{\phi}{\sqrt{H}} \sqrt{\frac{\delta}{\pi}} e^{j\delta} - \frac{\delta}{2}} \tag{9}$$

式中 $y = \frac{d^{0.5}}{dx^{0.5}} Z(x)$, $x = j\delta$,

$$s_1 = \sum_{K=1}^{j-1} (y_K - y_{K-1}) \{ (j-K+1)^{3/2} - (j-K)^{3/2} \},$$

$$s_2 = \sum_{K=1}^{j-1} (y_K + y_{K-1})$$

我们将(9)式编成 ALGOL₁₂₁ 程序, 于 DJS-21 型电子计算机进行数字运算, 求得不同 \sqrt{H}/ϕ 的 y 值, 将该 y 值进行区间求导, 得到相应的 y' ($y' = \frac{d^{1.5}}{dx^{1.5}} Z(x)$) 值, 再将

y' 值进行区间求导, 得到相应的 y'' ($y'' =$

$\frac{d^{2.5}}{dx^{2.5}} Z(x)$) 值, 在计算机上可一次同时

获得这三种半微分的值(见表1、图1)。

由表1和图1可得1.5次微分曲线的 y'

的极小和极大值, 则 y' 极小 $-y'$ 极大 = -

0.275, 代入(4)式得 $\frac{d^{1.5}}{dt^{1.5}} i(t)$ 的负峰和正

峰间高度(以下简称峰高, 用 e'_{pp} 表示)为

$$e'_{pp} = 0.275 \frac{n^{3.5} F^{3.5} U^{2.5} A l}{R^{2.5} T^{2.5}} C_R \quad (10)$$

当预电解时间为 t_p 时

$$C_R = \frac{i t_p}{n F A l} \quad (11)$$

对于旋转圆盘电极⁽¹⁾ $i_l = \frac{n F A C D_o^{2/3} (2\pi N)^{1/2}}{1.62 \nu^{1/6}}$, 所以

$$e'_{pp} = 0.426 \frac{n^{3.5} F^{3.5} U^{2.5} A t_p D_o^{2/3} N^{1/2}}{\nu^{1/6} R^{2.5} T^{2.5}} C \quad (12)$$

式中 ν 是运动粘度, N 是电极转速, C 是溶液中 O_x 的初始浓度。

负峰电位 (E'_{np}) 和正峰电位 (E'_{pp}) 分别为

$$E'_{np} = E_{1/2} - 1.623 \frac{RT}{nF} + 1.15 \frac{RT}{nF} \log H \quad (13)$$

$$E'_{pp} = E_{1/2} + 0.496 \frac{RT}{nF} + 1.15 \frac{RT}{nF} \log H \quad (14)$$

负峰与正峰间宽度(以下简称峰宽, 用 w'_{pp} 表示)为

$$w'_{pp} = 2.12 \frac{RT}{nF} \quad (15)$$

同理, 可得2.5次微分的峰高 (e''_{pp})、负峰电位 (E''_{np})、正峰电位 (E''_{pp}) 和峰宽 (w''_{pp}) 分别为

$$e''_{pp} = 0.425 \frac{n^{4.5} F^{4.5} U^{3.5} A l}{R^{3.5} T^{3.5}} C_R \quad (16)$$

$$= 0.658 \frac{n^{4.5} F^{4.5} U^{3.5} A t_p D_o^{2/3} N^{1/2}}{\nu^{1/6} R^{3.5} T^{3.5}} C \quad (17)$$

$$E''_{np} = E_{1/2} + 1.184 \frac{RT}{nF} + 1.15 \frac{RT}{nF} \log H \quad (18)$$

$$E''_{pp} = E_{1/2} - 0.273 \frac{RT}{nF} + 1.15 \frac{RT}{nF} \log H \quad (19)$$

