

研究简报

二阶导数卷积阳极溶出催化伏安法 测定天然水中痕量砷

蔡沛祥 莫金垣 李志泉*

(中山大学, 广州)

用溶出伏安法^[7,9]、极谱催化波^[3,8]、电位溶出分析^[2]等测砷均有较高灵敏度,但对天然水的直接测定仍感不足。本文把新近出现的高阶导数卷积技术^[4,6]应用于阳极溶出催化伏安法^[5]中,并采用快速电位扫描,可定量检测浓度为 10^{-11} mol/L级的砷,能直接测定天然水样。

本方法的原理是,在一定电位下使砷(IV)还原电析在旋转玻璃炭电极上,然后把电极移至含有 SnCl_2 的催化体系中进行阳极扫描,溶出的砷(II)被 SnCl_2 再还原为元素砷,由模拟电路^[1]把池电流进行二阶导数卷积(即1.5次微分),所得伏安图呈正负双峰状(图1)。

一、实验部分

1. 仪器与试剂

多级半微分仪(中山大学电子厂); 75-4B快速极谱仪(厦门第二分析仪器厂); X-Y函数记录仪(上海自动化仪表二厂)。电解池为50ml高身烧杯,三电极系统。工作电极为旋转玻璃炭电极(自制),对极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl 。

所用试剂皆为分析纯,所用水为二次石英蒸馏水。

2. 操作步骤

取10ml含砷(IV)试液用旋转玻璃炭电极在预定电位下电析一定时间,停止电极转动,立即把电极转移至另一含有催化体系的电解池中,电位调至零,静置15秒后进行阳极扫描($0 \rightarrow 1.0\text{V}$),同时记录池电流的二阶导数卷积曲线。

二、结果与讨论

1. 电析条件的选择

经实验比较后,本文提出用 0.094mol/L KClO_4 - 0.01mol/L HClO_4 作为电析底液,比文献^[5]所用的 NaBr (或 NaCl)- HClO_4 效果更好。电析电位宜在 -0.5 — -0.8V 范围,本文用 -0.7V 。电析时间延长(10min内),峰高线性增加,检测 10^{-10}mol/L 级的

* 李志泉是化学系1985年毕业生。
收稿日期: 1986年4月29日。

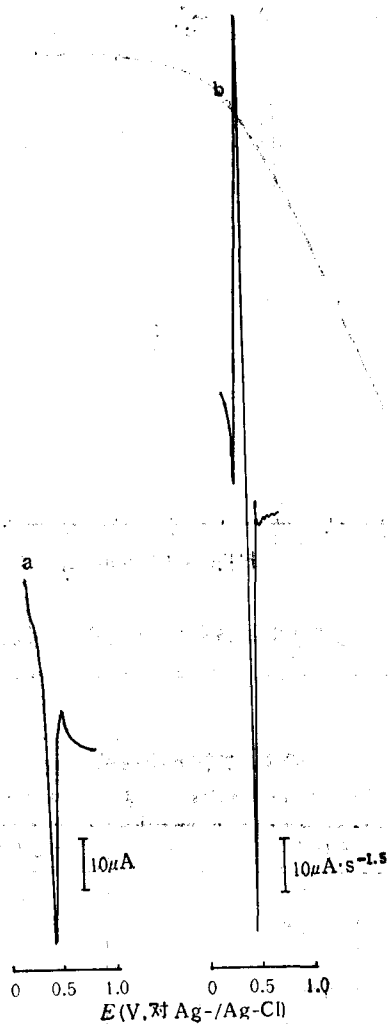


图1 碲的溶出催化伏安

Fig. 1 The Stripping-catalytic voltammery of tellurium

1×10^{-9} mol/L 碲 (IV), 电析 3 分钟, 扫描速率 4 V/min。a. 常规; b. 二阶导数卷积。

碲 (IV) 仅需电析 6 min。

2. 溶出催化条件的选择

适宜的催化体系为 1 mol/L H_2SO_4 -1 mol/L $HClO_4$ -0.4 mol/L HCl -0.012 mol/L $SnCl_2$ 。扫描速率的影响见图 2, 本文采用 4 V/min。

3. 碲浓度与峰高关系

对碲 (IV) 浓度为 10^{-9} , 10^{-10} , 10^{-11} mol/L 3 个数量级分别作工作曲线, 都呈线性关系。由 2×10^{-11} mol/L 的碲 (IV) 所得峰高能与空白值明显区分。

