

示差脉冲阳极溶出伏安法测定空气悬浮物中的铅、铜、镉、锌

漆德瑶 应太林 应启肇

(上海工业大学冶金工程系) (浙江农业大学土化系)

测定和控制空气悬浮物中重金属元素的含量是环境保护工作中的一个重要课题。国外曾提出用悬汞滴电极或汞膜电极借阳极溶出伏安法(ASV法)测定尘样中的 Pb、Cu、Cd 和 Zn^[1-3], 但没有探讨干扰的影响, 也没有介绍定量分析的具体方法。本工作是探讨示差脉冲阳极溶出伏安法(DPASV法)同时测定尘样中 Pb、Cu、Cd 和 Zn 时的干扰来源及消除或减少干扰的方法, 拟定适宜的实验条件, 从而提高方法的准确度, 降低检测下限。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

鞍劳 D-4 型粉尘采样器(沈阳和平区南站电动设备厂), V2-4 型快乐牌吸尘器(上海电器三厂)及 40 mm 测尘滤膜(北京红波塑料厂)。F-78 型脉冲极谱仪(复旦大学电子仪器厂)及 JD3 型 X-Y 记录仪(宁波东风无线电厂)。自制玻碳工作电极($\phi 0.32$ cm)、Ag/AgCl(饱和 KCl 盐桥)参比电极和铂丝辅助电极($\phi 0.4$ mm), 电磁搅拌器。

HF、HBr 为分析纯试剂, 其余均为光谱纯或优级纯试剂。

金属离子标准储备溶液浓度均为 $1 \times 10^{-2} M$, 经 30 天左右重新配制一次。使用前再稀释成 $10^{-4} M$ 。

实验用水为蒸馏水通过离子交换后, 再蒸馏二次, 后一次用石英蒸馏器蒸馏。

2. 实验方法

采样装置见图 1。选择无风或风速很小

的晴天采集尘样。将收集到尘样的滤膜放入铂坩埚中, 用 HNO_3 溶解, 然后在 $450^\circ C$ 下灰化, 所获灰分溶于 HCl, 取部分试液用 DPA-SV 法测定其中的 Pb、Cu、Cd 和 Zn, 测定时溶液的体积均为 50 毫升。

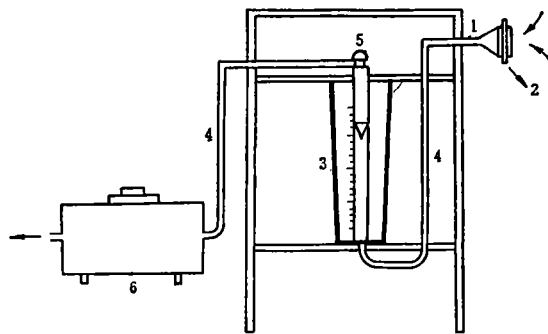


图 1 低流量采样装置示意图

1. 采样夹 2. 测尘滤膜 3. 流量计 4. 导气管
5. 流量调节孔 6. 吸尘机(或真空泵)

本实验中所用的测定条件除注明外, 均为: 脉冲振幅 30 mV; 脉冲间隔 1.0 秒; 扫描速度 5 mV/秒; 预通 N_2 时间 15 分钟; 沉积时间 2 分钟, 静置 1 分钟; 溶出扫描结束后, 于 $+0.2 V$ 溶出清洗 1 分钟。通 N_2 、沉积和清洗均在搅拌下进行。

3. 尘样的采集及预处理

实验表明一张滤膜上采集几毫克尘样较好。根据一般城市空气中金属元素存在量^[4]可用 40 升/分的空气流速采集 3—4 小时。

尘样预处理时一般采用强氧化性酸作灰化剂。实验表明, 灰化前加入 1:10 HNO_3 , 获得的灰分通常大部分溶于盐酸。不易溶解

时,则可在灰化前加入几滴 40% 的 HF. 尘样灰化的温度应尽可能低. 本实验采用马福炉灰化,经 2—3 小时从室温缓慢升至 450℃,并保持若干小时^[5]. 灰分用 1:1 HCl 溶解后,用 DPASV 法测定.

