

阳极溶出伏安法测定痕量酚和吡啶

郝传徽 董祖东 汪 芭

(四川师范大学化学系)

摘 要

基于酚和吡啶可以分别与 Cu^{2+} 和水杨酸生成稳定的三元络合物, 酚或吡啶的存在会抑制铜离子在玻碳电极上还原富集, 使铜的微分溶出峰电流 i_p' 减小, 根据溶出峰电流的减小值 $\Delta i_p'$, 可以间接测定酚和吡啶。工作电极为玻碳电极, 预电解电位为 -0.9V (vs. SCE), 铜的微分溶出峰值电位为 -0.25V (vs. SCE)。本文对测定条件, 干扰及其消除方法进行了研究。测得酚的下限为 $4 \times 10^{-12}\text{mol/L}$, 而吡啶的下限为 $1 \times 10^{-11}\text{mol/L}$, 提出了一个灵敏、准确、简便的测定地面水和空气中痕量酚和吡啶的方法。

由于煤气、炼焦等废水、废气的引入, 苯酚和吡啶成了地面水和空气中重要的污染物之一。目前对酚和吡啶虽有多种测定方法^[1-3], 但尚未见到有关灵敏度高而又简便的阳极溶出伏安法进行测定的报道。

本文研究了三元络合物 Cu^{2+} -苯酚(Ph)-水杨酸(H_2Sal)和 Cu^{2+} -吡啶(Py)-水杨酸在玻碳电极上用微分阳极溶出伏安法连续测定酚和吡啶。由于酚和吡啶的存在, 铜的溶出峰电流会降低, 根据溶出峰电流的降低值, 可以间接测定酚和吡啶。测定前, 先配制含有一定浓度的铜离子和水杨酸的基准溶液, 将基准溶液在一定电位下使 Cu^{2+} 电解富集于玻碳电极上, 然后溶出, 测量铜的微分溶出峰的基准电流 i_p' , 在此基准溶液中加入酚或吡啶后, 在同一电位下电解富集, 并测量铜的微分溶出峰电流。由于三元络合物的形成, 使铜的电解富集受到抑制, 铜的溶出峰电流减小, 溶出峰电流的降低值 $\Delta i_p'$ 分别与酚和吡啶的浓度呈线性关系。酚和吡啶的连续测定, 是基于酚易氧化而吡啶难以氧化。为此, 先测量试液中酚和吡啶共存时的 $\Delta i_p'$ 值, 然后在 $+2\text{V}$ 时将酚电解氧化除去, 测量吡啶的 $\Delta i_p'$, 氧化前后所得 $\Delta i_p'$ 之差即为酚的 $\Delta i_p'$ 值。

实 验 部 分

仪器与试剂

JP-2型示波极谱仪, AD-2型极谱仪, pH-2型酸度计。

酚标准溶液 称取0.9411g分析纯新蒸馏的苯酚, 溶于水, 稀释至一升, 用溴酸钾法标定。将标定后的 10^{-2}mol/L 标准溶液, 用逐级稀释法配制 1×10^{-5} — 10^{-12}mol/L 的标准溶液。

吡啶标准溶液 称取0.7910g分析纯吡啶溶于水中, 转移至1000ml容量瓶中, 以水定容, 得 $1.000 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 的吡啶溶液。将此溶液逐级稀释至 1×10^{-6} — $1 \times 10^{-11}\text{mol/L}$

的标准溶液。

混合底液 移取不同量的铜, 水杨酸标准溶液, 氯化钾, 二氯化汞溶液, 配成氯化钾为 0.1mol/L , 二氯化汞为 $1 \times 10^{-5}\text{mol/L}$, 水杨酸分别为 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-11}\text{mol/L}$, Cu^{2+} 分别为 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-11}\text{mol/L}$, pH 约为 7 的混合底液系列。

实验方法

1. **吡啶标准曲线** 在六个 50ml 容量瓶中, 各加入 1000ml 含铜与水杨酸均为 $5 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ (用于测定 $10^{-6} \sim 10^{-7}\text{mol/L}$ 的吡啶) 的混合底液。分别加入 0.00, 1.00, 5.00, 10.00, 20.00, 30.00ml 10^{-7}mol/L 的吡啶标准溶液, 以水定容。移取 40.00ml 上述不含吡啶的混合溶液于 100ml 的干烧杯中, 作为基准溶液。然后插入玻炭电极, 饱和甘汞电极、铂辅助电极, 通氮除氧。在电磁搅拌下, 于 -0.90V 电解富集 5min, 在氮气保护下静止 30s 后, 于起始电位为 -0.5V 扫描, 测量 -0.25V 时铜的一次微分溶出峰的基准电流。通氮, 在 $+1.00\text{V}$ 解脱 1min, 然后再测量含吡啶溶液的溶出峰电流。以相对于基准峰电流的降低值 $\Delta i_p'$ 与 C_p , 绘制标准曲线。

