

用逆向伏安法测定珠峰样品中铜、铅、锌、镉

中国科学院环境化学研究所无机分析室

中国科学院贵阳地球化学研究所环境室

摘 要

本文提出一种玻碳电极简易制备方法。在 0.1N 氯化铵 ($\text{pH}2-4$) 底液中,用示波极谱仪(线性变电位)逆向伏安法,可以定量测定 $10^{-8}-10^{-12}$ 克/毫升铜铅锌镉。天然水样及部分生物样品测定结果跟原子吸收(503 型、石墨炉)法一致。

用碳作为工作电极的逆向伏安法是一种灵敏的分析技术。各种碳材料中以玻碳性能最好。由于它硬度大、耐腐蚀和高度的气体不可透性,现在已经制得长久重现的固体电极。同位镀汞(in situ)方法提高了逆向伏安法的重现性和分辨力,因为生成的汞膜极薄($0.001-0.01\mu$),相对地提高了汞层中金属的浓度,使测定灵敏度进一步提高。逆向伏安法使用的仪器(普通极谱仪)简单价廉,操作方便,无需很多辅助设备,日常分析耗资少,是一种便于推广的灵敏测试技术。

用玻碳电极逆向伏安法分析重金属元素,由于铜对锌的干扰,多半难于得到锌的精确测定。本文试以氯化铵为底液,对铜、铅、锌、镉的测定条件进行了试验,并提出一种简易的玻碳电极制备方法,用于分析珠峰天然水样及部分生物样品中的铜、铅、锌、镉,跟原子吸收法比较,结果满意。

一、电极、仪器、试剂

1. 玻碳电极的制备: 将市售玻碳片(上海炭素厂)切成 3.5 毫米宽的条,磨成直径为 3 毫米的均匀圆棒,用 M10-No.04 号细砂纸抛光圆周,截成长约 20 毫米圆柱体,一头稍细,细端朝上,在圆柱体周围均匀地涂上一薄

层 α 胶凉干后再涂一层,并迅速用力压进事先车好的聚四氟乙烯管模(外径 8.0 毫米,内径 2.8 毫米,长 50 毫米)中,置于室温($\sim 30-35^\circ\text{C}$)凉干,用汞作接触,铂丝作导线。

2. 电极的抛光和前处理: 先用较粗砂纸磨平电极表面,将电极装进抛光盘(直径 5 厘米、厚 5 厘米的聚四氟乙烯,垂直打上 8.2 毫米小孔,电极置于孔内),在高速转动的金相砂纸(M10-No.04)上抛光,并得到垂直的平面,待电极表面光亮如镜后,再将砂纸反过来,继续在不带砂粒的纸上高速抛光 3—5 分钟,直至用 20 倍放大镜看不出有任何斑痕为止。取出电极,用事先浸泡过的擦镜纸*小心擦去油污和碳粉,用蒸馏水反复洗净,置于 1N K_2SO_4 底液中, -1.0V 电解 5 分钟,再在 $+1.0\text{V}$ 氧化 5 分钟,置电位于 $+0.25-0.25\text{V}$ 间循环扫描,直至残余电流稳定。在中性 1N K_2SO_4 介质中,从 $-1.0\text{V}-+1.3\text{V}$ 间残余电流变化小于 $3\mu\text{A}$ 。

电极用 $\phi 0.5$ 毫米,长约 20 厘米的铂丝卷成螺旋形,装在充满 1N KCl 溶液的石英管中,管底用石英砂心及琼脂塞跟阴极管分开。参考电极用 AgCl/Ag 电极,装置跟对电极一

* 用乙醇:乙酸乙酯:水=1:1:1 浸泡 24 小时。

样。用 10 毫升石英坩埚(石英杯)作电解池,可逆马达带动石英搅拌器搅动溶液。整个电解池装置见图 1。

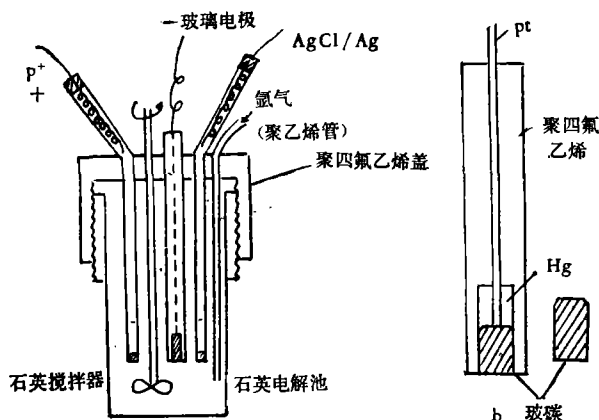


图 1 电解池体系(a)及玻碳电极(b)

