

球形汞膜吸附电位溶出法研究痕量铊

周志仁

(湘潭大学技术研究所 湘潭市 411105)

摘要 本文采用球形汞膜吸附电位溶出法对铊进行测定。选择 0.1mNaAc, 0.008mKI, 它的线性范围为 $0.002\sim 0.01\mu\text{gml}^{-1}$, 搅拌吸附 8 分钟, 灵敏度为 $0.0006\mu\text{gml}^{-1}$, 并对吸附剂进行探讨, 实验和理论吻合。

关键词 球形汞膜电极 吸附电位溶出 铊

铊是寻找金矿的指标之一, 又是自然界含量极微的有毒元素。铊经过电还原易形成汞齐, 近年来电分析方面研究较多^[1~5]。我们在电位溶出研究工作中发现, 在电解液中加入一定量的络合剂, 铊的溶出信号比纯底液中灵敏度高, 且溶出平台, 基线和重现性都要好。通过一系列条件试验证明, 以 KI 作为络合剂测铊效果最好, 线性范围 $0.002\sim 0.01\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, 当搅拌吸附时间为 8 min 时, 可检出 $0.0006\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的铊, 溶出平台电位 -0.48V (对 Ag/AgCl), 对矿样进行分析结果满意, 同时对铊的溶出机理进行了探讨。

试验部分

1 仪器和主要试剂

WYJ-30 型晶体管直流电源 (鞍山自动化仪表厂)

X-Y 函数记录仪

XBD-1 型旋转电极装置配球形汞膜电极 [2]

PHS-2 型酸度计

79-1 型伏安分析仪

铊标准液: $1\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, 光谱纯硫酸铊用常规方法配制, 所需稀液用时以水稀释。

醋酸缓冲液: 1M (pH4.5)

丙二酸: $1\times 10^{-1}\text{M}$

试剂均为分析纯级, 水为二次蒸馏水。

2 分析步骤

于 10ml 电解杯中加入 1ml 醋酸缓冲液 (1M) 和选定浓度的 KI、丙二酸掩蔽剂、一定量的被测铊液, 用水定容到 10ml, 并通氮除氧, 将已处理好的电极插入电解池中, 于 -0.87V 预电解, 然后停止电极旋转和通氮除氧, 静止 15s, 断开预电解电位, 记录溶出信号。

结果与讨论

1 络合剂及浓度的选择

碘离子和硫氢酸根离子都属于可变色阴离子, 也是电毛细管活性阴离子, 这些阴离子能与铊结合形成相对稳定络合物, 对汞有吸附作用^[6], 其电位溶出现象尚无研究, 我们在 0.1M 醋酸缓冲液中对 $0.02\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 铊加入上述络阴离子, 发现对铊的灵敏度都有不同程度的提高, 其中 KI 存在时的基线好, 灵敏度高。故选用 KI 作为吸附剂。对吸附剂浓度进行试验, 结果表明当 KI 浓度达 $6\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-2}\text{M}$ 时, 铊的溶出 τ 基本恒定, 因此选用 $8\times 10^{-3}\text{M}$ KI (见图 1)。

2 掩蔽剂及其浓度的选择

大多数电解液中测铊, 铅镉干扰严重^[7~8], 必须排除, 我们利用加掩蔽剂 EDTA、丙二酸等, 对高于 500 倍铊的铅镉进行试验, 证明丙二酸优于 EDTA, 当丙二酸浓度为 $1\times 10^{-5}\text{M}$ 时, 大量的铅镉被掩蔽, 少量的溶出电位与铊的电位平台相差

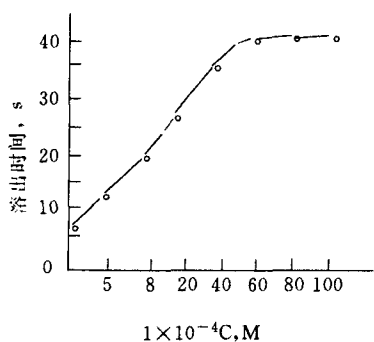


图1 吸附剂用量对铊溶出信号影响

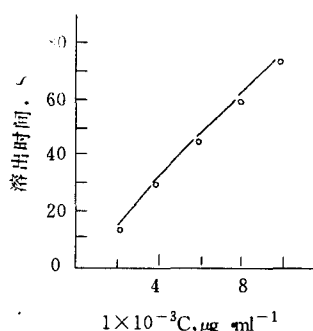


图3 铊浓度与溶出时间的工作曲线

大, 完全分离, 若再增加丙二酸浓度, 铊的溶出电位显著下降, 说明铊也被掩蔽。

3 pH 值的影响

pH 值从 2.5 到 4.8 时, 铊溶出电位不变, 再增高 pH, 电位值下降。当 $\text{pH} \leq 3.8$ 时丙二酸不能完全掩蔽铅等干扰离子。测定的最佳 pH 条件为 4.5, 见图 2。

