

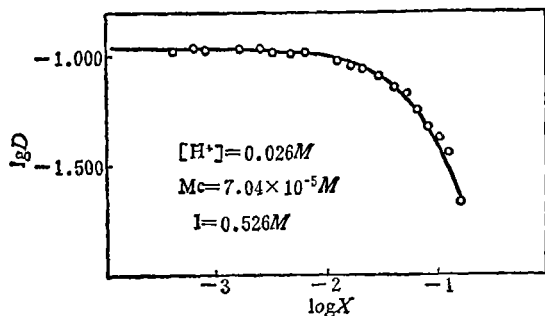


图 3 氯化汞在苯/水二相的分配

转化现象加以解释。

为了和国外同类工作比较,表 5 列出了离子强度 0.526 时的实验结果及目前广泛采用的三个数据,以资比较。除 K_1 外,均和前人工作结果相符。

使用实验结果及文献 [13] 的数据。作

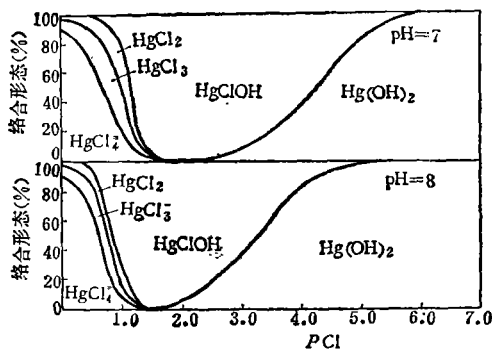


图 4 不同氯离子浓度下汞水解和络合形态的百分数

出了汞(II)离子的络合物形态优势分布图,从图 4 中可以看出,在 $0.1-0.01M [Cl^-]$ 区域,主要形成 $HgOHCl$ 。但当 $[Cl^-]$ 达到 $0.1M$ 以上时, $HgCl_3^-$ 和 $HgCl_4^{2-}$ 为主要溶解形态。低浓度氯化钠时,汞(II)离子则以水解状态的 $Hg(OH)_2$ 为主。从而证明了海水中溶解状态的 $Hg(II)$ 离子以 $HgCl_3^-$ 和 $HgCl_4^{2-}$ 存在。而在低盐度河水中则以 $HgOHCl$ 形式存在。

参 考 文 献

- [1] Reimes, R. S., Kvenkel, P. A., *Water. Poll. Contr. Fed.*, 46 352 (1974).
- [2] Feick, G. Horne, R. A., *Science*, 175 1142 (1972).
- [3] Hahne, H. C. H., Kroontze, *Jour. Environ. Quality*, 2 1470 (1973).
- [4] Farach, H., Pickering, W. F., *Water, Air and Soil Poll.*, 9(1), (1978).
- [5] Vuceta, J., Morgan, J. J., *Environ. Sci. Tech.*, 12 1302 (1978).
- [6] Morel, F., Morgan, J., *Environ. Sci. Tech.*, 6 58 (1972).
- [7] Sillén, L., Martell, G., *Acta Chem. Scand.*, 3 539 (1949).
- [8] Marcus, Y., *Acta Chem. Scand.*, 11 329 (1957).
- [9] Sekine, T., Iskii, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 2422 (1970).
- [10] Sekine, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2087 (1965).
- [11] McDevit, W. F., *Jour. Am. Soc.*, 74 1733 (1952).
- [12] 张祥林. 络合物化学, p. 145 (1978).
- [13] 彭安, 许坤, 王子健, *环境科学*, (5), 1(1981).

