

铈电极电位溶出法测定锌、镉、铅

魏小平 梁青梅 李建平*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要 提出了采用铈电极作为工作电极同时测定痕量重金属锌、镉、铅的电位溶出法。探讨了同时测定锌、镉、铅的最佳条件。在 $\text{pH}=5.0$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 分别在 -1.07 、 -0.70 、 -0.52 V 得到灵敏的电位溶出峰。沉积时间为 60 s 时, 锌、镉、铅的质量浓度分别在 $0\sim16.0$ 、 $0\sim1.6$ 、 $0\sim0.08$ $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 与各自微分电位溶出峰高呈线性关系, 检出限分别为 4.0、0.3、0.03 $\mu\text{g/L}$ 。测定了水样中痕量锌、镉、铅的含量, 结果令人满意。

关键词 铈电极; 电位溶出法; 锌; 镉; 铅

中图分类号: O657.1; TH832 **文献标识码**: A **文章编号**: 2095-1035(2011)04-0019-05

Determination of Lead, Cadmium, Zinc Using Antimony Electrode by Potentiometric Stripping Analysis

WEI Xiaoping, LIANG Qingmei, LI Jianping*

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract Potentiometric stripping analysis method was proposed for determination of trace amounts of heavy metals (zinc, cadmium and lead) by use of antimony electrode as working electrode. The experimental conditions for simultaneous determination of zinc, cadmium and lead were optimized. In HAc-NaAc buffer solutions ($\text{pH}=5.0$), the sensitive potentiometric stripping peaks ($\text{d}t/\text{d}E$) of Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} ions were obtained as -1.07 、 -0.70 and -0.52 V, respectively. With the deposition time of 60 s, the potentiometric stripping peak value changed linearly with the ion concentrations in the range of $0\sim16.0$ $\mu\text{g/mL}$, $0\sim1.6$ $\mu\text{g/mL}$ and $0\sim0.08$ $\mu\text{g/mL}$ for zinc, cadmium and lead, respectively. The detection limit of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} was 4.0, 0.3 and 0.03 $\mu\text{g/L}$, respectively. The method was applied to determine trace amounts of zinc, cadmium and lead in water samples with satisfactory results.

Keywords antimony electrode; potentiometric stripping analysis; zinc; cadmium; lead

1 前言

重金属元素在环境中普遍存在并可长期蓄积, 是不可降解的环境污染物, 常危害人体健康, 建立快速准确的测定方法具有实际意义。电位溶出法由于

仪器简单、灵敏度高、选择性好、分析成本低等优点而成为痕量元素尤其是重金属离子测定的推荐方法之一^[1-3]。通常电位溶出分析中所使用的电极主要是汞膜电极, 汞(包括金属汞和汞离子)有毒, 经常使用易污染环境, 对操作人员健康有害。因此, 许多人

收稿日期: 2011-08-22 修回日期: 2011-09-03

基金项目: 本文系国家自然科学基金(No. 21165007)、广西自然科学基金(No. 0728214)资助。

作者简介: 魏小平, 高级工程师, 主要从事应用电化学与化学传感器的研究工作。

* 通讯作者: 李建平, 男, 教授。E-mail: likianping@263.net

正在研究新电极来代替汞膜电极,如贵金属电极^[4]、铋膜电极^[5-6]、碳糊电极^[7]和固体汞合金电极^[8]等。

Tesarova 等^[9-10]在碳糊电极上电解法制备了铋膜碳糊电极,结合方波阳极溶出伏安法测定 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 离子。目前,金属铋电极用于测定重金属的研究相对较少^[11]。 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 离子在铋电极上可得到灵敏的电位溶出峰,并提出铋电极电位溶出法同时测定锌、镉和铅的方法,考察了方法的测定体系和最佳实验条件,并用于水样的测定,具有灵敏、分辨率好、简便快捷等特性。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司);MP-1 型溶出分析仪(山东电讯七厂);三电极系统:铋电极作为工作电极,甘汞电极作为参比电极,铂丝电极作为对电极。

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液,按常规方法配制;醋酸-醋酸钠缓冲溶液($\text{pH}=5.0$);所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