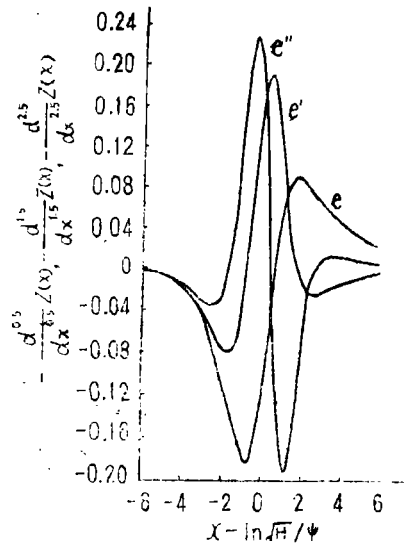


图1 0.5次、1.5次、2.5次微分汞膜电极阳极溶出理论曲线

表1 Z(x)的各次半微分值与 \sqrt{H}/ϕ 的关系*

半微分 次数	\sqrt{H}/ϕ	$y_{极大}$	$x_{极大} - \ln \frac{\sqrt{H}}{\phi}$	$y_{极小}$	$x_{极小} - \ln \frac{\sqrt{H}}{\phi}$	$y_{极大} - y_{极小}$	$x_{极小} - x_{极大}$	$y_{极大} / -y_{极小}$
0.5 次 微 分	250	0.188	-0.652	-0.0882	1.869	0.276	2.52	2.13
	500	0.187	-0.655	-0.0879	1.865	0.275	2.52	2.13
	1000	0.186	-0.658	-0.0877	1.862	0.274	2.52	2.12
	2000	0.186	-0.661	-0.0876	1.859	0.274	2.52	2.12
	4000	0.186	-0.654	-0.0876	1.866	0.274	2.52	2.12
	8000	0.186	-0.657	-0.0875	1.863	0.274	2.52	2.13
	平均	0.187	-0.656	-0.0878	1.864	0.275	2.52	2.13
1.5 次 微 分	250	0.0818	-1.621	-0.195	0.499	0.277	2.12	0.419
	500	0.0813	-1.625	-0.194	0.495	0.275	2.12	0.419
	1000	0.0810	-1.618	-0.194	0.502	0.275	2.12	0.418
	2000	0.0809	-1.621	-0.193	0.489	0.274	2.11	0.419
	4000	0.0808	-1.624	-0.193	0.496	0.274	2.12	0.419
	8000	0.0808	-1.627	-0.193	0.493	0.274	2.12	0.419
	平均	0.0811	-1.623	-0.194	0.496	0.275	2.12	0.419
2.5 次 微 分	250	0.198	1.179	-0.230	-0.272	0.428	-1.45	0.861
	500	0.197	1.195	-0.229	-0.275	0.426	-1.47	0.860
	1000	0.196	1.182	-0.228	-0.277	0.424	-1.46	0.860
	2000	0.196	1.179	-0.228	-0.271	0.424	-1.45	0.860
	4000	0.196	1.186	-0.228	-0.274	0.424	-1.46	0.860
	8000	0.196	1.183	-0.228	-0.267	0.424	-1.45	0.860
	平均	0.197	1.184	-0.229	-0.273	0.425	-1.46	0.860

* $\delta = 0.01$, $y_{极大}$ 和 $y_{极小}$ 表示相应于Z(x)的各次半微分的极大值和极小值,

$x_{极大}$ 和 $x_{极小}$ 表示相应于 $y_{极大}$ 和 $y_{极小}$ 的x值.

$$w''_{pp} = 1.46 \frac{RT}{nF} \tag{20}$$

对于汞膜电极线性扫描阳极溶出峰电流(i_p)为

$$i_p = -0.298 \frac{n^2 F^2 U A I}{RT} C_R \tag{21}$$

(10)式比(21)式, (16)式比(21)式分别得

$$\frac{E'_{pp}}{-i_p} = 0.923 \left(\frac{nFU}{RT} \right)^{1.5} \tag{22}$$

$$\frac{e''_{pp}}{-i_p} = 1.43 \left(\frac{nFU}{RT} \right)^{2.5} \quad (23)$$

(22)式和(23)式预示灵敏度随半微分次数和电位扫描速度增加而显著增加(表2); (51)式和(20)式则表明峰宽随半微分次数增加和 n 值增加而变窄, 即分辨率更佳(表3)。

