

物理涂汞膜电极反向极谱测定 天然海水中 Sn 及 Bi*

顾宏堪 刘明星
(中国科学院海洋研究所)

应用单池示差反向极谱法^[1],在不加任何试剂的条件下,对天然海水中 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 及 Cd^{2+} 的测定方法作者前已提出^[2,3],并把天然海水作为可逆底液。

本文应用单池示差反向极谱法对天然海水中 Sn 及 Bi 的测定方法进行了研究。

一、实验部分

1. 试剂及仪器 Sn^{4+} 标准液: 纯金属 Sn 0.0297 克,溶入数毫升浓 HCl 中,用 1:1 的 HCl 稀释至 250 毫升。浓度为 $1.00 \times 10^{-3}M$ 。使用标准以陈海水配的 1:1HCl 稀释。低酸度会使 Sn^{4+} 以 $Sn(OH)_4$ 析出。

Bi^{3+} 标准液: 光谱纯 Bi_2O_3 0.0233 克,溶入数毫升浓 HCl 中,以 1:9HCl 稀释至 1 升。浓度为 $1.00 \times 10^{-4}M$ 。使用标准以陈海水配的 1:9HCl 稀释。

HCl: 用 A. R. 级。

超纯海水 HCl: 将一烧杯浓的 A. R. 级 HCl 与半烧杯陈海水置于同一密闭的玻璃容器内,利用自然蒸发与平衡,使 HCl 蒸气转移到陈海水中,以制备“超纯海水 HCl”。平衡数天,海水 HCl 可达到 1M 的浓度。如能获得高纯或超纯 HCl,则直接使用纯浓酸。有些 A. R. 级 HCl 也可以使用。

其他试剂及仪器,同作者前文^[1,2]。

2. 方法 新鲜天然海水经 0.5 微米滤膜抽滤^[2]。在 25 毫升水样中,加入不同量的超纯海水 HCl,在 45℃, -1.2 伏预电解 3 分钟(电极在预电解与反扫测定交替时不断电),测量并比较 Sn 及 Bi 之峰高。在不同电源及电压下预电解,测量并比较 Sn 及 Bi 之峰高。试验预电解后断电与否对 Sn 等峰高的影响。然后,进行温度及干扰离子试验。其它方法,见作者前文^[1-3]。

二、结果及讨论

1. 底液的选择 由于超纯试剂制备上的困难,作者尽量避免在海水中加试剂,而以天然海水本身作为底液。用这种方法已测定了 Zn, Cu, Pb 及 Cd。而对于其它一些极谱可逆而有可能作反向极谱测定的离子,作者进行了一系列的尝试,在海水中直接进行测

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 633 号。

本文实验,得到钱正绪、郑大钧及纪明侯同志的帮助,谨此致谢。

本刊编辑部收到稿件日期: 1979 年 1 月 25 日。

定均未获得成功。为了避免在海水中加试剂,又采用更换底液的方法^[5],作了大量的试验,有一定效果。然而,不少元素的简单离子只能在强酸性介质中存在,不将微碱性的海水酸化,标准溶液就加不进去。既然海水必须酸化,某些离子在其中又可作反向极谱测定,则不必再更换底液。

HCl 易于重蒸,易于利用自然平衡制备“超纯海水 HCl”,同时,又是某些离子的良好反向极谱底液^[6,7],因而,作者选择了 HCl 为底液。

(表 1 海水中 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 的峰电流 i_p 与 HCl 酸度的关系)
($\text{Sn}^{4+} = 1.0 \times 10^{-8} \text{M}$, $\text{Bi}^{3+} = 2.0 \times 10^{-9} \text{M}$, 45°C , -1.2 伏预电解 3 分钟)

HCl M		0.001	0.01	0.1	0.25	0.50	1.0
i_p 比	Sn	0	0	1	1	2.5	10
	Bi		1	1	1.4		1.8

表 1 指出,采用 0.25M 的酸度,不至使 Sn^{4+} 形成 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 而析出,且其峰高已足以定量。

