

# 海水中铋(III)的微分电位溶出分析\*

袁有宪 曲克明 张渡溪

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

**摘要** 利用微分电位溶出分析法研究了海水中痕量铋(III)的最适测定条件。结果表明, 实验条件选择电解电位( $E$ )为 $-1.10\text{V}$ , 溶出上限电位( $E_{\text{L}}$ )为 $-0.70\text{V}$ , 溶出下限电位( $E_{\text{r}}$ )为 $-0.00\text{V}$ , 工作电极旋转速度 $2\ 500\text{rpm}$ 。洗电极时间和富集时间分别为 $30\text{s}$ 和 $600\text{s}$ 。适宜的盐度和酸度为 $5.8\text{--}29.0 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ 和 $1.00\text{--}2.00 \times 10^{-2}\text{mol/L HNO}_3$ 。对在海水中加入 $5\mu\text{g/L}$ 铋(III)的样品8次测定的相对标准偏差为 $5.3\%$ 。校正曲线方程为 $Y = 4.77 + 55X$ , 相关系数( $\gamma$ )为 $0.9993$ 。对青岛沿岸海水测定的加入回收率为 $96.5\%$ 。1994年利用该方法测定青岛沿岸海水中铋(III)的浓度为 $0.017\text{--}0.103\mu\text{g/L}$ 。

**关键词** 铋 微分电位溶出分析 海水

电位溶出分析(PSA)是70年代发展起来的一种新颖的分析方法(Jagner et al., 1977)。该方法操作简便, 灵敏度高, 一问世便在测定海水痕量元素方面表现出很大的优越性(Jagner, 1978, 1981; Jagner et al., 1978, 1979)。微分电位溶出分析(DPSA)较单纯的电位溶出分析灵敏度更高, 已用于海水中锌、镉、铅、铜等几种重金属元素的测定(袁有宪等, 1993)。微分电位溶出分析用于铋(III)的分析已有报道(张国荣, 1990), 而电位溶出分析用于海水中铋(III)的分析尚未见报道。本文提出了一种微分电位溶出分析直接测定海水中超痕量铋(III)的方法。该方法简便、快速、不需另行预富集、灵敏度高, 可以与阳极溶出伏安法相媲美, 用于青岛近岸海水中铋(III)的测定, 获得良好结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

MP-1溶出分析仪(山东电讯七厂), 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极作对电极, 旋转玻璃碳电极为工作电极。所用玻璃器皿使用前均以 $1\text{mol/L HNO}_3$ 溶液浸泡 $24\text{h}$ 以上, 以去离子水冲洗干净后备用; 采样瓶为 $250\text{ml}$ 聚乙烯瓶, 使用前亦作同样处理。

铋(III)标准溶液以高纯金属铋粉按常规方法配制成含铋 $1\ 000\text{mg/L}$ 的储备液, 使用时用去离子水稀释至所需浓度。

镀汞液以 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 用去离子水配制成含 $\text{Hg}(\text{II})\ 40\text{mg/L}$ 及 $10\text{mg/L}$ 的 $1\%\text{HNO}_3$ 溶液。

所用试剂等级未标明者均为优级纯, 所用水为一次蒸馏水经混床离子交换处理。

\* 国家自然科学基金资助项目, 38970591号。袁有宪, 男, 出生于1954年8月, 研究员。

收稿日期: 1995年4月5日, 接受日期: 1997年5月22日。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 工作电极的预镀汞** 以氧化铈粉撒在滤纸上将玻碳电极抛光,依次用丙酮、乙醇、去离子水将其冲洗干净。采用电解电位( $E$ )为 $-1.0\text{V}$ ,溶出上限电位( $E_{\text{上}}$ )为 $-0.90\text{V}$ ,溶出下限电位( $E_{\text{下}}$ )为 $-0.20\text{V}$ ,工作电极转速为 $2\ 500\text{rpm}$ ,镀汞2—4次。观察电极表面,良好的镀汞膜呈银灰色,完整均匀。以去离子水将电极冲洗干净待用。

