

海水中锌、镉、铅、铜的 微分电位溶出分析*

袁有宪 王跃军 高成年

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

提要 提出一种简便快速、直接测定海水中锌、镉、铅、铜的微分电位溶出分析方法, 海水适宜酸度为 $(3.0-4.5) \times 10^{-3} \text{mol/L HNO}_3$, 适宜盐度 1.6—31。电解(富集)时间 600s 时, 检出限为 $0.02 \mu\text{g/L Zn}^{2+}$, $0.02 \mu\text{g/L Cu}^{2+}$, $0.01 \mu\text{g/L Cd}^{2+}$, $0.006 \mu\text{g/L Pb}^{2+}$ 。在青岛近岸海水中加 $1.0 \mu\text{g/L Zn}^{2+}$, Pb^{2+} , Cu^{2+} 和 $0.5 \mu\text{g/L Cd}^{2+}$, 测定的相对标准偏差分别为 2.9%, 3.1%, 5.8% 和 5.1%。应用于近岸海水及中国标准海水中锌、镉、铅、铜的测定, 结果满意。

关键词 海水 锌 镉 铅 铜 微分电位溶出分析

自电位溶出分析(PSA)一问世, 就展现出了测定海水中痕量元素的优越性(Jagner, 1978, 1981; Jagner et al., 1978, 1979), 但用动态富集-静态微分溶出法测定海水中痕量金属元素尚未见报道。

本文介绍一种用国产微机化电位溶出仪测定海水中锌、镉、铅、铜的微分电位溶出分析方法, 其灵敏度和分析速度均优于已发表的电分析方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂 锌、镉、铅、铜标准溶液分别用高纯金属常法配制成 $1000 \mu\text{g/ml}$ 贮备液, 用时稀释至所需浓度。镀汞液, 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 配制成含 $60 \mu\text{g/ml Hg}^{2+}$ 的 0.3mol/L HNO_3 溶液。所用试剂均为优级纯; 水为一次蒸馏水经混床去离子处理, 电阻率 $> 2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 仪器装置 MP-1 型溶出分析仪(山东电讯七厂), 甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 旋转玻碳电极为工作电极。所用玻璃器皿均用 1mol/L HNO_3 浸泡 24h 以上, 再用去离子水洗涤后使用, 用完后重新浸泡。采样用聚乙烯瓶(250ml), 用洗涤剂冲洗后, 用 1mol/L HNO_3 浸泡 24h, 用去离子水洗涤, 用所采样品冲洗。

1.3 实验方法 镀汞: 用湿鹿皮(市售)将玻碳电极抛光, 用去离子水彻底冲洗。按文献(Jagner, 1979), 在电解电位 ($E_{\text{电解}}$) -0.95V 上镀汞四次, 每次动态电解时间 60s, 静态电解 30s, 工作电极旋转速度 2000r/min , 溶出上限电位 ($E_{\text{上}}$) -0.90V , 下限电位 ($E_{\text{下}}$) -0.20V 。镀汞的溶出曲线呈光滑状, 第 3, 4 次溶出曲线基本重合。

采样: 用 250ml 聚乙烯瓶取样近满, 加 $1 \text{ml } 1 \text{mol/L HNO}_3$ 酸化(酸度约 4×10^{-3})

* 国家自然科学基金资助项目, 38970591 号。

收稿日期: 1990 年 12 月 18 日; 接受日期: 1991 年 5 月 20 日。

mol/L)。

测定方法: 置 $E_{\text{电解}}$ 为 -1.35V , $E_{\text{上}}$ 为 -1.25V , $E_{\text{下}}$ 为 -0.05V , 洗电极电位 ($E_{\text{洗}}$) + 0.20V , 洗电极时间 20s , 动态电解时间 $180\text{--}480\text{s}$, 工作电极转速 2000r/min , 静态溶出时间 20s , 灵敏度 3, 溶出恒电流 $20\mu\text{A}$ 。

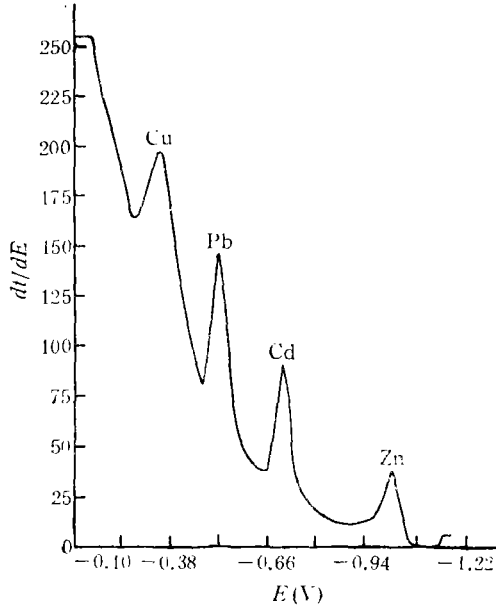


图 1 海水中锌、镉、铅、铜的微分电位溶出曲线
Fig. 1 Differential potentiometric stripping curve of zinc, cadmium, lead and copper in sea water

