

表 2 水样分析结果

样品来源	测得汞量 (ppb)	平均含量 (ppb)	冷原子吸 收法 (ppb)
自来水(5月8日)	0.16 0.17	0.17	
自来水(10月3日)	0.20 0.22	0.21	0.20*
运河水(天化)	4.5 4.5 4.6	4.5	3.9
运河水(茶淀)	2.0 2.0 1.9	2.0	2.3
一机部(井水)	0.86 0.87 0.80	0.84	
一机部(河水)	0.58 0.52	0.60	
江水(7)	2.5 2.5	2.5	
江水(8)	0.93 1.0 0.83	0.94	
江水(9)	0.93 0.88	0.91	
江水(10)	3.1 3.0	3.1	
江水(11)	0.31 0.27	0.29	
江水(12)	1.2 1.2	1.2	
江水(14)	1.8 1.8	1.8	
东方红总排12	1.3 1.5	1.4	1.7

* 用巯基棉浓缩后测定; 某江水编号表示不同取样地区

收率实验和样品分析, 其结果见表 1 和表 2. 同时可以得到很好的汞溶出峰形 (见图 8). 个别样品数据与冷原子荧光测定法的结果基本一致.

应用黄金电极阳极溶出法测定一般地面水中的汞含量, 与常用的冷原子吸收法相比, 无论在速度还是在灵敏度方面都具有优越性. 本方法的另一个优点是试剂用量比冷原子吸收法少得多, 因此被试剂所含的汞玷污的机会少. 但对含有大量氯化物体系时, 黄金电极不太适用, 这是因为在高的正电位氧化时, 产生大量游离氯原子腐蚀金电极表面的缘故.

黄金电极在使用过程中被玷污时, 在立绒布上用氧化铝湿法抛光, 用蒸馏水冲洗, 然后在试液中氧化一定时间后即可再用.

参 考 文 献

- [1] Loung, L. and F. Vydra, *J. Electroanal. Chem.*, **50**, 379 (1974).
- [2] Ройзенблаг, Г. М. и Т. Н. Веретина, *ЖАХ*, **29**, 2376 (1974).
- [3] Нейнман, Е. Я. и И. Н. Никулина, *ЖАХ*, **29**, 1174 (1974).
- [4] 蒋守规, 环境科学情报资料, 2—3, 125 (1979).
- [5] 汪永康等, 环境科学, 1, 24 (1979).
- [6] Fukai, R., L. Huynh-Ngoc, *Anal. Chim. Acta*, **83**, 375 (1976).
- [7] Allen, R. E. and D. C. Johnson, *Talanta*, **20**, 799 (1973).
- [8] Andrews, R. W., J. H. Larochelle, D. C. Johnson, *Anal. Chem.*, **48**, 212 (1976).



导数脉冲极谱催化波测定粮食中微量钛

王 起 超 吴 敦 虎

(中国科学院长春地理研究所)

钛是地球化学背景元素之一. 同时, 由于土壤与植物、粮食中钛的含量相差甚多, 约 10000 倍, 因此根据植物中钛的含量, 可以判断采集的植物样品是否受到土壤的污染^[1], 这在植物、粮食的微量元素分析中是很有意义的. 目前, 微量钛的测定主要采取比色法,

对植物、粮食中钛的测定来说, 灵敏度低, 而且选择性等方面也存在问题, 因此, 有必要建立高灵敏度、准确、快速的钛的分析方法.

极谱催化波测定钛已有多种体系^[2-4], 其中钛-EDTA-溴酸钾体系在直流极谱上灵敏度可达 5ppb, 但铜、钼干扰严重, 实际应用很

少,特别在铜、钼相对含量较高的粮食等方面的应用未见报道。

本文用导数脉冲极谱法研究了 Ti^{4+} 在 EDTA-醋酸钠-溴酸钾体系的催化波,增加了溴酸钾-EDTA 的用量,提高了 pH 值,确定了 0.015 M EDTA-0.1 M 醋酸钠-0.004 M 溴酸钾, $\text{pH} = 4.8$ 的底液条件。在此条件下,钛的催化波波形稳定,对 Cu^{2+} 、 MoO_4^{2-} 离子的抗干扰能力分别提高到文献^[4] 的 8 倍和 4 倍。灵敏度达 0.05 ppb ($1.0 \times 10^{-9} \text{M}$); 测定下限 1.2 ppb ($2.5 \times 10^{-8} \text{M}$); 在 1.2 ppb—1.2 ppm ($2.5 \times 10^{-8} \text{M}$ — $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$) 范围内,峰电流与钛离子浓度有良好的线性关系。用此法测定粮样中钛的含量,获得好的结果。变异系数 2.2—5.1%, 样品回收率为 94—100%, 与比色法测定结果相符合。