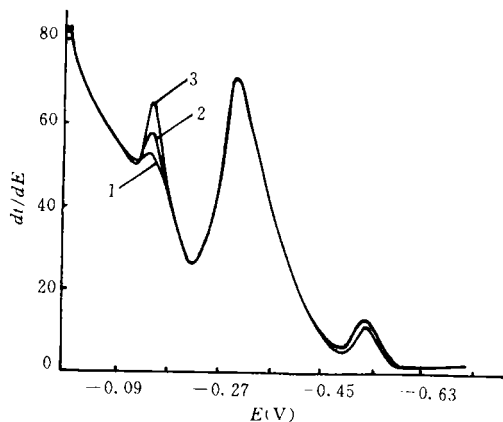


图1 海水中铋的微分电位溶出曲线

Fig.1 Differential potentiometric stripping curve of bismuth in seawater

1. 海水中铋本底溶出峰; 2. 海水中加标 $0.2\mu\text{g/L}$ 铋时的溶出峰; 3. 海水中加标 $0.4\mu\text{g/L}$ 铋的溶出峰。

(III)的含量。图1及表1为青岛麦岛海水中加入 $0.2$ 及 $0.4\mu\text{g/L}$ 铋(III)标准的微分电位

表1 青岛麦岛海水中铋(III)标准加入法测定结果

Tab.1 Results given by standard addition for bismuth (III) in Qingdao Maidaowater

铋(III)加入量 ( $\mu\text{g/L}$ )	溶出峰高值 ( $dt/dE$ )	$Y=a+bX^{(1)}$	相关系数 ( $\gamma$ )	测得值 ( $\mu\text{g/L}$ )
0	5.0			
0.200	15.3	$Y=4.77+55X$	0.9993	0.087
0.400	27.0			

1)  $X$  为铋(III)的浓度;  $Y$  为峰高。

溶出曲线和标准加入法的计算结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工作电极预镀汞

在PSA中,作为工作电极的玻碳电极的镀汞方式有两种,即同位镀汞和预镀汞。前者的缺点是:1)在样品中引入高浓度汞的同时,会引起其他离子的污染;2)样品溶液中大量存在的汞(II)会与电极上的汞形成甘汞(Jagner, 1978): $\text{Hg}^{2+}+\text{Hg}+2\text{Cl}^{-}\rightarrow\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 。尤其是在海水中,由于存在大量的 $\text{Cl}^{-}$ ,易造成灵敏度下降,不利于低含量铋(III)的测定,也易造成较大误差。而预镀汞可以得到较均匀牢固的汞膜,从而保证了良好的测定结果。从本

**1.2.2 采样** 用处理好的 $250\text{ml}$ 聚乙烯瓶,以所采水样洗涤3次后采取水样。放置一段时间后需测定的样品,用 $\text{HNO}_3$ 将pH调整到2.0左右。

**1.2.3 测定方法** 选择电解电位( $E$ )为 $-1.10\text{V}$ ,溶出上限电位( $E_{\text{上}}$ )为 $-0.70\text{V}$ ,溶出下限电位( $E_{\text{下}}$ )为 $0.00\text{V}$ ,洗电极电位( $E_{\text{洗}}$ )为 $+0.20\text{V}$ ,洗电极时间为 $30\text{s}$ ,电解富集为 $600\text{s}$ ,灵敏度为10,溶出恒电流为 $10\text{—}20\mu\text{A}$ 。用 $50\text{ml}$ 烧杯取样 $40\text{ml}$ ,加 $1.0\text{mol/L}$ 的 $\text{HNO}_3$   $0.4\text{ml}$ ,摇匀后上机测定,记录并打印出微分溶出曲线和峰高 $dt/dE$ 值。然后用微量加液器向样品中依次加入 $8\mu\text{l}$ 的含铋(III) $500\mu\text{g/L}$ 标准液,重复测定,记录打印加标后溶出峰的峰值 $dt/dE$ ,按仪器设定的标准加入法计算程序计算样品中铋

实验中观察到 40mg / L Hg(II)的镀汞液镀汞得到的汞膜适于较高浓度(大于 1.00 $\mu$ g / L)的铋(III)测定,而灵敏度不能满足更低浓度铋(III)的测定。同样条件下,以 10mg / L Hg(II)镀汞液得到的膜则可以对更低浓度的铋(III)有响应。图 1 所示的海水中铋的微分电位溶出曲线即是在这种汞膜上计算得到的。值得注意的是,在这种较低浓度 Hg(II)的镀汞液中镀汞时,须将玻碳电极处理清洗得十分好,才能得到完整、灵敏度高的汞膜,否则极易出现残缺或不均匀的汞膜。由此可见,电极的预处理、镀汞液的选择对获得高灵敏度都是十分关键的。