青岛燕儿岛海水加 $1.0\mu\text{g/L Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$, $0.5\mu\text{g/L Cd}^{2+}$; 加 $4 \times 10^{-3}\text{mol/L HNO}_3$; 动态电解时间 180s ; 其他条件见正文。

但这对较高含量的样品测定妨碍不大。天然海水中重金属离子的含量属超痕量水平, 这就显得较为重要了。采用预镀汞法, 则要求汞膜均匀牢固, 为此, 首先要将电极抛光。本

用 100ml 烧杯取酸化后的天然海水样品 50ml , 按仪器启动程序开机测定, 记录微分溶出曲线并打印峰高 dI/dE 。用 $5\mu\text{l}$ 自动微量移液管加入 $10.00\mu\text{g/ml}$ 各离子标准溶液一次, 测定 dI/dE ; 加入第二次, 测定 dI/dE 。用仪器给定的标准加入法程序, 求得水样中 4 种离子的含量(图 1、表 1)。

2 结果与讨论

2.1 工作电极的镀汞 电位溶出法中, 工作电极的镀汞是实验成败的关键环节。一种是同步镀汞, 另一种是预镀汞。前者的缺点之一是在样品中引入较高浓度汞离子的同时, 易引起其他离子的污染; 另一缺点是样品溶液中存在大量 Hg^{2+} , 与 $\text{Hg}(l)$ 在电极表面形成甘汞 (Jagner, 1978), 使灵敏度逐渐降低。

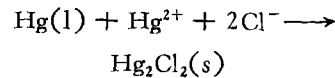


表 1 青岛海水中锌、镉、铅、铜的标准加入数据

Tab. 1 Results given by standard addition for zinc, cadmium, lead and copper in Qingdao sea water

元 素	dI/dE (加标, $\mu\text{g/L}$)			$Y = a + bX$	r	浓 度 ($\mu\text{g/L}$)
	原 样	I	II			
Zn	91	136	186	$Y = 9.02 + 2.38X$	0.9995	3.8
	—	(2.0)	(4.0)			
Cd	5	37	70	$Y = 0.48 + 3.25X$	0.9999	0.07
	—	(0.50)	(1.00)			
Pb	50	84	115	$Y = 5.05 + 3.25X$	0.9996	1.6
	—	(1.0)	(2.0)			
Cu	24	50	75	$Y = 2.42 + 1.28X$	0.9999	1.9
	—	(1.0)	(2.0)			

实验曾用氧化铈粉、铬酸钾粉、氧化镁粉及牙膏在湿滤纸上抛光,用丙酮和水冲洗,均未获理想汞膜,使用次数不足 20 次。用市售鹿皮抛光后,用去离子水冲洗干净后镀汞,获得了理想的汞膜,一次镀汞可使用 60—80 次。这样避免了待测离子的污染,且测定灵敏度始终保持较高水平。

2.2 电解(富集)电位及电解(富集)时间 海水是一种良好的电解质,给电位溶出分析提供了方便,不需添加试剂。在海水中(盐度为 30), Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 的半波电位分别为 -1.08 、 -0.74 、 -0.55 和 $-0.33V$ 。故选用电解(富集)电位为 $-1.35V$ 时,能保证 4 种离子被电解沉积在汞膜中。

因大洋海水和近岸海水中痕量金属离子浓度存在差异,不同样品的富集时间有所不同。青岛近岸(燕儿岛)海水中加入 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 各 $1.0 \mu g/L$ 和 $Cd^{2+} 0.50 \mu g/L$,富集时间与峰高 (dt/dE) 的关系如表 2。可以看出,随富集时间增加,峰高明显增加。对含量低的水样,只要增加富集时间,完全可以检出。

表 2 富集时间与峰高 dt/dE 的关系

Tab. 2 Relationship between plating time and peak height dt/dE

富集时间 (s)	dt/dE (相对峰高)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
60	6	19	27	0
120	60(47) ^{a)}	39(5)	47(10)	33(2)
180	97	65	72	69
240	132	85	95	100
300	212	112	120	162
360	248	136	140	194
420	232	152	168	244
480	306(110)	172(8)	186(31)	270(10)
600	—(108)	—(10)	—(42)	—(15)

a) 括号内值为不加标准时的峰高。

表 3 HNO_3 用量对灵敏度 (dt/dE) 的影响

Tab. 3 Influence of HNO_3 concentrations on dt/dE

HNO_3 用量 ($\times 10^3 mol/L$)	Zn		Cd		Pb		Cu	
	E	dt/dE	E	dt/dE	E	dt/dE	E	dt/dE
0	-1.10	13	-0.75	48	-0.62	42	-0.32	40
1.5	-1.11	44	-0.75	44	-0.60	45	-0.32	40
3.0	-1.10	66	-0.74	42	-0.58	54	-0.32	47
4.5	-1.08	56	-0.74	42	-0.55	68	-0.33	43
6.0	-1.07	50	-0.74	45	-0.55	68	-0.33	40
7.5	-1.03	42	-0.74	50	-0.55	69	-0.25	33