一、仪器和试剂

1. JP-M1 型脉冲极谱仪 (吉林省国营 8270 厂) 参比电极为饱和甘汞电极; 滴汞电极强制滴下, 滴汞周期 4 秒, 每滴汞重 0.72 毫克, 汞柱高 42 厘米, 测定前通氮除氧 10 分钟。

2. PHS-29 型酸度计

3. 钛标准溶液 海绵状金属钛 (纯度 99.9%) 0.24 克, 加入 100 毫升 3M 硫酸, 加热溶解, 再加入 0.5 毫升 6N 硝酸微温氧化, 冷却后加重蒸馏水定容 500 毫升 (酸浓度 0.6 M, 钛浓度 0.48 毫克/毫升)。

4. 其它化学试剂 硝酸、高氯酸、硫酸为优级纯; EDTA 二钠盐、醋酸钠为分析纯; 溴酸钾、硫酸氢钾为化学纯。

二、底液的选择

1. 酸度的影响 pH 值对峰电流的影响见图 1。pH < 2.7 时, Ti^{4+} 不产生催化波。随着 pH 值升高, 峰电流增加, 同时峰电位负移 (见图 2)。pH 值升高体系对 Cu^{2+} 等干扰离子的掩蔽作用增强 (见表 1), 提高了选择性。但 pH 超过 6.2 时, 波形稳定性差, 故选用

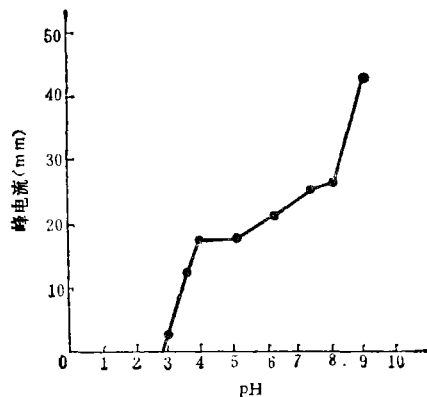


图 1 峰电流和 pH 值的关系

Ti^{4+} $2.5 \times 10^{-7} \text{M}$; EDTA 0.015 M
NaAc 0.1 M; KBrO_3 0.004 M
 $T = 27 \pm 0.2^\circ \text{C}$; $S = 8$

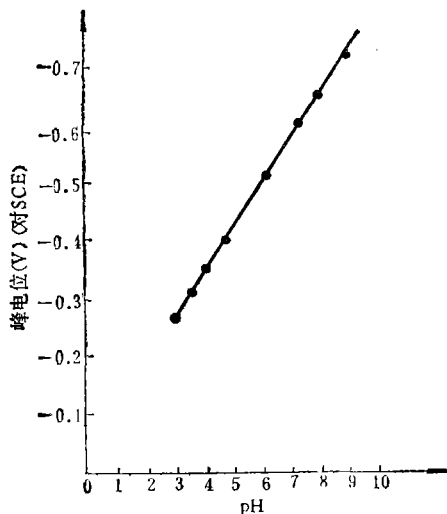


图 2 峰电位和 pH 值关系

EDTA 0.015 M; NaAc 0.1 M
 KBrO_3 0.004 M; $T = 25 \pm 0.2^\circ \text{C}$

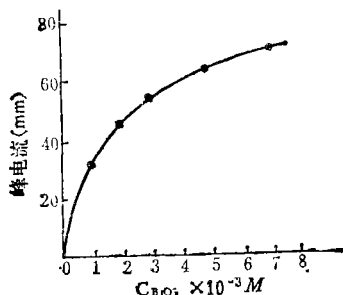
$\text{pH} = 4.8 \pm 0.1$.