## 2.2 电极电位及电解时间

由于海水是良好的电解质溶液,因而可以作 PSA 的底液。调整 pH 值主要是改善溶出峰间的分离效果和获得良好的峰形。此外,清洗电位的选择是根据峰信号的重现性来确定的,在本工作中由于铋的溶出电位较正,所以经实验确定在 +0.20V 较好。

按实验方法,向海水中加入铋(III)标准 1.00 $\mu$ g / L 在 -0.80—-0.30V 之间,依次改变电解电位,得到峰信号值  $dt/dE$  随电解电位的变化关系(表 2)。由表 2 可以看出,溶出峰信号随电解电位的负向增加而增大,同时在实验中观察到当电解电位到达 -1.20V 以后,电解时汞膜上会有气泡( $H_2$ )析出,从而破坏了汞膜的完整性,电解数次后造成汞膜脱落,所以实验中选择电解电位为 -1.10V 为宜。另取海水一份,加铋(III)标准 1.00 $\mu$ g / L,电解电位为 -1.10V,改变电解时间,溶出峰信号与电解时间的关系见表 3。从数据上看,峰信号与电解时间几乎成线性增加关系,所以对低含量的样品,适当加长电解时间即可测出。

表 2 电解电位与铋溶出峰信号  $dt/dE$  的关系(电解时间为 300s)

Tab.2 Relationship between eletrolytic potential and peak height  $dt/dE$  (Plating time is 300s)

电解电位(V)	-0.8	-0.90	-1.00	-1.10	-1.20	-1.30
$dt/dE$	24	29	32	34	38	45

表 3 电解时间与溶出峰信号  $dt/dE$  的关系

Tab.3 Relationship between plating time and peak height  $dt/dE$

电解时间(s)	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
$dt/dE$	8	17	24	33	40	47	50	57	60	63

## 2.3 海水样品酸度及盐度对灵敏度的影响

对海水中痕量金属元素的测定,一般是以现场直接测定为佳,若不能现场立即测定,则采取酸化处理保存样品,通常是加  $HNO_3$  或  $HCl$  使样品 pH 值在 1.0—2.0 之间。

为考察酸化对测定灵敏度的影响及测定的最佳酸度,在取自青岛 麦岛的海水中加入 1.00 $\mu$ g / L 铋(III)标准,采用不同酸度进行实验,得到表 4 结果。从表中结果可知,在 0.00— $2.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $HNO_3$  范围内,灵敏度呈线性递增趋势,溶出峰电位正移且在  $0.50 \times 10^{-2}$  mol / L  $HNO_3$  后基本稳定,为 -0.164V,与铜的溶出电位 -0.34V(袁有宪等,1993)相差 0.18V 左右,保证了铋与铜间的良好分离。在  $1.00—2.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $HNO_3$  时达到最好的灵敏度,故选择  $1.00 \times 10^{-2}$  mol / L  $HNO_3$  为适宜的酸用量,此用量与常规保存重金

属水样的酸化用量一致。当酸用量大于  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、电解电位为  $-1.10 \text{ V}$  电解时,汞膜上则析出大量气泡 ( $\text{H}_2$ ) 而影响测定。降低电解电位至  $-1.0 \text{ V}$ , 发现大于  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  用量仍造成灵敏度下降, 这种情形从括号内数据可以看出, 且峰电位值也发生移动。而在其他文献(张国荣, 1990)中, 在  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{HCl}$  介质中也可以使用高到  $-1.20 \text{ V}$  的电解电位, 在海水中则不行, 估计是海水的高盐度所致。

不加酸直接测铋时, 铋的溶出峰电位与铜的溶出峰电位 ( $-0.34 \text{ V}$ ) 差别很小, 峰间易重叠, 造成相互干扰而导致灵敏度下降。此外, 考虑到不同海区的盐度差异, 将取自青岛麦岛的海水依次稀释为不同盐度, 分别加铋 (III)  $1.00 \mu\text{g/L}$ ,  $\text{HNO}_3$   $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , 电解电位为  $-1.10 \text{ V}$ , 电解一定时间, 考察了盐度对该方法测定灵敏度的影响, 结果见表 5。由表 5 表明, 盐度增高测定灵敏度提高, 盐度在  $5.8-29.0$  之间灵敏度变化不大, 所以本方法适于各种不同盐度海水中铋的测定。

