

反向极谱物理涂汞Ag/Ag·Hg/Hg膜电极*

顾宏堪

(中国科学院海洋研究所)

作者等已提出物理涂汞膜电极,并用于反向极谱测定海水中 Pb^{++} 等痕量金属离子^[1,2]。电极的易于制备和快速再生,使它显示了远较化学镀汞电极为优越的特性^[5,6]。作者等又提出了电极防吸附膜,以避免电极表面吸附而保持其灵敏度^[4]。但电极仍需每天以1:1 HNO_3 处理再生。

本文发展了上述电极,保留Ag·Hg银汞齐膜,从而延长了电极的寿命,而不需再用 HNO_3 每天处理再生。

一、实验

1. 电极的制备:按文献[1]制作物理涂汞膜电极,但加厚汞膜,或待汞膜消失后再加汞,可不再用1:1 HNO_3 处理。由于保留了Ag·Hg银汞齐,而使外层Hg膜不易与内层Ag丝接触生成汞齐而消失。电极可用1—2周而不必加汞。当电极在顶端加汞时,向上展开的汞膜将电极表面吸附物推到电极颈部,即可用湿滤纸擦去。电极不用时浸在重蒸馏水中。

2. 实验方法:将6 ml海水置于 8.5×2.0 cm管式电解池中,以 N_2 细气流快速搅拌,于-1.30V预电解3—6 min.,停止搅拌,反扫测定。用A3100脉冲极谱仪(Southern Analytical Ltd.)测定,脉冲高度为5 mV,脉冲积分为40—20 msec.,扫描范围为-1.3→-0.1V,扫描速率为5.5 mV/sec.。电极最后在-0.1V于搅拌下保持2 min.并待用。以加入标准法定量。

二、结果及讨论

表1, 2, 3列出了定量、回收及比较结果。

图1, 2为准化曲线及海水极谱图。

表1及表2表明,定量及回收结果良好。计算分别使用标准加入法及准化曲线法。海水的 Pb^{++} 含量高于正常海水,归因于污染; Cd^{++} 低,是由吸附所致。

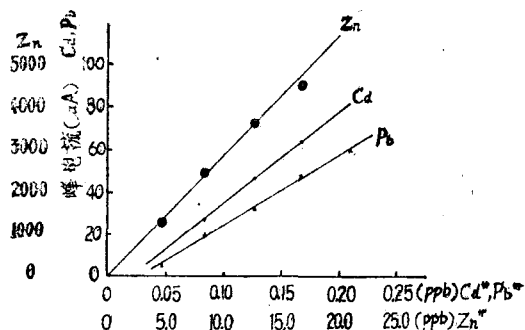


图1 Zn^{++} , Cd^{++} 及 Pb^{++} 在海水中的浓度与其峰电流的关系

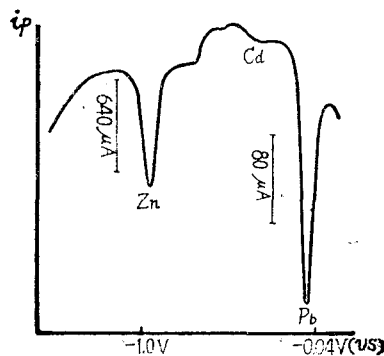


图2 海水极谱图

$Zn^{++}1.7ppb$, $Cd^{++}0.0088ppb$, $Pb^{++}0.20ppb$.
-1.30V预电解6 min.。

* 本文系作者在英国利物浦大学的访问研究论文之一。J.P. Riley教授为实验室指导人和合作者。由于大西洋海水水样已受到污染和吸附的严重影响,使数据表和准化曲线不一致,因而先发表简报以及时报道这一方法。本文前一报道已发表在 *Analytica Chimica Acta* 130 (1981.): 199—201.

表1 海水中Zn⁺⁺, Cd⁺⁺及Pb⁺⁺的定量结果

离子	分析 (6min. 预电解) (ppb)						平均	S. D.
Zn ⁺⁺	1.8	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	0.055
Cd ⁺⁺	0.0088	0.0088	0.0082	0.0082	0.0088	0.0072	0.0083	0.00063
Pb ⁺⁺	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.19	0.20	0.0075

表2 海水中Zn⁺⁺, Cd⁺⁺及Pb⁺⁺的回收结果

离子	回收 (3min. 预电解) (ppb)						平均	S. D.
Zn ⁺⁺ (4.2 ppb)	4.3	4.4	4.0	4.2	4.4	4.2	4.3 102%	0.15
Cd ⁺⁺ (0.042ppb)	0.041	0.043	0.042	0.041	0.042	0.041	0.042 100%	0.00082
Pb ⁺⁺ (0.042ppb)	0.040	0.041	0.042	0.040	0.041	0.041	0.041 98%	0.00075

表3 Ag/Ag·Hg/Hg电极与化学镀汞石墨电极的比较

电极及条件	Cd ⁺⁺ (ppb)					平均	S. D.
Ag/Ag·Hg/Hg电极脉冲极谱, -1.30V, 6min.	0.13	0.11	0.10	0.11	0.11	0.11	0.011
石墨电极 (ESA) 直流极谱, -1.20V, 30min.	0.12	0.12	0.12	0.13	0.10	0.12	0.011

表3表明, 物理涂汞Ag/Ag·Hg/Hg电极与化学镀汞石墨电极的分析结果相一致。

图1 准化曲线显示了离子浓度与峰电流之间的线性关系良好。所用海水之离子浓度为Zn⁺⁺1.8ppb, Cd⁺⁺0.0083ppb及Pb⁺⁺0.20ppb。由于Cd⁺⁺浓度低, 故线性关系最好。准化曲线有时不通过0点, 可能是海水中催化剂(氧化剂)的影响^[3]。

图2 海水极谱图的峰形良好。

物理涂汞Ag/Ag·Hg/Hg电极为一实用的水分析电极。

参 考 文 献

- [1] 顾宏堪、刘明星, 1973. 分析化学1(1):15—22.
- [2] 顾宏堪、刘明星, 1974. 分析化学2(3):175—182.
- [3] 顾宏堪、刘明星, 1976. 海洋科学集刊11:25—31.
- [4] 顾宏堪、刘明星、包万友, 1980. 化学学报33(4):381—386.
- [5] Abdullab, M. I., 1976. *Analytica Chimica Acta* 84:307—317.
- [6] Whitfield, M., 1975. In "Chemical Oceanography" (J. P. Riley etc. ed.) 2nd edn. vol 4, Academic Press, London.