3. 仪器: JP-1A 型示波极谱仪(成都仪器厂)稍经改装,将仪器上原电容器 C_6 改为由一单刀五掷开关控制的一组电容,其值分别为 0.5、1.0、2.0、4.0 及 6.0 μf ,仪器的扫描速率有五挡可变。为得到适当的扫描长度,将原电阻 R_{72} 改为 4.4M Ω 电位器,其阻值可变。仪器的休止时间改变了,这在逆向伏安分析上可不管。为了扩大仪器的起始正电位,将原电阻 R_{38} 改为 51K,这样正电位起始值可大于 1.0V。

4. 试剂: 底液用特纯级盐酸 3.2 毫升,加特纯氢氧化铵 4.0 毫升,重蒸石英水 476 毫升,配成 0.1N 氯化铵, pH $\sim$ 2.5—3.5。高氯酸、硝酸皆为一级试剂,氯化钾由分析纯试剂经两次重结晶。用两次蒸馏汞溶于硝酸,配成 10^{-2}MHg^{2+} —1NHNO₃ 备用。铜、铅、锌、镉的标准溶液皆配成 1.0 毫克/毫升保存,稀溶液每天新配。所有溶液皆由二次石英蒸馏水配制。

二、操作步骤

取 1—5 毫升底液(内含 $1 \times 10^{-4}\text{MHg}^{2+}$)于电解池,加入铜、铅、锌、镉标准(1.0^{-3} 克/毫升),开动搅拌器搅动溶液,并通氩气除氧,于

—0.9V 电解 1 分钟,停止搅拌和氩气,静止 15 秒,从 —0.9V 向 0V 扫描,从示波管屏上读取铜、铅、镉的峰电流 i_p 及峰电位 E_p 值。 E_p 分别为 —0.18、—0.45、—0.6V_{vs}AgCl/Ag。测定后将电极置于 +1.0V 氧化 1 分钟,取出电极,用擦镜纸轻擦电极表面,再以石英水洗净,用干滤纸吸掉电极上附着的水珠,放回电解池,试液经适当冲稀后,—1.10V 电解 1 分钟测 Zn, $E_{p\text{Zn}} \sim -1.0\text{V}$ 。如果测定液中 $\text{Cu} < 1 \times 10^{-9}$ 克/毫升或 $\text{Cu}/\text{Zn} < 1$ 时,可在 —1.10V 一次电解,同时测定铜、铅、锌、镉。

三、实验条件的选择 和实验结果

1. 底液: 铜、铅、锌、镉在氯化铵、溴化钾、硫酸钠、醋酸缓冲液及近中性和微碱性柠檬酸盐、酒石酸盐介质中都有良好的阳极解脱峰。在这些底液中,阳极解脱峰形和测定灵敏度十分相近,为底液纯化方便起见,直接用特纯盐酸和氨水配成 pH $\sim$ 3 的 0.1N 氯化铵作底液。 $[\text{Cl}^-]$ 从 0.02—0.2M 间变化,本文选用 0.1N 氯化铵 (pH2—4) 作底液,解脱峰电位 E_p 随 pH 变化(见图 2),当 pH 从 1.3 变到 9.0 时,各元素的 E_p 值变化分别为: Cu (—0.15——0.4V); Pb (—0.45——0.52V); Cd (—0.58——0.65V); Zn (—0.98——1.1V)。

2. 电解电位对 i_p 影响: 图 3 表示电解电位 E_e 对 i_p 的影响。当 E_e 比 E_p 负 200mV 左右时, i_p 达恒定值。电解富集 Cu 的电位不宜比 —0.9V 更负,否则 Cu 的阳极峰基底倾斜。

3. 加入 Hg^{2+} 量对解脱峰的影响: 底液中引进少量 Hg^{2+} 能够减少金属间相互干扰,提高测定灵敏度和分辨力。加入 Hg^{2+} 量对峰高及峰形有影响(见表 1)。当 Hg^{2+} 量小于 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 时, Pb、Zn 峰分裂或不尖; $\text{Hg}^{2+} > 1 \times 10^{-3}\text{M}$ 时, Cu 的峰降低。本实验选用 $1 \times 10^{-4}\text{M Hg}^{2+}$, 测定元素都有良好的解脱峰。

