

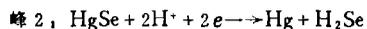
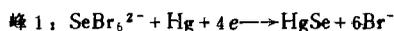
高氯酸-氢溴酸体系硒伏安法的研究

夏玉宇 张完白 李赛君 崔武卫*

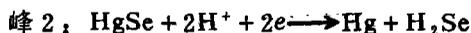
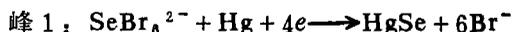
(北京大学技术物理系)

摘 要

本文采用卧滴汞电极-线性电位扫描极谱,研究了高氯酸-氢溴酸体系硒伏安法
的各种条件及其机理,认为硒以 SeBr_6^{2-} 阴离子形式吸附富集于正电荷的汞电极上,
阴极溶出产生二个吸附峰:



硒是人体必需的微量元素之一,食物中硒的浓度一定量时(0.04—0.1ppm)对动物和人体是有益的,硒能积聚于人体内,人血中含硒量约为0.2ppm,人发含量约为0.5ppm,高于地面水中硒的含量。因此硒是人们关注的分析元素之一。硒的分析方法有气相色谱法、原子吸收法、荧光分光光度法、电化学分析法。在电分析法方面国内外已做了大量的工作,有阳极溶出、阴极溶出、催化溶出、催化极谱、脉冲极谱等等。高氯酸-盐酸体系中,在悬汞电极上硒伏安溶出法具有 $5 \times 10^{-9} \text{M}^{[1]}$ 的检测限,并用于生物样品中硒的测定^[2]。本文采用卧滴汞电极-线性电位扫描极谱研究了高氯酸-氢溴酸体系Se伏安法各种条件及其机理,认为硒以 SeBr_6^{2-} 阴离子形式吸附富集于正电荷汞电极上,阴极溶出产生二个吸附峰:



仪 器 药 品

AD-2型极谱仪,线性电位扫描极谱仪,江苏金坛电子仪器厂生产。

30毫升石英电解池,配有恒温套。

三电极体系 工作电极——卧滴汞电极,用玻璃毛细管弯成L型,用储汞槽与毛细管表面的高度差来控制卧滴汞生长速度,它具有长周期的特性,静止时汞滴可维持180秒,搅拌时为80秒,同时保持了滴汞的良好再现性。

辅助电极 铂片电极置于隔离室内。参考电极——饱和甘汞电极,用隔离室把它与分析溶液隔开,所有电极均固定于电解池的有机玻璃盖上。

* 为一九八三年北京大学毕业生

LZ3-104型x-y函数仪 上海自动化仪表二厂生产。x轴直接与工作电极及参考电极相联,以记录工作电极电位扫描的变化,y轴接在AD-2型极谱仪的电流测量部分,以记录电解电流。

JP-1A型示波极谱仪。

883型笔录式极谱仪。

超级恒温槽。

高纯氮与气体流量计。

硒标准溶液 称取一定量亚硒酸钠(北京化工厂生产)溶于水,以 HClO_4 酸化,配成 $1.00 \times 10^{-1} \text{M}$ 储备液备用。

其余所用试剂为一级或二级试剂。

试验用水均采用三级蒸馏水。

实 验 结 果

1. 硒的极谱行为 在 0.1M HClO_4 - $1.00 \times 10^{-4} \text{M Na}_2\text{SeO}_3$ 溶液中加入聚乙烯醇,通氮除氧,用883型极谱仪记录硒的极谱波(图1)。

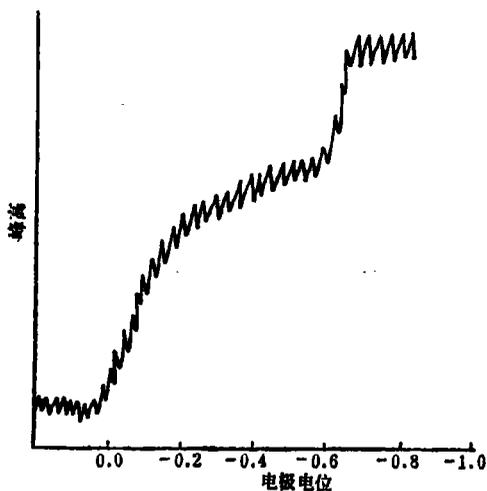


图1 0.1M HClO_4 - $1.00 \times 10^{-4} \text{M Na}_2\text{SeO}_3$ 极谱波

由图1看出硒有二个波,第一个波在0—0.4伏间,为不可逆波;第二波在-0.6—-0.7伏间,为可逆波;以上电势都相对于氯化银电极。

2. 硒在卧滴汞电极-线性电位扫描极谱行为 加入 0.1M HClO_4 - $8 \times 10^{-4} \text{M Br}^-$ -Se于电解池内,通氮(流速为120毫升)5分钟,起始电位+0.01伏(本实验除注明外均以饱和甘汞电极为参考)。待卧滴汞生长40秒后,停止通氮,试液静止20秒,以100毫伏/秒扫描速度向阴极扫描,记录谱图。AD-2极谱仪灵敏度放在100档,函数仪x轴在100毫伏/厘米档,y轴在0.5毫伏/厘米档。