4. DPASV 法实验条件

(1) 底液的选择

底液 pH 条件对 DPASV 法测定有一定影响 (见表 1) 我们确定采用 0.25 N HAc + 1.75 N NaAc 配方用作底液. 在该 pH 时也不会产生 Ga(III) 的水解而影响测 Zn.

表 1 不同 HAc-NaAc 比例对 DPASV 测定的影响

底 液	pH	测定情况
1NHAc + 1NNaAc	4.73	-1.30V 下电解时,电极上极易出 H ₂ ,不能测 Zn。
0.75NHAc + 1.25NNaAc	4.80	同 上
0.5NHAc + 1.5NNaAc	5.22	-1.30V 下电解时,电极上稍有 H ₂ 产生.
0.25NHAc + 1.75NNaAc	5.37	-1.30V 下电解时,基本无 H ₂ 产生,可以测 Zn

(2) 外来元素的干扰

① 铜对测定锌的影响

Cu(II) 对 Zn 的测定有干扰,可用加入足量 Ga(III) 来消除,一般 Ga(III) 加入量为 Ga(III): Cu(II) ≥ 15 即可^[6,7]. 我们的试验也证实了此结论. 一般 Ga(III) 量为 Cu(II) 的几十倍时亦可. 同时在步骤上采取先在一 1.0V 预电解, -1.0—+0.1V 溶出扫描测

Pb、Cu; 然后加 Ga(III) 后在一 1.30 V 预电解, -1.30 V—-0.40V 溶出扫描测 Zn、Cd, 这样,只要在一 0.95V 处有一定高度的 Ga 溶出峰出现即可.

② 锡对测定铅的影响

Sn 的存在干扰 Pb 的测定^[8,9]. 实验表明, -1.0V 预电解时,当 Sn(IV) 浓度不大于 10⁻⁷ M 时 Sn(IV) 对 Pb 的测定没有影响 (此时两者浓度比为 Sn(IV): Pb(II) ≤ 15 左右). 当 Sn(IV) 浓度大数十倍时 Pb 的溶出峰才显著下降.

有人采用加 HBr 蒸干除去 Sn(IV)^[9], 实验证明此法并不理想,结果偏低(见表 2). 一般尘埃中 Sn 量常小于 Pb, 故可以不考虑其干扰.

③ 预电解电位的选择

在本法确定的介质条件下,在一 1.30 V

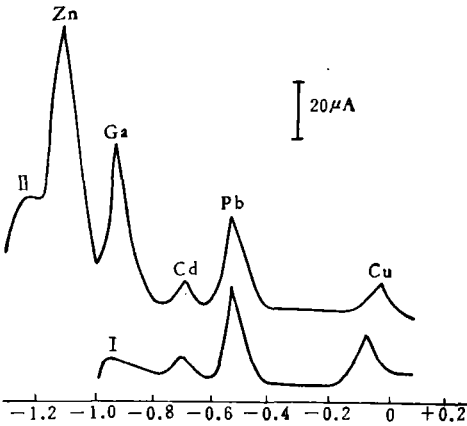


图 2 Cu、Pb、Cd、Zn DPASV 法伏安曲线
6×10⁻⁸ M Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺; 1.5×10⁻⁷ M Zn²⁺
I -1.0V 预电解, -1.0—+0.1V 扫描溶出
II -1.3V 预电解, -1.3—+0.1V 扫描溶出

表 2 HBr 消除 Sn(IV) 对 Pb 测定的影响试验

Pb 测得值 (M) / 序号	试液组成与处理	4×10 ⁻⁸ M Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Zn ²⁺	4×10 ⁻⁸ M Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Zn ²⁺ + 1×10 ⁻³ M Sn ⁴⁺	4×10 ⁻⁸ M Cu ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Zn ²⁺ + 1×10 ⁻³ M Sn ⁴⁺ 滴加 3 滴 40% HBr 赶 Sn ⁴⁺
1		2.8×10 ⁻⁸	1×10 ⁻⁹	1.4×10 ⁻⁸
2		2.9×10 ⁻⁸	3×10 ⁻⁹	1.6×10 ⁻⁸

