



研究简报

## 银基汞膜电极活化法\*

包万友 张昊 王士榜 刘明星 顾宏堪

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

广泛应用于极谱分析的银基汞膜电极, 具有高灵敏度、方便、快速等优点; 然而, 却难以掌握其重现性及稳定性; 如何使汞膜电极灵敏度、重现性和稳定性规范化, 便成为急需解决的问题。作者提出“电极活化法”<sup>[1,2]</sup>, 能使汞膜电极在数分钟内达到高灵敏状态, 并使其获得良好的重现性及稳定性。

### 一、实 验

#### 1. 试剂及仪器

##### (1) 试剂

Hg, 特纯(北京化工厂); Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, G. R (西德); N<sub>2</sub>, 高纯(青岛氧气厂); Zn, Pb, Cu, Cd 试剂, 光谱纯。

陈海水: 取来的未污染海水于暗处放置半月以上。

蒸馏水: 石英二次蒸馏器蒸馏。

##### (2) 仪器

AD-1 极谱仪, 山东海洋学院。

PAR 384 微分脉冲极谱分析仪, 美国 Princeton Applied Research 公司。

LZ3-204 函数记录仪, 上海第二分析仪器厂。

汞膜电极, 中国科学院海洋研究所。

#### 2. 方法

(1) 制备处理银基汞膜电极<sup>[2,3]</sup>。

(2) 取陈海水配制电极活化液, 该溶液含 Zn<sup>2+</sup>, 1.0 × 10<sup>-7</sup> mol/L; Cu<sup>2+</sup>, 1.0 × 10<sup>-7</sup> mol/L; Cd<sup>2+</sup>, 2.0 × 10<sup>-9</sup> mol/L; Pb<sup>2+</sup>, 2.0 × 10<sup>-9</sup> mol/L。

(3) 取陈海水及电极活化液为样品, 分别进行阳极溶出实验, 观察电极状态变化。

#### 3. 电极活化步骤

(1) 电极涂膜后插入 25 ml 活化液中; (2) 加入 2 滴饱和 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液, 电磁搅拌一分钟除氧; (3) 在 -1.3V 电压下电积数分钟, 电积时间视电极反向溶出时是否出现良好溶出峰而定; (4) 电极出现良好溶出峰后, 再更换成陈海水底液(加同量 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 液), 调整电压于 -0.05V, 搅拌溶液, 将电极电积的金属彻底溶出, 直到反向扫描时无溶出峰为止。至

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1517 号。

收稿日期: 1986 年 11 月 17 日。

此, 电极活化完毕, 用蒸馏水冲洗后即可使用。

## 二、结果及讨论

### 1. 实验结果

主要实验结果见图 1。

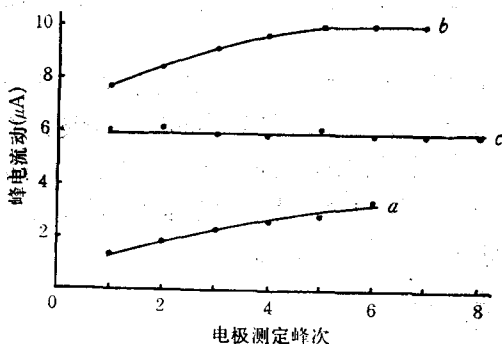


图 1 活化与未活化电极稳定曲线

Fig. 1. Stability curves of electrodes in activated and unactivated conditions

a. 未活化电极, 样品含 0.2 ppb  $Pb^{2+}$ ; b. 未活化电极, 样品含 20 ppb  $Pb^{2+}$ ; c. 活化电极, 样品含 0.2 ppb  $Pb^{2+}$ 。

### 2. 讨论

图 1a, b 表明未活化汞膜电极在测定同一个试样时峰电流变化曲线。该曲线表示出汞膜电极在非正常状态下的行为, 也就是通常人们所遇到的数据不稳定问题。 $Pb^{2+}$  曲线表明, 电极在非正常状态下, 测定的  $Pb^{2+}$  峰电流有递增的趋势。实验证实,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  峰也有类似情况。

图 1c 表明活化的电极在测定同一个试样时峰电流变化曲线。该曲线表示出银基汞膜电极在正常状态下的电极行为, 即活化汞膜电极第一次溶出峰, 就可达到高灵敏度和良好稳定性。

图 2a 显示了未活化银基汞膜电极测定  $Pb^{2+}$  标准曲线的状况, 它表明在开始添加  $Pb^{2+}$  标准阶段, 峰电流增加缓慢; 其后, 峰电