图2为卧滴汞电极-AD-2型极谱仪上硒的极谱波:曲线1为 0.1M HClO_4 ;曲线2为 0.1M HClO_4 - $6.70 \times 10^{-7} \text{M Se}$,在-0.56伏处出现小的硒峰2;曲线3为 0.1M HClO_4 - $8 \times 10^{-4} \text{M Br}^-$ - $6.7 \times 10^{-7} \text{M Se}$,硒在含有 Br^- 溶液中有两个峰,在-0.10伏处出现硒峰1,在-0.56伏处出现硒峰2,此峰2较没有 Br^- 存在时硒峰2高十几倍。电位较-0.08伏正的曲线是吸附的溴化亚汞还原波;电位较-0.70伏负的曲线上升部分是由于底电流急剧增加造成。

若在卧滴汞生长一定时间(60秒)以后,在同一卧滴汞上,由+0.01—-1.0伏电压区间扫描,重复扫描,发现第二次扫描记录的峰2值低,这是因为没有富集效应之故。

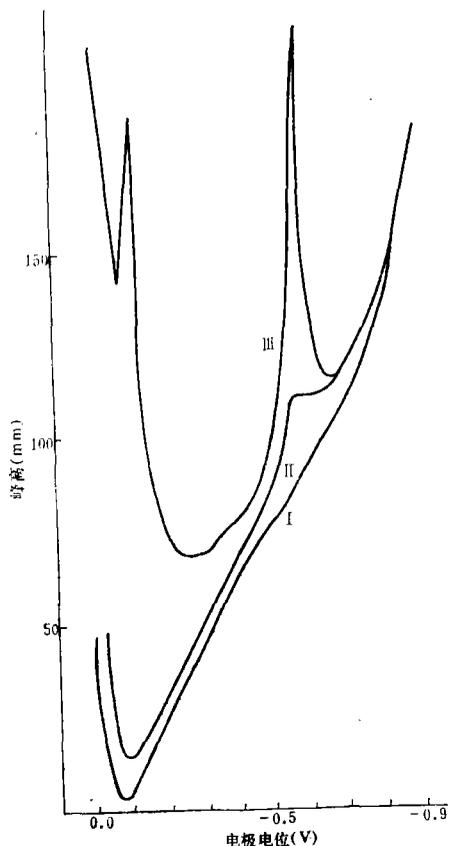


图2 在卧汞电极-AD-2型极谱仪上硒的极谱波

- (I) 0.1M HClO₄
- (II) 0.1M HClO₄-6.7×10⁻⁷M Se
- (III) 0.1M HClO₄-6.7×10⁻⁷M Se-8×10⁻⁴M Br⁻

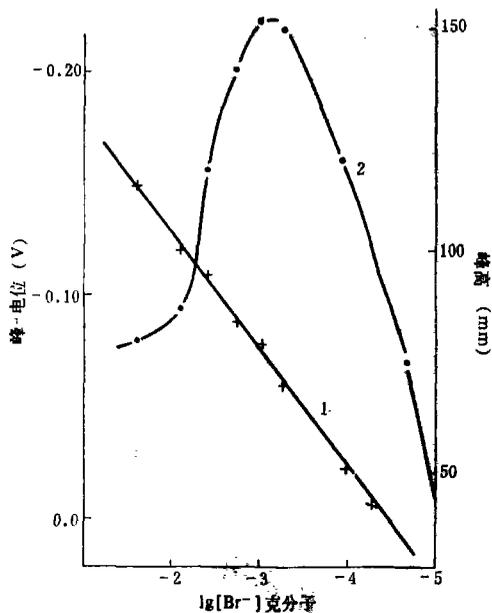


图3 曲线1为峰1电位- $\lg[\text{Br}^-]$ 关系图
曲线2为峰2高- $\lg[\text{Br}^-]$ 关系图

3. Br⁻浓度对硒峰的影响 图3曲线1表示在温度20℃、0.1M HClO₄-6.7×10⁻⁷M Se溶液中, $\lg[\text{Br}^-]$ -峰1的电位关系。随着Br⁻浓度增加, 峰1电位向负电位方向移动, Br⁻浓度改变一个数量级, 峰1电位向负移57毫伏; 而峰2电位维持在-0.56伏, 不随Br⁻浓度变化而变化。

