

锌极化曲线的测定及应用实验研究

庄志萍¹, 任玉兰¹, 刘 丽²

(1. 牡丹江师范学院 化学系, 黑龙江 牡丹江 157012; 2. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130023)

摘要: 锌电极极化曲线的测定及应用实验研究很少, 本实验采用恒电位法测定锌在不同 pH 缓冲溶液中的阳极极化曲线, 及在酸性介质磷酸溶液中和在酸性介质中加入缓蚀剂硫脲后的极化曲线。得到锌在不同介质中钝化电位、钝化电流等电化学参数, 由此得出锌在 pH 9.18 缓冲溶液中的钝化电位比在 pH 4.00 和 pH 6.86 中低, 而钝化电位的范围更宽, 说明锌在 pH 9.18 溶液中更容易钝化。因为锌在此溶液中生成了致密的氢氧化膜, 从而阻碍腐蚀。在酸性介质磷酸溶液中加入缓蚀剂硫脲后, 阻碍了阳极过程, 自腐电流下降。极化曲线的测量对化学电源、电镀、电冶金、电解、金属防腐蚀和电化学基础研究等有着重要的意义。

关键词: 锌; 极化; 磷酸; 缓冲溶液; 缓蚀作用

中图分类号:

文献标识码: B

文章编号: 1001 - 0017(2006)03 - 0206 - 02

Determination of Polarization Curve of Zinc and Application Experiment

ZHUANG Zhi - ping¹, REN Yu - lan¹ and LIU Li²

(1. Department of Chemistry, Mudanjiang Teachers College, Mudanjiang 157012, China; 2. College of chemistry, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: There were few experiments of determination and application of polarization curve of zinc. The polarization curve of zinc in buffer solution of different pH was determined by constant electric potential method, as well as it was in acidic medium H₃PO₃ solution and thiourea added acidic medium. So we got electrochemistry parameters of zinc in different mediums such as passivate electric potential and current, etc. The results showed that passivate electric potential of zinc in buffer solution of pH 9.18 was lower than it in of pH 4.00 and of pH 6.86, and the range of passivate electric potential was wider. And it concluded that zinc was easier to passivate in solution of pH 9.18. Because the corrosion was inhibited by the thick hydroxide film of zinc formed in this solution. When adding thiourea as the corrosion inhibitor in acidic medium H₃PO₃ solution, the anode reaction was blocked, the self corrosion current declined. Determination of polarization curve played a role in chemical electrical source, galvanization, electrometallurgy, electrolysis, corrosion protection of metal and the basic research of electrochemistry.

Key words: Zinc; Polarization; Phosphoric acid; Buffer solution; Corrosion inhibition

引 言

铁极化曲线的测定及应用实验研究的同步研究较多, 但对锌电极极化曲线的测定及应用实验研究很少^[1]。通过 Zn 极化曲线的测定, 可掌握有关金属电极的极化、阳极的溶解、钝化和过钝化、阴极的电沉积等方面的知识; 可以用于电镀、电解、以及电分析等领域; 还可应用于金属的腐蚀和防护。因此, 对 Zn 极化曲线的测定具有重要意义。本实验是测定锌在不同 pH 溶液中的阳极极化曲线, 在酸性介质

中加入缓蚀剂后的极化曲线。通过极化曲线求得钝化电位范围、钝化电位、钝化电流等电化学参数, 探讨 pH、缓蚀剂对锌的腐蚀和钝化成膜的影响^[2]。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

DJS - 292 恒电位仪	分析天平
甘汞电极	铂电极 锌片
邻苯二甲酸氢钾 AR.	磷酸二氢钾 AR.

收稿日期: 2005 - 10 - 18

作者简介: 庄志萍(1963 -), 女, 江苏省人, 教授, 1986 年 7 月毕业黑龙江大学化学系, 理学学士学位, 从事物理化学教学和科研工作。

[5] DEITZEL J M, KLEINMEYER J, HARRIS D, et al. The effect of variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles[J]. Polymer, 2001, (42): 261 ~ 272.

