

1998-02-28

Investigation on the Ellipsometry for the Detection of Nickel Through Anodic Stripping Voltammetry

Wei Zhu

Yuru Yang

Zongqing Huang

Recommended Citation

Wei Zhu, Yuru Yang, Zongqing Huang. Investigation on the Ellipsometry for the Detection of Nickel Through Anodic Stripping Voltammetry[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1998 , 4(1): Article 19.

DOI: 10.61558/2993-074X.2684

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol4/iss1/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

· 研究简报 ·

阳极溶出伏安法测定镍的椭圆法研究

朱 伟 杨雨如 黄宗卿*

(重庆大学应用化学系 重庆 400044)

电极表面准单分子层上发生的物理或化学变化能使入射的椭圆偏振光的光学参量发生明显的变化,理论分析和实验测定均表明椭圆法可灵敏地提供电极表面0.1 nm厚度层内发生变化的信息^[1]。作者等针对应用传统椭圆法有难以提出适当模型^[2]以及计算复杂等缺陷,提出了新物理量“光学参量变化速率(V_{op})”,成功地应用 V_{op} 表示的椭圆法较系统地研究了大量电化学氧化还原反应^[3,4]、表面吸附^[5]、缓蚀过程机理以及生物医学上的免疫反应^[6]等不同体系。这些研究表明,在固体表面发生的物理或化学变化,大多可用椭圆偏光跟踪变化过程,由光学参量 Δ 、 φ 及 V_{op} 等的变化规律对变化过程进行有效分析。在上述定性分析的基础上,以单位面积(1 cm^2)计,能测出并估算0.1 nm厚度变化的物质质量。为探索是否可能及如何应用椭圆偏光参量变化进行定量分析^[7,8],首先选择了浓度不太稀的铜离子和镍离子溶液进行测定。结果发现:与溶出伏安法相似,在溶出过程中,电极上光学参量 V_{op} 变化与待测物浓度呈线性关系,其测量的灵敏度可使待测物溶液的浓度达 $10^{-9}\sim 10^{-11}\text{ mol/L}$ 。为进一步揭示电化学溶出与椭圆偏光参量分析法能否在更稀浓度或更多待测物的分析中应用,又对 Ag^+ 、 Ni^{2+} 及变价锰离子等进行了研究,所得结果均证实此新方法可能用作定量分析,并具有比电化学法更多优点。本文报道在更稀浓度镍离子溶液的分析,其余工作另文分别报道。

1 实 验

1.1 电极和溶液

工作电极为嵌入聚四氟乙烯中的铂片,外露直径为8 mm,先机械抛光至镜面,用丙酮或无水酒精清洗,再于 CF_3COOH 和 H_2SO_4 混合液中,以正负极交换电解抛光处理约1 min,用重蒸水冲洗干净。

辅助电极为大铂片,参比电极为饱和甘汞电极,通过盐桥与待测溶液相连。

实验所用溶液均由分析纯试剂和重蒸水配制,支持电解质为 $0.1\text{ mol/L KNO}_3 + 0.01\text{ mol/L KSCN}$ 。

本文 1997-05-04 收到, 1997-09-22 收到修改稿。 国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

1 2 仪器及实验方法

仪器为 Rudolph 2436 型 2000FT 旋转检偏器式自动椭圆仪, 光源波长为 546.1 nm, 入射角为 70°。电解池为底角 70° 的等腰梯形石英玻璃槽

实验配制了 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ mol/L 的镍离子溶液, 通 N_2 除氧, 并在不断搅拌下于 -1 V (SCE) 下预电解 (同一浓度数量级的不同镍离子溶液, 预电解时间相同, 不同浓度数量级的溶液, 预电解时间不同), 静置 1 min, 然后阳极溶出。溶出的电位扫描范围为 -1 ~ 0.3 V (SCE), 扫速 11 mV/s, 在记录阳极溶出极化曲线 $I-E$ 的同时, 用椭圆仪跟踪记录椭圆光学参量 $\Delta \varphi$ 的变化, 按 V_{op} 定义式^[9] 计算并作出 $V_{op}-E$ 谱图

