

巯基棉分离金膜电极阳极溶出法 测定水中As(Ⅲ)、Sb(Ⅲ)、Bi(Ⅲ)

刘春林 杨 增 谈旭吟

(包头医学院卫生系)

分离条件和测试条件

主要仪器和试剂

1. 主要仪器 AD-2 型极谱仪, TJP-1 型极谱工作台, XWC-100 型记录仪, 玻碳电极, Ag/AgCl, 参比电极。

2. 主要试剂 盐酸为特级纯, 硫酸为优级纯, 硫代乙醇酸、乙酸酐、乙酸、三氧化二砷为分析纯, 金属锑、铋、金为光谱纯。所用水为高纯去离子水。

3. 标准溶液 用锑、铋、三氧化二砷分别配成浓度为 1mg/ml 的贮备液, 用时以水稀释。为防止价态发生变化, 可于贮备液中加入少量硫酸胂。

4. 金溶液 用纯金以王水溶解后, 再以 2N 盐酸稀释, 配成浓度为 1mg/ml 的金溶液。

5. 巯基棉制备 于广口瓶中依次加入硫代乙醇酸 50ml, 乙酸酐 35ml, 36% 乙酸 16ml, 浓硫酸 0.5ml, 水 5ml。摇匀后加入 15g 脱脂棉, 使其全部浸泡于溶液中。加盖后于 38℃—40℃ 恒温箱中放置四天。取出脱脂棉用过滤漏斗抽滤, 并以水洗至中性。将脱脂棉摊在滤纸上于 38℃—40℃ 烘干, 放入棕色瓶中保存。

分离方法

1. 分离柱的制备 用 25ml 移液管改制。将移液管上下细管截掉一部分, 上端留 2cm, 下端留 5cm, 并将下端拉成细口, 取 0.05g 巯基棉, 分成五份填入下端管内, 松紧适当, 使液体流速为 2ml/min 为宜。

2. 砷、锑、铋的吸附实验 分别取不同浓度硫酸 5ml 若干份, 每份中加入 0.5μg 砷或锑或铋。令其通过巯基棉分离柱, 然后测量流出液中的砷、锑、铋, 从而算出巯基棉的吸附率。三元素的吸附与硫酸浓度的关系曲线如图 1 所示。由图可以确定当硫酸浓度在 2N—4N 范围内三元素都能百分之百地为巯基棉所吸附。实验

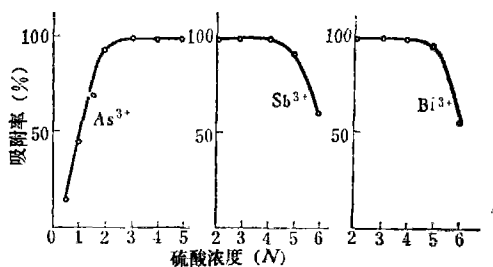


图1 巯基棉对As³⁺、Sb³⁺、Bi³⁺的吸附曲线

还表明其他离子如铜、铅、锌、镉、汞等在此硫酸浓度范围内完全不被吸附。这样就可将砷、锑、铋首先与其他离子分离。

3. 砷、锑、铋的洗脱实验 将吸附于巯基棉上的砷、锑、铋用不同浓度盐酸(均用4ml)洗脱。其洗脱率与盐酸浓度的关系如图2所示。从曲线可以判断,用2N盐酸将 Bi^{3+} 全部洗脱,用4N—5N盐酸可将全部 Sb^{3+} 洗脱。用11N盐酸可将 As^{3+} 全部洗脱。从

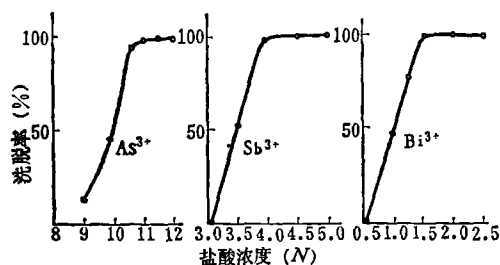


图2 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 的洗脱曲线

而三种元素可以得到完全分离。应当注意,在洗脱 As^{3+} 的时候切勿用12N盐酸洗脱,这样巯基棉受到破坏,其中的巯基将严重干扰砷的测定。

电极性能测试

1. 金膜电极的制备 通常玻碳电极镀金的方法有两种,即预镀金和同位镀金,我们把两种方法合起来使用,效果更佳。

取10ml 1N盐酸溶液于电解池中,加入1滴金溶液(金的浓度约为 $10\mu\text{g}/\text{ml}$),起始电位调到 -0.5V ,终止电位调到 $+0.7\text{V}$ 。将玻碳电极和参比电极插入电解池,在通氮除氧条件下旋转电极于 -0.5V 镀金10min,然后扫到 $+0.7\text{V}$,溶出3min。这时如果再从 -0.5V 扫到 $+0.7\text{V}$,能够得到平直的基线,就证明电极已镀好。若后波有较高的突起(实际是铜峰)就应当于 $+0.7\text{V}$ 再溶出几分钟即可消除。这一步就是预镀金。在测量时于底液中再加一滴金溶液,使金离子与被测离子同时在电极上富集,这是同位镀金。经上述方法处理过的电极,可连续使用三天。

2. 底液性质的选择 经实验证明砷、锑、铋三种元素在硫酸、高氯酸和盐酸介质中,均有较好的溶出峰,但以盐酸介质最佳,且盐酸容易提纯、空白值也最低,故本文以盐酸为底液。酸的浓度在 0.5N — 3N 范围内峰高保持不变。