Bi^{3+} 的情形是类似的,亦以 0.25M HCl 为宜。

2. 预电解电压 预电解电压 E , 对于 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 的峰电流 i_p 的大小,具有明显的影响。

利用外电源(晶体管稳压电源)预电解, E 与 i_p 的关系见表 2。

(表 2 海水中 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 的预电解电压 E 与峰电流 i_p 的关系)
($\text{Sn}^{4+} = 1.0 \times 10^{-8} \text{M}$, $\text{Bi}^{3+} = 2.0 \times 10^{-9} \text{M}$, 45°C , 预电解 3 分钟)

E (伏)		-0.8	-1.2	-1.6	-2.0
i_p 比	Sn	1	3	5	5
	Bi	1	2	3	

电压高,电积的成分多,使电极表面状况复杂化。因而,尽量取较低的电压(-1.2 伏)。

3. 预电解电源及预电解后断电对 Sn^{4+} 等峰高的影响(见表 3) 表 3 实验结果表明,在直流电上叠加频率很低的交流周期波时,不同的预电解电源,对反向极谱预电解效率没有明显的影响。方波及脉冲极谱的灵敏度要高于直流极谱,而方波用于反向极谱预电解却效果相反。

预电解后断电,对反向极谱峰高有明显影响,对不同离子的影响的程度各不相同,而且还与溶液 pH 有关。显然,断电使峰高降低,是由于断电时电极上预电解还原析出的金属,被溶液中的氧化剂氧化,又变成离子回到溶液中。由于电极上各金属与溶液中各氧化剂之间的氧化还原电势差及 pH 等条件不同,故氧化还原反应进行的倾向的大小及速度也不同。因而,断电使各金属氧化波降低的程度不同。

表 3

(海水, 45°C, 预电解 3 分钟。离子浓度: Sn^{4+} , Tl^{3+} , In^{3+} , Cu^{2+} 均为 $1.0 \times 10^{-8} \text{M}$, $\text{Cd}^{2+} 4.0 \times 10^{-9} \text{M}$, $\text{Pb}^{2+} 2.0 \times 10^{-10} \text{M}$)

峰高 比值	离子及 条件	Sn^{4+}		Tl^{3+}		In^{3+}		$\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$			
		pH0.87		pH0.87		pH0.87		pH8.1—6.0		pH4.0—1.0	
		断电	不断电	断电	不断电	断电	不断电	断电	不断电	断电	不断电
预电解电源											
直流稳压电源 -1.3 伏		1	12	1	20	1	5	0.5	0.5	1	4
锯齿波反扫描 -1.3 伏 -0.8 伏(周期 7 秒, 扫描 2 秒)		1	8	1	15	1	3.5	0.5	0.5	1	2.5
直流 -1.3 伏加交流正弦波 0.05—1.3 毫安		1	12	1	20	1	5	0.5	0.5	1	4
直流 -1.3 伏加方波(周期 7 秒振幅 0.5 伏, -1.3—0.8 伏)		1	12	1	20	1	5	0.5	0.5	1	4
直流 -1.3 伏加方波(周期 1/ 25 秒)			9								
直流 -1.3 伏加方波(周期 1/ 100 秒)			9								

表 4 海水中 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 的峰电流 i_p 与预电解温度 $t^\circ\text{C}$ 的关系

($\text{Sn}^{4+} = 1.0 \times 10^{-8} \text{M}$, $\text{Bi}^{3+} = 2.0 \times 10^{-9} \text{M}$, -1.2 伏预电解 3 分钟)

$t^\circ\text{C}$		15	25	45
i_p 比	Sn	1	2	3
	Bi		1	1.3

4. 预电解温度 表 4 指出, 25°C 与 45°C 预电解, 海水中 Sn^{4+} 的反向峰电流 i_p 之比, 仅为 2:3。而在 Cd^{2+} 测定中^[3], 达到 1:10—20。显然, 这是因为在测定 Sn^{4+} 时, 海水已酸化。在酸性溶液中, 离子易于电还原, 电解效率显著增高, 温度影响因素退为次要。 Bi^{3+} 的情形类似。