表2 各次半微分理论曲线
峰高比较(25°C)*

n	U (mv/s)	$\frac{e_{pp}}{-i_p}$	$\frac{e'_{pp}}{-i_p}$	$\frac{e''_{pp}}{-i_p}$
1	50	1.29	2.51	7.56
	100	1.82	7.09	42.7
	150	2.23	13.0	118
	200	2.58	20.0	242
2	50	1.82	7.09	42.7
	100	2.58	20.0	242
	150	3.15	36.8	666
	200	3.64	56.7	1368
3	50	2.23	13.0	118
	100	3.15	36.8	666
	150	3.86	67.7	1836
	200	4.46	104	3769

表3 各次半微分理论曲线峰宽比较(25°C)

n	W_{pp} (mv)	W'_{pp} (mv)	W''_{pp} (mv)	$\frac{W'_{pp}}{W_{pp}}$	$\frac{W''_{pp}}{W_{pp}}$
1	64.7	54.5	37.5	0.841	0.579
2	32.4	27.2	18.8	0.841	0.579
3	21.6	18.2	12.5	0.841	0.579

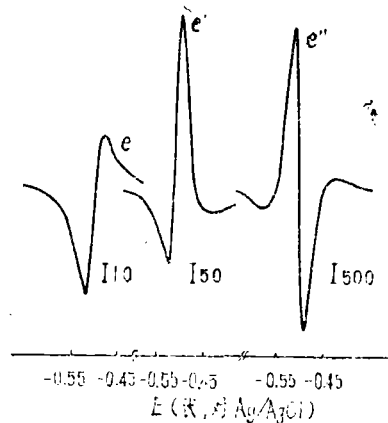


图2 镉在汞膜电极上阳极溶出的各次半微分实验曲线
1.00 × 10⁻⁷M Cd²⁺, 0.7M KClO₄, PH3, 富集1分钟25°C

*由表1可知, 对于 e , y 极小 $-y$ 极大=

$$-0.275, \text{ 因此, } \frac{e_{pp}}{-i_p} = 0.923 \left(\frac{nFU}{RT} \right)^{0.5}$$

我们用模拟电路^[5]验证上述方程时得到的溶出曲线(图2)与理论曲线相符, 其极大值与极小值之比、各次半微分峰高与常规峰高之比及各次半微分的峰宽等的实验值与理论值基本一致(表4)。

充电电流的各次半微分值为

$$e_c = \frac{-AC_c U}{\sqrt{\pi t}}$$

$$e'_c = \frac{-AC_c U}{2\sqrt{\pi t^{1.5}}}$$

$$e''_c = \frac{-3AC_c U}{4\sqrt{\pi t^{2.5}}}$$

式中 C_c 为单位面积的微分电容。从以上可见, 法拉第电流与扫描速度的关系为: $i_p \propto U$, $e_{pp} \propto U^{1.5}$, $e'_{pp} \propto U^{2.5}$, $e''_{pp} \propto U^{3.5}$; 而充电电流与扫描速度的关系为: $i_c \propto U$, $e'_c \propto U$, $e''_c \propto U$ 。比较这些关系可知, 在普通线性扫描法中, 法拉第电流和

表4 实验值与理论值比较(25°C)*

比较内容	Tl ⁺		Cd ²⁺		In ³⁺	
	实验值	理论值	实验值	理论值	实验值	理论值
$y_{极大} / -y_{极小}$	2.02	2.12	2.13	2.12	2.13	2.12
$y'_{极大} / -y'_{极小}$	0.415	0.419	0.426	0.419	0.418	0.419
$y''_{极大} / -y''_{极小}$	0.817	0.860	0.860	0.860	0.845	0.860
$e_{pp} / -i_p$	2.07	1.82	2.61	2.58	3.18	3.15
$e'_{pp} / -i_p$	9.21	7.09	19.8	20.0	30.6	36.8
$e''_{pp} / -i_p$	42.6	42.7	233	242	539	666
$w_{pp}(mv)$	65	65	30	32	22	22
$w'_{pp}(mv)$	53	55	27	27	18	18
$w''_{pp}(mv)$	37	38	20	19	15	13

