

金汞膜电极-流动电解池1.5次微分电 分析法对超痕量铬的测定

阮源萍 万 楨

(厦门大学化学系)

摘 要

本文以铬(VI)-乙二胺-亚硝酸盐催化体系为例,首次将1.5次微分电分析法应用于金汞膜电极-流动电解池的催化波研究。利用铬电活性络合物在金汞膜电极上的吸附富集效应提高了催化波的灵敏度,从而可进行超痕量铬的分析。方法简便,宜于连续分析天然水样。

极谱催化波测定铬已见报导^[1-3]。鉴于1.5次微分电分析法灵敏度高,分辨率好,而且用金汞膜电极-流动电解池重现性较好,本文探索了以 $2 \times 10^{-3} M$ 乙二胺- $1N$ 亚硝酸钠为底液,铬在金汞膜电极上的1.5次微分电分析特性。结果表明,峰形清晰、干扰少,并利用铬电活性络合物在电极上的吸附富集^[4]效应,可直接用于天然水中超痕量铬的分析,铬浓度在 $2 \times 10^{-11} - 8 \times 10^{-9} g/ml$ 范围内与峰高有良好的线性关系。方法简便,宜于连续分析天然水样。

实 验

1. 仪器与试剂

SDP-1型半微分极谱仪(江苏金坛分析仪器厂)。TA-1型自动伏安仪(厦门第二分析仪器厂)。LZ₃-100型函数记录仪(上海大华仪表厂)。金汞膜电极-流动电解池^[1](Hg(Au)-Ag/AgCl-pt)三电极系统。

铬(IV)标准溶液用铬酸钾配制成 $1 \times 10^{-3} g/ml$ 贮备液,使用时逐级稀释。 $5 \times 10^{-2} M$ 乙二胺。 $1N$ 亚硝酸钠。试剂均采用一级纯或二级纯配制。

2. 实验方法

取25ml容量瓶,分别移入 $1N$ 亚硝酸钠2.5ml、 $5 \times 10^{-2} M$ 乙二胺 1ml及 $1 \times 10^{-3} g/ml$ 铬(VI)标准液1ml,用水稀释至刻度,摇匀。利用液位差调节溶液流速为4ml/min左右,置起始电位于-1.65V处停留30s,扫描速度为200mV/s,灵敏档为 $\times 200$,记录 $e'-E$ 曲线。波形图见图1。1.5次微分电分析法的灵敏度约比导数伏安法提高60倍。

为了保证工作电极处于良好状态, 每隔一定时间, 在 -0.1V 电位处流过空白溶液清洗 $30-120\text{s}$ 。

结果与讨论

1. 底液的选择

图 2、图 3 分别给出乙二胺用量和亚硝酸钠用量对峰高的影响, 结果表明底液的适宜组成为 $2 \times 10^{-3}\text{M}$ 乙二胺 + 0.1N 亚硝酸钠。

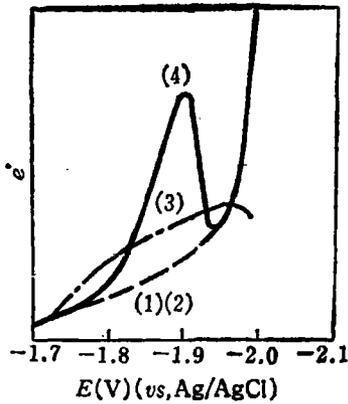


图1 催化波波形

1. $\text{en} + \text{NaNO}_2$; 3. $\text{NaNO}_2 + \text{Cr}(\text{VI})$;
2. $\text{en} + \text{Cr}(\text{VI})$; 4. $1 + \text{Cr}(\text{VI})$.

2. 1.5 次微分电分析法测定条件的选择

试验了起始电位对峰高的影响, 扫描起始电位位于 $-1.4-1.8\text{V}$ 间, 峰高呈峰状变化, 在 -1.65V 处, 峰高达到最大。实验同时表明, 随着在该电位处停留时间的增长, 峰高明显增大, 我们认为这是由于铬-乙二胺电活性络合物在电极上产生吸附富集效应而引起的。因此我们选择起始电位为 -1.65V , 并适当延长停留时间以提高测定的灵敏度。

峰高与扫描速度平方成正比, 提高扫描速度, 有利于提高灵敏度, 这与理论分析是一致的, 我们选择扫描速度为 200mV/s 。

试验了溶液流速对峰高的影响, 由于电极形状、电解池结构的影响, 流速大小变化并不完全代表电极表面层的流体动力学的真实情形。因此, 流速对峰高的影响比较复杂。但是, 流速增加, 改变了有效反应层厚度, 使得峰高增大。

在所选定的条件下, 铬离子浓度在 $2 \times 10^{-11}-8 \times 10^{-9}\text{g/ml}$ 范围内, 峰高与铬离子

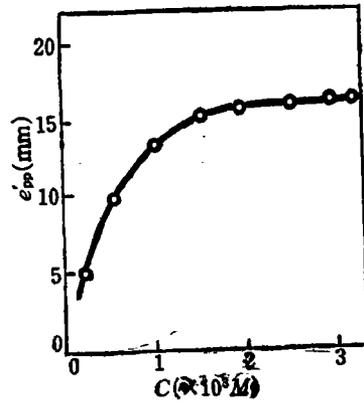


图2 乙二胺用量对峰高的影响

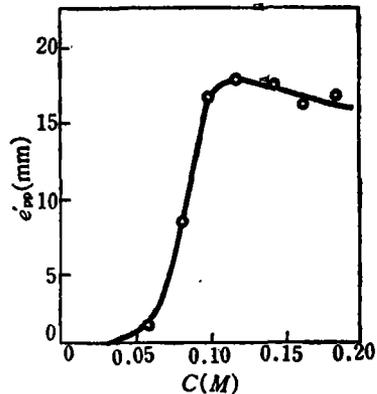


图3 亚硝酸钠用量对峰高的影响

浓度呈线性关系。图4为 10^{-11} 和 10^{-10} g/ml铬浓度的工作曲线。对于 5×10^{-10} g/ml铬的多次测定得到的变异系数低于4.2%，检测限为 1×10^{-11} g/ml。

