

表 5 油相的重复使用

油相使用次数	废水含 CN^- (ppm)	处理20分后残留 CN^- (ppm)	除氰率 (%)	试 验 条 件
新制乳液	32.53	0.31	99.1	LMS-2 1%; 煤油 69%;
破乳一次	32.53	0.29	99.1	减二线油 30%; NaOH 2%;
破乳二次	32.53	0.48	98.5	Rot 1:1; Rew 1:5
破乳三次	32.53	0.40	98.8	废水 pH 值 6~7;
破乳四次	32.53	0.40	98.8	温度 32°C
破乳五次	32.53	0.53	98.4	搅拌速度 250rpm
破乳六次	24.72	1.62	93.5	破乳方法 电破乳
破乳七次	24.72	0.38	98.5	
破乳八次	24.72	0.42	98.3	
破乳九次	24.72	0.76	96.9	

和内水相。内水相中含高浓度 CN^- ，可回收用于制造 NaCN 或 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，油相则供重新制乳。表 5 说明一份乳液连续破乳 9 次后的油相制得的乳液，除氰率仍有 96.9%。乳液与废水接触 20 分钟后，水中残油量为 2.39ppm*，不会造成二次污染。

此外，液膜的稳定性与乳液的破裂和“溶胀”有关，在试验中，实验前后乳液的体积几乎不变(处理后，转移时一般损失 1—3ml)，说明 LMS-2 所制乳液具有“无溶胀”的可贵性能。

本工作已通过鉴定，并与本院化机教研组液膜设备研究小组**合作进行了连续逆流

式放大试验，效果良好(处理废水量 200l/h)，广州氮肥厂含 CN^- 27.3ppm 的废水经处理后均可降至 0.5ppm 以下，中试装置运转正常。

参 考 文 献

- [1] Li, N. N. U. S. patent, 3,410,794 (1968).
- [2] Cahn, R. P., Li, N. N., *Separation Science* 9 (6), 505 (1974).
- [3] 张秀娟等,环境化学, 1(4), 320(1982).
- [4] 舒仁顺等,环境科学, 1(4), 4(1980).
- [5] 李新培等,化工学报, (4), 333(1980).
- [6] 严忠等,环境科学, 3(2), 1(1982).
- [7] 张恩松,化肥工业, (5), 43(1981).

* 广州环境监测站用非分散红外法测得。

** 该组人员有：刘健宏、邱木华、陈荣旭、廖向阳、梁庆棠。

金属铂电极上电位溶出法测定 环境样品中的铜和铅

朱 草 斌 严 辉 宇

(中国科学院环境化学研究所)

电位溶出分析方法是近年发展起来的测定溶液中痕量元素的一种电化学分析方法^[1-4]。该方法的原理是基于在恒电位下对欲测离子沉积后，借助于溶液中氧化还原性

离子的作用，使该电解沉积物溶解下来，根据该溶出过程的电位-时间曲线进行样品分析的。

通常的电位溶出法是在除氧的体系在中

玻炭汞膜工作电极上进行的^[1,2,5-10]。为避免汞的使用并使方法简化,我们研究了另一种电位溶出分析方法,即在金属铂电极上电解沉积金属离子,并用溶解氧作溶出氧化剂。用该法分析了环境样品中铜、铅含量。与阳极溶出法比较,相对偏差小于 5%。

一、仪器与试剂

1. 仪器

恒电位装置 本实验室组装的仪器。

LZ3-200 型 X-Y 函数记录仪 上海大华仪表厂产品。

电解时间用秒表计量。

工作电极 直径 0.4 毫米、长约 4 毫米的铂丝。

辅助电极 另一铂丝(装入盛有电解底液的套管中)。

参比电极 217 型饱和甘汞电极(上海光电器件厂产品)。

电解池 25 毫升玻璃烧杯。将工作电极、辅助电极和参比电极固定在电解池盖子上,此盖上留有小孔以保证电解液中溶解氧的浓度能同周围大气中氧的浓度保持平衡。

2. 试剂

铜(II) 铅(II) 标准溶液分别由纯铜片和纯铅粒配制。其它试剂均为分析纯试剂。所用水为经去离子化处理的蒸馏水。

所有电位都是相对于饱和甘汞电极的数值。

二、实验步骤

1. 电极处理

将铂工作电极在 1:1 硝酸中浸几分钟,当其电位不随时间变化后,用水彻底洗净后浸入电解底液中,在与电解沉积相同的电位下极化 1—2 分钟,然后切断电源作预溶出。如果观察到此时的电位-时间曲线有拖尾现象或有可觉察到的小峰,则需重复极化处理步骤,直到出现无本底信号的曲线时方可做