下预电解时根据已知 Cu 含量加入足量的 Ga(III) 同时对四元素进行 DPASV 法测定可以获得较满意的溶出扫描伏安曲线 (见图 2)。但往往由于尘样中 Cu 含量是未知的, 但一般 Pb、Cu 含量又较高, 因此我们确定在 -1.0V 下预电解测 Pb、Cu, 然后由测得的 Cu 量, 再加入足量的 Ga(IV), 于 -1.30V 下预电解重复扫描测定 Cd, 这样可以获得较满意的结果。

④ 滤膜的影响

测尘滤膜在 450°C 下虽经长时间 (如 6—8 小时) 的灰化处理, 但其对测定仍有影响。实验表明, 滤膜灰化不好时, 则基底电流大大增加 (如图 3), 从而大大降低了测定的灵敏度。有时甚至当加入一倍金属离子量时溶出峰高度却不增加, 此外电极表面极易产生 H_2 , 以致影响测 Zn。实验表明, 多采尘样 (采集 1 至几毫克); 少分取试液 (分取 1/10 量或更少) 可以获得满意结果。此外, 采用“内标”法也可提高方法的准确度。

(3) 方法的准确度

目前在 ASV 法测定中, 一般均采用一次标准加入法。但由于测定时影响因素较多, 故采用多次标准加入用作图法求得结果。

本文下面各项测定结果均由此法求得。

对标准溶液和标准溶液加空白滤膜测定方法的回收率见表 3、4。可见, 本方法的准确度和灵敏度均能满足环境监测中对空气悬浮物中 Pb、Cu、Cd、Zn 测定需要。其中 Zn、Cd 回收率稍低, 可能是由于灰化时有挥发损

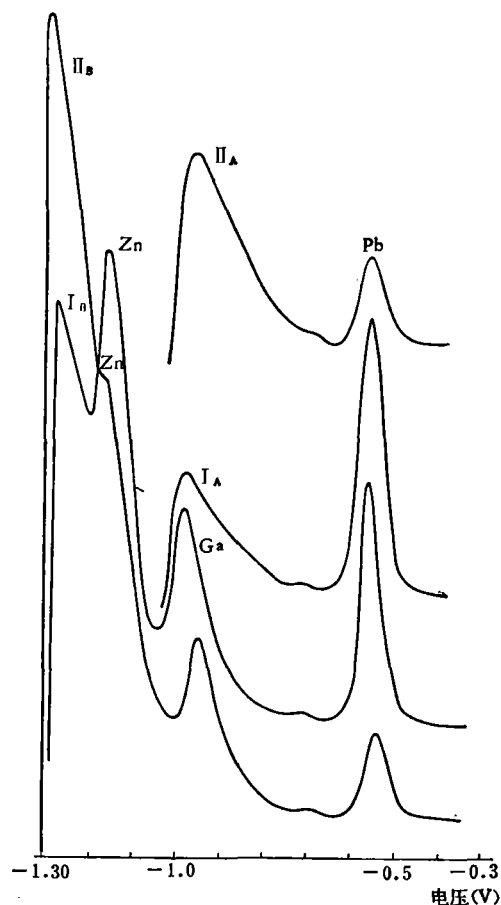


图 3 滤膜灰化对尘样试液起始电流的影响

I——灰化较好, 曲线 I_A 、 I_n -1.0V 预电解, $-1.0-0\text{V}$ 溶出。II——灰化不好, 曲线 II_A 、 II_n -1.30V 预电解, $-1.30-0\text{V}$ 溶出 (其中加入一定量的 Ga(III) 液)