[6] H FONG, I CHUN, D H RENEKER. Beaded nanofibers formed during electrospinning[J]. Polymer, 1999, 40: 4585 ~ 4592.

[7] LOPEZ - RUBIO A, LAGARON JM, GIMENEZ E, et al. Morphological Alterations Induced by Temperature and Humidity in Ethylene - Vinyl Alcohol Copolymers [J]. Macromolecules, 2003, 36: 9467 ~ 9476.



邻苯二甲酸氢钾 AR. 磷酸二氢钾 AR.
磷酸氢二钠 AR. 四硼酸钠 AR.
磷酸 AR. 硫脲 AR.

1.2 实验方法

1.2.1 溶液配制

浓度为 0.05 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液 pH = 4.00, 浓度为 0.025 mol/L Na₂HPO₄ + 0.025 mol/L KH₂PO₄ 的混合磷酸盐溶液 pH = 6.86, 浓度为 0.01 mol/L 的硼砂溶液 pH = 9.18, 0.6 mol/L 磷酸溶液 (两份)。含硫脲 0.5 mol/L 的 0.6 mol/L 磷酸溶液^[3]。

1.2.2 电极处理

用金相砂纸将研究电极打磨光亮平整, 用电解液电解, 再分别用丙酮, 蒸馏水清洗, 留下 1 cm² 面积, 用石蜡涂抹剩余面积, 备用^[4]。

1.2.3 极化曲线测定

参比电位的测量: 将工作方式置于“参比测量”, 负载置于电解池, 研究电极的开路电位, 其电位值应在 pH 4.00 时 E > 0.39V; pH 6.86 时 E < -0.24V; pH 9.18 时 E > 0.19V; 0.6 mol/L H₃PO₄ E > 1V; 含硫脲 0.5 mol/L 的 0.6 mol/L H₃PO₄ E > 1V。否则研究电极需要重新处理。

电化学体系的极化测定: 将负载选择置于电解池, 即接通电化学体系, 工作方式置于恒电位, 调节内给定电位使数字电压表显示为 -2.0V - 2.0V, 将电流电位的开关扳到电流, 记录此时的电流值^[5,6]。

2 实验结果分析

2.1 锌在缓冲溶液中的极化曲线分析

锌在不同缓冲溶液中的极化曲线如图 1、2、3,

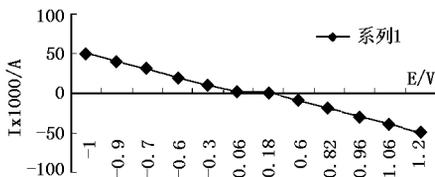


图1 锌在 pH=4.00 的缓冲溶液中的极化曲线
Fig.1 Polarization curve of zinc in pH=4 buffer solution

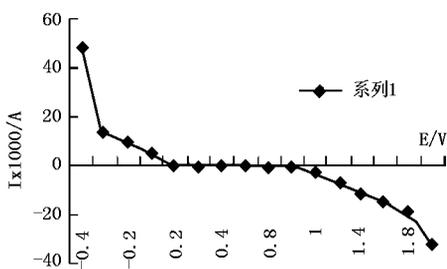


图2 锌在 pH=6.86 的缓冲溶液中的极化曲线
Fig.2 Polarization curve of zinc in pH=6.86 buffer solution

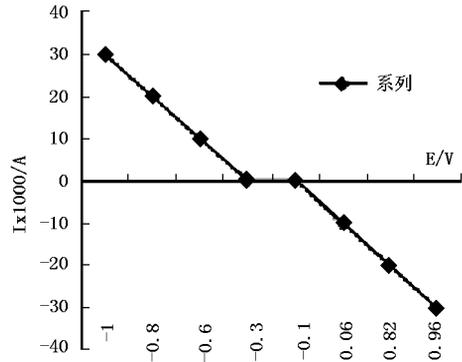


图3 锌在 pH=9.18 的缓冲溶液中的极化曲线
Fig.3 Polarization curve of zinc in pH=9.18 buffer solution