*Tl⁺、Cd²⁺、In³⁺浓度皆为 $1.00 \times 10^{-7}M$ ，底液为0.1M KNO₃，PH₃。

充电电流都与扫描速度的一次方成正比，但随着半微分次数增加，法拉第电流增长远较充电电流增长大，即充电电流干扰较小。

在测量条件一致时，(12)和(17)式表示各次半微分曲线的峰高与被测离子浓度成正比，是定量依据；(13)、(14)、(18)、(19)式表示各次半微分曲线的负峰电位和正峰电位为定值，与被测离子浓度无关，是定性依据。

二、应用部分

在应用上，采用模拟电路进行实际测定。用1.5次微分法对海水中痕量重金属离子的测定作了研究。

1. 仪器与试剂

0.5、1.5、2.5次微分器(据文献^[5,6]自装)；其他仪器有75—4B型快速极谱仪(厦门第二分析仪器厂)，LZ3—404型函数记录仪(上海自动化仪表二厂)；电解池用三电极装置，工作电极为旋转玻璃碳电极(自制)，对极为铂丝，参比电极为Ag/AgCl电极；试剂皆为优级纯，所用水为二次石英蒸馏水，高纯氮气。

2. 实验步骤

吸取10毫升海水试液到电解池中，加一滴0.01M的Hg(NO₃)₂溶液，调pH(对Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺调pH2-3，对Zn²⁺调pH4-5)，通氮除氧约5分钟，开动马达使电极恒速旋

转(800转/分),在适当电位下(对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 连测时用 -0.9 伏,对 Zn^{2+} 用 -1.4 伏)电解适当时间后,停止电极旋转,将氮气管置于液面,静置半分钟,立即进行阳极扫描(100毫伏/秒)和记录 $e'-E$ 曲线(需要时可同时记录 $i-E$ 曲线),在终止电位(0.0伏)下保持1分钟,即可进行下一次富集和溶出。本文的实验除另有说明外,均按上述条件进行。

3. 溶出曲线的特点

图3是在同一次阳极扫描时同时记录得的铅的 $e'-E$ 曲线和 $i-E$ 曲线。 $e'-E$ 曲线具有正峰和负峰,两峰间高度与浓度成正比,容易测量。于海水中在 25°C 扫描速度为100毫伏/秒时所得的 $e'_{pp}/-i_p$ 值对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 分别为20、19、18,与由(22)式计算所得的理论值20接近,当用较慢的扫描速度时所得峰宽可与理论值一致。与半微分法^[2]相比,本法具有更高的灵敏度和分辨率。

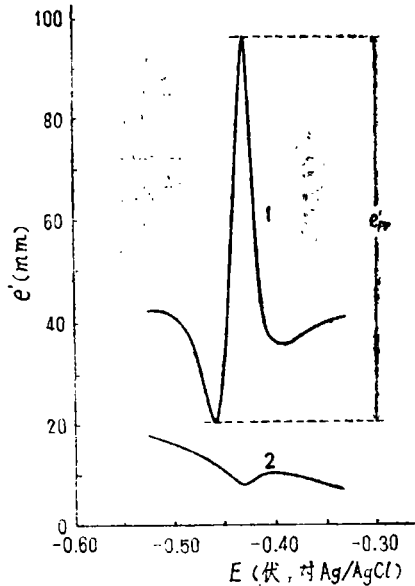


图3 铅的溶出曲线
海水底液, 25°C ,
1. $e'-E$ 曲线 2. $i-E$ 曲线

4. 浓度与峰高和峰电位的关系

在海水底液中逐次添加 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的量,测定结果表明,浓度与峰高呈线性关系,峰电位不随浓度而变。

5. 预电解时间与峰高的关系

仅改变预电解时间,对海水中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 进行测定。结果表明约在10分钟内预电解时间与峰高有线性关系,电解时间再延长,曲线开始下弯。

