

[文章编号] 1004-0609(2002)06-1263-05

Fe²⁺ 在 T.f 菌修饰粉末微电极表面氧化的电化学^①

李宏煦¹, 王淀佐¹, 胡岳华², 邱冠周², 阮仁满¹

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘要] 制备了 T.f 菌修饰碳粉粉末微电极, 应用细菌修饰粉末微电极系统研究了 Fe²⁺ 在 T.f 菌存在时氧化的电化学反应机理, 并测定了相应的电极过程动力学参数。循环伏安研究表明, Fe²⁺ 在 T.f 菌修饰粉末微电极上的氧化反应是一可逆反应, 且 Fe²⁺ 浓度在 0.22 mol/L 以下变动时, Fe²⁺ 氧化反应的可逆程度不变。对于快速扫描过程, 通过 T.f 菌修饰粉末微电极上的电流为微盘电流与薄层电流之和。电化学动力学研究认为 Fe²⁺ 在 T.f 菌修饰粉末微电极上的氧化反应受扩散过程影响, 稳态极化法测定的极限扩散电流密度为 $J_L = 18.5 \text{ mA/m}^2$, 以此计算的电荷扩散系数为 $6.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

[关键词] 细菌浸矿; T.f 菌修饰粉末微电极; 电化学机理

[中图分类号] TF 111

[文献标识码] A

T.f 菌为生物冶金浸矿过程的主导菌种, 其氧化能自养菌, 可以氧化硫及亚铁而获得能量, 但其氧化亚铁的速度远远高于氧化硫的速度, 其氧化 1 mol 硫所需时间大概可氧化 104 mol 亚铁。T.f 菌体内每生成 1 mol ATP 所需要的能量为 37.2~66.69 kJ, 产生 1 mol ATP 需消耗 2 mol 或更多的 Fe²⁺。为了有足够的能量来维持正常的生长, T.f 菌必须迅速氧化大量的 Fe²⁺。在细菌浸矿过程中, 其对 Fe²⁺ 的氧化具有极其重要的作用: 一方面, Fe²⁺ 的氧化为 T.f 菌的生长提供能量以完成其生理代谢, 促进了 T.f 菌的生长繁殖, 增大细菌数量, 为细菌浸矿提供基础^[1~3]; 另一方面, Fe²⁺ 氧化产生的 Fe³⁺ 对硫化矿具有氧化浸出作用, 即细菌浸出的间接作用。报道表明, 细菌浸矿的作用主要为间接作用^[4~6], 故研究 T.f 菌存在时溶液中 Fe²⁺ 的氧化很有必要。目前, 对于细菌生长及不同条件对细菌氧化 Fe²⁺ 能力影响的研究较多, 但就细菌存在时 Fe²⁺ 氧化的机理研究较少。电化学方法是研究化学反应机理的有效手段, 本文作者应用 T.f 菌修饰碳糊粉末, 制备出细菌修饰粉末微电极^[7, 8], 研究了其氧化 Fe²⁺ 的电化学机理及电极过程动力学, 这对认识 Fe²⁺ 氧化反应的特征及制备 T.f 菌修饰粉末微电极提供了依据。

1 实验

1.1 T.f 菌的分离、纯化

浸矿主导菌株 T.f 菌是由广东大宝山酸性矿坑水中分离、纯化得到, 并根据实验需要驯化。T.f 菌培养基用标准 9K 培养基, 其组成为(g/L): (NH₄)₂SO₄, 3.0; KCL, 0.1; K₂HPO₄, 0.5; MgSO₄·7H₂O, 0.5; Ca(NO₂)₃, 0.01; Fe²⁺, 9。以上试剂均为分析纯, 培养基用去离子水配制, 培养基 pH 根据需要用 6 mol/L 的 H₂SO₄ 调节。

1.2 T.f 菌修饰粉末微电极的制备

制备微铂盘电极时, 用煮沸王水将其腐蚀出 1 个 20~50 μm 深的微孔。取光谱纯石墨粉, 加入一定量纯 T.f 菌液, 搅拌均匀, 制成为细菌修饰粉末, T.f 菌则通过细胞表面分泌出的蛋白物粘附于碳糊表面, 待一定时间后, 压入微电极中便制成细菌修饰碳糊粉末微电极, 压入时将粉末放于平镜上, 反复加压以保证电极表面平整光洁。

