

利用导电涂膜直接电解海水法防护生物腐蚀^①

1. 模拟和测量技术

胡维玲 吴玲玲* 周静 李竞新 罗瑾 林仲华

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 物理化学所 厦门 361005)

摘要 基于电化学微探针和微弱信号检测技术,采用四电极体系、双恒电位仪、锁相相关测定系统以及三维微调装置建立模拟和测量系统,将首次实现对利用导电涂膜直接电解海水法防护生物腐蚀中微米尺度内痕量 ClO^- 浓度的测量. 本文报道了模拟和测量实验的阶段性进展.

关键词 海水直接电解法,导电涂膜,生物防腐,次氯酸根离子浓度

生物污损给人类造成巨大的经济损失,因此海洋微生物防腐技术越来越引起人们的重视^[1]. 海水直接电解法由于具有防污范围广、无环境污染、经济、可靠等诸多优点而成为目前人们最倾向于使用的方法之一,电解海水防污的研究也日益广泛和深入.

最近有研究表明,在起电化学防腐作用的保护涂层上再涂覆一层导电涂膜,如石墨加炭黑、各种导电聚合物等,利用导电涂膜的导电性直接电解海水产生次氯酸根,将起到很好的生物防污效果. 而且当次氯酸根离子的浓度在距被保护物表面(包含导电涂层)约 $10\ \mu\text{m}$ 处维持在 $0.1\sim 0.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时,既能有效防污又不会浪费资源^[2]. 因此,建立微米尺度内痕量 ClO^- 浓度的检测方法,并指导获得产生所需 ClO^- 浓度所应采用的电解电流密度等通电参数,无论是对达到腐蚀防护工程上的最佳经济效益,还是对取得最有效防腐、防污效果,都具有十分重要的意义. 然而,目前还未见这方面的研究报道. 主要是由于存在距离近(微米数量级)和浓度低($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 数量级)两方面的难度. 本工作将分别采用三维微调装置和锁相测定系统来解决这两个难题.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

EG&G PARC M175 信号发生器; EG&G PARC M273 恒电位仪; 日本的 HR-101B 双恒电位仪; EG&G PARC M124A 锁相放大器; Type3089 x_y 记录仪(四川仪表厂); 三维微动装置(横向微动精度可达 $10\ \mu\text{m}$, 纵向精度可达 $10\ \text{nm}$, 由哈工大研制).

实验中所使用的试剂均为分析纯试剂.

1.2 痕量 NaClO 溶液的配制

本实验方法是先采用模拟体系获得已知浓度的 NaClO 溶液的还原电流和浓度关系的工

① 本文 1998-10-14 收到, 1999-01-30 收到修改稿

* 通讯联系人

作曲线,为此,须要能够较准确地确定 NaClO 溶液的浓度.由于 NaClO 易发生歧化反应而分解,使用前先采用碘量法标定.我国的海域主要有 2.7% 和 3.2% 两种盐度,故实验中采用 2.7% 和 3.2% 两种人工海水.测定工作曲线所采用的各种痕量 NaClO 溶液即是由标定好的已知浓度的 NaClO 溶液用人工海水逐级稀释而获得.配制的各种 NaClO 溶液浓度介于 $8 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,相当于 $0.05 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.3 微电极的制作与处理

电化学微探针,也就是微电极的制作是实验的关键,本文所采用的是微盘电极.微盘电极的制备方法见文献[3].由于检测的是距离电解基底约 $10 \mu\text{m}$ 处的 NaClO 的浓度,要求的微盘电极直径只能是 $20 \sim 30 \mu\text{m}$,可通过腐蚀的方法获得.腐蚀后的准确面积通过包封后的电极在铁氰化钾和亚铁氰化钾溶液中的循环伏安曲线的稳态电流求得($I_s = 4nFrCD$)^[4].微电极的包封必须确保微盘铂丝和玻璃毛细管之间不存在气泡,这样电极的面积才能保持固定.包封好的电极用金相砂纸逐级打磨抛光,最后用超声波清洗后烘干备用.