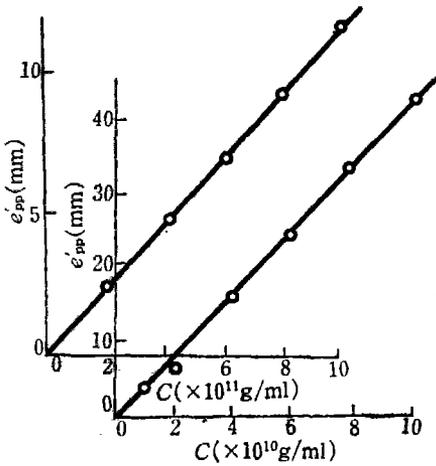


图4 铬(VI)的工作曲线

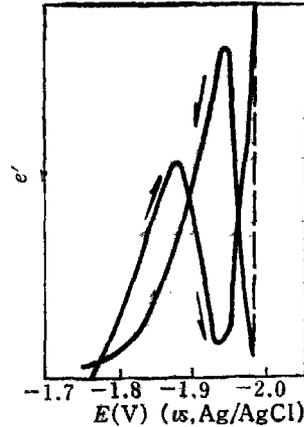


图5 循环伏安曲线

3. 极谱波的特性

实验表明：(1) 温度升高，峰高增大，温度系数为 $4.5\%/^{\circ}\text{C}$ ($6-25^{\circ}\text{C}$)； $25-40^{\circ}\text{C}$ 间的温度变化对峰高影响不大； 40°C 以上温度升高，峰高下降，温度系数为 $-1.3\%/^{\circ}\text{C}$ ，有负值出现。(2) 加入表面活性物明胶，峰高明显下降， 0.006% 明胶使峰高降低 $2/3$ 。(3) 峰高随汞柱增高而增大，符合吸附电流公式 $i_a = Kh$ 。(4) 峰高随起始电位处停留时间的增长而增高。(5) 循环伏安曲线 (图5) 阴极化过程出现一还原峰，而阳极化过程没有氧化峰出现。

综上所述，我们认为铬(VI)在电极上首先还原产生铬(III)，并立即与乙二胺形成电活性络合物，该络合物在 -1.65V 电位于金汞膜电极上产生特性吸附，这是一个慢过程^[5] (故示波极谱的吸附效应不明显)，并在 -1.89V (正峰电位) 产生一灵敏的不可逆的吸附催化波。

4. 干扰元素试验

对于扰离子做了试验，结果表明1000倍的 Cu(II) 、 Pb(II) 、 Zn(II) 、 Cd(II) 、 Ni(II) 、 As(III) 、 Mo(VI) 、 V(V) ；500倍的 Co(II) 、 Mg(II) ；200倍的 Ca(II) ；100倍的 Fe(III) 、 Mn(II) ； 0.1M 的 Cl^- ； 0.05M 的 SO_4^{2-} 对 $2 \times 10^{-9}\text{g/ml CrO}_4^{2-}$ 的测定无干扰。

5. 水中超痕量铬的分析

直接移取 5ml 澄清水样，加入 1N 亚硝酸钠 2.5ml 和 $5 \times 10^{-2}\text{M}$ 乙二胺 1ml ，稀释至 25ml 。于 -1.65V 电位处停留 3min ，以 200mV/s 速度阴极化扫描。采用标准加入法计算分析结果。水中超痕量铬(VI)的分析结果列于表1。

表1 水中铬的分析结果

水样编号	测定值 (ppb)	实际含量 (ppb)	加入量 (ppb)	回收量 (ppb)	回收率 (%)
I	0.030	0.15	0.020	0.018	90
II	0.022	0.11	0.020	0.017	85

参 考 文 献

- [1] 万楨等, 1983. 环境科学, 4(4):36
 [2] 周继兴, 鲍其儿, 1980. 分析化学, 8(2):99
 [3] 李南强, 高小霞, 1980. 北京大学学报(自然科学版), 1: 49
 [4] Sawamoto H, 1980. *J. Electroanal. Chem.*, 113: 301
 [5] Anson F. 讲授, 黄慰曾等编译, 1983. “电化学和电分析化学”, 第85页, 北京大学出版社

1985年10月21日收到

《中国科学院院刊》

本刊为中国科学院机关刊。主要任务是宣传党和政府关于发展科学技术事业的方针政策, 评述科技发展趋势, 增进社会各界对科学院的了解, 沟通科学院与社会的联系, 加强国际科学交流。所设栏目有: 学科发展、工作研究、科学与社会、成果与应用、科学家、院所介绍、书刊评介、国际交流、档案库等。本刊为季刊, 刊号: 82—202, 定价1.48元, 全年5.92元。

《环境化学》

《环境化学》系中国环境科学学会环境化学专业委员会和中国科学院生态环境研究中心(原环境化学研究所)主办的学术性刊物。

《环境化学》主要刊登环境分析化学、环境污染化学、环境工程化学等方面的研究报告、成果简介、专论和综述, 以及国内外环境化学的学术动向。

《环境化学》的读者对象主要是从事环境化学研究、教学的科技工作者和高等院校师生以及工矿企业从事环境保护的工程技术人员、管理干部等。

该刊为双月刊, 国内外公开发行, 科学出版社出版。刊号: 8—157, 定价: 1.00元