1.3 电化学实验

稳态极化曲线、循环伏安曲线等的测定采用典型的三电极体系, 以 T.f 菌修饰粉末微电极为工作电极, 饱和氯化钾甘汞电极为参比电极, 铂片电极为对电极, 参比电极和工作电极之间由带有鲁金毛细管的盐桥连接。在 500 mL 的电解槽中, 用英国 Solartron 公司的 S1-1287 电化学测量系统(包括恒电位仪、信号发生器、函数记录仪、P III 计算机、Corrware 和 Corrview 测试软件)进行测试, 电解质

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(50204001) [收稿日期] 2001-11-27; [修订日期] 2002-05-23

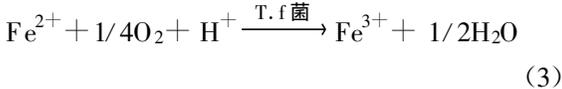
[作者简介] 李宏煦(1971-), 男, 博士, 高级工程师。

为9 K液(其中, 配制9K培养液及其它用的化学药品均为分析纯, 配制溶液及洗涤均用去离子水)。

2 结果与讨论

2.1 T.f菌氧化 Fe²⁺ 的循环伏安法特性

T.f菌的高氧化还原电位呼吸链由几种细胞色素、一种细胞色素氧化酶和一种新型的含铜蛋白(褐铜蛋白)所组成, 此链呈有方向性排列, 这种氧化还原原壁会催化电子由 Fe²⁺ 到氧, 从而使 T.f 菌获得能量而完成一系列生理代谢过程, 在跨膜电子传递的同时伴有质子的消耗。Fe²⁺ 氧化响应 T.f 菌生长可用细胞外的电化学反应式来标度, 其过程可表示如下:



在电化学测试过程中, 溶液(培养基)中的 Fe²⁺ 便吸附于细菌修饰粉末微电极上发生氧化还原反应, 在循环伏安扫描的正向过程发生 Fe²⁺ 的氧化反应, 反向扫描时则发生(3)式表示反应的逆反应。在不同扫描速度下, T.f 菌修饰碳糊微电极的循环伏安曲线如图 1 所示, 由图可知, 随着扫描速度的增加 J_p 增大, 阳极峰电流 J_{pa} 始终与阴极峰电流 J_{pc} 基本相等, 可以推断反应为可逆反应。J_p 与扫描速度的平方根 v^{1/2} 之间的关系如图 2 所示, 氧化峰与还原峰的电位差 Δφ_p 与扫描速度的关系如图 3 所示。由图 2、图 3 可知, J_p 与 v^{1/2} 的关系明显偏离了直线, Δφ_p 亦随扫描速度而变化, 而 φ_p 与半峰电位 φ_{p/2} 之差 Δφ_{p'} 却不随扫描速度变化, 结果如图 4 所示。

出现上述现象的原因在于粉末微电极在扫描时, 极化电流由薄层电流与微盘电流组成, 当以较快扫描速度进行循环伏安测量时, “薄层电极”效应不可忽视, 通过粉末微电极的总电流为薄层电极电流和微盘电极电流之和⁹。其中, 薄层电极的电流(以下用下标 t 表示薄层电极)为

$$J_t = \frac{n^2 F^2 v c^* V \exp[(nf/RT)(\varphi - \varphi'_0)]}{RT \{1 + \exp[(nF/RT)(\varphi - \varphi'_0)]\}^2} \quad (4)$$

式中 V 为薄层电极液相体积, φ 为极化电位, v 为扫描速度, c* 为反应本体物浓度, n 为反应电子数, F 为法拉第常数。

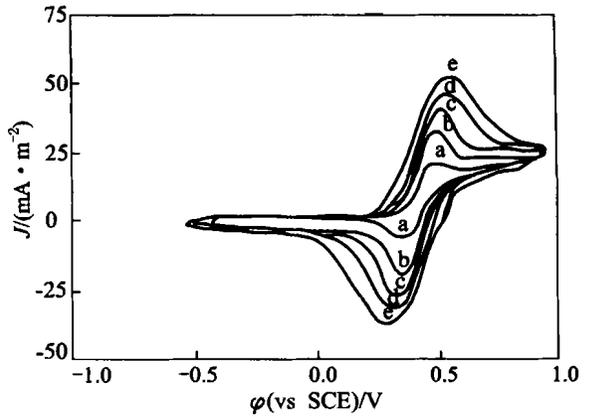


图 1 不同扫描速度时 Fe²⁺ 在 T.f 菌修饰碳糊微电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cycle voltammograms of Fe²⁺ on T.f modified carbon micro electrode under different scan rates