在 10 mL 的比色管中分别加入一定量的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 标准溶液,再加入 4 mL HAc-NaAc 缓冲溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。转移至 15 mL 的小烧杯中,于 CHI660B 电化学工作站或 MP-1 型溶出分析仪上选择电位溶出分析法进行测定。实验根据待测离子浓度选择合适的沉积时间,以溶解氧作为氧化剂,于 $-1.2 \sim -0.3$ V 电位间扫描,记录电位溶出曲线 $t-E$ 或 $dt/dE-E$ 。实验结束后,将电极置于 -0.1 V 洗电极 30 min,即可用于下次测定。

3 结果与讨论

3.1 锌、镉和铅在铋电极上的电位溶出峰

在 HAc-NaAc ($\text{pH}=5.0$) 的缓冲液中,加入锌、镉和铅标准溶液后,按实验方法进行实验,选择沉积电位为 -1.2 V,沉积时间为 60 s,溶出电流 0 A。电位溶出曲线及微分电位溶出曲线分别如图 1 和图 2 所示。在 -1.07 、 -0.70 、 -0.52 V 处分别出现灵敏的微分电位溶出峰,且三者的溶出电位相差较大,因此,可同时进行锌、镉和铅的测定。

3.2 氧化剂的选择

在氮气除氧后的溶液中分别加高锰酸钾、硝酸、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 作氧化剂和溶解氧做氧化剂进行试验,发现 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 在以溶解氧作为氧化剂的情

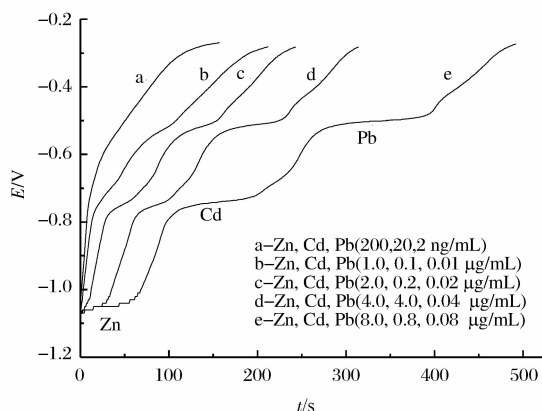


图 1 电位溶出曲线

Figure 1. Potentiometric stripping curves.

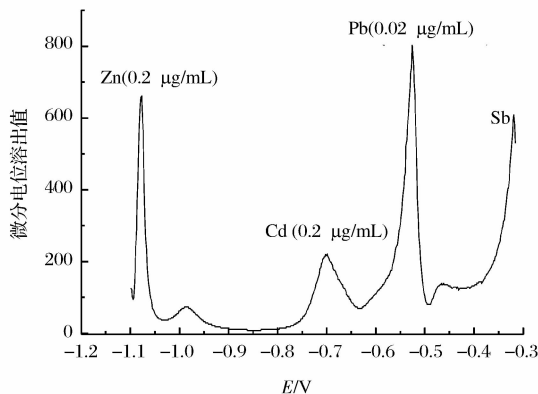


图 2 微分电位溶出曲线

Figure 2. Differential potentiometric stripping curves.

况下电位溶出峰最好,而且溶解氧对测定离子的溶出影响最小。

3.3 底液的选择及优化

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 在 HAc-NaAc (0.2 mol/L) 和盐酸 (0.01 mol/L) 底液中都能得到灵敏且峰形良好的微分电位溶出峰,考虑到 HAc-NaAc 缓冲液峰型更好,选择用 HAc-NaAc 缓冲液做底液,对该缓冲液的 pH 值影响进行实验。测量结果表明(图 3),对于 Zn^{2+} (2.0 $\mu\text{g/mL}$)、 Cd^{2+} (0.5 $\mu\text{g/mL}$)、 Pb^{2+} (0.02 $\mu\text{g/mL}$),在 $\text{pH}=5.0$ 时 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 溶出最好。因此,选择 $\text{pH}=5.0$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液。

分别在不同用量的 HAc-NaAc 情况下,记录峰高。结果表明(图 4),对于 Zn^{2+} (2.0 $\mu\text{g/mL}$)、 Cd^{2+} (0.5 $\mu\text{g/mL}$)、 Pb^{2+} (0.02 $\mu\text{g/mL}$),沉积时间 60 s,在 HAc-NaAc 用量为 4 mL 时, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 峰值最大。故选择 $\text{pH}=5.0$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液用量为 4 mL。