2. 醋酸钠浓度的影响 醋酸钠作为缓冲剂兼支持电解质, 浓度在 0.05—0.3 M 范围内变动时, 峰电流变化很小, 对峰电位没有影响。

3. 溴酸钾浓度的影响 不加入溴酸钾时, 无催化电流产生, 溴酸钾浓度增加, 峰电流也增加 (见图 3)。但背景电流也同时加大, 基线更加倾斜。选用溴酸钾浓度为 0.004 M。溴酸钾浓度变化对峰电位无影响。

表 1 不同 pH 值时 Cu^{2+} 的允许浓度 (Ti^{4+} 12ppb)

pH 值	3.0	3.8	4.1	4.8
Cu^{2+} 允许浓度 (ppb)	100	120	630	960

图 3 峰电流和 KBrO_3 浓度关系

Ti^{4+} $2.5 \times 10^{-7} M$; EDTA 0.015M; NaAc 0.1M;
 T $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$ pH 4.8 ± 0.1

4. EDTA 浓度的影响 EDTA 浓度在 0.002—0.3M 范围内变动时, 对峰电流几乎没有影响, 对峰电位也无影响, 但增加 EDTA 浓度, 有利于对干扰离子的掩蔽, 提高选择性。如对 Cu^{2+} 来说, 当 pH = 4.5 时, 在 0.005 M 的 EDTA 浓度下, 25 倍于 Ti^{4+} 的 Cu^{2+} 即已干扰测定; 而在 0.015 M EDTA 条件下, 50 倍的 Cu^{2+} 则无干扰。在一定 pH 时, EDTA 浓度的增加受到溶解度的限制。考虑到测定对象的情况, 选用 EDTA 浓度为 0.015 M。

5. 峰电流和放置时间的关系 在室温 (15°C) 把含有钛的待测溶液放置 5 昼夜, 跟踪测定的结果, 峰电流变化极小, 说明稳定性很好。

6. 峰电流和温度的关系 在温度从 10°C 升至 25°C 时, 峰电流增加 60%。因此, 需严格控制溶液的温度。本文定在 $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$ 范围内。

三、仪器条件对峰电流的影响

峰电流随滴汞周期的延长而增加; 脉冲电压的增高, 积分门时间延长, 均使峰电流加大。每伏扫描时间从 0.5 分钟到 3 分钟区间,

峰电流随扫描速度减慢而增加, 每伏扫描时间超过 3 分钟, 峰电流保持稳定, 积分放电时间为 2 毫秒时, 峰电流最大, 但波形不好。在 5—40 毫秒区间, 峰电流稳定不变。

四、峰电流与 Ti^{4+} 浓度的关系

配制底液 EDTA 0.015M; 醋酸钠 0.1 M; 溴酸钾 0.004M。用稀酸、稀碱调节 pH 至 4.8 ± 0.1 。取底液 5 毫升移入电解杯中, 在 $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ 下恒温, 通氮除氧 10 分钟, 逐次加入 Ti^{4+} 标准溶液, 选用 1/4 衰减档, 延迟时间 4 秒, 强制滴下, 脉冲电压 50 毫伏, 积分选择 1, 积分门时间 40 毫秒, 积分放电 20 毫秒, 扫描速度 3 分/伏, 从 -0.1 伏扫到 -0.6 伏 (对 SCE), 峰顶点 -0.4 伏, 波形如图 4 所示。用后腿定量, 在 1.2ppb—1.2ppm 范围内峰电流与 Ti^{4+} 浓度有良好线性关系 (见图 5)。

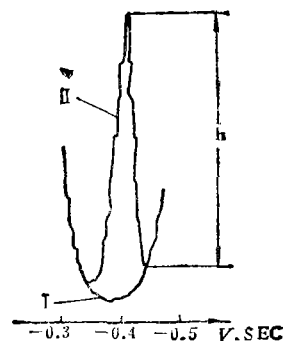


图 4 波形图

Ti^{4+} $2.5 \times 10^{-7} M$; EDTA 0.015M;
 NaAc 0.1M; KBrO_3 0.004M;
 I 底液; II Ti^{4+} 络离子。

五、干扰离子的影响

本文对文献^[4]中 20 倍于 Ti^{4+} 浓度时即产生干扰的各种离子进行了考察。实验表明: 在本文确定的底液中, Ti^{4+} 浓度为 12ppb 情况下, 80 倍 Cu^{2+} , 50 倍 MoO_4^{2-} 、 Cr^{3+} , 20 倍 In^{3+} 、 I^- 无干扰。 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 的存在, 使峰电流稍有降低, 但和 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 含量多少无关,