样品测定。

2. 样品测定

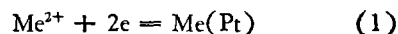
在电解池中加入电解液和待测样品试液(总体积约为 15 毫升),在选定的电位下进行电解沉积。电解一定时间后切断电解电源,由记录仪记录工作电极和参比电极间的电位-时间溶出曲线。测量出该曲线上两相邻等当点间相应的溶出时间,采用标准加入法进行有关离子的定量分析。

三、实验结果

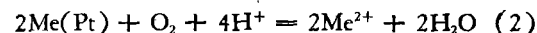
1. 电解液的选择

电位溶出过程是发生在电极/溶液界面处受对流扩散传质控制的电化学过程。如果用以下通式表示电解沉积和化学溶出过程:

电解沉积



化学溶出



由式(2)可看出:随着溶出反应的进行,电极表面的 pH 值要升高,这就有可能导致溶出速率的变化而使定量分析要求的线性关系遭到破坏。因此,溶出最好在缓冲体系中进行。为此,我们在氯化铵电解底液中比较了 HCOOH-NaOH、HAC-NaAC、Na₂HPO₄-KH₂PO₄、NaHCO₃-Na₂CO₃ 等缓冲体系中的

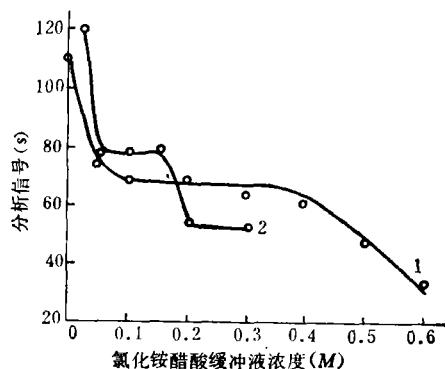


图 1 电解液浓度影响曲线

30 μg Cu(II); -0.5V 电解 5 分钟

1——0.1M NH₄Cl 中醋酸缓冲液浓度的影响

2——0.2M 醋酸缓冲液中氯化铵浓度的影响

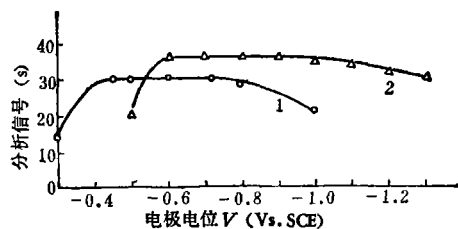


图2 电解电位影响曲线, $0.1M \text{ NH}_4\text{Cl} + 0.2M$ 醋酸缓冲液

1——电解电位对铜的影响, $10\mu\text{g}$, 电解 5 分钟
2——电解电位对铅的影响, $500\mu\text{g}$, 电解 5 分钟

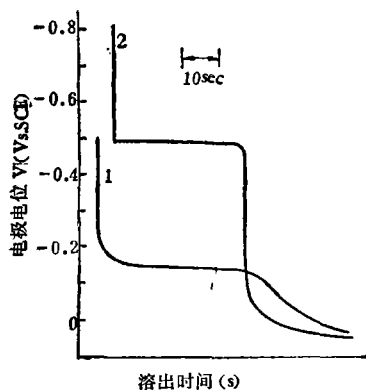


图3 铜、铅的电位溶出曲线
 $0.1M \text{ NH}_4\text{Cl} + 0.2M$ 醋酸缓冲液

1——铜的电位-时间曲线 $10\mu\text{g}$; -0.5 伏电解 8 分钟
2——铅的电位-时间曲线 $500\mu\text{g}$; -0.8 伏电解 5 分钟

溶出情况。为避免氨离子的还原又使方法灵敏度尽可能高, 我们选择了 HAC-NaAC 缓冲体系。氯化铵和缓冲溶液相对浓度的影响情况见图 1 所示。由此我们确定了 $0.1M \text{ NH}_4\text{Cl} + 0.2M$ 醋酸缓冲液为电解底液。

2. 电解电位的影响

电位溶出实验中的电解电位选择是否适当, 对方法的灵敏度影响很大。电位还在能否避免副反应(如氢离子还原等)的发生方面起主导作用。为此, 我们观察了在不同电位下电解时铜铅的溶出情况, 得到了如图 2 所示的电位影响曲线。由此可以看出, 分别在 $-0.45 \sim -0.75$ 伏和 $-0.6 \sim -1.0$ 伏范围内对铜(II)和铅(II)进行电解沉积, 可以获得

