

方波溶出伏安法软件系统

——水中铜与铅的测定

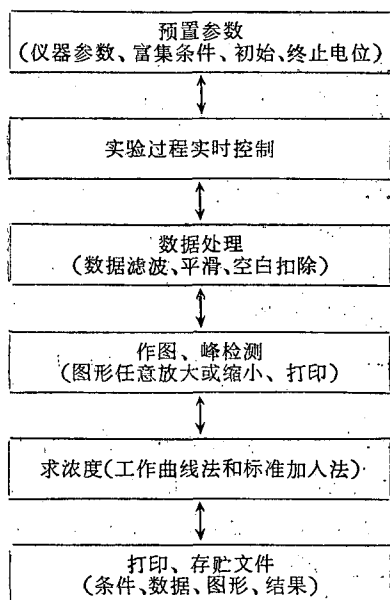
洪丽娟 杨孙楷

(厦门港务局, 361012) (厦门大学化学系, 361005)

本文在自行设计的多功能伏安仪基础上^[1], 开发出方波溶出伏安法的软件系统, 并将该法应用于近岸海水及其它水样中痕量铜与铅的测定。其检测限分别为 $1\mu\text{g/L}$, $2\mu\text{g/L}$, 变异系数分别为 3.2% 和 5.7%。方法简便, 重复性好。

I. 软件系统

软件系统是根据各部分功能的不同要求, 用汇编语言(实时控制过程)和高级语言混编而成, 程序框图如下:



工作过程中, 框图所示的操作流程不必从框图顶部执行到最后, 各子模块之间通过一个

主菜单相互联系, 可以根据需要调节参数使结果达到最佳状态。一旦条件已定, 就可以使实验在设定程式下自动完成。实验控制过程见图 1。

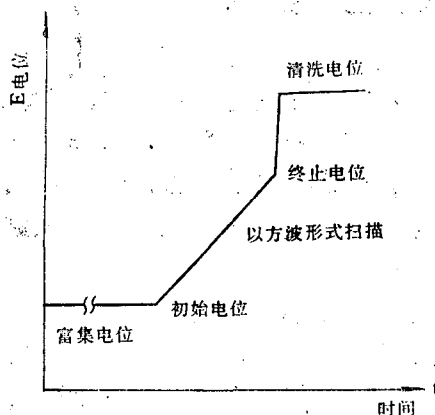


图 1 实验过程实时控制

II. 实验部分

II. 1. 仪器与试剂

仪器 EA-1 型微机化电化学分析仪(厦门大学化学系), 三电极系统以 JCZ-A 型旋转圆盘电极为工作电极(山东电讯七厂), 铂电极为对极, 饱和甘汞电极为参比电极。82-1 型离子计(中山大学), CQ-50 超声波清洗器(上海超声波仪器厂)。

试剂 1mol/L KCl 底液, 经二次重结晶提纯基准 KCl 后, 用蒸馏水配制。

铅标准储备液 ($1.00 \times 10^3\text{g/mL}$) 准确称

取 99.99% 铅 1.000g 于烧杯中, 加入 15mL 硝酸(1:1), 使铅全部溶解, 冷至室温, 用重蒸水定容 1000mL。

铜标准储备液(1.00×10^3 g/mL) 准确称取 1.000g 金属铜, 溶解于少量的硝酸(1:1)中, 用 1% 硝酸定容 1000mL。

硝酸汞溶液 称取 0.856g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分析纯, 加入 7.5mL 超纯 HNO_3 , 用重蒸水溶解并配成 250mL。

实验前, 所有玻璃器皿要用 2mol/L HNO_3 浸泡, 用重蒸水冲洗干净, 玻碳电极用金相砂纸抛成镜面, 分别用 1:1 乙醇和 1:1 氨水在超声波清洗器内清洗后, 再用重蒸水洗干净。

II. 2. 分析方法

于 50mL 烧杯中, 移入 2.5mL KCl 底液、0.5mL 1×10^{-3} mol/L 的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 加