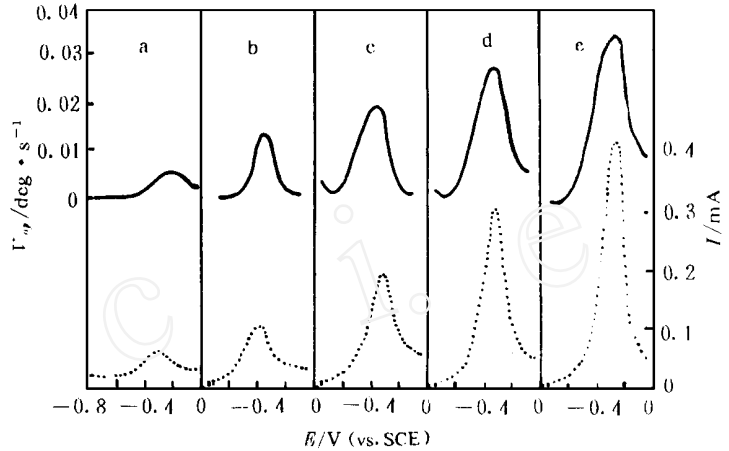


图 1 椭圆法测定 10^{-6} mol/L Ni^{2+} 溶液的 $V_{op}-E$ (实线) 和 $I-E$ (虚线) 曲线

Fig 1 $V_{op}-E$ (solid line) and $I-E$ (dotted line) curves of the solution at Ni^{2+} concentration of 10^{-6} mol/L analyzed by the ellipsometry method

a) 1×10^{-6} mol/L, b) 3×10^{-6} mol/L, c) 5×10^{-6} mol/L, d) 7×10^{-6} mol/L, e) 9×10^{-6} mol/L

实验温度 20 ± 2 °C

2 结果和讨论

2 1 I-E 和 $V_{op}-E$ 曲线

将浓度为 10^{-6} mol/L 数量级的镍离子溶液预电解 20 min 后, 在 -1 ~ 0.3 V (SCE) 下阳极溶出, 同时记录电流 I 和 V_{op} 随电位的变化 (图 1)。图中 V_{op} 谱图的 V_{op} 峰与 $I-E$ 曲线的溶出电流峰 I_p 均在 -0.3 ~ -0.25 V (SCE) 之间出现, 而且随溶液中镍离子浓度的增加, I_p 和 V_{op} 峰也相应增大。与作者等^[8] 对较浓镍离子溶液研究的报道相似

2 2 定量分析工作曲线

以图 1 中的电流峰 I_p 对 Ni^{2+} 浓度 C 作图得 I_p-C 直线, 类似地以 V_{op} 峰高与浓度作图, 也可得 $V_{op}-C$ 直线 (图 2)。图中表明两条工作曲线的线性都很好。表 1 列出 Ni^{2+} 浓度为 10^{-6} mol/L 数量级的 I_p 和 V_{op} 数据。如表 1, 其 V_{op}/C 的相对平均偏差 (5.5%) 比 I_p/C 更

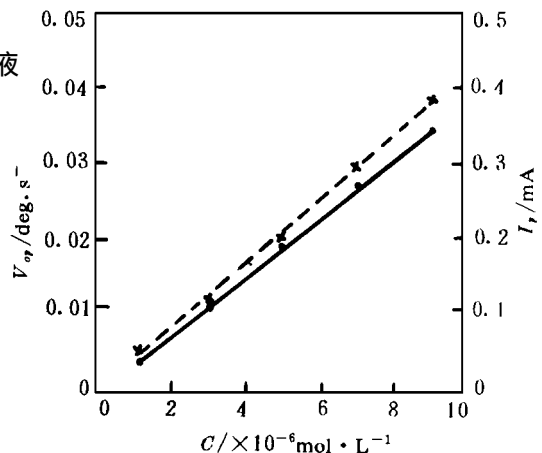


图 2 椭圆法测定 Ni^{2+} 溶液的 $V_{op}-C$ (实线) 和 I_p-C (虚线) 的工作曲线

Fig 2 The working curves of $V_{op}-C$ (solid line) and I_p-C (dotted line) for nickel ion solution analyzed by ellipsometry method