2 研究方法及测量系统的建立

本研究的基本步骤:首先,设计模拟实验获得工作曲线,即由多个已知浓度的 NaClO 溶液获得 NaClO 浓度与还原电流间的对应关系曲线;然后,在电解体系中通过微盘电极所测得的电流,与工作曲线对照,从而指导获得所需的 NaClO 浓度应施加的电解电流.

2.1 方法原理

NaClO 浓度检测的依据是 ClO^- 的还原反应,该反应为不可逆过程,并根据不可逆反应在阶跃电位过程中的电流变化关系式^[5]:

$$I = nFk_f C_0^0 [1 - 2k_{ft} \sqrt{t} / \pi^{1/2} D_0^{1/2}] \quad (1)$$

这里近似使用了常规电极的电流变化关系式,可以认为当时间 t 相同时,NaClO 的还原电流正比于 NaClO 的本体浓度.另一依据是在适当的电位条件下,溶液中的溶解氧的还原对次氯酸根离子的检测没有干扰.

实验中采用了方波调制,通过双电位阶跃控制 ClO^- 的还原反应,由锁相放大系统检测还原电流,获得工作曲线,并用于指导所需采用的电解电流值.对检测中存在的两个难点分别采用以下方法解决:对“距离近”,采取了三维微控装置和电化学探针也就是微盘电极相结合的方法;对“浓度低”,由于这必然要涉及到微弱信号的检测,故考虑采用锁相放大技术.

2.2 测量系统的建立

测量系统由电解和检测两大部分组成.仪器装置图如图 1 所示.

图中,电解部分由双恒电位仪控制辅助电极和工作电极(模拟受保护基体),电解人工海水产生次氯酸钠;检测部分主要由压电陶瓷管、锁相放大器、信号发生器、双恒电位仪及微盘电极组成^[6].研究电极位于电解池底部,微盘探针电极与研究电极表面之间的距离通过三维微调装置调节.

由双恒电位仪恒电流控制研究电极上发生电解反应,同时通过信号发生器产生方波信号,送至双恒电位仪,由微盘探针电极检测工作电极上的电解产物.探针电极上的电流通过以信号发生器产生的方波为参考信号的锁相放大器进行检测

采用的四电极体系: 研究电极为铂盘电极或导电聚合物涂膜电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 辅助电极为大面积的铂环电极, 探针电极为铂微盘电极。

3 结果与讨论

工作曲线的测定

锁相放大器的测量特点要求参考信号最好为正弦波信号, 而实验中必须使用连续的方波电位阶跃信号, 并检测脉冲电流信号, 这样实验与定量计算(见式 1)之间存在一定差异, 故须使用工作曲线。

3.1 实验条件、参数的选择

1) 电位阶跃范围

电位阶跃范围选择为 (0.1~0.3 V), 这是通过 NaClO 水溶液的循环伏安曲线(见图 2)得到的^[7]。由图 2 可知, 0 V 附近的还原峰是次氯酸根的还原, 而接近于 -0.2 V 的还原峰是溶液中溶解氧的还原。选择的 0.3 V 是次氯酸根离子不发生还原的电位, 而 0.1 V 则是次氯酸根离子发生还原反应的电位, 同时还能避开溶解氧的干扰。

2) 方波周期

如果信号发生器送给锁相放大器的方波阶跃信号频率较高, 则锁相放大器检测时间较短, 信噪比较高。但实验中发现, 随着频率的增高, 电极双层电容的充电电流在总电流中所占的比例增大, 不利于信号的检测; 但是若考虑使用较低的频率, 则由于所用的锁相放大器的最低工作频率(2 Hz, 相当于周期 500 ms)的限制, 工作频率也不能太低。因此, 综合选择最有利于锁相放大器和反应体系的条件, 选择了方波周期 100 ms。