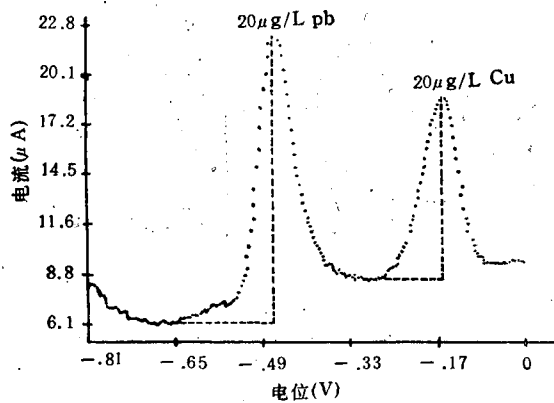


图 2 铜与铅的方波溶出伏安曲线

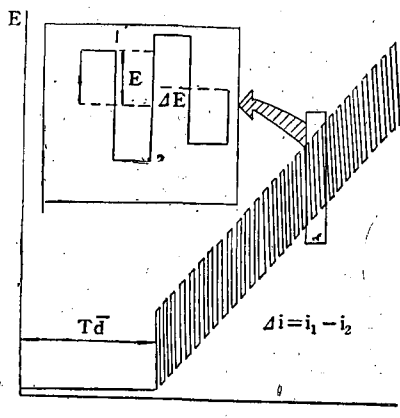


图 3 方波极化电压波形

入一定量的铜和铅的标准溶液, 调 pH 为 3.0, 在 25mL 容量瓶用重蒸水定容、摇匀, 倾入电解杯中, 插入三电极。预置参数, $T_{\text{富集}} = 60$ s, $T_{\text{静置}} = 30$ s, $T_{\text{清洗}} = 90$ s, 方波频率 $f = 60$ Hz, 方波幅度 $E_w = 25$ mV, 扫描增量 $\Delta E = 3$ mV, $E_i = -0.8$ V, $E_f = 0$ V, 在计算机控制下, 于 -0.8 V 富集 1min, 同时搅拌, 速度为 2000r/min, 旋即自动停止并静置 30s。结果见图 2, 图 3。

底液: 0.2 mol/L KCl + 2×10^{-5} mol/L $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\Delta E = 3$ mV, $T_{\text{富集}} = 60$ s, $f = 60$ Hz $E_{\text{方波}} = 20$ mV。

III. 结果与讨论

III. 1. 仪器参数的选择

III.1.1. 峰电流受扫描增量的影响

按上述条件, 于 3~21mV 之间改变扫描增量, 发现在 3~9mV 之间峰电流随 ΔE 的提高而逐渐提高, 但当 ΔE 继续增大时, 峰电流又随之下降。同时, 峰电位也随着 ΔE 的增大而正移, 且半峰宽随着 ΔE 的提高而增大(表 1)。本实验选 ΔE 为 3mV, 峰形较好。

III.1.2. 方波幅度对峰电流的影响

方波幅度在 10~40mV 之间, 铜、铅的峰电流随着 E_w 的提高而增加, 当 $E_w > 50$ mV 后, 峰高几乎不变(图略)。峰电位随 E_w 的增大而负移。实验表明, $2E_w$ 每增加 10mV, 峰电位负移 5mV。为了提高灵敏度, 可以适当提高 E_w , 但必须考虑到充电电流也会随之增大, 选 E_w 为 25mV 较为合适。

III.1.3. 方波频率对峰电流的影响

方波频率的大小在一定程度上决定了扫描速度的快慢, 这样方波的延时相对变短, 对充电电流的衰减显然是不利的。本实验在上述分析条件下改变方波频率, 尽管随着方波频率的提高峰电流有所增大(图略)但信噪比并没有得到改善, 而且铜的溶出峰反而随之变宽。实验表明选 $f = 60$ Hz 较好。

III.2. 底液条件的选择

III.2.1. KCl 浓度的影响

表 1 峰电流受扫描增量的影响

$E_s(\text{mV})$	3	6	9	12	15	18	21
$i_{\text{pb}}(\mu\text{A})$	53.7	57.9	58.4	55.3	52	47.7	44.3
$E_{\text{pb}}(\text{V})$	-0.46	-0.43	-0.416	-0.404	-0.39	-0.38	-0.37
$i_{\text{Cu}}(\mu\text{A})$	11	16.6	18.2	16.1	14.6	11.7	10.6
$E_{\text{Cu}}(\text{V})$	-0.13	-0.12	-0.115	-0.107	-0.092	-0.096	-0.090