可在标准钛溶液中加入等量 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 的方法加以抵销。高于 10 倍的 H_2O_2 、 TeO_3^{2-} 产生负干扰, IO_3^- 产生正干扰。其它离子均无干扰。对于峰电位距 Ti^{4+} 较近的 Cu^{2+} 、 MoO_4^{2-} , 其抗干扰能力分别提高到 8 倍和 4 倍, 选择性是很好的。

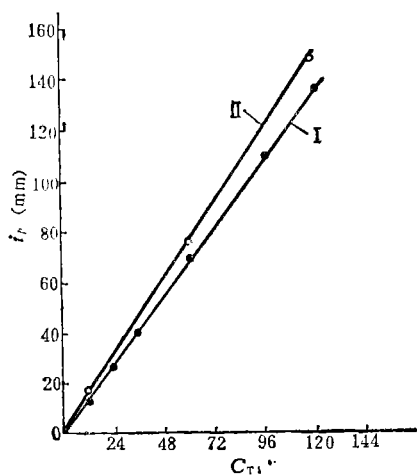


图 5 峰电流和 Ti^{4+} 浓度的关系

EDTA 0.015M; NaAc 0.1M; $KBrO_3$ 0.004M

pH 4.8 ± 0.1 ; T $25 \pm 0.2^\circ C$

$S = 8$; 延迟时间 4 秒; 每伏扫描时间 3 分脉冲

电压 50mV; 积分选择 1; 积分门时间 40ms

I $C_{Ti^{4+}} \times 10^{-8} g/ml$; II $C_{Ti^{4+}} \times 10^{-8} g/ml$

六、样品分析

准确称取晾干、粉碎的粮样 1.00 克, 置磁坩埚中, 加入 1.5 毫升硝酸和几滴高氯酸, 在电热板上预灰化至冒白烟为止, 再放入马

福炉中, 于 $500^\circ C$ 温度下, 灰化至无残炭为止。冷却, 加入 1 克硫酸氢钾, 用煤气灯加热熔融到冒白烟, 取下冷却, 用重蒸馏水浸取熔融物, 把浸出液转移到 50 毫升容量瓶中, 依次加入 0.25M EDTA 3 毫升, 1M 醋酸钠 10 毫升, 0.1M 溴酸钾 2 毫升, 用稀酸、稀碱调节 pH 值到 4.8 ± 0.1 , 用重蒸馏水稀释至刻度, 混匀, 取 5 毫升溶液移入电解杯, 通氮除氧 10 分钟, 仪器条件同四, 测定结果见表 2。

七、结 语

利用导数脉冲极谱考察 Ti^{4+} 在 EDTA-醋酸钠-溴酸钾体系中的催化波, 在选定的测定条件下, 可定量 1.2 ppb—1.2 ppm ($2.5 \times 10^{-8} M$ — $2.5 \times 10^{-5} M$) 的 Ti^{4+} 离子。灵敏度达 0.05ppb ($1 \times 10^{-9} M$), 测定下限为 1.2ppb ($2.5 \times 10^{-8} M$), 选择性强, 再现性好。

致谢: 中国科学院长春应用化学研究所张寿松老师对本文给予指导。本所王宗义同志提供粮样。蔡省垣同志做了比色测定, 在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 土壤和植物中微量元素分析方法, 52, 科学出版社, 1979 年。
- [2] 周性尧, 高小霞, 北京大学学报 (自然科学) 7 (2), 157 (1961)。
- [3] 中埜邦夫等, 分析化学 (日) 19, 1680 (1970)。
- [4] 金子浩子等, 分析化学 (日), 28, 727 (1979)。

表 2 粮食中钛的含量

品 种	采集地点	含 量 ($\mu g/g$)	加入量 ($\mu g/g$)	回收量 ($\mu g/g$)	回收率 (%)	变异系数*	比色法测得量 ($\mu g/g$)
玉 米	敦化保安	0.88	1.50	2.31	95	5.1	
玉 米	黄松甸	0.71	1.50	2.21	100	4.0	
玉 米	山湾大队	0.69				2.3	
大 豆	舒兰开源	0.56				4.0	
大 米	舒兰开源	0.60				2.2	
小 米	蒐登站	6.60	3.00	9.00	94	2.4	7.12
高 粮	头道大队	3.04				5.1	3.27

* 为 8 次测定结果