失之故。

5. 空气悬浮物中 Pb、Cu、Cd、Zn 的测定方法

用吸尘器作动力源以 40 升/分的流速使

表 3 标准溶液测定的回收率*

Hg ²⁺ 浓度	Pb		Cu		Cd		Zn	
	测定值 (M)	回收率	测定值 (M)	回收率	测定值 (M)	回收率	测定值 (M)	回收率
$4 \times 10^{-5} \text{ M}$	6.5×10^{-8}	108.3%	5.6×10^{-8}	93.3%	6.0×10^{-8}	100.0%	1.40×10^{-7}	93.3%
	6.1×10^{-8}	101.7%	5.6×10^{-8}	93.3%	6.1×10^{-8}	101.7%	1.66×10^{-7}	110.7%
	6.3×10^{-8}	105.0%	5.8×10^{-8}	96.7%	6.2×10^{-8}	103.3%	1.49×10^{-7}	99.3%
平均值	6.3×10^{-8}	105.0%	5.7×10^{-8}	95.0%	6.1×10^{-8}	101.7%	1.52×10^{-7}	101.3%

* 标液中金属离子浓度: $6 \times 10^{-8} \text{ M Pb}^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} ; $1.5 \times 10^{-7} \text{ M Zn}^{2+}$ 。

表 4 滤膜存在下加入标液后测定结果*

Pb			Cu		
平均测定值 ($\times 10^{-8} M$)	标准偏差 ($\times 10^{-8} M$)	回收率	平均测定值 ($\times 10^{-8} M$)	标准偏差 ($\times 10^{-8} M$)	回收率
5.8	± 0.54	96.7%	6.1	± 1.1	102%

Cd			Zn		
平均测定值 ($\times 10^{-8} M$)	标准偏差 ($\times 10^{-8} M$)	回收率	平均测定值 ($\times 10^{-8} M$)	标准偏差 ($\times 10^{-8} M$)	回收率
4.5	± 0.71	75%	4.3	± 0.58	71.7%

* 标液中金属离子浓度均为 $6 \times 10^{-8} M$ 。测定次数 $n=5$ 。

表 5 不同采样地点大气尘样中 Cu、Pb、Cd、Zn 的 DPASV 法测定结果

采样地点	测 得 值 ($\mu g/m^3$)				注
	Cu	Pb	Cd	Zn	
上海某大学内	0.553	0.905	0.0675	0.203	采样 208 分钟, 从 $6.0m^3$ 空气中采得 3.31mg 尘样
上海某公园内	0.181	0.331	0.00677	0.0652	采样 218 分钟, 从 $8.72m^3$ 空气中采得 1.59 mg 尘样
上海某工厂 Bi 车间内	4.681	35.02	0.125	12.21	采样 141 分钟, 从 $4.51m^3$ 空气中采得 27.58 mg 尘样。Cu 为单独测定结果。

空气通过测尘滤膜, 或用粉尘采样器作间断采样。采样 3—4 小时, 通常可得 3—5 毫克尘样。把有尘样的滤膜放入铂坩埚, 加入 2 毫升 $1:10 HNO_3$, (Si 分多时再加几滴 40% HF), 盖好, 加热至近干, 冷却后放入马福炉在 2—3 小时内使温度缓慢升至 $450^\circ C$ 并保持 6—8 小时, 得到红棕色灰分。滴加 4 滴 $1:1 HCl$, 加水, 微热近沸使充分溶解。然后把试液稀释至 100 毫升, 取 5—10 毫升试液, 加入 5 毫升 ($0.25 N HAC + 1.75 N NaAc$) 底液, 滴加 4 滴 $10^{-2} M Hg(II)$ 液, 稀至 50 毫升, 通 N_2 15 分钟, 用 DPASV 法测定。

先于 $-1.0 V$ 下电解 2 分钟, 静止 1 分钟, 于 $-1.0 \rightarrow +0.1 V$ 扫描溶出并记录, 电极于 $+0.2 V$ 溶出 2 分钟, 再重复操作一次。然后用多次标准加入法测定 Pb、Cu 含量。根

据 Cu 量, 加入足量 $Ga(III)$ ($Ga(III):Cu(II) > 15$), 在 $-1.30 V$ 下电解 2 分钟, 静止 1 分钟, 于 $-1.30 \rightarrow -0.40 V$ 扫描溶出, 用多次标准加入法测定 Zn、Cd。