黄金电极阳极溶出法同时测定铋和铜

崔 春 国

(中国科学院环境化学研究所)

阳极溶出法是测定痕量和超痕量物质的有效手段之一, 现已广泛地被采用。用金电极阳极溶出法成功地测定了硒(IV)^[1-2]、砷(III)^[3] 和铜^[4], 也有利用悬汞电极和汞膜电

极同时测定铜和铋等元素^[5-6]。我们在用黄金电极测定铜(II)^[4]的工作基础上, 探讨了用黄金电极单扫描导数阳极溶出法同时测定铋和铜的可能性。通常, 在酸性介质中, 铋

和铜在金电极上的阳极溶出峰几乎重叠在一起,影响彼此的测定。本文选择了在硫酸介质中适当加入少量碘化四乙基铵,铋和铜的阳极溶出峰能够很好地分开,两峰之间相隔约为 0.17 伏。铋和铜的溶出峰电流与其含量能很好地成线性关系,因此本法可用于定量分析。

实 验 部 分

一、仪器设备

仪器用 SJP-1A 型示波极谱仪的导数部分,其线路稍经改装,使正电压范围增加至 +2.0 伏,电压扫描增加至 0.65 伏,电压扫描速度为 130 毫伏/秒。工作电极用自制的圆盘型金电极^[7](直径约为 3 毫米),参比电极为银-氯化银电极,对电极为铂丝电极。参比电极和对电极均浸于饱和氯化钾溶液中,并以石英砂与样液相隔开。搅拌器用电磁搅拌器(固定搅拌速度),测定电解池用石英坩埚。

二、试剂

硫酸为特级纯。碘化钾和碘化四乙基铵均为分析纯试剂,碘化四乙基铵配制成 10 毫克/毫升的溶液。水均用三次玻璃蒸馏水。铜标准溶液用电解铜配制^[4]。

铋标准溶液:称取 0.1000 克金属铋粒,置于石英坩埚中,加入 3 毫升优级纯浓硝酸,微热片刻,放置溶解。待溶解完毕,再加入 6 毫升优级纯硝酸,加入 10 毫升水,移入 50 毫升容量瓶中,用三次蒸馏水稀释至刻度,即得 2 毫克/毫升的标准溶液。微克量以下的标准溶液当天配制用。

三、实验操作

取 10 毫升含铋(III)和铜(II)的硫酸-四乙基碘化铵溶液于石英坩埚中,置于电磁搅拌器上搅拌,电解一定时间,关搅拌器,静止 10 秒钟,由 -0.4 伏向正电压扫描,测定溶出峰高。铋和铜的溶出峰电位分别为 +0.08

和 +0.25 伏。在 +1.15—+1.8 伏电压下扫描氧化一定时间后进行下一次测定。

结 果 和 讨 论

一、硫酸浓度对铋和铜溶出峰的影响

实验表明,硫酸浓度为 0.09—1.44N 时,对铋和铜的溶出峰高并无影响。对铜的溶出峰电位无任何影响,但铋的溶出峰电位随硫酸浓度的增加稍稍向负电位移动。

二、碘化四乙基铵浓度对铋和铜溶出峰的影响

在固定硫酸浓度的条件下,改变碘化四乙基铵浓度时,对铋的峰电位无影响,而铜的峰电位随碘化四乙基铵浓度的增高稍向正电位移动。当碘化四乙基铵的浓度大于 150ppm 时,由于金电极表面形成碘分子层,影响富集效果,因此铋和铜的溶出峰高急剧降低。又由于比铜的溶出峰更正的电位产生碘离子的氧化峰,当碘离子浓度增加时氧化峰增高,影响铜的溶出峰高,故铜的溶出峰随碘化四乙基铵的浓度的增高有降低的趋势。

通过以上硫酸和碘化四乙基铵浓度对铋和铜溶出峰的影响实验,我们选用 1.1N 硫酸-50ppm 的碘化四乙基铵体系时,即可以得到分辨清楚的铋和铜的溶出峰,而且当体系介质的浓度稍有变化时溶出峰也不受大的影响。

三、预电解电位对铋和铜溶出峰高的影响

按实验步骤在不同的预电解电位下,对含一定量铋和铜的试液进行预电解沉积,测定溶出峰高。其结果见图 1 和图 2。结果表明宜采用 -0.4 伏为测定铋和铜的预电解电位。