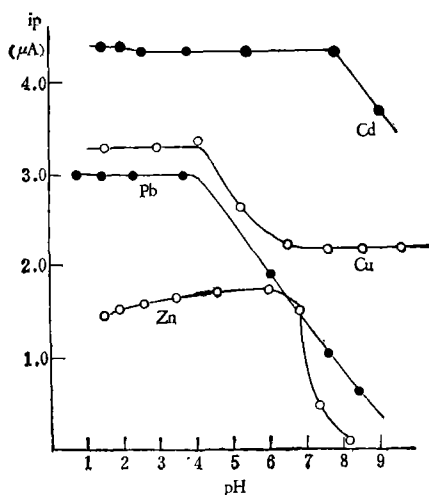


图2 底液 pH 对解脱峰 i_p 的影响

0.1N NH₄Cl— 1×10^{-4} M Hg²⁺; $t_e = 1$ 分钟; $v = 39.5$ mV/s; $E_e = -0.9$ V (Cu, Pb, Cd), -1.3 V (Zn); Cu²⁺, Pb²⁺ = 3×10^{-7} 克/毫升; Cd²⁺ = 4×10^{-7} 克/毫升; Zn = 1×10^{-7} 克/毫升。

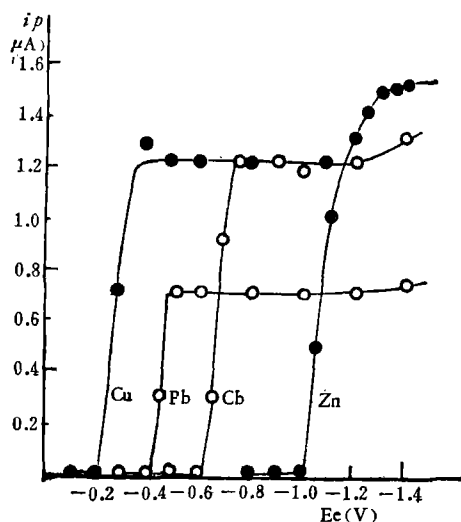


图3 电解位 E_e 对 i_p 的影响

0.1N NH₄Cl, pH ~ 3, 1×10^{-4} M Hg²⁺, $t_e = 1$ 分钟, $v = 39.5$ mV/s, Cu²⁺: 1.1×10^{-7} 克/毫升, Pb²⁺: 7×10^{-8} 克/毫升, Cd, Zn: 1×10^{-7} 克/毫升。

表1 Hg²⁺ 量对 E_p 、 i_p 的影响

Cu、Pb、Zn、Cd 皆为 10^{-7} 克/毫升, $E_e = -1.3$ V, $t_e = 1$ 分钟, $v = 39.5$ mV/s, AgCl/Ag

Hg ²⁺ (M)	Cu		Pb		Cd		Zn	
	E_p (V)	i_p (μ A)	E_p (V)	i_p (μ A)	E_p (V)	i_p (μ A)	E_p (V)	i_p (μ A)
5×10^{-6}	-0.15	0.8	-0.4 -0.45	0.4 0.65	-0.66	0.8	双波	双波
1×10^{-5}	-0.15	1.2	-0.41 -0.45	0.2 0.75	-0.65	1.0	-1.04 -1.05	~0.91
5×10^{-5}	-0.15	1.25	-0.44	0.8	-0.63	1.0	-1.0	~1.0
1×10^{-4}	-0.15	1.2	-0.44	0.8	-0.63	1.0	-1.0	1.0
5×10^{-4}	-0.18	1.1	-0.40	1.0	-0.60	1.15	-1.0	1.1
1×10^{-3}	-0.17	1.0	-0.40	1.1	-0.60	1.2	-1.0	1.26

4. 电解时间 t_e 对 i_p 影响: 以 4×10^{-8} 克/毫升的标准溶液作试验, 当 $v = 156$ mV/s, $t_e < 15$ 分钟时, $t_e \sim i_p$ 间有良好的线性关系; 当 $t_e = 30$ 分钟时, Cu、Zn 的 i_p 明显低于直线, Pb、Cd 则线性关系良好。通常测定元素浓度在 10^{-8} — 10^{-10} 克/毫升时, 需电解 1—10 分钟; 浓度在 10^{-10} — 10^{-12} 克/毫升时, 需电解 10—30 分钟。提高扫描速率, 可以适当缩短富集时间。