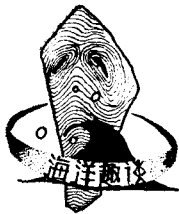
A PHYSICALLY COATED Ag/Ag·Hg/Hg FILM ELECTRODE FOR INVERSE POLAROGRAPHY

Gu Hongkan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

A new electrode for inverse polarography, physically coated Ag/Ag·Hg/Hg film electrode which is developed from physically coated mercury film electrode, is described. The electrode which keeps a thick Ag·Hg amalgam layer does not need to renew with nitric acid, but recoating mercury biweekly. A clear polarogram of a sea water with ion concentrations of 1.7 ppb Zn⁺⁺, 0.0088 ppb Cd⁺⁺ and 0.20 ppb Pb⁺⁺ is obtained by electrolysis of 6 ml sea water at -1.3V for 3 min. The errors are $\leq \pm 5-13\%$.



船 蛆

船蛆，顾名思义，应是船里面的蛆；其实这个称为“蛆”的并非通常所说的蛆虫，而是无脊椎动物软体动物门中瓣鳃类的一种海产贝类。这种动物有一个柔软而细长、状似蛆虫的身体，且多栖息在木船内，故名船蛆。船蛆不仅穿凿木船，而且凡是在海水中的木材设置，如木桩、网槁以及木质建筑的堤岸、码头等，船蛆都会钻到里面穴居，对木材建筑为害相当严重。

全世界各海区的船蛆种类约有60—70种，目前在我国沿海已发现10多种。各种船蛆虽有不同的特征，但其共通之处是体前端有二枚薄而小的洁白贝壳，体后端有一个极薄的白色石灰质管。船蛆的体末端基部有一对石灰质的保护器官叫作“笠”，当环境一旦有了变化或遇动物侵犯时，船蛆的两个水管马上缩回，两笠立即伸出将水管出入的洞口堵住。所以“笠”是船蛆特有的保护装置，也是鉴别船蛆的重要特征。

船蛆的繁殖颇为有趣。它一般在温暖季节繁殖，生殖习性也不尽相同。有的将精子和卵子排在海水中受精发育，有的则是精子随海水到另一个体的鳃腔中与进入的卵子结合受精，至发育为幼体后再排出体外。船蛆要在海水中经过担轮幼虫和面盘幼虫阶段，至面盘幼虫晚期才用足爬行，这时遇到木材便可入木穴居。船蛆的生长速度相当快。实验证明，有一种船蛆16天可长大100倍，30天可以长大1000倍。我国沿海习见的船蛆 *Teredo navalis* Linnaeus 在条件适宜时，一个半月便可达到性成熟，它一次产卵可多达几十万至一百万。

船蛆的主要食物是海水中的浮游生物，其中以砂藻和滴虫为主；其次是以木屑为饵。船蛆能否消化木屑呢？不少学者对此做过观察和试验，并分析了木屑在经过船蛆身体后纤维素丢失的情况，肯定了船蛆是可以消化一部分木材的。还有人做过这样的试验：将竹板中生活的船蛆养在过滤的海水中，使它得不到外来的饵料，但它仍能生活半年之久。

奇怪的是，属于软体动物的小船蛆何以能穿透坚硬的木材？这方面的讨论很多，但主要有两种意见。一是认为船蛆和其他生活在泥沙中的瓣鳃一样，是用足和贝壳凿穴的；二是认为它是利用本身分泌一种溶解物质腐蚀木材的。1942年，米勒 (Millen) 研究了船蛆的贝壳和壳肌的结构以及木材洞穴被凿的纹络；观察到船蛆在凿木材时是由背部外套膜膨胀部分及其足部将身体固定住，然后发挥闭壳肌的伸缩作用，使贝壳反复旋转磨擦，利用贝壳上的细齿将木材锉下来的。不难想象，船蛆凿穿木材，既用物理的方法磨擦，也用化学的方法腐蚀。

船蛆之为害，很早以前即有记载。自古以来，航海家就深知船蛆的厉害。据说哥伦布在他的第四次航海中，便是因为船蛆的破坏使船只损失惨重；历史上有名的船蛆为害要数1730年荷兰堤岸的毁坏。自此以后，人们开始重视对船蛆的研究。1733年，有人就提出用杂酚油防治船蛆的方法。我国的劳动人民也使用过这些防除船蛆的方法：将破的铁锅砸碎，镶嵌在船底以防船蛆钻入；隔一段时间将渔船拖上岸，架起来用火烧烤船底，以烧死船蛆并预防其钻入；将船着水处包一层薄铁皮或在网槁四周裹上油毡纸等等。解放后，由于国家对科学研究的重视，我国的海洋科技工作者对船蛆的分类、生态、防除等方面做了大量的工作，1956年研究成功一种防除船蛆的方法，简称“56防除法”。用这种方法对防除船蛆有一定效果。

(马绣同)