铅的峰电流受 KCl 浓度影响较小,而铜的峰电流则随着 KCl 的浓度的增加而下降, KCl 的浓度选为 0.1mol/L (图 4)。

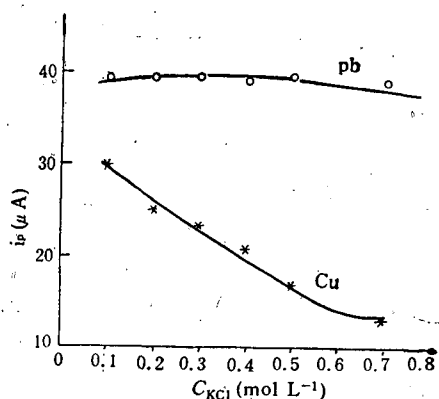


图 4 KCl 浓度对峰电流的影响

III.2.2. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 用量的影响

由于使用同位电镀法,因而底液内须有一定含量的 Hg^{2+} 。在保持 pH 不变的情况下,加入不等量的 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, 其峰电流的变化情况见图-5, 本实验选 $C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = 20 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 。

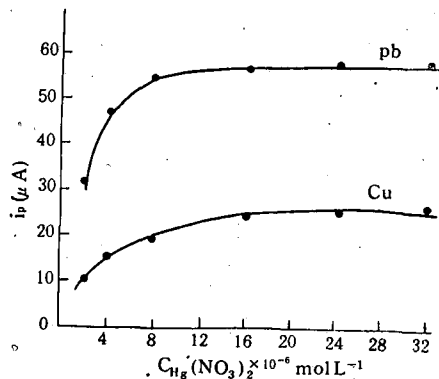


图 5 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对峰电流的影响

III.2.3. pH 的影响

在上述实验条件下,发现铜的峰电流受 pH 的影响较大(图略),当 $\text{pH} < 3.6$ 时,峰电流随 pH 的增加而迅速增加, $\text{pH} > 3.6$ 时,呈缓慢下降趋势;铅的峰电流下降趋势虽与铜有所接近,但铅的峰电位在 $\text{pH} 3.6 \sim 4$ 之间,明显地从 -0.46V 移至 -0.54V (图 6),峰电流也随之下降。本文选 pH 为 3.0。

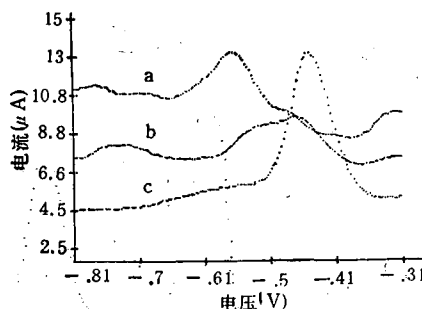


图 6 铅的峰电位受 pH 的影响
a. $\text{pH} = 4.84$ b. $\text{pH} = 3.85$ c. $\text{pH} = 3.5$

III.3. 富集条件的选择

富集电位对峰电流的影响见表 2, 从中可见,随着富集电位负移,峰电流略有增加, 本文选 $F_{\text{富集}} = -0.8\text{V}$ 。

本方法对试样中含铜、铅为 10^{-8}g/mL 数量级的分析溶液, 富集时间一般为 1min, 对 10^{-9}g/mL 数量级的试液, 则富集 3min。

表 2 富集电位对峰电流的影响

$E_c(\text{V})$	-0.7	-0.8	-0.9	-1.0	-1.1	-1.2
$i_{\text{pb}}(\mu\text{A})$	72.1	78.7	81.1	82.6	83.6	84.0
$i_{\text{Cu}}(\mu\text{A})$	19.1	19.7	20.5	21.4	20.3	21.8