小 表明椭圆法对 10^{-6} mol/L 的镍离子溶液作定量分析比溶出伏安法更准确表 1 椭圆法测定镍离子溶液浓度 (10^{-6} mol/L) 的 I_p 及 V_{op} 数据Tab 1 The I_p and V_{op} datum for the nickel ions solutions with 10^{-6} mol/L analyzed by ellip som etry

| 浓度 $C/10^{-6}$ mol/L | I_p/mA | $V_{op}/\text{deg s}^{-1}$ | I_p/C | V_{op}/C |
|----------------------|-----------------|----------------------------|---------|------------|
| 1 | 0.055 | 0.0045 | 0.0550 | 0.0045 |
| 3 | 0.120 | 0.011 | 0.0400 | 0.0037 |
| 5 | 0.202 | 0.019 | 0.0404 | 0.0038 |
| 7 | 0.301 | 0.028 | 0.0430 | 0.0040 |
| 9 | 0.390 | 0.035 | 0.0433 | 0.0039 |
| | 平均 | | 0.0442 | 0.0041 |
| | 相对平均偏差 | | 9.7% | 5.5% |

对浓度为 10^{-8} mol/L 与 10^{-9} mol/L 镍离子溶液, 其预电解时间分别为 60 min 和 90 min, 图 3 示出对 10^{-8} mol/L 镍离子稀溶液, 其 $V_{op}-E$ 与 $I-E$ 曲线有明显差异, $I-E$ 曲线上已观测不出溶出电流峰, 而 $V_{op}-E$ 曲线上仍在 $-0.3 \sim -0.25$ V (SCE) 间出现 V_{op} 峰 图 4 表明, $V_{op}-C$ 呈良好线性关系 表 2 列出有关数据

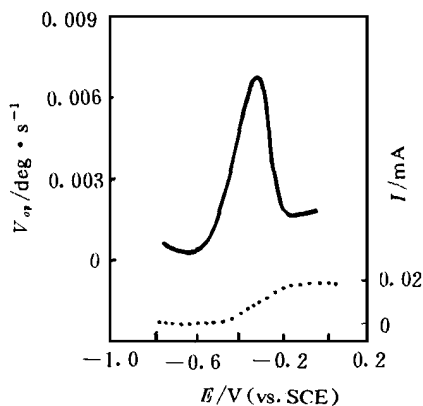
图 3 椭圆法测定 5×10^{-8} mol/L Ni^{2+} 溶液的 $V_{op}-E$ (实线) 和 $I-E$ (虚线) 曲线

Fig 3 $V_{op}-E$ (solid line) and $I-E$ (dotted line) curves for the Ni^{2+} solution of 5×10^{-8} mol/L analyzed by ellip som etry

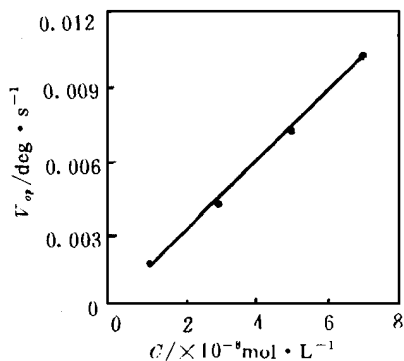
图 4 椭圆法测定 10^{-8} mol/L Ni^{2+} 溶液的 $V_{op}-C$ 工作曲线

Fig 4 The $V_{op}-C$ working curves for the Ni^{2+} solution of 10^{-8} mol/L analyzed by ellip som etry