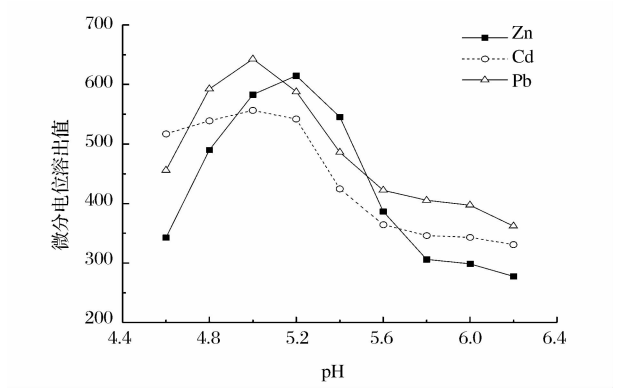


图 3 pH 值对峰高的影响

Figure 3. Effects of solution pH values on peak heights.

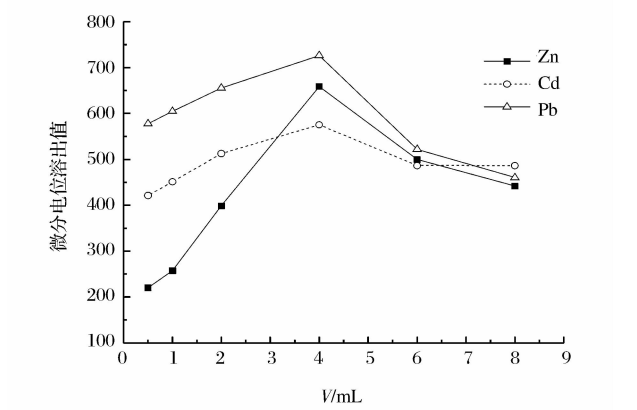


图 4 HAc-NaAc 用量的影响

Figure 4. Effects of the amount of HAc-NaAc buffer on peak heights.

3.4 富集电位的影响

分别在不同富集电位下电沉积富集 60 s, 分别记录 Zn^{2+} ($2.0\text{ }\mu\text{g/mL}$)、 Cd^{2+} ($0.5\text{ }\mu\text{g/mL}$) 和 Pb^{2+} ($0.02\text{ }\mu\text{g/mL}$) 的微分电位溶出峰高 (dt/dE)。结果表明, 随着富集电位的负移, 溶出峰的峰高逐渐增大 (图 5), 为了避免电位太负导致其它离子同时沉积产生干扰, 选择电沉积电位为 -1.2 V 。

3.5 电沉积时间的影响

在快速搅拌下电沉积不同时间, 在 $0\sim 200\text{ s}$ 内, Zn^{2+} ($2.0\text{ }\mu\text{g/mL}$)、 Cd^{2+} ($0.5\text{ }\mu\text{g/mL}$) 和 Pb^{2+} ($0.02\text{ }\mu\text{g/mL}$) 的微分电位溶出峰高与电沉积时间基本呈线性关系 (图 6)。实际测定中, 应根据待测离子的浓度大小来选择合适的电沉积时间。为方便计算, 实验选择电沉积时间为 60 s 。

3.6 工作曲线、检出限

在最佳实验条件下, 富集时间为 60 s 时, 锌、镉、铅的质量浓度各自在 $0\sim 16.0$ 、 $0\sim 1.6$ 、 $0\sim 0.08\text{ }\mu\text{g/mL}$ 范围内分别与微分电位溶出峰高呈线性关系, 线性方程

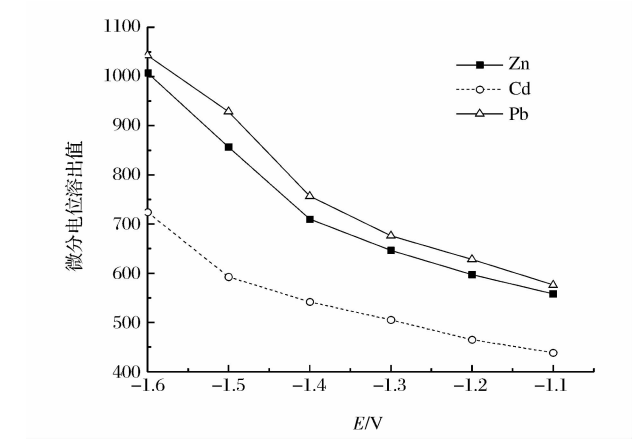


图 5 富集电位对铅、镉和锌的影响

Figure 5. Effects of the accumulation potential on peak height (dt/dE) for Pb, Cd and Zn.