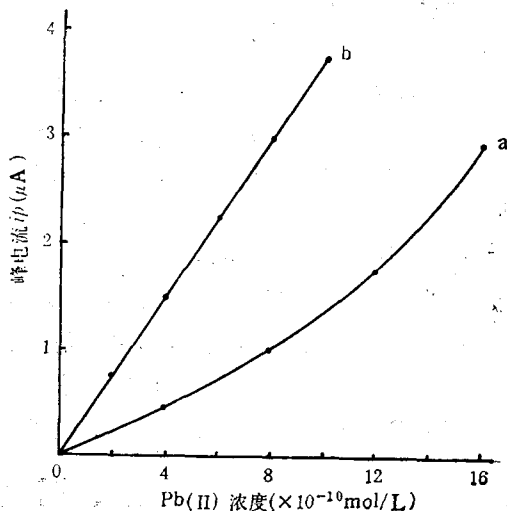


图 2 活化与未活化电极  $Pb^{2+}$  标准曲线

Fig. 2. Calibration curves of electrodes in activated and unactivated conditions

a. 未活化电极; b. 活化电极。

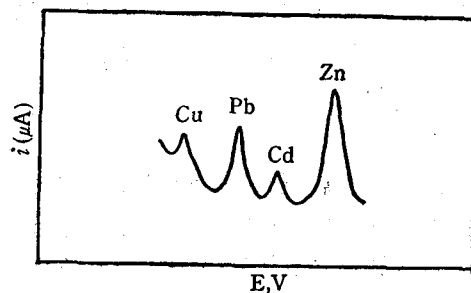


图 3 活化电极 4 种离子溶出峰形

Fig. 3. The shapes of four ions stripping peaks for the activated electrode

活化液含  $Zn^{2+}$ ,  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L;  $Cd^{2+}$ ,  $2.0 \times 10^{-9}$  mol/L;  $Cu^{2+}$ ,  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L;  $Pb^{2+}$ ,  $2.0 \times 10^{-8}$  mol/L。

流增加逐渐迅速,曲线呈弯曲形状。由图 2a 分析可知,非正常电极的定量结果,会比样品真实含量高,出现正误差。图 2b 显示了活化银基汞膜电极测定  $Pb^{2+}$  标准曲线状况;它表明,活化后的电极具有很高的灵敏度和良好的响应性,电极稳定性良好,可进行样品准确定量。

图 3 表明了电极在活化液中 4 种金属离子反向溶出峰形。该峰形表明电极已活化到正常状态。通常,很不灵敏的电极经过短时间活化,都可出现良好峰形,达到最佳状态。

实验发现,测定一种金属离子时,只需用含该种离子的溶液活化电极即可。对于同时检测多种金属离子而言,由于试样中所含各离子的浓度不同,在配制混合活化液时应使电极在其中产生的溶出峰比,与在原样品中溶出峰比相似。因此,对于测定非正常海水样品,本文选择的活化液中的 4 种金属离子含量,可进行调整。

被测样品离子含量不同,电极活化方法可有所不同:(a)对于测定离子浓度低于  $10^{-8}$  mol/L 量级的样品,需要配制活化液活化电极;(b)对于约在  $10^{-7}$  mol/L 量级离子测定,一般不需配制电极活化液,可采用延长电积时间活化电极,即活化电极的电积时间要数倍于样品测定的电积时间;(c)提高电极电积电压,也会产生活化电极的作用,但此法用于低含量样品,效果甚微,又易引起参比电极变化,故很少采用。

### 三、活化机理探讨

阳极溶出伏安法,实质上是一种将电解技术和极谱技术相结合的分析方法。理想电极的电积方程和溶出方程已有成熟研究<sup>[11,12]</sup>。然而,如何使电极理想化,使其处于活化状态,这是十分关键和重要的。实践已证实,电极表面状态的变化,能引起灵敏度很大改变<sup>[1,9,10]</sup>。因此,开展电极表面状态研究是重要的<sup>[1-3,10]</sup>。

根据溶出伏安法原理,汞膜电极在电积阶段遵循电解理论。金属离子在电极上的沉积过程,应包括电极与溶液界面发生的各种过程,即液相传质步骤、表面转化步骤、电子转移步骤<sup>[9]</sup>,以及电极上晶核的生成、生长和汞齐化过程。对同一电极来说,在指定电解电压、电解质、溶液体积及搅拌速度情况下,瞬时电解电流  $i_{(t)}$  方程<sup>[11,12]</sup>:

$$i_{(t)} = 0.62nFAD^{\frac{2}{3}}\omega^{\frac{1}{2}}\mu^{-\frac{1}{6}}c_{(t)} \quad (1)$$

可简化为,

$$i_{(t)} = kc_{(t)} \quad (2)$$

式中, $n$ 为金属离子电荷数; $F$ 为法拉第常数; $A$ 为电极面积; $D$ 为金属离子扩散系数; $\mu$ 为溶液动力粘度; $\omega$ 为溶液搅拌速度。

从(2)式可知,控制一定被测离子浓度  $c$  和电析时间  $t_s$ , 则电极电积金属量  $Q_{t_s}$  应为:

$$Q_{t_s} = ki_{(t)} \cdot t_s = kKct_s = K't_s c = K'' \quad (3)$$

$K''$  表现在反扫溶出峰时,依据汞膜电极溶出峰电流方程<sup>[11]</sup>

$$i_p = 6.94 \times 10^5 n^2 D^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \mu^{-\frac{1}{6}} Avtc \quad (4)$$