曲线2为Br⁻浓度对峰2高度的影响关系曲线, 表明Br⁻浓度8×10⁻⁴M左右, 峰2有一最高值。峰1的高度由于受Hg₂Br₂溶出峰底电流的影响, 峰高测量误差较大, 因此本文溶出条件的研究着重于对峰2。

4. 高氯酸浓度对硒峰的影响 表1表明, 随着HClO₄浓度增加, 峰1电位向负方向移动。而HClO₄浓度在0.05—0.50M区间, 峰2电位与高度维持不变。

表 1 HClO₄ 浓度对硒峰的影响

HClO ₄ (M)	最佳起始电位* (V)	峰 1 电位 (V)	峰 1 波高 (mm)	峰 2 电位 (V)	峰 2 波高 (mm)
0.05	0.035	-0.12	42	-0.57	113
0.10	-0.05	-0.13	40	-0.565	115
0.25	-0.06	-0.14	45	-0.56	114
0.50	-0.07	-0.16	50	-0.56	110
1.00	-0.09	-0.18	70	-0.53	106

* 指当 HClO₄ 浓度变化时, 需取最佳电位以获得最高的峰 2 值。

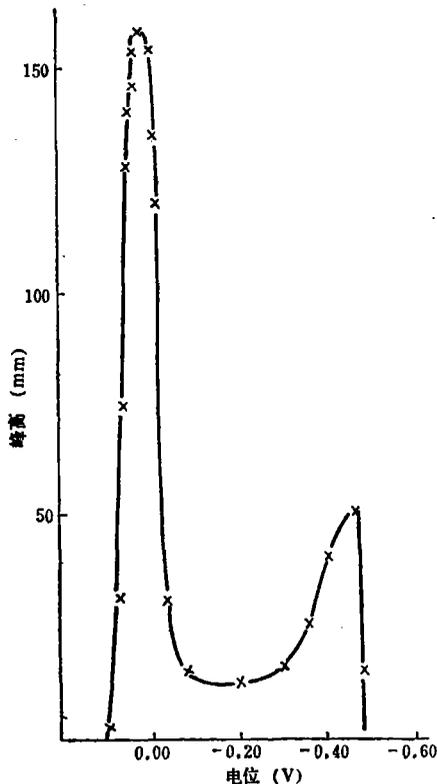


图 4 起始电位对峰 2 高度的影响

5. 起始电位对峰 2 高度的影响 图 4 为起始电位对峰 2 高度的影响。由图 4 曲线看出: 起始电位为 +0.01 伏峰 2 有最大值。若起始电位向正方向移动, 由于 Hg 进一步氧化, 与 Br⁻ 生成较多的 Hg₂Br₂ 复盖了电极表面, 抑制了 SeBr₆²⁻ 的吸附, 当电位达 +0.08 伏, 生成的 Hg₂Br₂ 几乎复盖了整个电极表面, 使 SeBr₆²⁻ 吸附接近于零。若起始电位向负方向位移, 在 -0.04 伏左右, 吸附的 SeBr₆²⁻ 被还原解吸, 使峰 2 值急剧降低。为了使 SeBr₆²⁻ 最多地吸附于电极上, 须严格控制起始电位在一狭窄的范围内 (±0.01 伏)。起始电位在 -0.08 — -0.30 伏间, 由于在酸性溶液中硒的不可逆波峰的产物 HgSe 量少, 富集于电极上的 Se 量少, 所以峰 2 值低。但随着电位向更负方向移动, 由于还原电流逐渐增大, 还原产物 HgSe 富集量逐渐增加, 以致峰 2 值再次上升, 起始电位在 -0.42 伏以负时, 还原产物 HgSe 开始进一步还原成 Se²⁻ 和 Hg, 富集效应逐渐消失, 引起峰 2 下降, 当起始电位为 -0.50 伏时, 峰 2 不再出现。

6. 通氮时间及流量对峰 2 高的影响 图 5 表明了氮气流速为 30—160 毫升/分区间对峰 2 高的影响。若溶液始终保持静止状态, 其峰 2 高只有 12 毫米。相当于重复扫描测得硒的峰 2 高。