4. 水样分析

取水样 50 ml 加 1:1 $HClO_4$ 1 ml, 煮沸蒸发至冒白烟, 然后用 0.094 mol/L $KClO_4$,

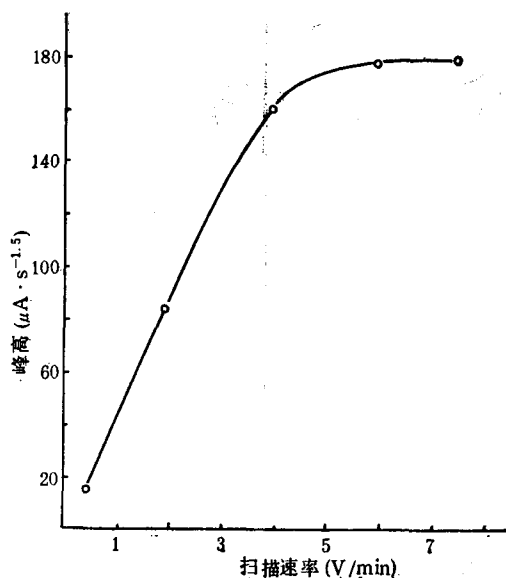


图 2 扫描速率与峰高关系(实验条件同图 1)

Fig. 2 The relationship of the sweep speed and peak height

表 1 水样分析结果

Tab. 1 Analaticle results of natural water samples

水样 ¹⁾	碲浓度 ($\times 10^{-10}$ mol/L)
陈化海水	1.8
3 号海水	5.4
4 号海水	5.7
5 号海水	5.0
6 号海水	6.0
7 号海水	5.7
珠江水(中山大学码头)	0.67
湖水(校内东湖)	0.48

1) 海水样品由中国科学院南海海洋研究所提供。

定容至 50ml。吸取 10ml 到电解池，按上述步骤进行测定。用标准比较法定量(标准与样品同法同时处理)。几种水样的分析结果见表 1。于海水中碲(IV)的回收率为 87—120%。

参 考 文 献

- [1] 区炳棠,莫金垣,蔡沛祥等,1982。半微分电分析仪。化学通报 2: 30—34。
- [2] 王 曙,张淑云,潘建刚,1984。碲的电位溶出分析。分析化学 12(3): 221—223。
- [3] 兰州大学化学系分析专业,1976。碲-铈催化极谱测定痕量碲。分析化学 4(5): 343—348。
- [4] 朱果逸,汪尔康,1981。新极谱法。分析化学 9(4): 486—496。
- [5] 许宏鼎,刘再新,康嗣霖,1982。阳极溶出催化极谱法测定微量碲。高等学校化学学报 3(专刊): 161—163。

- [6] 莫金恒、黄卫光、张润建, 1985。卷积伏安法的新进展。分析测试通报 4(3): 1—6。
- [7] Hamilton, T. W., J. Ellis, and T. M., Florence, 1979. Determination of selenium and tellurium in electrolytic copper by anodic stripping voltammetry at a gold film electrode. *Anal. Chim. Acta* 111(1): 87—94.
- [8] Kiyoshi Hasebe, 1979. Differential pulse polarographic determination of tellurium by use of maximum wave. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 52(4): 1056—1059.
- [9] Торопова, В. Ф., Ю. Н., Поляков, Е. А. Наумва и О. В. Копылова, 1980. Концентрирование и вольта мперометрическое определение селена и теллура с использованием окислительно-восстановительных и каталитических процессов на стационарном, ртутном микроэлектроде 35 (2): 298—300.

THE DETERMINATION OF TRACE TELLURIUM IN NATURAL WATER BY 2ND ORDER DERIVATIVE CONVOLUTION STRIPPING-CATALYTIC VOLTAMMERY

Cai Peixiang, Mo Jinyuan and Li Zhiquan

(Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

A new procedure has been developed for the determination of trace tellurium using 2nd order derivative convolution voltammetry which is based on stripping-catalytic electrode process. Both positive and negative peaks appeared on the curve. The peak height is directly proportional to the tellurium concentration within the range of 10^{-9} to 10^{-11} mol/L. Samples of natural water have been determined directly with a recovery rate of 87—120%.