通过以上实验,选择 1.1N 硫酸-50ppm 碘化四乙基铵体系,在 -0.4 伏预电解时,获得良好的铋和铜的阳极溶出峰形(图 3)。

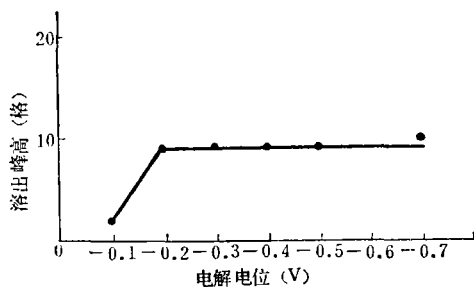


图 1 预电解电位对铜溶出峰高的影响

$[Cu^{++}] = 2\text{ppb}$, 预电解时间 = 1 分钟,
电流倍率 = 0.04

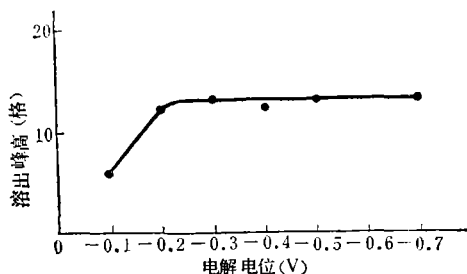


图 2 预电解电位对铋溶出峰高的影响

$[Bi^{+++}] = 3\text{ppb}$, 预电解时间 = 1 分钟,
电流倍率 = 0.04

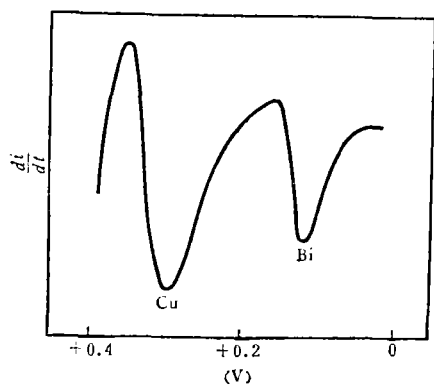


图 3 铋和铜的典型溶出伏安曲线

$[Bi^{+++}] = 4\text{ppb}$, $[Cu^{++}] = 5\text{ppb}$, 预电解时间 = 1 分钟,
电流倍率 = 0.004

四、铋和铜的浓度与溶出峰高关系

图 4 表明, 铋在 0.02—100ppb, 铜在 0.1—100ppb 浓度范围内均与溶出峰高成良好的线性关系。因此可以用于定量分析。只要降低空白值, 铜的检测下限可以达到 0.02

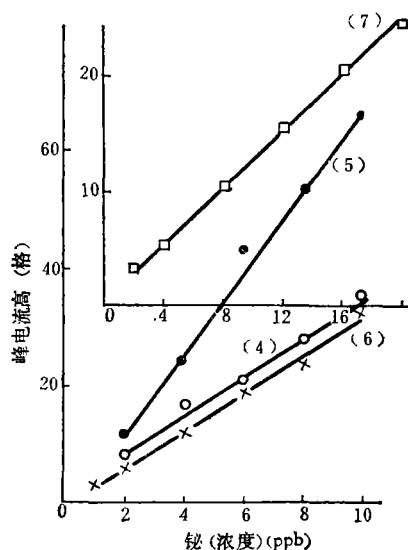
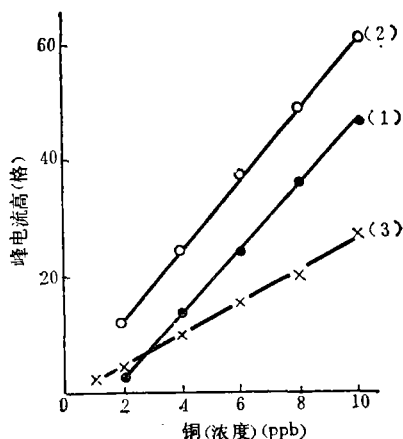


图 4 铋和铜的溶出峰高与其浓度关系

$[Cu^{++}]$

(1) $\times 10\text{ppb}$, 预电解时间 = 30 秒, 电流倍率 = 0.06

(2) $\times 1\text{ppb}$, " = 1 分钟, " = 0.015

(3) $\times 0.1\text{ppb}$, " = 5 分钟, " = 0.004

$[Bi^{+++}]$

(4) $\times 10\text{ppb}$, " = 30 秒, " = 0.06

(5) $\times 1\text{ppb}$, " = 1 分钟, " = 0.015

(6) $\times 0.1\text{ppb}$, " = 5 分钟, " = 0.004

(7) $\times 0.01\text{ppb}$, " = 20 分钟, " = 0.0025

ppb^[4].