为一恒定峰值。

事实上,用同一非活化电极在同一条件下测定同一样品,电极溶出峰电流  $i_p$  不是一

常数,峰电流曲线呈现上升趋势(图 1),与理论式(3)不符。在电极多次富集、溶出后(活化;增加汞极内层金属本底),峰电流  $i_p$  才能恒定。一支电极的两次涂膜处理,开始使用时峰电流差别更大。

作者认为,出现上述现象,是由于电极表面状态产生变化引起的。汞膜电极在电析富集阶段,首先需在电极上形成还原离子晶核(晶种),继之,金属离子还原沉积、生长及汞齐化。晶核在汞膜电极富集中,应具有电解理论的拐角、缺口及位错效应。在电富集初期,电极上能否形成足够晶核,是电极富集效率高(灵敏度)的关键。晶核多,富集效率高,反向溶出时,峰电流  $i_p$  亦大,即电极灵敏度高;反之,峰电流  $i_p$  小,电极灵敏度就低。电极溶出峰电流  $i_p$  变化与否,应与电极在电解时生成晶核的难易程度和多少呈现相关性。

电极活化法能增加电极电析效率,提高电极灵敏度和稳定性。

为探讨活化机理,我们在此引进“活化点”概念<sup>[4,6]</sup>。电极活化,亦即在电极上形成大量“活化点”。电极活化过程亦就是电极形成“活化点”的过程。

当新涂汞膜电极在浓度较高的活化液中电积时,金属离子容易在电极上还原析出,控制足够的电积时间,会使金属离子在汞膜电极表面多个部位上产生沉积,然后,再进行反扫氧化,使电极电积之金属全部溶出。电极汞膜上溶出金属离子的地方,改变了原来的表面状态和性质,形成“活化点”。对比电极汞膜上非活化部分,“活化点”具有清洁的金属表面及较低电子逸出功<sup>[7]</sup>。它既有利于电子发射,又有利于溶液中金属离子还原沉积的双重作用。

应用活化电极重新进行原低浓度样品测定时,金属离子容易在“活化点”上产生更多有效碰撞,提高富集效率。这亦是活化电极经过活化后,灵敏度迅速提高、重现性得到改善的可能机制。

应用“活化点”概念能很好地解释本文实验现象。

### 参 考 文 献

- [1] 石宝祥、漆德瑶, 1985。溶出伏安法中玻璃镀汞电极表面的汞膜状态。化学学报 **43**(2): 134—139。
- [2] 包万友、顾宏堪、刘明星, 1986。物理涂汞电极稳定性研究。海洋与湖沼 **17**(5): 413—416。
- [3] 张遼绍, 1982。电极金属和电解质溶液界面势垒研究。高等学校化学学报 **3**(1): 113—118。
- [4] 张恩虬, 1974。关于热电子发射的评述 (I), (II)。物理学报 **23**(5): 341—361。
- [5] 张恩虬,刘学恂, 1984。关于钨系统热阴极的电子发射机理。电子科学学刊 **6**(2): 89—95。
- [6] 张恩虬, 1985。实用热阴极的电子发射。电子学报 **13**(5): 26—31。
- [7] 杨仲着, 1982。量子与统计物理基础。人民教育出版社, 180—184 页。
- [8] 郭鹤桐,刘淑兰, 1984。理论电化学。科学出版社, 225—241 页。
- [9] 顾宏堪、刘明星, 1973。单池示差反向极谱。分析化学 **1**(1): 15—22。
- [10] 顾宏堪、刘明星、包万友, 1980。电极防吸附膜研究。化学学报 **38**(4): 381—386。
- [11] 黎征明, 1984。仪器分析。机械工业出版社, 642—646 页。
- [12] Devries W. T. and E. Vandalen, 1967. Linear Potential-sweep voltammetry at a plane mercury-film electrode. *J. Electroanal. Chem.* **14**(3): 315—327。

## ACTIVATION OF MERCURY FILM COATED SILVER MATRIX ELECTRODE\*

Bao Wanyou, Zhang Hao, Wang Shibang,

Liu Mingxing and Gu Hongkan

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

### ABSTRACT

The physically coated mercury film electrodes used in polarographic analysis have many advantages, such as high sensitivity, convenience, high-speed and so on; but less advantageous on repeatability and stability.

The sensitivity and stability of the electrodes are comparatively low, especially for the electrode which has been laid aside for a long time or in first use. The activation of the electrode studied in this paper can have the mercury film electrodes reach high sensitivity in a few minutes, and maintain good repeatability and stability.

The activation procedures of the electrode are as follows. (a) The electrodes are introduced into a cell that holds a 25 ml activation solution, put two drops of a solution saturated with  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  into the cell and stir the solution magnetically for one minute. (b) Adjust the indicator electrode potential to  $-1.3\text{ V}$  and deposit the metals for a few minutes. (c) The solution must be replaced with pure seawater after deposition of metals and the indicator electrode potential must be readjusted to  $-0.05\text{ V}$ , the stripping is continued until the stripping peak disappears.

The activation mechanism of the electrode is discussed and a new concept of "electrode activation point" is introduced in this paper.

---

\* Contribution No. 1517 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.