表4 样品酸度对  $dt/dE$  和  $E_{\text{Bi(III)}}$  的影响<sup>1)</sup>

Tab.4 Influence of acidity on  $dt/dE$  and  $E_{\text{Bi(III)}}$

$\text{HNO}_3$ 加入量 $\times 10^{-2} \text{ mol/L}$	0.00	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
$dt/dE$	11	23	26	35	35	38(34)	38(32)
$E_{\text{Bi(III)}}(\text{V})$	-0.293	-0.275	-0.164	-0.164	-0.164	-0.167 (-0.172)	-0.167 (-0.175)

1) 括号内数据为相应酸度下电解电位为  $-1.00 \text{ V}$  的结果, 其余均为  $-1.10 \text{ V}$  的值。

## 2.4 灵敏度及重现性

电位溶出分析的灵敏度与所采用的电解电位、电解时间、镀汞条件及介质等因素有关, 因此无确切定义。在海水分析中, 由于铜的溶出峰与铋溶出峰相邻, 因而高浓度的铜可能会影响铋的检出灵敏度, 通常影响不大。根据本实验对青岛近岸海水中铋 (III) 的测定结果, 富集电解  $10 \text{ min}$ , 对铋 (III) 的检出可达  $0.010 \mu\text{g/L}$ 。

表5 盐度对  $dt/dE$  和  $E_{\text{Bi(III)}}$  的影响

Tab.5 Influence of salinity on  $dt/dE$  and  $E_{\text{Bi(III)}}$

盐度	5.8	11.6	17.4	23.2	29.0
$dt/dE$	34	36	38	40	42
$E_{\text{Bi(III)}}(\text{V})$	-0.153	-0.168	-0.175	-0.184	-0.193

在取自青岛麦岛海水中加入  $0.500 \mu\text{g/L}$  铋 (III), 测定 8 次的相对标准偏差为  $5.3\%$ , 可满足分析需要。

## 2.5 海水分析

青岛近岸不同地点海水中铋 (III) 含量的测定结果列入表 6。从表 6 可看出, 各浴场海水中铋 (III) 的含量较低, 远离市区的沙子口海水中的也低, 这与该区域受保护、海水受污染较轻有关; 而青岛路路口、鲁迅公园附近的铋含量相当高, 这是此两处均有排污入海口所致; 北海船厂附近海水铋未检出, 情况有些异常, 在采样时观察到该水域藻类及悬浮物

质甚多,估计可能是由于这些物质对铋(III)有较大的吸附聚沉作用而使海水中铋(III)的含量降低。

从文献来看,不同作者使用不同的分析方法测得的海水中铋(III)大致在  $10^{-2}\mu\text{g/L}$  左右。其中 Brooks(1960)用络合物离子交换树脂富集手段和光谱分析测定海水中的铋含量为  $0.0017\mu\text{g/L}$ ; Portman 等(1966)用预富集后分光光度法测得大西洋深层海水中铋含量为  $0.015\mu\text{g/L}$ ; Florence 等(1972)用阳极溶出伏安法测得 Jervis 湾表层海水铋含量为  $1.3\text{--}2.1 \times 10^{-2}\mu\text{g/L}$ ; Komorskey-Lovric(1988)用方波阳极溶出伏安法测得的海水铋含量

表6 青岛近岸海水中铋(III)含量测定及加入回收率

Tab.6 Analytical results of bismuth (III) in seawater and its recoveries

采样点	测得值 ( $\mu\text{g/L}$ )	总测得值 <sup>1)</sup> ( $\mu\text{g/L}$ )	加入回收率 (%)
青岛路路口	0.094	0.288(0.200)	97.0
鲁迅公园	0.103	0.271(0.200)	84.0
第一海水浴场	未检出	0.090(0.100) 0.240(0.200)	90.0 120.0
第二海水浴场	0.017	0.100(0.100)	83.0
太平角	0.032	0.113(0.100) 0.219(0.200)	81.0 93.5
北海船厂	未检出	0.220(0.200)	110.0
麦岛	0.087	0.278(0.200)	95.5
沙子口A	0.030	0.240(0.200)	105.0
沙子口B	0.020	0.244(0.200)	112.0