5. 扫描速率 v 对 i_p 影响: 有人指出超薄汞膜电极的电流方程服从 $i_p \propto v$, 而悬汞电极

的溶出电流 $i_p \propto v \frac{1}{2}$ 。以不同的加电压速率 v , 测定 $i_p \sim v$ 关系得到图 4。

可以看出, 当 $v = 500$ mV/s 时, Cu、Zn 的 i_p 偏离直线, Pb、Cd 的线性良好; v 增加 10 倍, i_p 值也接近 10 倍量地增加。 $v \geq 500$ mV/s 时, Cu、Pb、Zn、Cd 的解脱峰间仍有良好的分辨力。用同位电镀法生成的超薄汞膜电极可以采用快扫描速率解脱, 测定灵敏度得到相应提高。

6. $i_p \sim C$ 关系和测定灵敏度: 图 5 表示

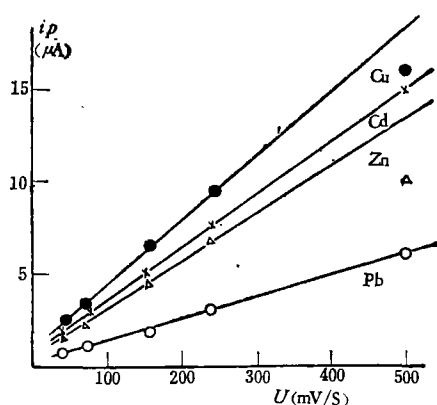


图4 加电压速率 ν 对 i_p 影响

0.1N NH_4Cl , pH 3, $1 \times 10^{-4} \text{M Hg}^{2+}$, E_e :
 -1.3V (Zn), -0.9V (Cu, Pb, Cd), t_e
 $= 5$ 分, Cu: 5×10^{-8} 克/毫升, Cd, Zn:
 4×10^{-8} 克/毫升, Pb: 2.2×10^{-8} 克/毫升.

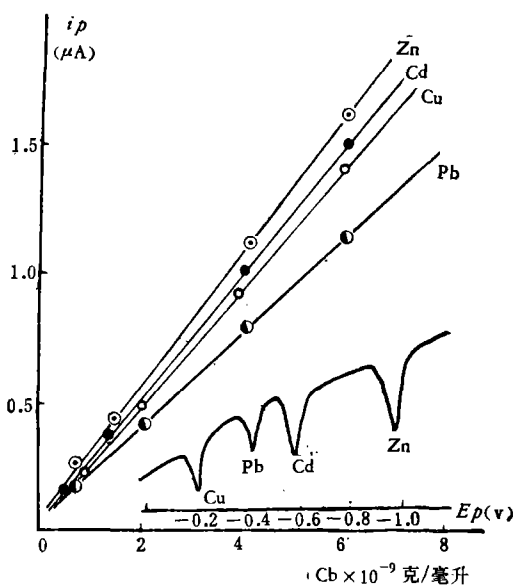


图5 $i_p \sim C$ 关系及解脱峰形

E_e : -0.9V (Pb, Cu, Cd), -1.3V (Zn),
 $t_e = 30$ 分钟, $\nu = 39.5 \text{mV/s}$.

$n \times 10^{-9}$ 克/毫升 Cu、Pb、Zn、Cd 的浓度—峰高校正曲线。Zn、Cd 的斜率比 Pb 大, 灵敏度高。在较宽的浓度范围 (10^{-8} — 10^{-11} 克/毫升) 内测定元素具有良好的 $i_p \sim C$ 线性关系。但 Cu 量 $> 10^{-6}$ 克/毫升时易出现双重峰; Zn $> 10^{-5}$ 克/毫升时, i_p 稍偏低。测定极限受充电电流和试剂空白限制。Cd 可定量测定 2×10^{-12} 克/毫升, 极限检出量为 5×10^{-13}