2. **酚标准曲线** 在六个 50ml 容量瓶中, 除加入混合底液外, 还加入一定量的吡啶 (与试液所含吡啶量同数量级), 分别加入不同量的酚标准溶液, 以水定容, 其操作与吡啶标准曲线制作相同。

3. **地面水** 移取 80.00ml 水样于烧杯中, 加入 0.1mol/L 硝酸银 6—10ml (视水样中 S^{2-} , CN^- , SCN^- 等含量而定), 过滤于 100ml 容量瓶中, 以水定容。倒入小烧杯中, 加入 25g 湿润的铵型阳离子交换树脂, 电磁搅拌 10min。根据水样中酚和吡啶含量, 分取 1—30ml 处理后的水样于盛有 10ml 混合底液的 50ml 容量瓶中定容。以下按制定标准曲线方法操作, 测量酚和吡啶共存时的 $\Delta i_p'$ 值。另取 40ml 处理后的水样于烧杯中, 加入 0.3g 氯化钾, 插入铂片电极和饱和甘汞电极, 用 AD-2 型极谱仪或其它极谱仪, 二电极系统, 在 $+2\text{V}$ 时电解氧化酚 30min。分取 1—30ml 电解氧化酚后的水样于 50ml 容量瓶中, 以下按制定标准曲线方法操作, 测定吡啶的 $\Delta i_p'$ 值。上述二 $\Delta i_p'$ 之差即为酚的 $\Delta i_p'$ 值, 并根据酚的 $\Delta i_p'$ 与吡啶的 $\Delta i_p'$ 值, 用标准曲线法或比较法分别计算水样中酚和吡啶的含量。

4. **空气** 用二个串联的各盛 10ml 0.1mol/L HCl 的吸收管取样 (气体试样先经过盛粒状氢氧化钾的洗气瓶, 以除去酚、 H_2S 、HCN 等酸性气体)。吸收液用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液中和至 pH 值大约为 7, 用水定容至 50ml。分取 1—30ml 于盛有 10ml 混合底液的 50ml 容量瓶中, 以下按制定吡啶标准曲线的方法测量吡啶的 $\Delta i_p'$, 并计算吡啶的含量。

另用二个串联的各盛有 10ml 0.1mol/L 氢氧化钠的吸收管取样。吸收液用 0.1mol/L HCl 中和至 pH 值约为 7, 以下按地面水的测定方法操作 (不用阳离子交换树脂处理), 测量酚的含量。

结果与讨论

1. **二元络合物与三元络合物** 对 Cu^{2+} -Ph-Sal 与 Cu^{2+} -Ph 体系, 以及 Cu^{2+} -Py-Sal 与 Cu^{2+} -Py 体系进行了试验, 吡啶试验结果见图 1。

酚试验结果与图 1 相似, 结果表明, 利用三元络合物测定酚或吡啶, 所得标准曲线

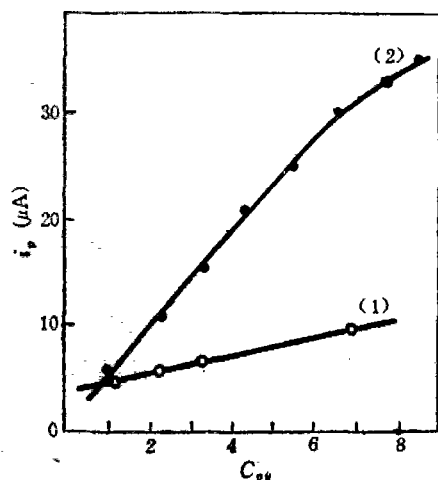


图1 工作曲线

- (1) 二元络合物: $C_{Cu^{2+}} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,
 $C_{Py} = n \times 10^{-8} \text{ mol/L}$
 (2) 三元络合物: $C_{Cu^{2+}} = C_{H_2Sal} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $C_{Py} = n \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