2.3 海水样品酸度对灵敏度的影响 对海水中痕量金属离子,若不能现场测定,均需酸化后保存。通常加 HNO_3 或 HCl ,使样品 pH 为 1—2。为实验样品酸化对测定灵敏

度的影响,用青岛燕儿岛海水加 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 各 $1.0 \mu g/L$, $Cd^{2+} 0.5 \mu g/L$, 做了不同酸度下的测定(表3)。可以看出, HNO_3 用量 $3.0-6.0 \times 10^{-3} mol/L$ 时, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} 有较高的灵敏度;但随酸用量的增加, Pb^{2+} 的灵敏度呈继续增加趋势。所有离子的半波电位,均随酸度增高而正移。值得注意的是,酸用量不能过高,当大于 $7.5 \times 10^{-3} mol/L$ 时,在电解电位为 $-1.35V$ 时,工作电极上有氢气析出。气泡破坏汞膜的平整性,严重影响测定重现性和灵敏度。本文选择酸用量为 $3.0-4.5 \times 10^{-3} mol/L$, 恰好与样品固定酸用量吻合。

2.4 盐度的影响 为研究本方法适用于不同盐度海水的可行性,做了盐度对灵敏度的影响实验。用青岛燕儿岛海水(盐度 31)加去离子水依次稀释并加入 $4.0 \times 10^{-3} mol/L$

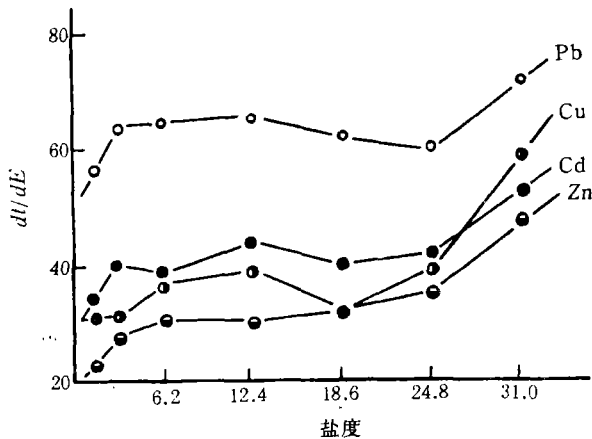


图2 盐度对灵敏度 (dt/dE) 的影响
Fig. 2 Influence of salinity on dt/dE
青岛燕儿岛海水加入 $2.0 \mu g/L Zn^{2+}$, Pb^{2+} , Cu^{2+} ,
 $1.0 \mu g/L Cd^{2+}$;富集时间 110s;其他条件见正文。

HNO_3 , 考察盐度与 dt/dE 的关系。为避免海水中金属离子稀释而造成的影响,分别加入 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 各 $2.0 \mu g/L$, $Cd 1.0 \mu g/L$, 富集时间 110s。结果见图 2。可以看出,盐度为 6.2—31 时,对灵敏度的影响不大。低于 6.2 时,灵敏度下降。本方法不仅适于海水,对河口的淡咸水亦适应。但应注意,盐度过高时,溶出曲线呈饱和状,铜的半波电位正移而被掩盖,此时应考虑增加溶出恒电流或稀释样品;对盐度太低的淡咸水,可加适量盐。

2.5 灵敏度与重现性 电位溶

出分析的灵敏度与富集时间有关,故其灵敏度无确切定义。根据溶出曲线估算, Jagne^T 早期的工作中(1979),富集 64min 时,检出限为 $0.03 \mu g/L Zn, Pb, Cd$, $0.06 \mu g/L Cu$ 。本文对青岛燕儿岛海水测得为 $0.7 \mu g/L Zn$, $0.04 \mu g/L Cd$, $0.1 \mu g/L Pb$, $0.2 \mu g/L Cu$ 。富集时间 10min 时,估算检出限为 $Zn, Cu 0.02$, $Cd 0.01$, $Pb 0.006 \mu g/L$ 。可见本方法较一般电位溶出法的灵敏度高 10—30 倍。

在青岛燕儿岛海水中加 $1.0 \mu g/L Zn, Pb, Cu$ 和 $0.5 \mu g/L Cd$,富集 180s, 8 次测定的相对标准偏差分别为 2.9, 3.1, 5.8 和 5.1%。