稳定的最大分析信号。图 3 的曲线就是分别在 -0.5 伏和 -0.8 伏电解铜铅时的电位溶出曲线。

3. 分析信号同电解时间和离子含量间的线性关系

电位溶出分析中的分析信号, 对于汞膜电极, 已被证明与预电解时间成正比^[6,10,11]。我们在金属铂电极上也得到了类似的结果。分析信号在很大范围的电解时间内(如 $500\mu\text{g}$ 铅可在 30 分钟内)存在的线性关系给实际工作中选择电解时间带来了很宽的余地。另一方面, 对于一定电解时间, 分析信号随离子含量增大而增大。对于铜(II)的溶出分析, 如果电解 2 分钟, 在 $100\mu\text{g}$ 范围内有良好线性关系; 对于铅(II)的溶出分析, 如果电解 5 分钟, 其线性范围可达到 $1500\mu\text{g}$ 。

实验中注意到铜铅电位溶出的灵敏度相差较大。若以下列指数 S 作为灵敏度比较参数:

$$S = \frac{t_s}{t_d \cdot W} \quad (3)$$

其中 t_s 为溶出时间, t_d 为电解时间, W 为离子含量, 则由实验可求得铜(II)和铅(II)的 S 值分别为 $8.3 \times 10^{-3} \mu\text{g}^{-1}$ 和 $2.4 \times 10^{-4} \mu\text{g}^{-1}$ 。显然, 铜(II)有较大的灵敏度。这不同于通常的阳极溶出法中同类元素的灵敏度, 在数量级上大致相同的情况, 其原因可能是由于它们在溶出速率上存在着巨大的差异。

4. 共存离子的影响及其消除

原理上, 凡能同已电解沉积在电极上的铜或铅发生化学作用而使其溶解下来从而改变电极的平衡电位的物质, 对电位溶出信号都会有所贡献。实验中观察到具有这类影响的离子有锰(VII)和铬(VI), 铁(III)也有一定的影响。这种影响可通过加入还原性物质(如抗坏血酸)来消除。

由于我们体系中离子强度较大(约 0.3), 故 10—100 倍的其它非氧化还原性离子(如

表 1 铂电极上电位溶出法测定铜(II)、铅(II)的重现性

离子	含量 (μg)	电位 (V)	电解时间 (sec)	溶出时间 (sec)	平均 (sec)	偏差 (%)
Cu(II)	5.0	-0.5	180.0	9.0, 9.5, 9.0, 9.0, 9.0 9.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0	9.15	3.4
Pb(II)	100.0	-0.8	300.0	5.5, 5.5, 5.5, 5.5, 5.5 5.5, 6.0, 5.5, 6.0, 6.0	5.65	3.7

表 2 样品分析结果

样 品	含 量 (ppm)			
	Cu		Pb	
	本法	DASV 法*	本法	DASV 法*
废水样品 I	1.00, 1.04, 0.97	0.95	1.60	1.70
废水样品 II				
电解废水	0.029	0.030	3.80	3.50(4.00**)
电镀废水				
污泥样品 I	888	920	128	132
污泥样品 II	1333	1400	170	162
污泥样品 III	760	800	207	208

* 二阶导数阳极溶出法

** 双硫脲比色法

Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 As^{3+} 、 As^{5+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 以及 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 等离子)的存在,也并未改变铜(II)、铅(II)离子的活度而影响它们的溶出。

碘离子的情况比较特殊。有人认为它能同某些金属离子形成配合物而在阳极溶出中产生增感效应^[12,13]从而提高测定的灵敏度。我们的实验表明碘离子的存在对铅的电位溶出无影响,但使铜的信号偏离线性,而且溶出曲线亦呈现某种程度的拖尾。因此应设法排除它的干扰。

5. 测定的重现性

我们对金属铂电极通过采取上述化学和电化学相结合的处理方法,结果获得了较好重现性。如果实验中出现异常情况(如溶出波形拖尾等),应该考虑电极的活化情况及使用经历,重新处理电极往往可获得良好效果。表 1 是我们对 $5\mu\text{g}$ 铜(II)和 $100\mu\text{g}$ 铅(II)的重现性实验结果。

6. 样品分析

我们在 $0.1M \text{NH}_4\text{Cl} + 0.2M$ 醋酸盐缓冲液中,分别于 -0.5 伏和 -0.8 伏电解,对某些环境样品中的铜铅含量进行了电位溶出分析,结果列于表 2。与二次导数阳极溶出法(DASV)比较,偏差小于 5%。