克/毫升。Pb、Cu 可定量测定 1×10^{-11} 克/毫升。欲提高 Cu、Pb、Zn 的极限测量量, 必须进一步纯化试剂。

7. 关于玻碳电极测定的重现性: 影响 i_p 的因素有电极面积 (A)、加电压速率 (ν)、电解时间 (t_e)、电解电位 (E_e)、电解时溶液的搅拌速率, 以及电解池形状和电解体积。如用旋转电极, 电极的转速也是重要因素。如果上述诸因素严格一致, 玻碳电极的测定重现性良好。本文试以两种方式更新电极表面, 各种扫速下测定重现性的结果列于表 2。实验表明, 如不擦电极 (方式 II), 除 Pb 峰逐渐降低外, 两种方式的重现性良好。本实验采用方法 I 更新电极表面, 测定误差 (1—7) %。玻碳电极坚固耐用。只要电极表面不受机械损伤、不在强酸中长时间浸泡, 通常测定的重现性不减。电极制成后无需再行抛光就可继续使用。

8. 干扰元素: 多种元素共存时, 电正性元素往往干扰电负性元素的测定。金属间可形成互化物、固溶体, 使解脱峰分裂、位移或消失。电负性元素对电正性元素的干扰则可用控制 E_e (不使干扰元素在电极上富集) 及后电解 (使已富集的干扰元素先行解脱) 法除去。采用 -0.9V 电解富集时, Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{2+} 、 V^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 等不干扰 Cu、Pb、Cd 的测定。Cu/Cd = 30、Cu/Pb = 50 时, Cu 不干扰 Pb、Cd 的测定。Cd、Pb 间相差 100 倍互不干扰。Tl 干扰 Cd, Sn 干扰 Pb 的测定。Sn 的干扰可加 HBr 赶走。天然水中通常 Tl 量极少, 如果样品中含 Tl 量大时可改变底液, 同时测定 Pb、Tl、Cd。在 0.5M 碘基水杨酸底液 (pH 1.3), Pb、Cd、Tl 的 E_p 分别为 -0.37 、 -0.51 、 -0.63V ; 在 0.5N HNO_3 或 0.5M 柠檬酸底液中, Pb、Cd、Tl 的阳极峰分别为 ~ -0.4 、 -0.55 、 -0.62V 。在酒石酸介质中 Tl 无阳极峰。 -1.1V 电解富集 Zn 时, Mn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Tl^{+} 、 Bi^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 V^{5+} 、 Mo^{6+} 、 Cr^{6+} 、 Fe^{+3} 、 $\text{Co}^{3+} \geq 20$, $\text{Sb}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$

表 2 玻碳电极测定的再现性 ($t_s = 5$ 分钟)

元 素	浓 度 (克/毫升)	电解电位 (-V)	加电压速率 (mV/s)	输转方式*	测定次数及 i_p (mA)			平 均 (μA)	最大百分 误 差
					1	2	3		
Cu	1.6×10^{-8}	0.9	625	I	3.25	3.13	3.13	3.17	+2.2 -1.1
		0.9	625	II	3.13	3.0	3.0	3.04	+3 -2
Pb	4×10^{-8}	0.9	39.5	I	0.68	0.75	0.68	0.70	+0.3 -0.7
		0.9	39.5	II	0.75	0.68	0.60	0.68	+10 -11
Cd	8×10^{-8}	0.9	156	I	10.0	10.0	9.2	9.73	+0.7 -5.5
		0.9	156	II	9.4	10.0	10.0	9.8	+2 -4
Zn	4×10^{-8}	1.3	70	I	3.6	3.6	3.3	3.5	+3 -6
		1.3	70	II	3.2	3.6	3.4	3.4	+6 -6

* 输转方式 I: 每次测定后,置电极于 +1.0V 氧化 1 分钟,用擦镜纸轻擦电极,石英水洗净,继续下次测定。

输转方式 II: 仅在 +1.0V 氧化 1 分钟,不擦电极继续下次测定。

≤ 1 时不干扰 Zn 的测定。Cu/Zn、Ni/Zn 分别为 1 及 0.1 时, Cu、Ni 不干扰 Zn 的测定。当 Ni、Cu < 3 PPb 时,对 Zn 的干扰可以忽略。Cu 跟 Zn 生成 1:1 的金属间化合物使 Zn 的 i_p 降低。实际样品测定时,可采用稀释法减少 Cu 对 Zn 的干扰。此外,在底液中引进 0.003M 六偏磷酸钠及比 Cu 量大 10 倍的 Fe^{3+} , -1.2V 富集 Zn, 也能消除少量 Cu 干扰(允许 Cu/Zn ~ 15), 但 Zn 的 i_p 要降低 60%。六偏磷酸钠对高价离子有强力的络合作用,可以减少 Fe^{3+} 、 Sb^{3+} 对 Zn 的干扰。