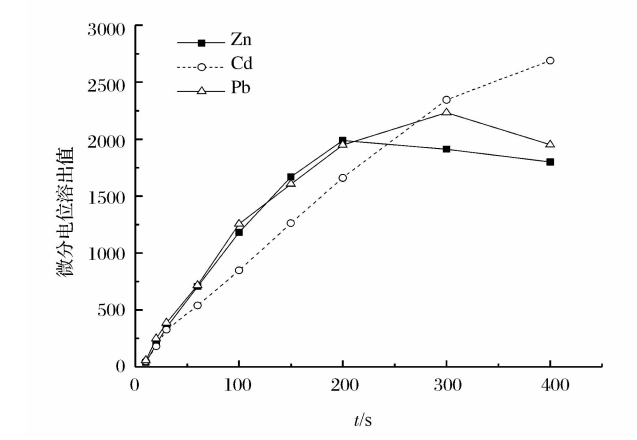


图 6 电沉积时间的影响

Figure 6. Effects of deposition time on peak heights for Pb, Cd and Zn.

分别为: $dt/dE=299.52C_{\text{Zn}}-121.96$, $R^2=0.9984$; $dt/dE=1330.7C_{\text{Cd}}-14.78$, $R^2=0.9971$; $dt/dE=36887C_{\text{Pb}}-14.60$, $R^2=0.9974$ 。电沉积时间为 120 s 时, 分别对空白溶液进行 11 次测定, 计算标准偏差 S , 用 $3S/K$ 计算出锌、镉和铅检测限分别为: 4.0 、 0.3 和 $0.03\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

3.7 干扰离子的影响

在质量浓度分别为 2.0 、 0.5 、 $0.02\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的锌、镉、铅溶液中分别加入干扰离子进行测定, 给定误差 $\pm 10\%$, 下列物质存在时对上述 3 种离子的测定均不干扰 (括号内为倍数)。详见表 1。

4 分析应用

取 5 mL 的澄清水样于 25 mL 的具塞比色管中, 加入 NaOH (0.2 mol/L) 调节至中性。加入 4 mL HAc-NaAc 缓冲溶液, 定容至 10 mL , 摇匀。按实验方法进行测定, 结果见表 2。

表 1 测定铅、镉、锌时干扰离子允许量

Table 1 Determination of permitted amount of interference ions on lead, cadmium and zinc determinations

干扰离子	允许量(倍数)	干扰离子	允许量(倍数)
Fe ³⁺	Zn ²⁺ (50)	Mg ²⁺	Zn ²⁺ (60)
	Cd ²⁺ (50)		Cd ²⁺ (142)
	Pb ²⁺ (190)		Pb ²⁺ (2600)
Ni ²⁺	Zn ²⁺ (85)	Cl ⁻	Zn ²⁺ (200)
	Cd ²⁺ (180)		Cd ²⁺ (270)
	Pb ²⁺ (380)		Pb ²⁺ (2690)
Co ²⁺	Zn ²⁺ (67)	Mn ²⁺	Zn ²⁺ (75)
	Cd ²⁺ (220)		Cd ²⁺ (100)
	Pb ²⁺ (1700)		Pb ²⁺ (6400)
Cr ³⁺	Zn ²⁺ (60)	PO ₄ ³⁻	Zn ²⁺ (140)
	Cd ²⁺ (50)		Cd ²⁺ (60)
	Pb ²⁺ (270)		Pb ²⁺ (580)