得锌在不同 pH 溶液中钝化电位 E_p 的范围, 详见表 1。锌在溶液中的 E_p 范围

表 1 锌在不同缓冲溶液中钝化电位和钝化电流

Table 1 Passivate electric potential and passivate current of zinc in different buffer solution

pH	E _p /V	I _p /A
4.00	0.060 - 0.080	3.391 × 10 ⁻⁴
6.86	0.220 - 0.600	2.105 × 10 ⁻⁴
9.18	-0.280 - 0.140	1.102 × 10 ⁻⁴

由表 1 可知, 锌在 pH 9.18 缓冲溶液中的钝化电位比在 pH 4.00 和 pH 6.86 中低, 而钝化电位的范围更宽, 说明锌在此种溶液中更容易钝化。钝化电流都很小, 在同一个数量级。一般来说, 随着溶液 pH 增加, 锌更容易钝化。该实验中, pH 9.18 缓冲溶液是四硼酸钠盐, 溶液呈碱性, 锌在此溶液中生成了致密的氢氧化膜, 从而阻碍腐蚀^[7]。这也是锌在 pH 9.18 缓冲溶液中钝化电位最低, 钝化电位范围最宽的原因。

2.2 缓蚀剂对锌的极化曲线的影响

实验测定了锌在 0.6 mol/L H₃PO₄ 溶液和含硫脲 0.5 mol/L 的 0.6 mol/L H₃PO₄ 的溶液中的极化曲线, 见图 4。加入硫脲后, 阻碍了阳极过程, 腐蚀电流下降。

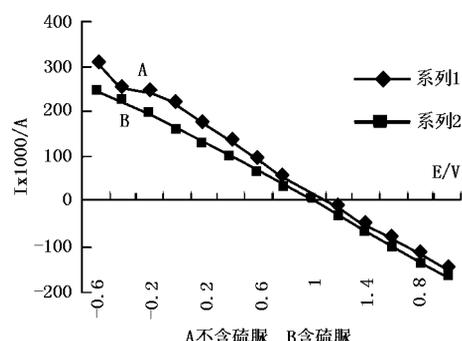


图4 缓蚀剂对锌的极化曲线的影响
Fig.4 Effect of corrosion inhibitor on polarization curve of zinc

(下转第 210 页)

2 结果与讨论

按前述实验步骤进行实验的结果,由化学工作站给出哈尔滨风干肠香辛料收集到的挥发性物质的总离子流图,分别示于图 1 和图 2。

确认的哈尔滨风干肠香辛料挥发性香气成分中的化学成分及求得的各化学成分在挥发性香气成分中的相对百分含量列于表 1。

从哈尔滨风干肠香辛料 FX₁ 的挥发性香气成分中鉴定出 20 中化合物。其主要成分为:乙酸,呋喃甲醛, - 蒎烯, 1- 甲基- 2- (1- 甲基)乙苯, 柠檬油精, 桉叶醇, 3, 7- 二甲基- 3- 羟基- 1, 6- 辛二烯, 2- 乙基- 3- 羟基- 4- 羰基- 2, 5- 己烯醚, 胡薄荷酮, 乙酸冰片酯, 1, 4- 萘醌, DL- 柠檬烯, 甲氧基丙烯酚, - 绿叶烯, 6- 特丁基- 2, 4- 丙基苯酚, 依兰烯, 1, 5- 二甲基- 4- 己烯- 2- 甲基- 2, 3- 环己二烯, 5, 6- 二甲氧基茛菪酮, 辛酸乙酯, 1, 2, 3- 甲氧基- 5(2- 丙基)苯。

从哈尔滨风干肠香辛料 FX₂ 的挥发性香气成分中鉴定出 22 中化合物,其主要成分为:乙酸,吡啶, 苯甲醛, - 蒎烯, 1- 甲基- 2- (1- 甲基)乙苯, 柠檬油精, 桉叶醇, 1- 甲基- 4- (1- 甲基)- 乙基苯, 3, 7- 二甲基- 3- 羟基- 1, 6- 辛二烯, 胡薄荷酮, 丁香酚, 1, 4- 萘醌, 甲氧基丙烯酚, - 绿叶烯, 6-

