

玻璃碳电极快速极谱阳极溶出法 测定天然水中痕量铜*

莫金垣 蔡沛祥 牛凤仙 区兆文
(化学系)

阳极溶出法是测定痕量物质的有效手段^(1,2)。该法常用的工作电极是悬汞电极或各种汞膜电极,但在分析过程引入有毒元素汞,易污染环境,且增加操作麻烦。因此免用汞的阳极溶出法是一有意义的课题。本文研究了用玻璃碳电极在免加汞情况下,直接预电解富集铜离子,用快速极谱扫描阳极溶出,测定天然水中的铜,方法简便、灵敏,可测 1×10^{-10} M铜。

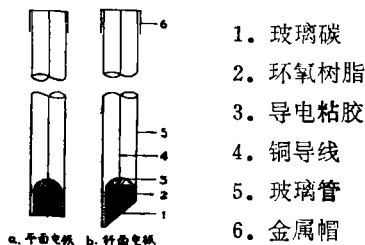
实 验 部 分

一、仪器与试剂

1. Jp-1A型示波极谱仪(成都仪器厂),其线路稍经改装,使电压扫描范围增大至1伏,扫描速度为0.1伏/秒,并外接X-Y函数记录仪,记录阳极溶出曲线。

2. 本实验采用三电极系统。参比电极为217型饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为玻璃碳电极。本试验自制两种形状的玻璃碳电极(图一)。电解池为50毫升高身烧杯,用小马达带动恒速旋转(600转/分),三电极和氮气管插在有机玻璃盖上固定不动。

3. 试剂皆为优级纯,所用水经离子交换后再两次蒸馏。



图一玻璃碳电极

二、实验步骤

取20毫升水样放入电解池中,用0.5N HCl和1N NaOH/2N NaAc溶液调至pH 3,启动电解池,通氮除氧10分钟,在适当的电势下预电解一定时间,即进行阳极溶出,并于终止电势停留1分钟,即可重复上述操作,进行下一次的电解、扫描。对同

*本文1979年1月收到。牛凤仙是我校75届学生。

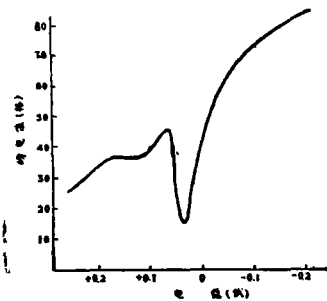
一水样，一般在第二次扫描后，峰高基本稳定。

结果与讨论

一、底液的选择 试验结果表明，适当浓度的盐酸、硝酸、氯化钾、氯化铵、醋酸铵、高氯酸、高氯酸钾、酒石酸、酒石酸钾钠及海水、自来水本身等在适当pH值时，铜都有良好的溶出峰。

二、酸度的影响 pH 1 ~ 4 时可获得正常的阳极溶出曲线。

三、峰电势和预电解电势 在 Cu^{2+} 浓度低于 10^{-8}M 时，阳极溶出曲线一般呈现双峰状(图二)。原因是在电解富集时，首先在电极表面的活性区域生成一单分子层铜，然后再



图二 Cu^{2+} 的阳极溶出曲线

$\text{Cu}^{2+} 10^{-8}\text{M}$, $\text{HCl} 10^{-3}\text{M}$,
预电解电势-0.4伏, 预电解
时间2分钟, 电流倍率0.4

于其上继续电解上第二层铜，而第一单分子层铜与电极表面的结合能不同于第二层铜与铜的结合能，从而在溶出时出现双峰⁽²⁾。第一峰高与 Cu^{2+} 浓度成正比，而第二峰高则往往不成比例，故本实验以第一峰作定量依据(以下讨论皆指第一峰)。峰电势随底液不同而异。对纯净的水样和自来水、海水，其峰电势分别为+0.03伏、-0.10伏、-0.30伏，峰电势不同可能是由于在自来水和海水中铜以络合状态存在，从而富集电势亦要相应不同。本试验对上述三种水样富集电势分别采用-0.40伏、-0.60伏、-0.80伏可得到正常的溶出曲线。

四、铜浓度与峰电流关系 Cu^{2+} 浓度在 $10^{-10} \sim 10^{-7}\text{M}$ 范围内，峰高与 Cu^{2+} 浓度呈线性关系。

五、预电解时间与峰电流关系 峰高随预电解时间延长而增加，对 $10^{-10} \sim 10^{-7}\text{M}$ Cu^{2+} ，在0~30分钟内，峰高与预电解时间呈线性关系。

六、干扰元素的影响 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 等未见对 Cu^{2+} 的测定有干扰。当 Ag^{+} 与 Cu^{2+} 共存时二者的峰电流会互相影响。 Ag^{+} 的峰高随 Cu^{2+} 浓度的增加而增加， Cu^{2+} 的峰高却随 Ag^{+} 浓度的增加而降低，当 Ag^{+} 浓度固定时， Cu^{2+} 的峰高与 Cu^{2+} 浓度仍呈良好线性关系， Ag^{+} 浓度不大于 Cu^{2+} 浓度时可定量测定 Cu^{2+} 。

七、水样分析 用标准加入法测定自来水及海水中铜的含量，结果如下表。

水 样	自 来 水						海 水				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Cu^{2+} 含量(微克/升)	2.4	2.5	2.4	2.1	2.2	2.1	4.6	4.4	4.3	4.5	4.8
平均含量(微克/升)	2.3						4.5				
相对标准偏差	± 8.5 %						± 4.4 %				

参 考 文 献

- [1] F. Vydra, et al., *Electrochemical Stripping Analysis*, Eillis Horwood Limited, England, 1976.
- [2] 张寿松, 分析化学, 1974, 2, 26.
- [3] B. H. Vassos, H. B. Mark, *J. Electroanal Chem.*, 13 (1967), 1.

Stripping Voltammetry with Rapid-scan Polarography
on the Solid Glassy Carbon Electrode to the
Determination of Trace Copper in Natural Water

Mo Jinyuan Cai Peixiang Niu Fengxian Ou Zhaowen

Abstract

A method is described for the determination of copper ion in natural water by stripping voltammetry with rapid-scan polarography. Pre-electrolysis of the sample with pH 3 is carried out directly on the stationary solid glassy carbon electrode combined with a rotating cell at -0.6v (for tap water) or -0.8v (for sea water) for 1 to 5 min. Then the stripping curve is recorded. The peak current is proportional to the copper ion concentration in the ranges 10^{-7}M to 10^{-10}M . This method is simple, rapid and the relative standard deviation is $\pm 8\%$ for 10^{-8}M .

The effect of pH, peak potential, multi-peak, various foreign ion, pre-electrolysis time and potential have also been investigated.