Fig.1 Calibration curves

钾等为底液进行了试验,选定 0.1 mol/L 氯化钾为底液。经试验确认,基准溶液中 Cu^{2+} 浓度为 10^{-7} 至 10^{-11} mol/L , 二氯化汞均为 10^{-5} mol/L , 才能形成稳定的铜溶出峰。

5. 酸度 在 Cu^{2+} 、 H_2Sal 、酚、Py 浓度一定时, 改变被测溶液的酸度测得 pH 值和铜的溶出峰电流的关系如图 2 和图 3 所示。pH 值在 6—7.5 范围内, 峰电流大且稳定, 因此选择 pH7。

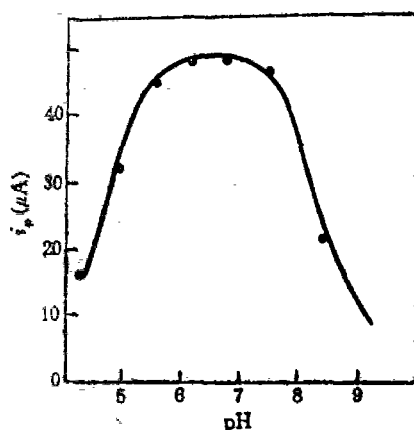


图2 pH值与 i_p 的关系
 $C_{Cu^{2+}} = C_{H_2Sal} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$
 $C_{Ph} = 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

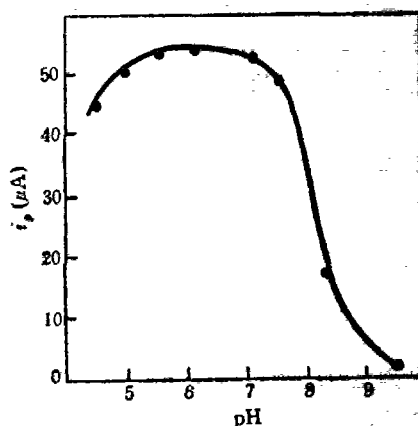
Fig.2 i_p dependence of pH

图3 pH值与 i_p 的关系
 $C_{Cu^{2+}} = C_{H_2Sal} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$
 $C_{Py} = 3.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

Fig.3 i_p dependence of pH

6. 预电解电位和解脱电位 在 Cu^{2+} 、 H_2Sal 、py 酚浓度一定时, 预电解电位对 i_p 的影响如图 4 和图 5 所示。

的斜率比二元络合物大, 有利于提高测定的灵敏度和准确度。

2. 第二配位体的选择 在 Cu^{2+} -Py-X 三元络合物中, 第二配位体选择了水杨酸、硫氰酸钾和邻苯二酚进行试验。分别用上述配位体形成的三元络合物测定吡啶的含量, 对线性关系、灵敏度、重现性进行了比较, 以水杨酸作第二配位体最好。

3. 水杨酸用量试验 试验表明, 基准溶液中 Cu^{2+} 与 H_2Sal 的摩尔浓度比不同, 测定吡啶或酚的线性范围和灵敏度也不同。在 1:0.5, 1:1, 1:1.5 和 1:2 的条件中以 1:1 时测定的线性范围宽, 灵敏度高。

4. 底液的组成及浓度 对于硝酸钾、氯化铵、醋酸钠、磷酸二氢钠、氯化

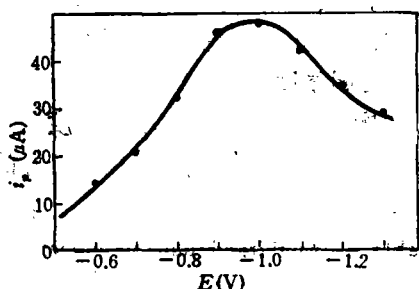


图 4 预电解电位与 i_p 的关系
 $C_{Cu^{2+}} = CH_2S_{.1} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,
 $C_{Ph} = 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

Fig.4 i_p dependence of concentration potential

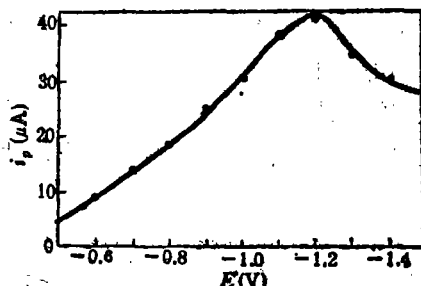


图 5 预电解电位与 i_p 的关系
 $C_{Cu^{2+}} = CH_2S_{.1} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,
 $C_{Py} = 3.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