特丁基- 2, 4- 丙基苯酚, 依兰烯, 1, 5- 二甲基- 4- 己烯- 4- 甲基苯, 1, 5- 二甲基- 4- 己烯- 2- 甲基- 2, 3- 环己二烯, - 蒎烯, 5, 6- 二甲氧基茛菪酮, 辛酸乙酯, 1, 2, 3- 甲氧基- 5(2- 丙基)苯。

3 结论

应用静态顶空进样器处理风干肠香辛料,并采用气相色谱-质谱联用技术分别对收集到的挥发性成分进行分离和检验。通过检索 Nis98 谱图库,并结合标准质谱图和有关文献,分别确认了 20 种和 22 种化学成分,同时还运用峰面积归一化法通过 GI70LBA 化学工作站数据处理系统,求得各化学成分在收集到的挥发性香气成分中的相对百分含量,这将为进一步开发利用化合物香气成分在风干肠中进行增香的研究提供科学依据。

参考文献:

- [1] COPPOLA R. Characterization of lactobacilli involved in the ripening of Soppressata molisana, a typical southern Italy fermented sausage [J]. J. food Microbiology, 1998, 15(3): 347 ~ 354.
- [2] CORNEJO, I CARRASCOSA A V. Characterization of Micrococccaceae strains selected as potential starter cultures in Spanish dry cured ham process [J]. 1. Fast process. Fleischwirtschaft, 1991, 71(1): 66 ~ 68.
- [3] 张春晖, 夏双梅. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析发酵香肠挥发性成分[J]. 分析科学学报, 2005, (3).
- [4] 施钧慧, 汪聪慧. 香料质谱图集[M]. 北京: 中国质谱学会, 1992.

(上接第 207 页)

硫脲属于有机缓蚀剂,有机缓蚀剂的作用主要是被吸附在金属的阴、阳极表面,增加了电极过程的活化能,减缓电极反应速率,减小电流密度,从而使金属溶解速度减慢。由于缓蚀剂分子结构的关系,分子带极性基的一端被金属表面吸附,而分子中疏水的一端向上形成定向排列,结果使得介质被缓蚀剂分子排挤出来,将介质与金属表面分隔开,从而大大降低金属的腐蚀速度^[2]。

3 结论

(1) 通过极化曲线的测定可获得钝化电位范围、钝化电位、钝化电流等电化学参数。

(2) 随着溶液 pH 增加,锌更容易钝化。当溶液中含有能使锌生成致密氢氧化膜的成分时,锌在 pH > 4 溶液中也能很好的钝化。

(3) 硫脲在磷酸溶液中,既阻碍了锌的阳极过程,也阻碍了锌的阴极过程,减小了锌的自腐蚀电

流。

极化曲线的测量对化学电源、电镀、电冶金、电解、金属防腐蚀和电化学基础研究等有着重要的意义^[8]。

参考文献:

- [1] 木冠南, 刘光恒, 张瑾. 磷酸溶液中 DDA 在锌表面的吸附极其缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2002, 18(11): 1023 ~ 1024.
- [2] 夏春兰. 铁极化曲线的测定及应用实验研究[J]. 大学化学, 2003, 18(5): 38 ~ 41.
- [3] 淮阴师范学院化学系. 物理化学实验[M]. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 133 ~ 134.
- [4] 庄志萍, 马天慧, 贾林艳. 物理化学实验与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2002: 79 ~ 81.
- [5] 北京大学化学系物理化学教研室. 物理化学实验[M]. 第 3 版. 北京: 北京大学出版社, 1995: 169 ~ 172.
- [6] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987: 103.
- [7] 叶康民. 金属腐蚀与防护概论[M]. 北京: 人民教育出版社, 1980: 83.
- [8] 杨文治. 电化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1982: 249.