在海水 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 的测定中, 取 25°C 或 45°C 都可。

温度对 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 之峰形及电位没有明显影响。

关于酸度是一个比温度更为重要的预电解的影响因素, 由作者的实验得到了证实, 结果见表 5。

表 5 指出, 酸度的影响相当大。显然在酸性环境中, 有利于 $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$ 的电极

表 5 不同温度、不同酸度下 Cd^{2+} 的峰高比例

($\text{Cd}^{2+} = 1.0 \times 10^{-8} \text{M}$, -1.3 伏预电解 5 分钟)

Cd^{2+} 峰高比	条件	海水 (pH8.1)		海水加 0.25 M HCl (pH0.87)	
		搅 拌	不 搅 拌	搅 拌	不 搅 拌
25		1	0.07	10	
45		10	0.14	25	15

过程的进行,反应所需要的活化能降低了,能参与反应的 Cd^{2+} 的实际浓度增加了。

作者曾考虑到是否海水中加入 HCl 会降低粘度,因而像温度那样影响滞流层。然而用落球式粘度计 (Höppler Viscosimeter, 德制) 在 25°C 测定的粘度是一样的,均为 0.954 厘泊¹⁾。

海水 (pH8.1) 在 25°C 及 45°C 时搅拌与不搅拌之 Cd^{2+} 峰高比为 $1:10$ 与 $0.07:0.14$ 。温度的重要影响,只有在搅拌时,即液体流动时才能显示出来。这进一步说明,温度的重要性首先在于影响电极表面的滞流层。

5. 干扰离子及峰的验证 对于在 HCl 酸性液中,在 Sn 及 Bi 峰前后出现反向氧化峰的一些离子^[6,7],作了干扰试验。并检验 HCl 海水溶液中产生的所有的峰为何种离子的效应。结果见表 6。

表 6 干扰试验及峰的检验
(45°C , -1.2 伏预电解 3 分钟,带()者为峰不明显)

0.25M HCl 海水原有的峰, (伏)		(-0.58)	-0.46		-0.22	-0.05	+0.05
加入离子及峰 位,(伏)	Zn^{2+} (-1.02)	Cd^{2+} -0.58	Sn^{4+} Sn^{2+} -0.46	Pb^{2+} -0.42	Cu^{2+} -0.22	Sb^{3+} -0.05	Bi^{3+} +0.05

上表指出, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} 对 Sn^{4+} 峰没有干扰。又加入 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , 结果都不起峰。

Pb^{2+} 峰与 Sn^{4+} 峰几乎重合,峰位只差 0.04 伏。但实验证实海水本底 Pb^{2+} 在此条件下不起峰,对 Sn^{4+} 的测定没有干扰。

Bi^{3+} 峰位于 Sb 峰及 Hg 峰之间,峰形不甚明显。

6. Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 在陈海水中的标准曲线 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 在陈海水中的标准曲线见图 1。 Sn^{4+} 浓度数量级为 10^{-8}M , Bi^{3+} 为 10^{-9}M 。浓度下限与海水中 Sn 及 Bi 离子的本底浓度相当。实验条件为, 0.25M HCl, 45°C , -1.2 伏预电解 3 分钟。

下图表明, Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 浓度与峰高之间的线性关系良好。各点与标准曲线之偏差,