3) 测模代表 $I_{\text{总}}$

由于锁相放大器得到的电流响应为总电流(包括法拉第电流和双层充电电流), 可用多个

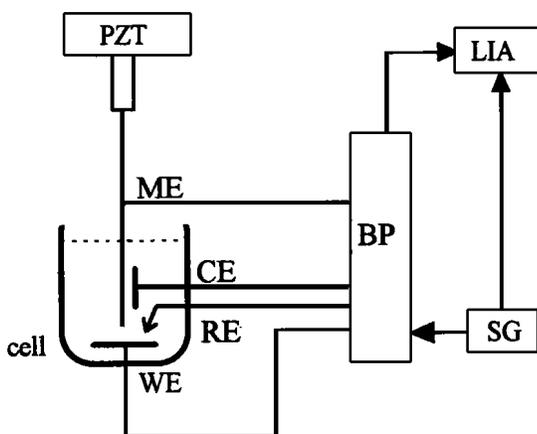


图 1 海水直接电解法中微米尺度内次氯酸根离子浓度分布测定的仪器装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the measurement system for micrometer scale concentration distribution of hypochlorite in direct electrolysis of seawater
PZT: Piezoelectric tube; SG: Signal generator
BP: Biopotentiostat; LIA: Lock in amplifier
ME: Microdisk electrode; CE: Counter electrode
RE: Reference electrode; WE: Working electrode

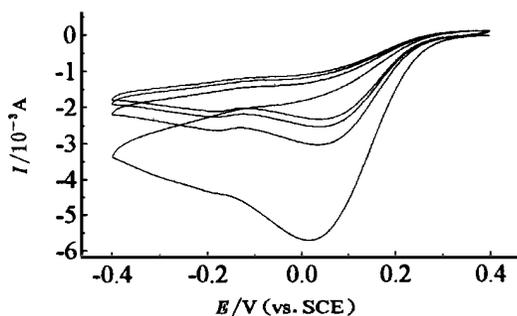


图 2 0.04 mol·L⁻¹ NaClO 水溶液的循环伏安曲线
Fig. 2 Cyclic voltammograms of sodium hypochlorite solution on Pt electrode. Scan rate: 50 mV·s⁻¹

参数, 即模 M , 实部 X , 虚部 Y 和相位角 θ 来描述. 以上述参数中的任一参数代表法拉第电流均不准确, 考虑到在方波周期选择中已尽量减少双电层充电电流的影响, 另外考虑到测定浓度分布与制作工作曲线使用的是相同的测量系统, 只要选用同一标准, 对最终结果不会有影响, 故选用了模的值来代表总电流 $I_{\text{总}}$.

3.2 $I_{\text{总}}$ 与测量持续时间的关系

对同一浓度的 NaClO 溶液, 检测其还原电流随测量持续进行的时间的变化关系, 得到如图 3 所示的关系曲线. 由图可知, NaClO 还原电流是随着测量持续时间的增长而逐渐减小的, 且具有 $I = a - bt^{1/2}$ 的线性关系.

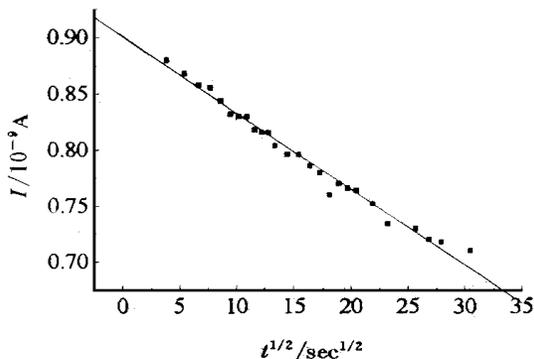


图 3 同一浓度的 NaClO 溶液的还原电流随 $t^{1/2}$ 的变化关系曲线

Fig. 3 A plot of the reduction current as a function of the measured time $t^{1/2}$ of the $8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sodium hypochlorite solution

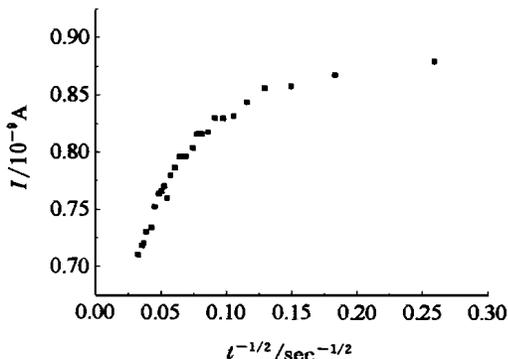


图 4 同一浓度的 NaClO 溶液的还原电流随测量持续时间 $t^{-1/2}$ 的变化关系

Fig. 4 The relationship between the reduction current of $8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sodium hypochlorite solution and the measured time $t^{-1/2}$

以上结果, 似乎仍遵循不可逆电极反应在单电位阶跃过程中电流随时间变化关系, 即上述式 (1): $I = nFk_f C_0^0 [1 - 2k_{f,t}^2 / \pi^2 D_0^2]$, 其原因可能是虽然采用连续双电位阶跃方波对反应进行调制, 但双阶跃频率不高, 电极表面浓度在不反应的半周期内来不及恢复体相浓度, 从而使反应电流随时间的变化关系可以与不可逆电极反应的单阶跃电位过程中的电流对时间的关系相类比.