表 2 椭圆法测定 10^{-8} mol/L Ni^{2+} 溶液的 V_{op} 数据Tab 2 The V_{op} datum of nickel ions solutions with 10^{-8} mol/L analyzed by ellipsometry

| 浓度 $C/10^{-8}$ mol · L ⁻¹ | $V_{op}/\text{deg} \cdot \text{s}^{-1}$ | V_{op}/C |
|--------------------------------------|---|------------|
| 1 | 0 001 8 | 0 001 8 |
| 3 | 0 042 | 0 001 4 |
| 5 | 0 006 8 | 0 001 36 |
| 7 | 0 010 5 | 0 001 5 |
| | 平均 | 0 001 52 |
| | 相对平均偏差 | 9. 5% |

对 10^{-9} mol/L 的镍离子溶液进行分析时, 溶出过程的 V_{op} 峰仍随溶液浓度的不同而变, 但 $V_{op}-C$ 的线性不够满意 (V_{op}/C 相对平均偏差达 18.4%), 未予列出。考虑到在此极稀溶液中, 电极表面沉积物已接近单分子层, 对电极表面的平整、光洁及无膜等条件要求甚严, 尚须进一步探索其表面处理的方法

3 小 结

电化学溶出伏安法一般采用溶出过程中电流峰 I_p 与溶液浓度 C 的线性工作曲线进行定量分析, 而本文则以溶出过程的 V_{op} 与溶液浓度 C 的线性工作曲线进行定量分析, 二者分析结果相同。比较上述两法分析结果, 电化学溶出椭圆法测定的相对平均偏差小于溶出伏安法, 其灵敏度也优于后者

Investigation on the Ellipsometry for the Detection of Nickel Through Anodic Stripping Voltammetry

Zhu Wei Yang Yuru Huang Zongqing*

(Dept. of Applied Chem., Chongqing Univ., Chongqing 400044)

Abstract The ellipsometry with a new parameter V_{op} and anodic stripping voltammetry are used to analyze the nickel ions solutions with different concentration of $10^{-6} \sim 10^{-9}$ mol/L. It is shown that the results given by both methods are identical and the sensitivity and accuracy of ellipsometry are higher than anodic stripping voltammetry.

Key words Ellipsometry, Optical tracking rate, Electrochemical analysis

References

- 1 黄宗卿 固体表面分析的光学方法 SCIENTIFIC AMERICAN, 1993, (7): 27
- 2 A spnes D E Recent progress in the nondestructive analysis of surface, thin film s and interfaces by spectroellipsometry Appl Surf Sci , 1985, 22/23: 792
- 3 Huang Z Q, Ord J L. An optical study of the iron electrode in alkaline electrolyte J. Electrochem. Soc , 1985, 132(1): 24
- 4 黄宗卿, 谢上芬, 张胜涛 椭圆偏振技术对电分析化学中氧化还原反应的研究 科学通报, 1992, 9: 800
- 5 Tao L H, Huang Z Q et al A new approach of ellip sometry for studying adsorption of iodine on Pt electrode The Electrochemical Society Extended Abstracts, 1997, Vol 97- 1, Montreal, Canada
- 6 叶芝祥, 黄宗卿 分析电化学反应的椭圆偏振光谱法对抗原抗体反应的研究 科学通报, 1996, 11: 1 054
- 7 吴四维, 谢上芬, 黄宗卿 椭圆法用于阳极溶出伏安法测定铜的研究 分析化学, 1994, 22(10): 1 026
- 8 Huang Z Q, Xie S F et al An investigation on the spectroellipsometry for quantitative analysis of nickel with anodic stripping voltammetry. The Electrochemical Society Extended Abstracts, 1995, Vol 95- 1, Reno, Nevada
- 9 张胜涛, 黄宗卿 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiDOH 间相互转化的波长扫描椭圆偏振光谱分析研究 分析化学, 1994, 22(12): 1 189