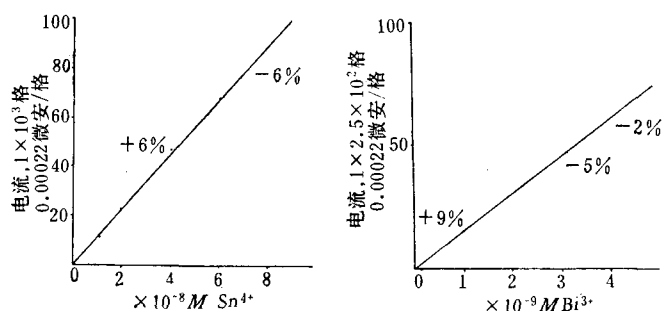


图 1 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 在陈海水中的标准曲线

1) 由徐祖洪同志协助测定。

Sn < ±6%, Bi < ±9%。Sn⁴⁺ 之定量灵敏度可达 $1.0 \times 10^{-9}M$ 。

7. 新鲜天然海水中 Sn 及 Bi 离子的定量及回收 新鲜天然海水中 Sn 及 Bi 离子的定量及回收结果, 分别见表 7 及表 8。实验条件为 45°C, -1.2 伏预电解 3 分钟。

表 7 新鲜海水中 Sn⁴⁺ 及 Bi³⁺ 的定量测定

测定序号(单次测定)	1	2	3	4	5	6	
定量结果 $\times 10^{-8}MSn^{4+}$	0.99	1.0	1.0	1.1	0.86	0.91	平均 0.98
相对偏差 %	+1	+2	+2	+12	-12	-7	最大相对偏差 < ±12%
定量结果 $\times 10^{-9}MBi^{3+}$	1.0	1.0	0.91	0.83	0.91	0.83	平均 0.91
相对偏差 %	+10	+10	0	-9	0	-9	最大相对偏差 < ±10%

表 8 新鲜海水中 Sn⁴⁺ 及 Bi³⁺ 的回收试验

(加入量 $1.0 \times 10^{-8}MSn^{4+}$, $1.0 \times 10^{-9}MBi^{3+}$)

回收序号(单次回收)	1	2	3	4	5	6	
回收结果 $\times 10^{-8}MSn^{4+}$	0.91	1.1	0.86	1.0	1.0	0.98	
相对误差 %	-9	+10	-14	0	0	-2	最大相对误差 < ±14%
回收结果 $\times 10^{-9}MBi^{3+}$	1.1 (1.10)	1.1 (1.05)	1.1 (1.05)	1.1 (1.09)	1.1 (1.10)	1.1 (1.10)	
相对误差 %	+10 (+10)	+10 (+5)	+10 (+5)	+10 (+9)	+10 (+10)	+10 (+10)	最大相对误差 < ±10%

注: 括弧内数值系实测数字

上表结果指出, 新鲜海水中 Sn 及 Bi 离子的定量及回收, 最大相对偏差及误差 Sn 分别为 < ±12% 及 < ±14%, Bi 均为 < ±10%, 准确度良好。

新鲜天然海水中本底 $1.0 \times 10^{-8}M$ Sn 离子的单池示差反向极谱图, 见图 2。Sn 之峰电流 i_p 为 2.2 微安, 氧化峰电位 E_p 为 -0.46 伏。峰基宽度仅 0.12 伏, 峰窄而尖, 峰形良好。

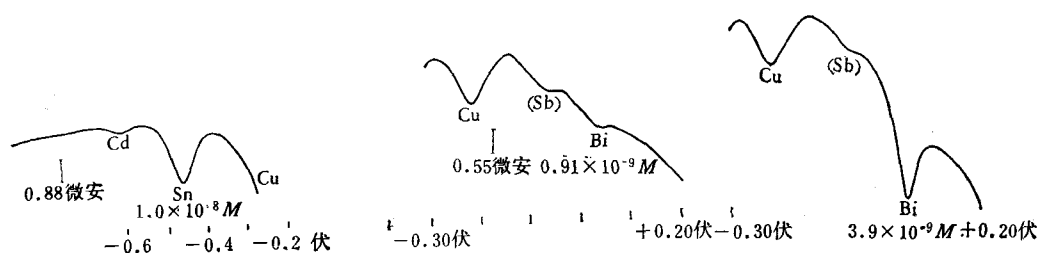


图 2 新鲜天然海水中 Sn 及 Bi 离子的单池示差反向极谱图

Bi 离子的极谱图亦见图 2。海水本底 $0.91 \times 10^{-9}M$ Bi, 峰电流为 0.75 微安。加入标准液使 Bi^{3+} 至 $3.9 \times 10^{-9}M$ 时, 峰尖明显。氧化峰电位 E_p 为 +0.05 伏。