如果将同一浓度下 NaClO 还原电流对测量持续时间 $t^{-1/2}$ 作图(图 4), 由曲线可知在反应开始后的一定时间内(与具体使用的微盘电极有关), 相应的电流读数最为准确.

3.3 工作曲线—— $I \sim [\text{ClO}^-]$ 曲线的获得

通过实验, 得到了 NaClO 的浓度与其还原电流关系的工作曲线(图 5), 该曲线具有较好的线性. 后续工作正在进行中.

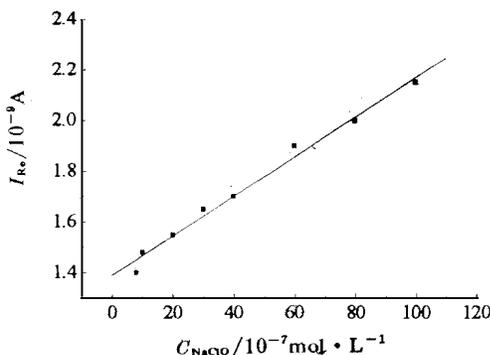


图 5 NaClO 浓度与还原电流关系的工作曲线
Fig. 5 The working curve of the reduction current of sodium hypochlorate as a function of corresponding concentration in 3.2% man-made seawater

本研究工作得到船舶工业总公司七二五所厦门分部的资助

Direct Electrolysis of Seawater on Conducting Film for Microbial Anticorrosion

1. Simulation and Measurement Technique

Hu Weiling Wu Lingling* Zhou Jing Li Jingxin Luo Jin Lin Zhonghua

(State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surf., Dept. of Chem.,

Ins. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract Based on the electrochemical micro probe and the weak signal detection technique, simulated test and measurement system were set up by the use of four-electrode cell (including a micro electrode), bipotentiostat, lock-in amplifier and three-dimensional micro manipulating device. Based on the system, the micrometer scale concentration distribution of trace hypochlorite, which is produced by direct electrolysis of seawater on the conducting film for preventing microbial corrosion has been obtained for the first time. Both relationships between concentration of hypochlorite and its reduction current, which is termed an working curve, and between the reduction current of hypochlorite and measured time are reported.

Key words Direct electrolysis of seawater, Conducting film, Microbial anticorrosion, Concentration of sodium hypochlorite

References

- 1 梁成浩, 顾谦农, 吴青镐. 电解海水防污处理技术. 东海海洋, 1997, 15(1) : 59
- 2 Gundersen R, Johansen B, Gartland P O et al. The effect of sodium hypochlorite on the electrochemical properties of stainless steels in seawater with and without bacterial films. Corrosion, 1991, 47(10) : 800
- 3 Fleischmann M, Lasserre F, Robinson J, Swan D. The application of microelectrodes to the study of homogeneous processes coupled to electrode reactions. J. Electroanal. Chem., 1984, 177 : 97
- 4 Bard A J, Fan F R F, Kwak J, Lev O. Scanning electrochemical microscopy : Introduction and Principles. Anal. Chem., 1989, 61(2), 132
- 5 田昭武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984 : 212
- 6 苏连永, 谢雷, 罗瑾, 林仲华. 电化学探针技术测量电生刻蚀剂的浓度分布. 仪器仪表学报, 1996, 17(1) : 351
- 7 Wu L L, Li J X, Hu W L, Luo J, Lin Z H. Measurement technique for the micrometer scale concentration distribution of hypochlorite in direct electrolysis of seawater for biological anticorrosion. Extended abstracts of 49th ISE meeting, Japan, 1998: 594