如尘样中有 Sn, 则分取更少些试液用 DPASV 法测定。若尘样中有 Bi, 则需另取试液(必要时稀释)于 $-0.50 V$ 预电解, $-0.50 \rightarrow +0.2 V$ 溶出扫描可同时测定 Cu、Bi。

样 品 分 析

1981 年 5—6 月, 分别对上海不同地点空气进行了采样分析 (见表 5), 结果是比较满意的。

参 考 文 献

[1] Macleod, K. E. and R. E. Lee, *Anal Chem*,

- 45, 2380 (1973).
- [2] Colovos, G., G. S. Wilson and J. Moyers, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 457 (1973).
- [3] Ryan, M. D., D. D. Siemer, "Anodic Stripping Voltammetry of Atmospheric Samples", in *Environmental Analysis*, G. W. Ewing Ed., p. 105. (1976).
- [4] Morgan, G. B., G. Ozolins and C. Tabor, *Science*, **170**, 289 (1970).
- [5] Florence, T. M., *J. Electroanal. Chem*, **35**, 273 (1972).
- [6] Abdullah, M. I., B. R. Berg, R. Klimek, *Anal. Chim. Acta*, **84**, 307 (1976).
- [7] Neimen, E. Y., L. G. Petrova, V. I. Ignatov and G. M. Dolgoplova, *Anal. Chim. Acta*, **113**, 277 (1980).
- [8] Sabbatini, L., *Anal. Chim.*, **52**, 1889 (1980).
- [9] 中国科学院环化所无机分析室, 中科院贵阳地化所环境室, *环境科学*, **1**, 35(1977).

用方波极谱研究腐殖酸铅络合物的组成及其条件生成常数和腐殖酸平均分子量的测定

张 祖 训 王 春 明*

(南京大学化学系)

国内外对腐殖酸的研究工作都十分重视^[1,2]。但由于它是一类天然聚电解质,存在着分子量的多分散性和组份的不均一性,因此给腐殖酸金属络合物的研究和平均分子量的测定带来困难,不同方法所得结果常互不一致。本文所述的方法具有取样量少、简便、快速的优点。

原 理

Matson 等^[3]曾将 Pb^{2+} 分次定量加到海水中去, Pb^{2+} 与海水中的络合剂 (L) 结合生成络合物;



M 代表金属离子,它是电活性的, M_aL_b 及 L 均为非电活性的。每次加入 Pb^{2+} 后,测量其阳极溶出峰电流,可得图 1 曲线。交点 E_p 相当于 Pb^{2+} 与络合剂反应的等当量点。Shuman 等^[4]提出了这一方法的理论公式:

$$I_s = \frac{k \left(\frac{1}{a} C_M \right)^{1/a}}{(K')^{1/a} \left[C_L - \frac{b}{a} C_M \right]^{b/a}} \quad (2)$$

I_s 为溶液中“自由”金属离子 (Pb^{2+}) 的浓度为 $[M']$ 时的溶出峰电流, $C_M = [M'] + a[M_aL_b]$, $C_L = [L'] + b[M_aL_b]$, k 为常数,可由曲线(图 1) BC 段的斜率求得。 C_M 和 C_L 为金属与络合剂的总浓度, K' 为条件生成常数。

$$K' = \frac{[M_aL_b]}{[M']^a [L']^b} \quad (3)$$

根据式 (2), 为 $a = b = 1$, 即生成的络合物为 ML, 则得

$$I_s = \frac{k C_M}{K' (C_L - C_M)} \quad (4)$$

因此, $I_s \sim \frac{C_M}{C_L - C_M}$ 为一直线, 由该直线的斜率及 k 值可求得 K' 。

如 a, b 为其它值, 用同样方法可求得络合物的组成和相应的 K' 值。

如果溶液中 C_L 的量 (G) 和溶液体积 (V) 为已知, 则从 E_p 值可以求得 L 的平均分子量 (M, W)。

* 兰州大学进修教师。