3 海水分析

取不同地点近岸海水,现场加 1ml 的 $1 mol/L HNO_3$ 固定,按实验方法进行,结果列入表 4。从分析结果不难看出,青岛近岸海水中 4 种重金属离子含量并不高。青岛路口和第六浴场因有排污口,浓度略高。中国标准海水中锌离子超出正常值,估计可能系生产过程污染所致。文登小观近岸偏高,是由于滩涂有数处养虾场,可能造成了重金属的轻微污染,与全国海岸带调查值(全国海岸带办公室《环境质量调查报告》编写组, 1989)近同。

表 4 海水分析结果及加入回收

Tab. 4 Analytical results of sea water and recoveries

取样地点	测得量 ($\mu\text{g/L}$)				总测得量(加入量) ($\mu\text{g/L}$)				回收率(%)			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
青岛燕儿岛	0.9	0.03	0.1	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—
青岛第二浴场	1.4	0.01	1.6	0.5	2.1(1.0)	0.48(0.50)	2.9(1.0)	1.3(1.0)	70	94	130	80
青岛鲁迅公园	1.2	0.04	0.7	0.6	3.1(2.0)	1.09(1.00)	3.4(2.0)	2.3(2.0)	95	105	135	85
青岛第一浴场	1.2	0.02	0.9	0.6	2.8(2.0)	0.30(0.25)	2.0(1.0)	1.5(1.0)	80	116	160	90
青岛路口	3.2	0.13	2.0	1.8	5.4(2.0)	0.60(0.50)	2.8(1.0)	2.8(1.0)	110	94	80	100
青岛第六浴场	2.4	0.08	1.6	0.5	3.6(1.0)	0.90(1.00)	4.0(2.0)	2.3(2.0)	120	82	120	90
崂山沙子口	1.4	0.10	0.4	1.3	2.6(1.0)	0.50(0.50)	2.5(1.0)	1.4(1.0)	120	84	90	90
文登小观	12.5	0.80	4.5	2.1	13.3(1.0)	1.16(1.00)	2.4(2.0)	3.2(2.0)	80	106	100	95
中国标准海水 ^{a)}	25.7	0.07	1.0	0.7	31.5(6.0)	1.50(0.50)	5.3(1.0)	3.3(1.0)	97	140	80	120
						2.60(3.00)	6.5(6.0)	2.5(2.0)		84	92	90

a) 山东海洋学院标准海水厂产,批号 F4728/8 1982。

参 考 文 献

- 全国海岸带办公室《环境质量调查报告》编写组,1989,《中国海岸带和海涂资源综合调查专业报告集,海洋出版社(北京)》53。
- Jagner, D. 1978. Instrument approach to potentiometric stripping analysis of some heavy metals, *Anal. Chem.*, **50**: 1924—1929.
- Jagner, D. 1979. Potentiometric stripping analysis in non-deaerated samples, *Anal. Chem.*, **51**: 342—345.
- Jagner, D. 1981. Determination of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in sea water by means of computerized potentiometric stripping analysis, *Anal. Chim. Acta*, **129**: 153—161.
- Jagner, D. and Aren, K. 1978. Derivative potentiometric stripping analysis with a thin film of mercury on a glass carbon electrode, *Anal. Chim. Acta*, **100**: 375—388.
- Jagner, D. and Aren, K. 1979. Potentiometric stripping analysis for zinc, cadmium, lead and copper in sea water, *Anal. Chim. Acta*, **107**: 29—35

DIFFERENTIAL POTENTIOMETRIC STRIPPING ANALYSIS FOR ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER IN SEA WATER

Yuan Youxian, Wang Yuejun and Gao Chengnian

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of
Fisheries Sciences, Qingdao, 266071)

ABSTRACT

An analytical procedure for the determination of zinc, cadmium, lead and copper in sea water by differential potentiometric analysis has been established. The salinity and acidity of sea water, plating time and pre-coating method of mercury film were investigated. Sea water could be directly and rapidly analyzed with simple operation and with no any sample treatment. The suitable acidity and salinity of sea water are $(3.0-4.5) \times 10^{-3} \text{ mol/L HNO}_3$ and 1.6—31.0. The detection limits are $0.02 \mu\text{g/L Zn}^{2+}$ and Cu^{2+} , $0.01 \mu\text{g/L Cd}^{2+}$ and $0.006 \mu\text{g/L Pd}^{2+}$ at 10min of plating time. The relative standard deviations are 2.9%, 3.1%, 5.8% and 5.1% for zinc, cadmium, lead and copper, respectively. It has been applied to the determination of zinc, cadmium, lead and copper in coastal sea water and standard sea water of China with satisfactory results.

Key words Seawater Zinc Cadmium Lead Copper Differential potentiometric stripping analysis