(r₀ = 50 × 10⁻⁵ m, pH = 2.0
t = 25 °C, c(FeSO₄) = 0.16 mol/L
initial sweep: anode
a—1 mV·s⁻¹; b—2 mV·s⁻¹; c—3 mV·s⁻¹;
d—4 mV·s⁻¹; e—5 mV·s⁻¹

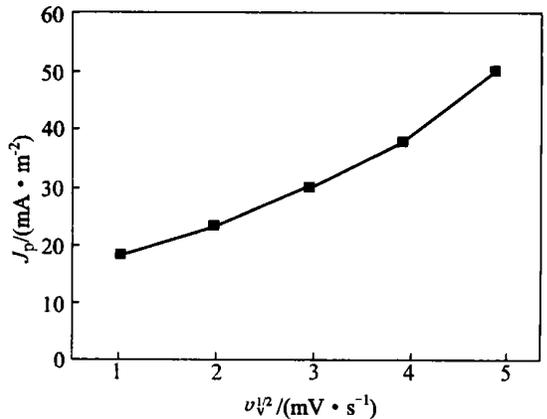


图 2 J_p - v^{1/2} 关系曲线

Fig. 2 Relation between anode peak current and v^{1/2}

另外, 应用无因次参数 σ [(DRT/nFvr₀²)^{1/2}] 可以表征微盘电极边缘效应的影响, 当 r₀ 较大和 σ 较小时, 可以忽略边缘效应。由于 r₀ = 5.0 × 10⁻³ cm, 故可以忽略边缘效应, 此时, 微盘电极电流(以下用下标 m 表示微盘电极)为¹⁰

$$J_m = nFS'c^* (\pi D\alpha)^{1/2} x(\alpha) \quad (5)$$

$$\alpha = nFv/RT, \quad \alpha t = nF(\varphi - \varphi'_0)/RT, \quad \text{因而有} \\ J_m = (\alpha/RT)^{1/2} (nF)^{3/2} S'D^{1/2} c^* x[nF/RT(\varphi - \varphi'_0)] v^{1/2} \quad (6)$$

式中 S' 为微电极外表面微盘电极表面积, x(α)

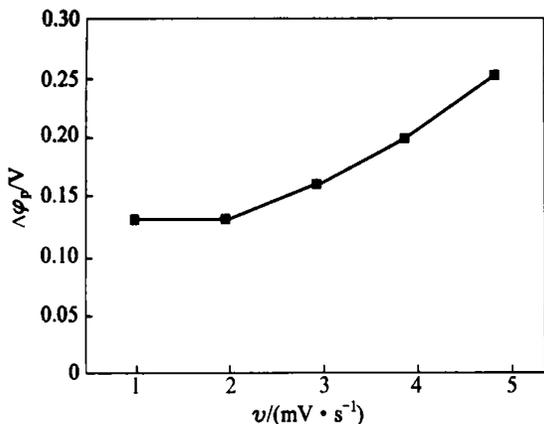


图 3 Δφ_p 与 v 的关系
Fig. 3 Dependence of Δφ_p on v

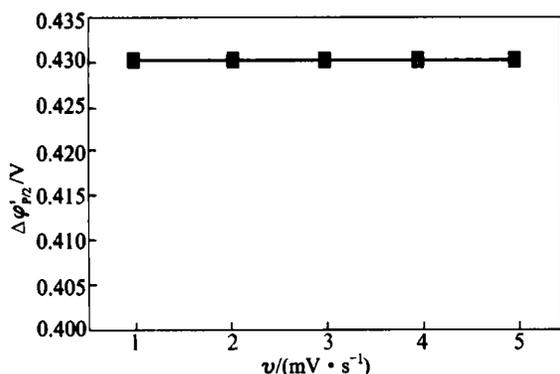


图 4 Δφ'_{p/2} 与 v 的关系
Fig. 4 Relation between Δφ'_{p/2} and v

为无因次电流函数, D 为反应离子扩散系数。通过粉末微电极的总电流可表示为

$$J = J_t + J_m = c_1 v + c_2 v^{1/2} \quad (7)$$

$$c_1 = \frac{n^2 F^2 c^* V}{RT} \frac{\exp[(nF/RT)(\varphi - \varphi'_0)]}{\{1 + \exp[(nF/RT)(\varphi - \varphi'_0)]\}^2} \quad (8)$$

$$c_2 = (\pi/RT)^{1/2} (nF)^{3/2} S'D^{1/2} c^* x [nF/RT(\varphi - \varphi'_0)] \quad (9)$$