8. 新鲜天然海水中 Sn 及 Bi 离子测定的适宜条件 根据上述实验结果及讨论, 新鲜天然海水中, Sn 及 Bi 离子的适宜测定方法是: 将采集的新鲜海水立即经 0.5 微米滤膜抽滤(如使用防吸附物理涂汞电极, 则海水样品不需过滤), 在 25 毫升海水样品中, 加入

“超纯海水 HCl”，使 HCl 加入之浓度达 0.25M，实测 pH 为 0.87。将样品置于 45°C 恒温槽中，以 -1.2 伏预电解 3 分钟。在 -0.8 伏 \rightleftharpoons -0.3 伏反向测定 Sn 之峰电流（电极在预电解与反向测定交替时不断电），随后调至 -0.3 伏 \rightleftharpoons +0.2 伏反向测定 Bi 之峰电流。加入近似样品浓度的 Sn^{4+} 及 Bi^{3+} 标准液，以加入标准法定量。

如需测定大量海水样品，可使用防吸附物理涂汞汞膜电极，此电极可连续测定不须过滤的新鲜海水，而又不必处理电极。具体操作参看“电极防吸附膜及其机理研究”一文^[4]。

本方法简捷，准确度良好，适于海洋调查现场使用。

参 考 文 献

- [1] 顾宏堪、刘明星，1973。单池示差反向极谱。分析化学 1: 15—22。
- [2] 顾宏堪、刘明星，1974。单池示差反向极谱法在天然海水分析中的应用。I. 天然海水中锌、铅、铜的测定。分析化学 2(3): 175—179。
- [3] 顾宏堪、刘明星，1974。单池示差反向极谱法在天然海水分析中的应用。II. 天然海水中镉的测定。分析化学 2(3): 179—182。
- [4] 顾宏堪、刘明星、包万友，1980。电极防吸附膜研究。化学学报 38(4) 381—386。
- [5] Ariel, M., U. Eisner and S. Gottesfeld, 1964. Trace analysis by anodic stripping voltammetry. II. The method of medium exchange. *J. Electroanal. Chem.* 7 (4): 307.
- [6] Longmuir, I. S., 1960. "Advances in polarography", Vol. 1, pp. 105. Interscience publishers.
- [7] Захаров М. С. и А. Г. Стромберг, 1964. Полярграфические характеристики анодных зубцов элементов в методе амальгамной полярграфии с накоплением. *Ж. Аналит. химии*, 19 (8): 913—916.

A METHOD FOR DETERMINATION OF Sn AND Bi IN SEA WATER USING PHYSICALLY COATED MERCURY FILM ELECTRODE INVERSE POLAROGRAPHY*

Gu Hongkan and Liu Mingxing

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

A method for determination of Sn and Bi ions in sea water using physically coated mercury film electrode inverse polarography is presented. The conditions for analysis are 0.25 M HCl base, 45°C temperature, -1.2 V pre-electrolysis volts, and 3 min. pre-electrolysis time. It is important that the pre-electrolysis voltage must always be connected with the pre-electrolysis electrode until anodic stripping has been done, because the Sn (Hg) and Bi (Hg) can be oxidized automatically if once the voltage is turned off. Alternative current does not affect the preelectrolysis.

The concentrations of Sn and Bi ions in sea water are 1.0×10^{-8} M and 0.9×10^{-9} M respectively. The analytical errors are Sn $< \pm 12\%$ and Bi $< \pm 10\%$.

* Contribution No. 633 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.