Fig.5 i_p dependence of concentration potential

当吡啶或酚浓度增大, 试验了预电解电位对铜溶出峰电流降低值 $\Delta i_p'$ 的影响。为此, 分别在 -0.8 V , -0.9 V , -1.0 V , -1.1 V 电解富集, 绘制吡啶与酚的标准曲线, 以 -0.9 V 电解富集的标准曲线斜率最大, 线性范围也宽, 故选择 -0.9 V 为预电解电位。

实验表明, 从 $0 \rightarrow +0.8 \text{ V}$ 解脱效率不佳, 而 $+1 \text{ V}$ 解脱 1 min , 可使铜解脱完全, 重现性也好。

7. 灵敏度试验 试验表明, 吡啶浓度在 $1.1 \times 10^{-11} \sim 5.2 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 范围, 电解液中 $C_{Cu^{2+}} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, 电解富集 15 min , 酚浓度在 $4.0 \times 10^{-12} \sim 2.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, $C_{Cu^{2+}} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, 富集 5 min 。其标准曲线仍有较好的线性关系, 斜率也较大, 仍可准确测定; 若浓度再低, 则测定发生困难。按此法, 酚的测定下限为 $4.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, 吡啶为 $1.1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 。

8. 干扰及消除 以煤气厂和炼焦厂废水中存在的物质, 对测定吡啶和酚的干扰进行了试验。因 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等阳离子, 能与吡啶、酚和水杨酸络合, 故使 $Cu\text{-}Py\text{-}Sal$ 体系和 $Cu\text{-}Ph\text{-}Sal$ 体系中铜的溶出峰电流 i_p 增大。硫化物、氰化物、硫氰化物因能与 Cu^{2+} 络合或生成沉淀, 故使铜的 i_p 降低, 从而干扰了吡啶的测定。对 S^{2-} 、 CN^- 、 SCN^- 的干扰, 可以加入过量的 $AgNO_3$ 使生成沉淀除去。对于阳离子的干扰 (包括过量的银离子) 可用铵型阳离子交换树脂处理除去。氢型阳离子交换树脂会使溶液酸度增大, 不宜使用。

9. 酚与吡啶的连续测定 基于酚容易氧化而吡啶很难氧化的这一性质, 可以建立酚与吡啶的连续测定方法。在 40 ml

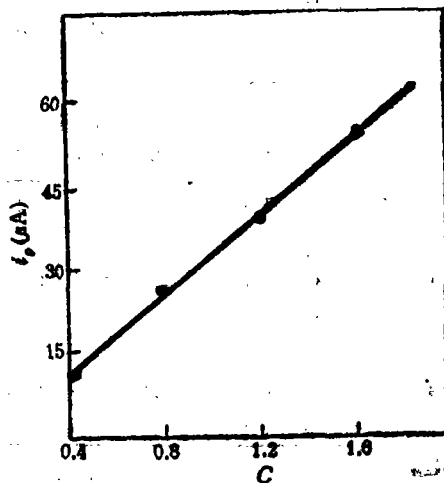


图 6 吡啶共存时酚的标准曲线
 $C_{Cu^{2+}} = CH_2S_{.1} = C_{Py} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,
 $C_{Ph} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

Fig.6 Calibration curve of phenol in the presence of pyridine

$1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 酚和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 吡啶、 0.1 mol/L 氯化钾溶液中, 插入铂片电极和甘汞电极, 用 AD-2 型极谱仪, 在 +2V 电解氧化酚 30min, 然后在 Cu^{2+} 浓度为 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 的混合底液中分别加入处理后的吡啶溶液与同浓度的吡啶标准溶液, 分别测量铜的溶出峰电流, 结果表明, 酚已氧化完全, 而吡啶没有氧化, 在吡啶浓度一定的溶液中, 加入不同量的酚标准溶液, 试验结果见图 6, 表明 $\Delta i_p - C_{p,h}$ 曲线有很好的线性关系。