阴离子 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 、 F^- 、 NO_3^- $< 0.05N$ 时,不干扰 Cu、Pb、Cd、Zn 的测定; I^- 、 SCN^- 、 $> 1 \times 10^{-4}M$ 时干扰 Cu 的测定。

四、样品分析

1 样品的消化

(1) 天然水样分析: 取 1—5 毫升样品于石英坩埚, 加入 0.1 毫升混合酸 (HNO_3 : $HClO_4$: $H_2O = 1:1:4$), 蒸干, 冷却后加入 0.1

毫升氢溴酸 (1:4) 冒烟除 Sn, 烟尽后冷却, 加 2.5 毫升底液提取测定。雨水、雪水、冰水通常可以直接加底液测定。

(2) 头发、牛毛、牛羊蹄的消化: 称取 0.5 克样品, 置于 50 毫升石英坩埚中, 加入 1.0 毫升高氯酸、5 毫升硝酸, 盖好盖, 放在电炉上低温加热(不至沸)消化 8 小时, 直至溶液完全透明后, 用石英三角支上坩埚盖, 慢慢蒸干, 冷却后加入 0.1 毫升氢溴酸冒烟, 重复操作一次, 冷却, 加 1.0 毫升浓盐酸溶解残渣, 移入 25 毫升容量瓶定容。取 1—5 毫升蒸干, 加入 2.5 毫升底液测定。用标准加入法计算含量。

(3) 青稞的消化: 称取 0.5 克干样于 50 毫升石英坩埚, 加 5 毫升硝酸及 1 毫升高氯酸, 加盖浸泡过夜, 再同上法消化。

(4) 鱼及地表植物: 称取 0.5—1.0 克干样, 用马福炉灰化(低于 $450^\circ C$), 直至样品呈白色灰渣后取出, 用 1 毫升浓盐酸溶解, 定容 50 毫升、取适量溶液以氢氧化铵调节 pH $\sim$

2.5—3.5, 直接测定 Cu、Pb、Cd、Zn.

2. 回收率试验

称取 0.5 克青稞(头发)样品, 加入 Cu、Pb、Cd、Zn 标准, 如前法消化处理, 用标准加入法测定回收率, 结果列入表 3. 四元素的回收率良好. 鱼及植物样品未做回收试验.

3. 样品分析结果的比较

天然水样经分装, 分别用 503 型石墨炉原子吸收法(地化所)、中子活化法(401 所)及本法测定. 逆向伏安法和原子吸收法测定结果尚能一致. 锌是极易沾污的常见元素, 试剂、器皿、实验室的环境和空气都可能引进, 操作时务必谨慎.

表 3 样品的回收率试验

项 目	样 品 元 素	青 稞				头 发			
		Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn
加入量(微克)		1.20	1.71	0.10	15.0	1.0	2.0	0.05	10
检出量(微克)		1.10	1.58	0.10	15.74	1.10	2.13	0.05	7.7
回 收 率(%)		91.7	92.4	100	105	110	107	100	77

(上接第 34 页)

表性的废水样品, 同时用电极法和两种比色法进行了对照测定, 得到了比较一致的结果(见表 4).

表 4 不同测定方法的结果比较

废水样品编号	电 极 法 (毫克/升)	氟试剂* 比色法 (毫克/升)	二甲酚橙-钨 比色法 (毫克/升)
3	140	146	—
8	7.04	7.10	7.20
11	300	300	314
27	4.50	4.80	4.60
6	1.59	1.56	1.55
22	0.46	0.45	0.45
67	0.37	0.37	0.37

* 即茜素羧络合剂

7. 小结

氟离子选择性电极是目前应用最广的离子选择性电极之一. 我们自制了氟化镧单晶电极, 鉴定了电极的性能, 并将其用于废水中氟的直接测定. 样品中某些阳离子的干扰, 可加入适当的掩蔽剂予以消除. 此方法简单、快速、重现性良好, 从而较一般常用的氟分析方法具有明显的优点.

参 考 资 料

- [1] M. S. Frant et al., Science, **154**, 1553 (1966).
- [2] A. Durst, Ion-selective Electrodes, NBS Spec. Publ., 314, 1969.
- [3] R. P. Buck, Anal. Chem., **44**, 270R (1972), **46**, 28R (1974).
- [4] M. A. Peters et al., Talanta, **18**, 655 (1971).
- [5] J. J. Lingane, Anal. Chem., **39**, 881 (1967).