续表 1

干扰离子	允许量(倍数)	干扰离子	允许量(倍数)
Al ³⁺	Zn ²⁺ (66)	K ⁺	Zn ²⁺ (70)
	Cd ²⁺ (33)		Cd ²⁺ (52)
	Pb ²⁺ (300)		Pb ²⁺ (780)
I ⁻	Zn ²⁺ (220)	Cu ²⁺	Zn ²⁺ (68)
	Cd ²⁺ (110)		Cd ²⁺ (520)
	Pb ²⁺ (33)		Pb ²⁺ (675)
MnO ₄ ²⁻	Zn ²⁺ (940)	NH ₄ ⁺	Zn ²⁺ (98)
	Cd ²⁺ (250)		Cd ²⁺ (110)
	Pb ²⁺ (1280)		Pb ²⁺ (393)
Ca ²⁺	Zn ²⁺ (70)	Bi ³⁺	Zn ²⁺ (80)
	Cd ²⁺ (250)		Cd ²⁺ (120)
	Pb ²⁺ (3500)		Pb ²⁺ (520)

表 2 水样分析结果

Table 2 Analytical results of the water samples

μg/mL

样品	元素	测定值	平均值	RSD/%	加入量	测得总量	回收率/%
南宁铝厂	Zn	4. 421, 4. 432, 4. 378, 4. 463, 4. 278	4. 394	1. 63	5. 00	9. 414	100. 4
	Cd	0. 562, 0. 573, 0. 557,0. 558, 0. 568	0. 564	1. 21	0. 500	1. 056	98. 4
	Pb	0. 034, 0. 035, 0. 036,0. 035, 0. 036	0. 035	2. 38	0. 050	0. 086	102. 0
乐新一队	Zn	未检出			5. 00	5. 01	100. 2
	Cd	0. 551, 0. 554, 0. 553, 0. 548, 0. 563	0. 554	1. 02	0. 500	1. 071	103. 4
	Pb	0. 035, 0. 035, 0. 036,0. 036, 0. 035	0. 035	1. 55	0. 050	0. 086	102. 0
和安一队	Zn	0. 892, 0. 896, 0. 894, 0. 901, 0. 887	0. 894	0. 57	1. 000	1. 882	98. 8
	Cd	未检出			0. 100	0. 095	95. 0
	Pb	0. 037, 0. 037, 0. 037, 0. 036, 0. 036	0. 037	1. 50	0. 050	0. 086	98. 0
清水塘	Zn	未检出			1. 00	1. 001	100. 1
	Cd	0. 635, 0. 654, 0. 663, 0. 664, 0. 654	0. 654	1. 78	0. 500	1. 149	99. 0
	Pb	0. 033, 0. 033, 0. 035, 0. 033, 0. 035	0. 034	3. 24	0. 050	0. 085	102. 0

注:所有水样均由广西环境监测总站提供,经酸化处理。

从表 2 中可见,样品测定值与参考值基本吻合。回收率在 95.0%~103.4%之间。因此,方法用于测定环境样品中痕量重金属离子浓度有非常高的实用价值,灵敏、绿色环保,适合推广使用。

5 结语

建立了铈电极电位溶出法同时测定锌、镉和铅的方法。方法灵敏度高、选择性好、仪器简单、简便快捷,可以替代有毒的汞电极。用于环境样品中痕量重金属离子浓度的测定,结果理想。电极绿色环保,适合推广使用。

参考文献

[1] A Economou. Recent developments in on-line electrochemical stripping analysis-An overview of the last 12 years[J]. Anal. Chim. Acta,2010,683(1):38-51.

[2] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国卫生行业标准 a. WS/T21-1996; b. WS/T33-1996; c. WS/T19-1996

[S]. 北京:中国标准出版社,1996.

[3] 邓勃. 印迹技术在痕量金属分离和富集中的应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):1-6.

[4] Jianping Li, Tuzhi Peng. Response to high acidity and basicity at a platinum electrode by chronopotentialmetry[J]. Anal. Chim. Acta,2003,478(2):337-344.

[5] 李建平,彭图治,张雪君. 铋膜电极电位溶出法测定痕量铅、镉、锌[J]. 分析化学,2002,30(9):1092-1095.

[6] Wang J. Stripping analysis at bismuth electrodes;a review[J]. Electroanalysis,2005,17(15-16):1341-1346.

[7] Gadhari N S, Sanghavi B J, Karna S P, et al. Potentiometric stripping analysis of bismuth based on carbon paste electrode modified with cryptand and multiwalled carbon nanotubes[J]. Electrochim. Acta,2010,56(2):627-635.