6. 扫描速度的影响

改变扫描速度对海水进行测定,作 $e'_{pp}-U^{2.5}$ 关系曲线。由图4可知,对于 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 都呈 $e'_{pp} \propto U^{2.5}$ 关系,与(12)式相符。

7. 重现性

于同一海水试液,对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 各连续测定10次,变动系数不超过3.0%。

8. 回收率及海水分析

向海水试液加入不同量的重金属离子进行回收试验,回收率在90—105%范围内(表5)。

用标准加入法测定了几个站号海水中的重金属,结果见表6。

表5 回收率

被测离子	加入量 (10^{-7} 摩尔/升)	测得量 (10^{-7} 摩尔/升)	回收率 (%)
Cu ²⁺	1.00	1.02	102
	2.00	2.03	102
	3.00	3.13	104
	4.00	4.06	102
	5.00	4.93	99
Pb ²⁺	1.00	0.98	98
	2.00	2.04	102
	3.00	2.92	97
	4.00	4.05	101
	5.00	5.25	105
Cd ²⁺	0.50	0.47	94
	1.00	0.99	99
	2.00	1.90	95
	3.00	2.79	93
	4.00	3.87	97
Zn ²⁺	2.00	1.89	92
	4.00	3.58	90
	6.00	5.81	97
	8.00	7.59	95
	10.00	9.65	97

表6 海水样品分析

海水站号	重金属离子含量(微克/升)			
	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
121	1.40	3.19	0.034	3.74
132	2.26	5.92	0.059	9.92
138	3.72	3.90	0.048	3.52
157	1.96	2.57	0.040	6.80
173	3.46	4.54	0.090	6.38

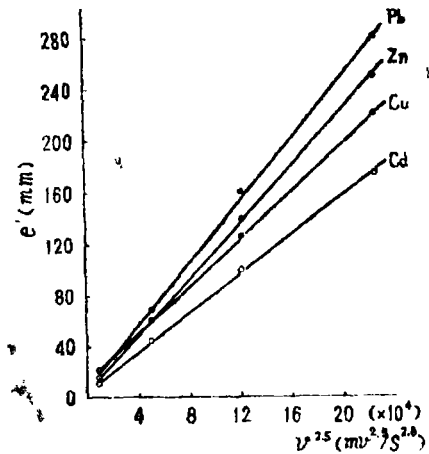


图4 扫描速度与峰高关系
海水中加入 2×10^{-8} M Cd²⁺,
 5×10^{-8} M Pb²⁺, 6×10^{-8} M Cu²⁺.

参 考 文 献

- [1] M. Goto, K. Ikenoya, D. Ishii, *Anal. Chem.*, 51 (1979), 110.
- [2] 莫金垣, 蔡沛祥, 张哲, 区炳荣, *海洋学报*, 1982, 4, 688.
- [3] 朱果逸, 汪尔康, *化学学报*, 1982, 10, 897.
- [4] W. T. de Vries, E. van Dalen, *J. Electroanal. Chem.*, 14 (1967), 315.
- [5] M. Goto, T. Hirano, D. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51 (1978), 470.
- [6] 区炳荣, 莫金垣, 蔡沛祥, 梁军明, *化学通报*, 1982, 2, 30.

Study on the Multiple Semidifferential Electroanalysis of Electrochemical Stripping Methode with Thin Mercury Film Formed in Situ

Mo Jinyuan Cai Peixiang Huang weiguang Yun Fengcun

Abstract

A theory describing the curves of 1.5th order derivative, e' , and 2.5th order derivative, e'' , of the current, i , vs. the electrode potential, E , in anode stripping processes at thin mercury film electrode formed in situ on the rotating glassy carbon disk electrode is presented. The equations for 1.5th order derivative and 2.5th order derivative were derived from the semidifferential equation. Experimental results on the analog circuit for multiple semiderivative are in agreement with the theory.

A method based on this 1.5th order derivative for the determination of trace Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} in sea water is proposed. Comparing with the results obtained previously by using the anodic stripping semidifferential electroanalysis, this method gives much better sensitivity, resolution and shorter time of pre-electrolysis.