五、共存元素的影响

在 1.1N 硫酸-50ppm 碘化四乙基铵介质中, 当铋 (III) 为 2ppb 时, 100 倍钛、铬 (III)、铁 (III)、镍、钼 (VI)、镉、砷 (III)、钴、锌, 50

倍银、锡(IV), 20 倍汞(II), 10 倍铈(III), 0.5 倍硒(IV)均不干扰, 硒量超过 1 倍时产生负干扰效应。

当铜(II)为 2ppb 时, 100 倍钛、铬(III)、铁(III)、钼(VI)、镉、钴、锌, 50 倍银、锡(IV), 20 倍汞(II)、碲, 1 倍铈(III), 20 倍硒(IV)均不干扰铜的测定。

铜含量对铋溶出峰高的影响见表 1, 铋含量对铜溶出峰高的影响见表 2。

表 1 铜含量对铋溶出峰高的影响

Cu ⁺ 含量 (ppb)	0	2	5	8	15	25	35	45
铋溶出峰高(格)	18	18	18	17	14	9	4	2

[Bi⁺⁺⁺]=0.5ppb, 预电解时间=5 分钟, 电流倍率=0.0025

表 2 铋含量对铜溶出峰高的影响

Bi ⁺⁺⁺ 含量 (ppb)	0	2	10	20	30	40	50
铜溶出峰高(格)	21	20	21	21	21	21	21

[Cu⁺⁺]=1ppb, 预电解时间=2 分钟, 电流倍率=0.010

当铜(II)的含量超过铋(III)量的 16 倍时, 铋的溶出峰高随铜(II)含量的增加而降低。不过即使由于铜(II)的含量大而对铋的溶出峰高有影响, 但只要铜(II)的量不超过 70—80 倍时, 铋的溶出峰高与其浓度仍可以成线性关系(见图 5)。当铜(II)为 1ppb

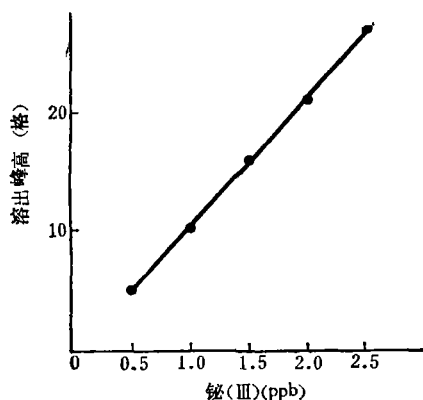


图 5 铜(II)含量大时铋溶出峰高与浓度关系
[Cu⁺⁺]=20ppb, 预电解时间=2 分钟,
电流倍率=0.0025

时, 50 倍的铋(III)量对铜的溶出峰形稍有影响, 但对其峰高无影响。

六、精密度

取 1 份含有铋和铜离子的溶液按实验步

表 3 精密度实验结果

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	相对标准偏差(%)
铋溶出峰高(格)	18.0	18.0	17.5	18.0	17.0	17.5	18.0	±2.2
铜溶出峰高(格)	20.0	21.0	21.0	22.0	21.0	21.0	21.0	±2.7

骤进行了精密度实验, 结果获得较满意的结果(表 3)。为了获得重现性结果, 每次测定以后电极必须在正电位氧化, 一般预电解时间愈长, 氧化时间也应当长, 但不呈直线关系。