对于废水样品,可直接取样测定。电解废水因含铜量太低,经蒸发浓缩后进行测定。

对于沉积污泥样品,称取已干燥过筛的 80 目试样,采用聚四氟乙烯钢增压器溶解方法溶解(对约 0.1 克样品,加入硫酸、硝酸、氟化铵各 1 毫升,于 180°C 恒温 8 小时)后,煮沸至冒白烟驱赶氟离子,用碱调节 pH 后取试液加入电解池中进行电位溶出分析测定。由于污泥样品中含铁量较高且酸溶解后已转化为三价离子,因此测定前加入适量(约 0.05 克)抗坏血酸还原而消除它的干扰。

四、讨 论

1. 对有关实验现象的初步解释

对于我们的体系,根据化学热力学理论对铜和铅的溶出反应(见通式(2))的自由能改变和平衡常数的计算,表明它们可以进行到十分完全的程度(有较大的自由能改变和平衡常数值),而且铅的溶出比铜的溶出更容易进行(它的自由能改变比铜溶出约高50%)。就是说,若无特殊的动力学阻滞步骤,则在相同实验条件下单位时间内铅的溶出量要比铜大。可见,前面提到的铜溶出分析的灵敏度比铅的大许多倍的实验事实也可能正是由于它们在溶出速率上的这种差异造成的。此外,这种差异在两种离子的电位溶出曲线的形状上(指溶出过程中电位的稳定程度及溶出末了时的电位突跃情况)得到了更直观的反映。

2. 关于本方法的检测极限

电位溶出分析的检测极限显然与电解时间有关。如果电解15分钟并假定仪器的分辨度为0.2秒,则根据灵敏度参数 S [式(3)]的计算可以求得铜(II)和铅(II)的理论检测极限分别为2ppb和60ppb。但因为溶出过程实质上是同电解沉积过程相互并存同时进行的,由于溶解氧浓度相对较大,实际的检测极限比理论值要大得多。

另一方面,由于以上同样的原因,当离子含量或电解时间低于某一阈值时,分析信号有可能偏离线性关系。因此,对某一具体样品来说,应根据其离子大致含量,选择适当的电解时间以获得较高的准确度。

3. 本方法的特点

跟通常的电位溶出方法相比,本方法具有下列特点:(1)使用金属铂电极,消除了汞对环境及试样可能带来的污染,避免了在使用汞膜电极技术中通常存在的金属互化物的影响。(2)直接利用溶解氧溶出,省去了除氧装置,仪器设备更加简单。省去了费时的除氧操作,有利于快速分析。(3)溶解氧溶出有利于连续流动体系的分析,这在环境监测中将有一定的发展前途。如果结合其他富集技术,则能进一步扩大该方法的应用范围。

参 考 文 献

- [1] Jagner, D., Graneli, A., *Anal. Chim. Acta*, **83** (1), 18 (1976).
- [2] Jagner, D., *Anal. Chem.*, **50** (13), 1924 (1978).
- [3] Christensen, J. K., Kryger, L., *Anal. Chim. Acta*, **118** (1), 53 (1980).
- [4] Christensen, J. K., Kryger, L., Mortensen, J., Rasmussen, J., *Anal. Chim. Acta*, **121** (1), 71 (1980).
- [5] 张寿松,李文红,分析化学, **10**(1), 11(1982).
- [6] 张祖训,周琦,化学学报, **41**(5), 403(1983).
- [7] 张寿松,杨洁,分析化学, **11**(8), 561(1983).
- [8] Jagner, D., *Anal. Chem.*, **51** (3), 342 (1979).
- [9] 周端赐,李德玉,吴应亮,暨南大学学报(自然科学版) **2**, 102(1980).
- [10] 张寿松,杨洁,分析化学, **11**(7), 495(1983).
- [11] Jagner, D., Aren, K., *Anal. Chim. Acta*, **100**, 375 (1978).
- [12] Anson, F. C., *Accounts of Chem. Res.*, **8**, 400 (1975).
- [13] 崔春国,化学学报, **41**(10), 928(1983).

(上接第94页)

*应中国科学院邀请,日本城市垃圾处理技术小组铃木满成等五人于11月28日至12月3日来华访问,同我国有关科研和管理人员交流了垃圾处理方面的经验和技巧。

*根据中美环保科技合作议定书,美国环保局阿森斯环境科学实验室主任茹索博士(Dr. Russo)等两人于11月27日至12月10日访华,先后访问了南京大学环境科学研究所、环化所和新疆环保所等

单位,同这些单位讨论了开展水污染方面合作研究的问题。

*环化所徐晓白等于12月16日至21日参加在美国举行的1984年太平洋地区国际化学大会,在会上作了“用乳化油(柴油掺水)时柴油机尾气中苯并(a)芘含量的变化”的报告。

(夏堃堡)