对于可逆过程, 1 相应于薄层电极给出的峰值电势 $\varphi_{ip} = \varphi'_0$, 而 $\Delta\varphi_{ip} = 0$; 平面电极上相应于峰值电流的电势 $\varphi_{mp} = \varphi_0 - 1.109 RT/nF$, 即 φ_{mp} 要比 φ_{ip} 更负 $28.5/n$ mV。由式(4)可知, T.f 菌修饰粉末微电极上通过的总电流等于 J_t 与 J_m 的加和, 故 φ_p 必然介于 φ_{mp} 与 φ_{ip} 之间, 而使 $\Delta\varphi_p$ 较平面微电极上的 $\Delta\varphi_p$ 小; 当 v 增大时, J_t 比 J_m 增长快得多, 因此, $\Delta\varphi_p$ 随 v 增大而减小, 当电势扫描速度增加到一定程度后, 尽管有薄层电极影响, 加快 v 会使 $\Delta\varphi_p$ 增大, 当 v 增大到一定值后, $\Delta\varphi_p$ 开始随

v 加快而上升, 这与图 3 结果一致。

由于 $\Delta\varphi_p$ 随扫描速度变化较小, 作一级近似可认为峰值电势 φ_p 不变, 亦可认为式(8)和(9)中的 c_1, c_2 值恒定, 式(7)可改写成

$$J_p = J_t(\varphi_p) + J_m(\varphi_p) = c_1(\varphi_p)v + c_2(\varphi_p)v^{1/2} \quad (10)$$

由式(10)可见 $J_p - v^{1/2}$ 关系为二次曲线。故图 2 中的曲线偏离直线, 呈二次曲线状, 这与实验结果一致, 但这并不影响对反应可逆性的判断^[10, 11]。 $\Delta\varphi'_{p/2}$ 与 v 的关系如图 4 所示, 为一直线, 说明 FeSO₄ 在 T.f 菌修饰碳糊微电极上的氧化的电极过程是一可逆过程。

当扫描速度为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 在不同浓度 FeSO₄ 溶液中, Fe²⁺ 在 T.f 菌修饰碳糊微电极上的循环伏安曲线如图 5 所示, 可见当 Fe²⁺ 浓度分别为 0.09 mol/L , 0.16 mol/L , 0.22 mol/L 时, 阳极峰电流依次为 33.97 mA/m^2 , 3.937 mA/m^2 , 6.397 mA/m^2 , 相应的阴极峰电流与阳极峰电流相等, 峰电位不随本体 Fe²⁺ 浓度的变化而变化, 可见, Fe²⁺ 浓度的改变并不影响反应的可逆性, 整个过程是一可逆过程。

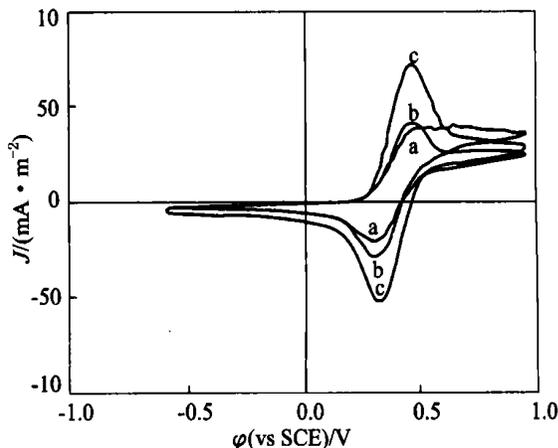


图 5 不同 Fe²⁺ 浓度时 Fe²⁺ 在 T.f 菌修饰碳糊微电极上的循环伏安曲线

Fig. 5 Cycle voltammograms of Fe²⁺ on T.f modified carbon micro electrode in different Fe²⁺ concentration solution
($r_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$, $v = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 2.0$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{FeSO}_4) = 0.16 \text{ mol/L}$, initial sweep; anode)
a— 0.09 mol/L ; b— 0.16 mol/L ; c— 0.22 mol/L

2.2 T.f 菌氧化 Fe²⁺ 的稳态过程行为

图 6 所示是在 9 K 液, pH 为 2 时, 用 T.f 菌修饰电极及未修饰的碳粉电极测得的 FeSO₄ 氧化过

程的稳态极化曲线。由图可知当 T.f 菌存在时 $J_L = 18.5 \text{ mA/m}^2$ 。

根据图 6 中 T.f 菌修饰电极稳态极化曲线绘值的半对数曲线(如图 7 所示), 微盘电极上的极限扩散电流为^[11]

$$J_L = 4nFDc_0^* \quad (11)$$

式中 J_L 为极限扩散电流, n 为反应电子数, r_0 为平面微盘电极半径, D 为反应粒子的扩散系数, c^* 为反应粒子的本体浓度。

根据图 7 中 φ 与 $\ln[J_s/(J_L - J_s)]$ 呈线性关系, 说明 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上阳极氧化受扩散控制。根据式(11), 由极限扩散电流大小可求得扩散系数 $D_J = 6.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