七、水样分析

取 9.6 毫升含铋废水或天然水样品, 加入 0.3 毫升浓硫酸和 0.10 毫升碘化四乙基铵溶液(5毫克/毫升), 在-0.4 伏预电解富集一

表 4 水样中铜和铋的回收率*

回收实验次数	加入 Cu ²⁺ 量 (ppb)	测得量 (ppb)	回收率 (%)	加入 Bi ³⁺ 量 (ppb)	测得量 (ppb)	回收率 (%)
1	0.10	0.08	80	10.0	10.0	100
2	0.10	0.10	100	10.0	9.7	97
3	0.10	0.10	100	20.0	19.0	95
4	0.40	0.40	100	0.20	0.22	110
5	0.40	0.41	103	0.20	0.20	100
6	1.00	0.95	95	1.00	0.96	96

* 铜和铋的回收率是分别作的

定时间, 测出溶出峰高, 再用标准加入法定量。回收率和样品分析结果见表 4 和表 5。为了了解铋溶出峰移动的原因, 作了用碘化钾溶液代替碘化四乙基铵的实验。结果得到与加入碘化四乙基铵时完全相同的情况, 即铋溶出峰不仅向负电位移动, 且可得到铋和

表 5 水样分析结果

样品	铜(II)含量* (ppb)	铋(III)含量* (ppb)
I	0.15	9.9
II	0.46	0.25
III	2.3	0.04
IV	1.7	—
V	1.2	0.09

* 4次取样平均值

铜的溶出峰之间相距电位为 0.17 伏。由此可见,铋的溶出峰移动是由于加入碘离子引起,并且可能是碘离子和铋(III)形成络阴离子所致。

本方法虽然通过加入碘化四乙基铵的方法能够把铋和铜的溶出峰分开,但实验表明,当铜(II)含量大于铋(III)的 60—70 倍时要测定铋(III),必须事先分离铜。

参 考 文 献

- [1] R. W. Andrews, D. C. Johnson, *Anal. Chem.*, **48**, 1056 (1976).
- [2] 陆宗鹏等, 环境污染技术资料汇编(第二集), 中国建筑工业出版社, 224 (1980).
- [3] Davis, P. H. et al., *Anal. Chem.*, **50**, 137 (1978).
- [4] I. Sinko, S. Gomišček, *Microchim. Acta*, **1**, 163 (1972).
- [5] Gillan, G. et al., *Anal. Chim. Acta*, **106**, 23 (1979).

采用镁型吸附剂处理印染废水

凌金珠 余健力 王福琴 谷永辉 姚萍萍

(上海市环境保护科学研究所)

一、前 言

印染废水的处理方法甚多,其中吸附法是最常用的物理方法之一。现有的吸附剂有活性炭^[1]、活性氧化铝^[2,3]、硅藻土、酸性白土等。这些吸附剂的吸附脱色及降解 COD 的性能均随着废水中残留染料类型、有机物的含量、pH、温度等因素而异,其效果尚不理想。我们根据国外对镁型吸附剂研究^[4-7],并在研制铝型吸附剂的基础上^[8],对镁型吸附剂进行了研制和初步的应用。

二、实 验 方 法

本试验采用的镁型吸附剂有 MgO-Al₂O₃-粘土、活性 MgO、活性 MgO-粘土三种类型均为 40—60 目的粉状吸附剂。试验选用的分散、直接、硫化、酸性染料液均按染色 1 染缸水的组成配制而成的。其中染料含量

为 1 克/升,另添加无机盐和表面活性剂。溶液的浓度和色度借助于 720 型分光光度计进行测定。用重铬酸钾法测定 COD。

三、镁型吸附剂的吸附性能试验

1. 吸附时间试验

取分散染料液 200 毫升与 1 克活性 MgO 用 1 升容器内进行搅拌吸附试验。反应时间分别为 10、20、30、40、50、60 分钟,反应完毕后静置片刻,固液分离,滤液用 720 型分光光度计进行比色,测定光密度并换算成脱色率和吸附容量。

从图 1 可见:脱色率和吸附容量均随时间延长而增加,当 40 分钟后吸附基本上趋于动态平衡,故延长反应时间对吸附脱色影响不大。所以,反应时间选 40 分钟为宜。

2. 温度试验

取硫化染料液 200 毫升与 1 克活性 MgO