10. 方法的准确度和精密度 按照国家规定地面水中有害物质最高允许浓度^[4], 配制含酚及吡啶的水样, 其中干扰物质及浓度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 为: $\text{Cd}^{2+} 0.01$, $\text{Ni}^{2+} 0.1$, $\text{Co}^{2+} 1.0$, $\text{Zn}^{2+} 1.0$, $\text{Cu}^{2+} 0.1$, $\text{KCN} 0.05$, $\text{SCN} 0.1$, $\text{S}^{2-} 0.2$, 本法测定酚和吡啶的相对误差均小于 10%。

此外, 用本方法测定了具有污水排放点的城东小河水样中的酚和吡啶浓度及其回收率, 见表 2、3。

表 1 配制水样的分析结果 ($\times 10^{-6} \text{ mol/L}$)

Table 1 Analytical data of prepared water sample

配制水样	酚			吡啶		
	加入量	测得量	相对误差 (%)	加入量	测得量	相对误差 (%)
I		1.64	+2.5		2.49	-2.0
	1.60	1.67	+4.4	2.54	2.50	-1.6
		1.50	-6.3		2.34	-7.9
					2.41	-5.0
I		3.07	-4.1		2.74	+3.0
	3.20	3.03	-5.3	2.66	2.60	-2.3
		3.43	+7.2		2.79	+4.9
					2.48	-6.8

表 2 实际水样中酚的测定结果 (mol/L) 和回收率

Table 2 Analytical data of phenol in real water sample

实际水样	测得值	平均值	加入量	测得值	回收量	回收率 (%)
I	4.09×10^{-8}	4.07×10^{-8}	9.80×10^{-8}	1.39×10^{-7}	9.83×10^{-8}	100.3
	4.06×10^{-8}			1.34×10^{-7}	9.33×10^{-8}	95
	4.05×10^{-8}			1.44×10^{-7}	1.03×10^{-7}	105
II	1.95×10^{-8}	1.92×10^{-8}	9.80×10^{-8}	1.21×10^{-7}	1.02×10^{-7}	104
	1.92×10^{-8}			1.14×10^{-7}	9.48×10^{-8}	97
	1.88×10^{-8}			1.12×10^{-7}	9.28×10^{-8}	95

表 3 水样中吡啶测定结果 (mol/L) 和回收率

Table 3 Analytical data of pyridine in real water sample

实际水样	测得值	平均值	加入量	测得量	回收量	回收率 (%)
I	4.48×10^{-8}	4.51×10^{-8}	9.80×10^{-8}	1.44×10^{-7}	9.89×10^{-8}	101
	4.50×10^{-8}			1.35×10^{-7}	8.99×10^{-8}	92
	4.54×10^{-8}			1.48×10^{-7}	1.03×10^{-7}	105
II	2.12×10^{-8}	2.16×10^{-8}	9.80×10^{-8}	1.21×10^{-7}	9.94×10^{-8}	101
	2.17×10^{-8}			1.16×10^{-7}	9.44×10^{-8}	96
	2.19×10^{-8}			1.13×10^{-7}	9.14×10^{-8}	93

我校 83 级赵海军、徐蓉参加了部分工作。

参 考 文 献

- [1] Giuran V et al., 1983. *Rev.Chim.(RSR)*, 2(3):207
[2] Korenman Ya I et al., 1984. *Завод.Лаб.*, 50(7):5
[3] 曾北危, 1979. 环境分析化学. 湖南科学技术出版社, p269, 286, 490, 493
[4] 中华人民共和国卫生部, 工业企业设计卫生标准, (GBJ) 1-12

1987年8月17日收到。

DIFFERENTIAL ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF TRACE PYRIDINE AND PHENOL

Yan Chuanhui Dong Zudong Wang Bao
(Department of Chemistry, Sichuan Normal University)

ABSTRACT

A sensitive method for indirect determination of trace pyridine (Py) and phenol (Ph) is developed. Electrodeposition was established on the surface of glass carbon electrode at $-0.9\text{V}(\text{vs. SCE})$ in a base solution containing Cu^{2+} , HgCl_2 , and salicylic acid (H_2Sal). A stripping peak current of copper (i_p') was shown by potential scanning reversely. Then, the glass carbon electrode was moved into the base solution containing pyridine and phenol. Since a ternary complex Cu^{2+} -Py-Sal and Cu^{2+} -Ph-Sal was formed, the stripping peak current of copper decreased (i_p') and varied linearly with the concentration of pyridine or phenol. The limits of detection were found to be $1 \times 10^{-11} \text{mol/L}$ for pyridine and $4 \times 10^{-12} \text{mol/l}$ for phenol.