由以上计算看出, 细菌修饰碳粉微电极稳态极

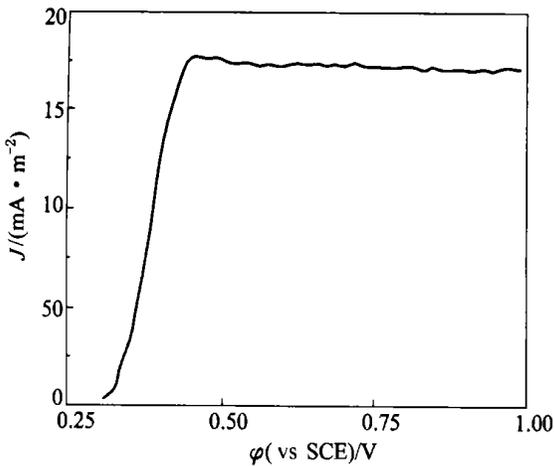


图 6 T.f 菌修饰粉末微电极的稳态极化曲线

Fig. 6 Steady-state polarization curve of T.f modified carbon powder micro electrode

($r_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ m}$, $v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $T = 298 \text{ K}$, $c(\text{FeSO}_4) = 0.16 \text{ mol/L}$)

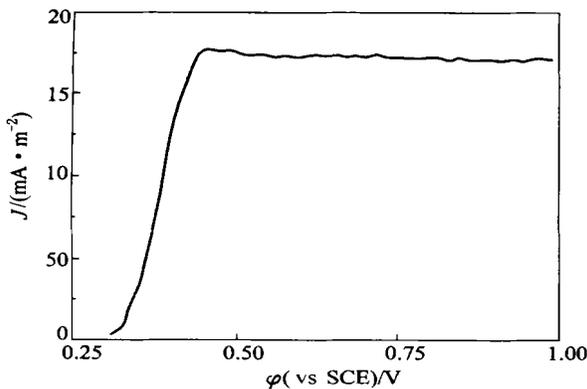


图 7 根据图 6 绘制的半对数曲线

Fig. 7 Tafel plot of polarization curve shown in Fig. 6

化过程的结果符合圆盘微电极的电极过程方程, 这是由于粉末微电极中细菌修饰粉末层的厚度 d 较小(约 $5 \mu\text{m}$), 当测量速度不太快时, d 远小于扩散层厚度 δ 因此, 可以认为粉末内反应粒子的浓度等于微电极外表面上的反应粒子浓度 c^s 。另一方面, 由于粉末之间的空隙及内孔中侵入溶液, 以及粉末层表面积 S 与粉末层内可含液的体积 V 的比 (S/V) 较大, 细菌修饰粉末层又可视为一薄层电极。因此, 粉末微电极可看作是由有相同 r_0 的微盘外表面及电极外液相组成的平面微电极和由粉末层内表面及其中所含液相组成的薄层电极并联组成, 并且, 粉末微电极的行为是二者的加和。在稳态测量时, 由于测量速度慢, 薄层电极引起的暂态电流可以忽略, 当达到扩散极限电流区后, 粉末电极外表面附近液相中的反应粒子浓度已趋于零, 电化学反应仅发生在外表面上, 因此此时粉末微电极与相同的微盘电极等效, 稳态半对数极化曲线可以认为不受粉末层引起的暂态电流的影响, 因此, 呈现出与微盘电极相同的特征。

3 结论

1) 应用 T.f 菌修饰粉末微电极来揭示细菌氧化 Fe^{2+} 的氧化反应机理与特征是可行的。循环伏安研究表明, Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上的氧化反应是一可逆反应。

2) 电化学动力学研究认为 Fe^{2+} 在 T.f 菌修饰粉末微电极上的氧化反应受扩散过程影响, 稳态极化法测定的极限扩散电流密度为 $J_L = 1.85 \text{ mA/m}^2$, 以此计算的电荷扩散系数为 $6.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。对 Fe^{2+} 在 T 菌修饰粉末微电极上氧化的反应特征的揭示为认识细菌浸矿原理及进一步建立细菌浸矿理论提供了部分依据。

[REFERENCES]

[1] Tuovinen O H, Kelly D P. Studies on the growth of thiobacillus ferrooxidans. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers, and comparison with $^{14}\text{CO}_2$ fixation and iron oxidation as measures of growth[J]. Archrv fur Mikrobiologie, 1973, 88: 285 - 98.