3. 富集电位与峰电位 于三个电解池中分别加入10ml 1N盐酸溶液,加一滴金溶液。再分别加入 $0.3\mu\text{g}$ 砷、 $0.5\mu\text{g}$ 锑和铋。调节终止电位为 $+0.7\text{V}$,然后改变富集电位,测量溶出峰高,得富集电位与峰高的关系

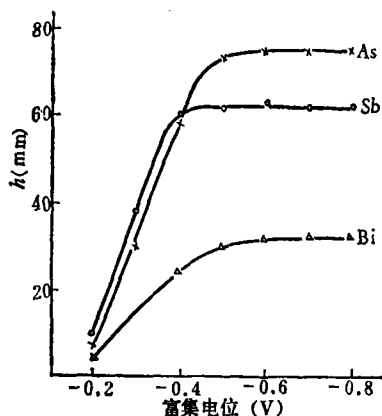


图3 峰高与富集电位的关系

曲线如图3所示。由曲线可以断定对三个元素来说可以采用同样的富集电位,即 -0.6V 。实验还表明铋的峰电位在 $+0.2\text{V}$,锑的峰电位在 $+0.23\text{V}$,砷的峰电位在 $+0.26\text{V}$ 。

4. 扫描速度对峰高的影响 以前面实验为基础,改变扫描速度观察峰高的变化。结果表明,扫描速度在 $20\text{mV}/\text{s}$ — $200\text{mV}/\text{s}$ 范围内,峰高随扫描速度增加而线性增高。

5. 富集时间对峰高的影响 在前面测试的基础上,固定其他条件,改变富集时间,观察峰高的变化。结果表明,富集时间在5分钟

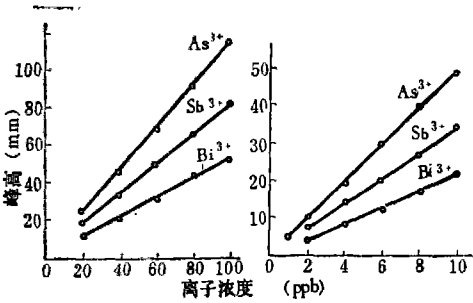


图 4 离子浓度与峰高的关系

出峰高，结果如图 4 所示。可以看出三种元素在100ppb范围内与峰高成线性关系。

分析方法与结果

样品分离

将水样用硫酸酸化成 2N。取 53ml 通过巯基棉分离柱，待样液全部流出后用3ml 0.5 N 盐酸把分离柱冲洗一遍，目的是把残留在柱中的铅、铜等其他离子冲掉。然后用 4ml 2N 盐酸洗脱铋，流出液收集于电解池中，加2ml 水，一滴金溶液后备测。再用4ml 5 N 盐酸洗脱锑，流出液收集于另一电解池中，加 5ml 水，一滴金溶液后备测，最后用 4ml 11N 盐酸洗脱砷，流出液收集于 50ml 烧杯中，加水稀释成30ml，取10ml 于电解池中，加一滴金溶液后备测。

测量方法

将镀好金膜的电极连同参比电极一起插入电解池中。富集电位调到-0.6 V，终止电位调到 +0.7V，选好灵敏度和扫描速度。通氮除氧，旋转电极，富集 3—5 min，停止通氮，使电极静止15s 后扫描溶出，于 +0.7V 处清洗电极3min，然后再进行下一次富集和溶出。以第一次溶出峰高为标准，利用标准加入法进行定量。对于砷的测定要扣除空白值。

水样分析结果与重现性

取包头市昆区自来水水样 7 份，按前面制定的酸化、分离和测量步骤进行操作。分析结果列于表 1 中。

表 1 样品分析结果

元素名称	测 得 量								平 均 值	标准偏差	变异系数
	(μg/L)								(μg/L)	(μg/L)	(%)
砷	6.00	6.50	6.50	6.40	5.85	6.90	6.85		6.43	0.39	6.1
锑	3.15	3.20	3.05	2.80	3.05	2.95	2.95		3.02	0.14	4.6
铋	3.35	3.00	3.25	3.15	3.40	3.15	3.45		3.25	0.16	4.9

样品回收实验

取包头市昆区自来水水样 4 份，每份53mL，每份中加入砷 0.20μg、锑 0.10μg、铋

以内，峰高随富集时间增加而线性增高。时间再延长，峰高增加缓慢。峰高与富集时间的线性关系还取决于试液中所含被测离子的量。当这个量很低时，单靠延长富集时间来提高灵敏度意义不大。

6. 离子浓度与峰高的关系 取 10ml 1N 盐酸为底液，再加一滴金溶液。选择适当灵敏度、扫描速度和富集时间，利用多次标准加入法测量砷、锑、铋的溶

0.10 μ g, 令其通过巯基棉后, 用盐酸洗脱分离再进行测定。其回收结果列于表 2 中。

表 2 样品回收结果

元素名称	样品含量 (μ g)	加入量 (μ g)	测 得 量 (μ g)				平均回收率 (%)
砷	0.32	0.20	0.51	0.53	0.50	0.52	97.5
锑	0.15	0.10	0.24	0.26	0.25	0.24	97.5
铋	0.16	0.10	0.26	0.27	0.26	0.25	100

结语:

1. 从分析结果的重现性和回收率实验来看, 本法的精密度和准确度均符合微量分析的要求。

2. 用玻碳金膜电极阳极溶出法测定三价砷、锑、铋具有很高的灵敏度。且仪器设备简单、操作容易。

参 考 文 献

- [1] 施罗德 H A, 陈荣三等译, 1979. 痕量元素与人. 科学出版社, 北京
- [2] 陈喜保等, 1979. 环境科学, (3): 50
- [3] 邹明珠等, 1983. 中国环境科学, 3(6): 70
- [4] 吴敦虎, 1980. 环境科学丛刊, (3): 6

1985年3月4日收到。