[8] 李建平,陆继勇. 固体汞合金电极电位溶出法同时测定痕量锌、镉、铅[J]. 应用化学,2006,23(9):1006-1009.

[9] Tesarova E, Baldrianova L, Hocevar S B, et al. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode[J]. Electro-

chim. Acta,2009,54(5):1506-1510.

[10] Tesarova E,Baldrianova L,Stoces M,et al. Antimony powder-modified carbon paste electrodes for electro-chemical stripping determination of trace heavy metals [J]. Electrochim. Acta,2011,56(19):6673-6677.

[11] Tesarova E,Vytras K. Potentiometric stripping analysis at antimony film electrodes[J]. Electroanalysis,2009,21(9):1075-1080.

《中国无机分析化学》投稿简章

《中国无机分析化学》主要报道无机分析化学科研成果和工作动态,交流无机分析化学科研经验,服务无机分析化学的技术推广和科研生产,促进无机分析化学工作人员素质提升,推动无机分析化学技术行业发展和进步。本刊包括岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、技术交流、综述评论、信息之窗等栏目。

1 字数要求

- 1.1 各领域的研究报告是具有较高学术价值的分析测试研究成果,一般 6000 字(包括图表等,下同)以下。
- 1.2 经验及技术交流是在前人研究基础上具有创造性的研究成果,一般 5000 字以下。
- 1.3 仪器装置及实验技术主要报道新仪器的研制、性能和应用以及各领域中实用性强的分析测试实验技术,一般 4000 字以下。
- 1.4 综述评论国内外分析测试理论、方法和仪器的新进展和发展趋势,撰稿人应有自己的观点及工作,且在参考文献中须有自己的文献,参考文献以近年发表的文献为主,既要注意进展也要提出导向性意见,一般 8000 字以下。

2 来稿要求

- 2.1 原始论文应具有创新性或重大进步的科研成果,或具有显著实用价值的技术和经验。要求来稿论点明确,实验数据系统、完整、准确,文字简练、标点规范、术语准确。
- 2.2 全文包括正文、图、表、参考文献和中英文摘要。英文摘要最好详于中文摘要,以便国际交流和收录,并给出与中文一致的关键词。第一页下方注明论文的“基金项目”名称及编号;第一作者的“作者简介”(包括:姓名、出生年、性别、职称、从事的主要工作、E-mail 地址和电话)。并注明通讯联系人及联系方式。
- 2.3 文中插图按规范认真描绘,图中坐标、标目、标量值应准确、齐全。纵横坐标标目使用法定的符号及单位,置于坐标外侧居中。插图于正文相应处。文中表格一律采用三线制列出。
- 2.4 文中使用的名词术语、计量单位应按国家标准规范书写。

3 注意事项

- 3.1 根据我国《著作权法》,论文的著作权属于作者,文责自负;其他版式设计、出版等权利属于编辑部。编辑部可对来稿作文字的、技术性修改,如有内容得重大删改,将同作者商榷。文章刊登后,其著作权使用费将与稿酬一并付给作者。
- 3.2 编辑部收到作者的稿件后,立即送有关专家评审。一般在 2 个月内函告评审结果。作者收到稿件审理意见后,应根据评审意见对原文进行修改或补充工作或对评审意见加以说明,修改稿连同原稿应在限定时间内寄回编辑部,或将电子版以 E-mail 形式送至编辑部。未与编辑部协商,不得再将稿件另投他处。稿件若未被录用,编辑部将及时通知作者,原稿恕不退还,请作者自留底稿。
- 3.3 凡录用的稿件,一般在 6 个月左右刊出。接到本刊录用单和应付版面费通知单的作者,请立即支付稿件审理费及版面费。
- 3.4 为扩大刊物影响,加强科技交流,本刊将同意国内外检索期刊、中国学术期刊(光盘版)、《中国期刊网》(CNKI)、万方数据—数字化期刊群和《中文科技期刊全文数据库》等电子刊物免费摘引或转载本刊所载论文,作者投往本刊的稿件视为同意上述出版物摘引。

4 投稿方式

请登录本刊网站(<http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>)在线投稿。本刊优先处理网上在线投稿,暂时也接受 E-mail 信箱投稿。