[2] Tuovinen O H, Kelly D P. Studies on the growth of Thiobacillus ferrooxidans. II. Toxicity of uranium to growing cultures and tolerance conferred by mutation,

- other metal cations and EDTA[J]. Archives of Microbiology, 1974, 95: 153 - 164.
- [3] Nagpal S. A structured model for Thiobacillus ferrooxidans growth on ferrous iron[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, 53(3): 310 - 319.
- [4] Boon M, Heijnen J J. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes [J]. Hydrometallurgy, 1998, 48: 27 - 44.
- [5] Boon M, Luyben K Ch A M, Heijnen J J. The use of on-line off-gas analyses and stoichiometry in the bio-oxidation kinetics of sulphide minerals[J]. Hydrometallurgy, 1998, 48: 1 - 26.
- [6] Samposn M I, Phillips C V, Blake R C. Influence of the attachment of acidophilic bacteria during the oxidation of sulfides[J]. Minerals Engineering, 2000, 13: 373 - 89.
- [7] 但德忠, 陈文, 龚峰景, 等. 聚氯乙烯膜修饰碳微电极的研制及应用[J]. 分析化学, 2000, 28: 1150 - 1154.
DAN De-zhong, CHEN Wen, GONG Fen-jing et al. Development and application of poly vinyl chloride film modified carbon microelectrode[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28: 1150 - 1154
- [8] 胡荣宗, 许浩, 付景坤, 等. 还原菌修饰碳糊电极研究及对微量金进行的测定[J]. 电化学, 1998, 4(3): 323 - 327.
- HU Rong-zong, XU Hao, FU Jing-kun et al. Electrochemical determination of trace amounts of gold (III) by cathodic stripping voltammetry using a carbon paste electrode modified with bacteria[J]. Electrochemistry, 1998, 4(3): 323 - 327.
- [9] 张祖训. 超微电极电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
ZHANG Zu-xun. The Electrochemistry of Ultra Micro-Electrode[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [10] 金葆康, 张祖训. 超微盘电极线性准稳态可逆波及其导数波理论[J]. 化学学报, 1995, 53: 480 - 487.
JIN Bao-kang, ZHANG Zu-xun. The theory of linear sweep and its derivative voltammetry for quasi-steady-state reversible wave at ultra micro disk electrode[J]. Acta Chimica Sinica, 1995, 53: 480 - 487
- [11] 庄乾坤, 陈洪渊. 超微盘、微半球电极上准稳态电流公式及其实验验证[J]. 化学学报, 1996, 54: 1121 - 1127.
ZHUANG qian-kun, CHENG Hong-yuan. The equations of the quasi-steady-state voltammetric curves at disk and hemispherical micro electrodes[J]. Acta Chimica Sinica, 1996, 54: 1121 - 1127.

Electrochemistry on oxidation of Fe^{2+} on thiobacillus ferrooxidans modified powder microelectrode

LI Hong-xu¹, WANG Dian-zuo¹, HU Yue-hua², QIU Guan-zhou², RUAN Ren-man¹

(1. General Research Institute for Nonferrous Metal, Beijing 100088, China;

2. Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[**Abstract**] The thiobacillus ferrooxidans modified carbon powder microelectrode is prepared, and using it the electrochemical mechanisms of the Fe^{2+} oxidation are studied and the relatively dynamic parameters are measured. Cyclic voltammetry studies show that the oxidation on of Fe^{2+} the T. ferrooxidans modified carbon powder microelectrode is a reversibility reaction, and at $c(\text{Fe}^{2+}) < 0.16 \text{ mol/L}$, the concentration variation of ferrous concentration can not change the reversibility of oxidation reaction. Under quick scan speed, the current through the T. ferrooxidans modified powder microelectrode include the micro-disc and thin layer current. The electrochemical dynamic studies show that the oxidation reaction of Fe^{2+} is controlled by diffusion process. By steady potential dynamic measurement, the uni-diffusion current is 18.5 mA/m^2 and the charge diffusion coefficient is $6.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

[**Key words**] bio-leaching; T. f modified powder electrode; electrochemical mechanism

(编辑 朱忠国)