图 6 为通氮时间对峰 2 高的影响。

本实验采用通氮搅拌溶液, 以加速硒化合物的吸附。通氮时间 t , 指卧滴汞开始生长时 $t = 0$, 通氮 t 秒后, 停止通氮, 待溶液静止至 60 秒时, 扫描记录。

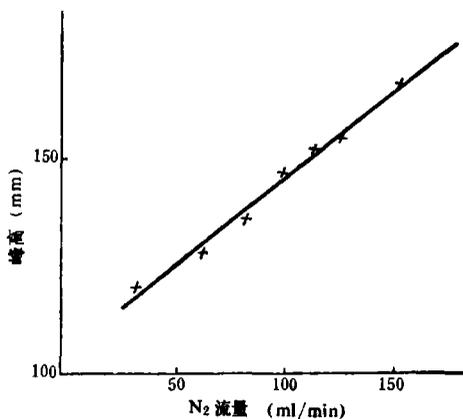


图5 通氮速度对峰2高的影响

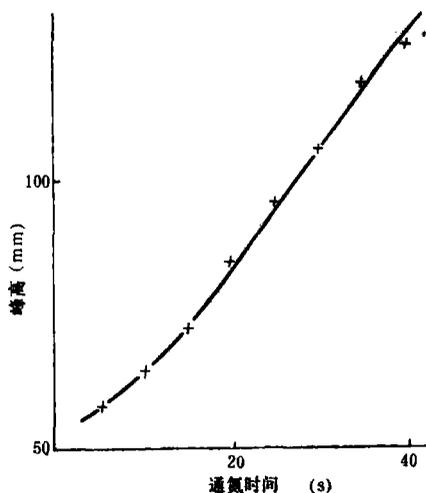


图6 通氮时间对峰2高的影响

7. 温度对峰2高的影响 图7表明温度在10—30℃间, 峰2高维持一定。30℃以上峰2高有负的温度系数。

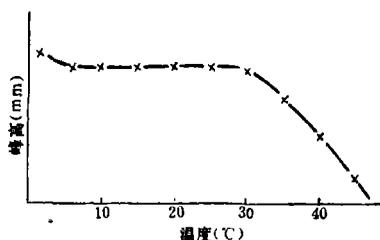


图7 温度对峰2高的影响

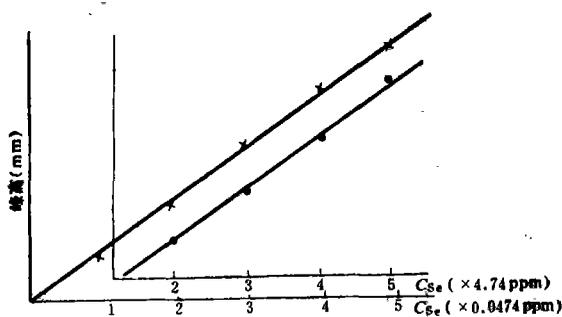


图8 硒浓度与峰2高的关系

8. 表面活性物质对峰2高的影响见表2。

表2 表面活性物质对峰2高的影响

聚乙烯醇浓度 (%)	0	0.0007	0.0014	0.0027
峰2高 (mm)	56	45	18	~ 0

9. 卧滴汞自由滴落与敲击滴落对峰2的影响见表3。

表3 自由滴落与敲击滴落比较表

	实验次数	峰2高平均值 (mm)	标准偏差 (%)
自由滴落	26	160	± 4.4
敲击滴落*	23	156	± 4.0

* 敲击滴落: 指记录谱图之后, 为了缩短卧汞滴落的时间, 轻轻敲击卧汞滴落台, 以振动迫使卧汞滴落, 节省时间。

10. 硒浓度与峰 2 高的关系 使用卧滴汞电极, 在 $0.1M HClO_4-8 \times 10^{-4}M Br^-$ 溶液中, 起始电位 +0.01 伏, 扫描速度 200 毫伏/秒, 通氮流量 120 毫升/分, 通氮时间 40 秒, 温度 $20^\circ C$, 硒浓度在 10—1000ppb 条件下, 测得硒浓度与峰 2 高有线性关系。检测下限为 2ppb (见图 8)。

11. 其他离子对硒峰 2 的影响 当硒为 50ppb, 实验离子为 1ppm 时, 阳离子 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Te^{4+} 、 NH_4^+ , 阴离子 NO_3^- 、 S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 不干扰, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 使硒峰增大。 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 使硒峰减少。 I^- 干扰最为严重, 使硒峰降低约 30%。