III.4. 工作曲线的绘制与最低检测限

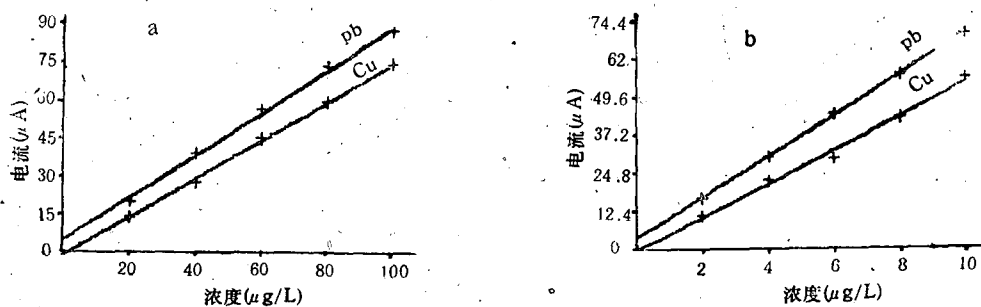


图 7 10 µg/L 数量级 (a) 和 1 µg/L 数量级 (b) Cu, Pb 工作曲线
 (a) 富集 1min, 回归方程 Pb: $y = 0.827 \times (+5.01)$; $R = 0.9983$ Cu: $y = 0.751 \times (-1.38)$; $R = 0.9994$
 (b) 富集 3min, 回归方程 Pb: $y = 6.679 \times (+3.46)$; $R = 0.9991$ Cu: $y = 5.425 \times (-0.13)$; $R = 0.9977$

实验表明, 在 10 µg/L 数量级和 1 µg/L 数量级范围内配制一系列溶液, 工作曲线呈良好线性关系(图 7)。铜与铅的检测限分别为 1 µg/L 和 2 µg/L。

L 和 2 µg/L。

III.5. 精密度试验

经连续多次平行测定, 结果见表 3。

表 3 分析方法的精密度

峰电流(µA)	次数							平均	标准偏差	变异系数
		1	2	3	4	5	6			
Pb		22.1	22.9	23.5	23.2	22.7	21.5	22.7	0.737	3.2%
Cu		11.4	11.0	12.0	11.7	12.2	12.8	11.9	0.632	5.7%

III.6. 共存离子的影响

还原电位负于 -0.8V 的离子 200 倍的 Ca^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- 以及 100 倍的 Ca^{2+} , Fe^{3+} 均不影响分析的准确

度, 仪器具有较高的选择性。

IV. 样品测定

本方法可用于地面水、海水中铜与铅的测

表 4 水样分析结果及回收率

水 样	元 素	A. A. S 法 (µg/L)	本法测得值 (µg/L)	加入标准 (µg/L)	测得总量 (µg/L)	回 收 率 (%)
河 口 水	Pb	3.7	3.4	4.0	7.6	105
	Cu	6.1	5.9	6.0	12.0	102
湖 水	Pb	3.0	3.1	3.0	5.9	93
	Cu	2.2	2.1	2.5	4.5	96
近岸海水	Pb	2.0	2.1	2.0	4.0	95
	Cu	2.7	2.5	2.5	5.1	104
养殖海水	Pb	4.8	4.0	4.0	8.6	105
	Cu	4.0	3.7	4.0	8.0	107

定, 测定海水时, 海水中盐类可当成支持电解质, 不需另加 KCl。铅合金用盐酸溶解后, 蒸至近干, 在 0.1mol/L KCl 底液中按上述条件进行

测定, 测得结果(见表 4)与 A. A. S 法基本吻合。其波形清晰, 峰高稳定, 较通常阳极溶出伏安法快、简便, 克服了溶出波形中的相互影响。

参考文献

- [1] 许荣达, 杨孙楷, 1987. 微机化断续伏安仪. 厦门大学学报(自然科学版) 6: 675~680.
- [2] J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, 1985. Square wave voltammetry. *Anal. Chem.* 57: 101-110.
- [3] R. Samuelsson, J. J. O'Dea, 1980. Rapids scan square wave voltammetric detector for High-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.* 52: 2 215-2 216.
- [4] V. Kumar, W. R. Heineman, 1987. Thin-layer square wave voltammetry and square wave stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, 59: 2 215-2 216.