1)括号里的数据为加铋标量。

为  $1.2 \pm 0.2 \times 10^{-2}\mu\text{g/L}$ 。这些测定大都是以远海深层水为测量对象,局部污染因素影响较小。从本文测定结果看,青岛近岸海水中铋(III)含量范围在  $0.017\text{--}0.103\mu\text{g/L}$ ,与文献值相比上限较高,估计与近岸排污等人为因素有关,下限值与文献值相近。此方法对不同样品的加入回收率为  $81.0\%\text{--}120\%$ ,结果良好。

### 3 结语

本文研究了微分电位溶出分析测定海水中痕量铋(III)的条件,建立了一种可直接测定海水中铋的新方法。对在海水中加入  $5\mu\text{g/L}$  铋(III)的样品 8 次测定的相对标准偏差为  $5.3\%$ 。校正曲线方程为  $Y = 4.77 + 55X$ ,相关系数( $\gamma$ )为  $0.9993$ 。对青岛沿岸海水测定的加入回收率为  $96.5\%$ 。测得青岛沿岸海水中铋(III)的浓度为  $0.017\text{--}0.103\mu\text{g/L}$ 。

### 参 考 文 献

- 张国荣, 1990, 分析化学, **18**: 1145—1148.  
 袁有宪等, 1993, 海洋与湖沼, **24**: 45—50.  
 Brooks, R. R., 1960, *Analyst*, **85**: 745—748.  
 Florence, T. M., 1972, *J. Electro. Chem.*, **35**: 235—237.

- Jagner, D., 1978, *Anal. Chim. Acta*, **50**:1924—1929.
- Jagner, D., 1981, *Anal. Chim. Acta*, **129**:153—161.
- Jagner, D. and Aren, K., 1978, *Anal. Chim. Acta*, **100**:375—388.
- Jagner D. and Aren, K., 1979, *Anal. Chim. Acta*, **107**:29—35.
- Jagner, D. and Granial, A., 1977, *Anal. Chim. Acta*, **83**:19—26.
- Komorsky-Lovric, S., 1988, *Anal. Chim. Acta*, **204**:161—167.
- Portman, J. E. and Riley, J. R., 1966, *Anal. Chim. Acta*, **34**:201.
- Riley, J. R. et al., 1975, *Chem. Oceanog.*, **3**:343.

## DIFFERENTIAL POTENTIOMETRIC STRIPPING ANALYSIS FOR BISMUTH (III) IN SEAWATER

Yuan Youxian, Qu Keming, Zhang Duxi

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

**Abstract** The analytical procedure established in this study for determination of bismuth (III) in seawater by differential potentiometric stripping analysis has been established showed discovered that pretreatment and plating mercury of working electrode were key steps for successful results. Mercury film obtained at 40mg / L Hg was suitable for determination of bismuth (III) at more than 1.00 $\mu$ g / L. Mercury film obtained at 10mg / L Hg was of higher sensitivity. The selected experimental conditions were: electrolysis potential ( $E$ ) -1.10V; stripping upper potential ( $E_{\text{upper}}$ ) -0.70V, the stripping lower potential ( $E_{\text{lower}}$ ) -0.00V; working electrode rotary speed 2500rpm. The washing electrode time and the preconcentration time were 30s and 600s, respectively. The suitable salinity and acidity of seawater were 5.8—29.0 and 1.00—2.00  $\times 10^{-2}$  mol / L HNO<sub>3</sub>. The relative standard deviations was 5.3%( $n = 8$ ) for seawater sample at 0.5 $\mu$ g / L Bi(III) of added concentration. The calibration curve equation was  $Y = 4.77 + 55X$ ; correlative factor ( $\gamma$ ) of 0.9993 was obtained. The analytical procedure has been applied to the determination of trace bismuth (III) in Qingdao coastal seawaters with 96.5% recovery rate. In 1994, the concentration of bismuth (III) in Qingdao coastal seawaters was 0.017—0.103 $\mu$ g / L.

**Key words** Bismuth Differential stripping analysis Seawater