讨 论

1. 在酸性溶液中, 由经典极谱记录的谱图 1 表明, 硒出现二个波, 第一波不可逆, 电极反应为 $6H^+ + SeO_3^{2-} + Hg \xrightarrow{+4e} HgSe + 3H_2O$, 第二波可逆, 电极反应为 $HgSe + 2e + 2H^+ \rightarrow Hg + H_2Se^{[3]}$ 。图 2 曲线 2 表明, 在 Br^- 不存在时, 峰 1 由于电压扫描速度快而未出现, 仅出现峰 2。若 Br^- 存在时, 峰 1、峰 2 同时出现, 并且硒峰 2 值较不含 Br^- 的硒峰 2 值高十几倍。我们认为这是由于 $SeBr_6^{2-}$ 吸附富集的结果。

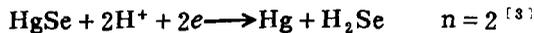
由图 3 曲线 1 表明, 硒峰 1 电位 E , $-5 \lg[Br^-]$ 存在简单的线性关系, 且斜率为 ~ 0.057 伏。 Se^{4+} 还原成 Se^{2-} 是 6e 电子参与电极反应, 因此, Se^{4+} 与 Br^- 生成配位数为 6 的络合阴离子 $SeBr_6^{2-}$ 。

我们认为在峰 1 电位, $SeBr_6^{2-}$ 在电极上还原, 其反应为: $SeBr_6^{2-} + 6e = Se^{2-} + 6Br^-$ 同时存在反应: $Hg = Hg^{2+} + 2e$

其总电极反应: $SeBr_6^{2-} + Hg + 4e \rightarrow HgSe + 6Br^-$

利用库仑法^[4]测出的峰 1 电极反应电子数为 $n=4$, 这正好反映了二个反应的总结果。

峰 1 还原产物 $HgSe$ 是难溶化合物, 其溶度积 K_{sp} 为 10^{-50} ^[4], 它吸附于电极表面, 待电位扫描至 -0.56 伏时得峰 2, 它比仅由扩散过程产生的极谱波高得多。峰 2 电位时其电极反应:



2. $SeBr_6^{2-}$ 吸附于汞电极表面。从以下的实验事实可说明 $SeBr_6^{2-}$ 吸附于带电荷的汞表面上。

(1) 从图 2 曲线 2 表明: 不存在 Br^- 时, 硒峰 1 不出现, 峰 2 高度很低, 这仅由扩散形成的, 没有吸附波的存在。而图 2 曲线 3 表明: 当 Br^- 存在时, $SeBr_6^{2-}$ 络合阴离子吸附于带正电荷的汞电极表面, 由于吸附富集效应的存在, 使峰 2 高增加十几倍。

(2) 由图 4 曲线表明: 起始电位从 +0.01 伏向正电位方向移动, 由于 Hg_2Br_2 的急剧增加, 吸附的竞争极大地影响 $SeBr_6^{2-}$ 的吸附, 使硒的富集效应随电位向正移动而急剧地降低。

(3) 实验测得以下三种情况峰 2 高度都很低, 在同一卧滴汞上, 重复进行扫描,

发现第二次扫描的峰 2 高度很低,若溶液始终保持静止状态,测得峰 2 高较通氮搅拌峰 2 高低得多,其高度接近于重复扫描记录的峰 2 高。若不存在 Br^- 时,记录峰 2 高亦很低,其高度亦接近于重复扫描记录的峰 2 高。这是由于此三种情况下峰 2 高主要取决于浓差扩散过程。而只有当溶液中加入了 Br^- 、延长吸附富集时间及通氮搅拌,才加速了 SeBr_6^{2-} 吸附富集效应,从而使峰 2 高十几倍地增加。

(4) 图 7 表明,在 30°C 以上峰 2 高存在负的温度系数,以及表 2 中表面活性物质对峰 2 的影响也都证明了 SeBr_6^{2-} 是吸附峰。

3. 实验中使用具有周期长的卧滴汞电极,选择合适的起始电位,搅拌溶液,待卧滴汞生长一定时间,起着吸附富集被测离子作用,然后扫描记录谱图。这样既具有线性电压扫描极谱仪的特点,同时能富集被测离子,从而提高分析的灵敏度。

参 考 文 献

- (1) Vajda, F., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 63, 257-265(1970).
- (2) Blades, M.W., Dalziel, J.A. et al., *J. Ass. offic. Anal. Chem.*, 59(6) 1234-1239(1976).
- (3) Christian, G.D and Knoblock, E.C., *Anal. Chem.*, 35(9) 1128-1132(1963).
- (4) Lingane, J.J. and Niedrach, L.W., *J.A.C.S.*, 70, 4115(1948).

1983年10月25日收到