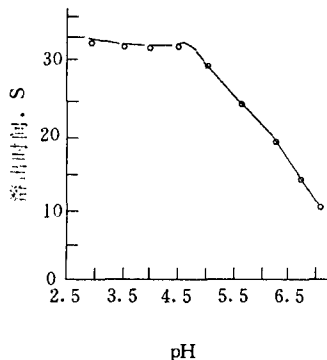


图 2 pH 对铊溶出电位影响
0.2 μg · ml⁻¹ TI ~ 0.003M 丙二酸
-0.008MKI ~ 0.1M 醋酸盐

4 铊浓度与溶出电位的关系

在含有 0.1M 醋酸钠缓冲液 (pH4.5)、0.003M 丙二酸和 0.008M KI 的溶液中加入一定量的铊, 于 -0.87V (对 Ag/AgCl) 预电解 6 min, 铊浓度 0.002 ~ 0.01 μg · ml⁻¹ 有良好线性关系, 见图 3。

5 共存离子的影响

在 0.02 μg · ml⁻¹ 的铊液中, 700 倍 Pb(II)、Cd(II)、Fe(II)、Zn(II)、AS(III)、Al(III)、Mg

(II)、Ba(II), 500 倍 Mn(II)、Se(IV), 50 倍 Bi(II)、Sn(II)、Cu(II)、Cr(VI)、Te(IV) 不干扰测定, 少量碘酸根有干扰。



图4 循环伏安图

条件: 起始电位 -0.2V, 扫描速度 100mV s⁻¹
a- 醋酸盐缓冲液 + 丙二酸 + 0.2 μg 铊 b- a + KI

6 吸附溶出机理

用 79-1 型伏安仪从 -0.2 ~ -0.87V 进行三角波扫描, 由循环伏安图 4 可见铊有一个很好的可逆性波, 在有吸附剂 KI 存在时, 除汞和碘离子的氧化还原电流峰外, 阴极过程出现一个吸附特征明显的电流峰, 这个峰电位与铊的阴极过程半波电位完全一致 (0.48V) 只要改变 KI 浓度, 这个峰随之变化, 同时吸附时间增长时, 电流也增加, 我们认为是铊碘络阴离子吸附在汞电极上, 使富集效率得到提高。对于电位溶出从化学平衡和离子扩散角度来分析, 是 T1 (Hg) 溶出时被 I⁻ 吸附, 这样阻止了产物 (TII) ads 向溶液中扩散, 增加了溶出反应时间, 而提高了灵敏度, 根据汞膜电极电位溶出理论我们测定了铊在醋酸盐介质中的电位溶出反应电子数目 n=1, 由此推得铊的吸附电位溶出机理是:

溶液中 $Tl(I) + I^- = TlI$

富集 $[TlI]_{ads} + e = Tl(Hg) + [I^-]_{ads}$

溶出 $Tl(Hg) + [I^-]_{ads} + Q_x = [TlI]_{ads} + Red$

7 样品分析

我们对湖南浏阳铜矿, 广东冶金地质实验所提供的中南管理样, 某金矿外围化探样品按文献^[3]的样品处理用标准比较法测得结果及回收率见表1。另外我们用电位溶出法与本法作了对照实验, 结果基本吻合见表2。

表1 样品结果及回收率

样品	样品含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	加入标准量 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	测得量* ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	回收率(%)
浏阳铜矿	0	0.02	0.019	90
金矿外围样			0.0074	
中南管理样	0.026	0.02	0.045	97

* 测得量为10次平均结果

表2 不同方法的比较

方法	金矿外围样 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	中南管理样 ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
电位溶出法	0.0075	0.023
吸附电位溶出法	0.0074	0.025

通过对铊的研究, 我们认为吸附电位溶出法在仪器操作上和电位溶出法一样简单, 而基线, 重现性比电位溶出法好, 尤其是灵敏度提高了。该方法便于推广、普及。

参考文献

- 1 周志仁. 分析化学, 1988; 16 (1): 52~54
- 2 周志仁. 分析仪器, 1988; 3: 18
- 3 周志仁. 湘潭大学自然学报, 1986; 1: 118
- 4 周志仁. 化学通报, 1990; 6: 43

Determination of trace thallium by the adsorption potential stripping technique using a spheric mercury electrode

Zhou Zhiren

(Institute of Technology of Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract This paper describes determination of trace thallium by the adsorption potential stripping technique, using a spheric mercury film electrode in solution of 0.1mNaAc, 0.008mKI. The thallium linear range is $0.002 \sim 0.01 \mu\text{gml}^{-1}$. The sensitivity is $0.0006 \mu\text{gml}^{-1}$ after stirring for 8min. the adsorption mechanism is also discussed.

Key Words spheric mercury film electrode, adsorption potential stripping, thallium

(上接第13页)

Analysis of cosmetic oils by using Py-GC and Py-Me-GC

Ding Junkai Yan Funing

(Liaoning Criminal Science and Technology Institute, Shenyang 110032)

Abstract Mutual complement analysis of components of cosmetic oils were first reported by Py-GC and Py-Me-GC and their respective features were determined. As a result, more informations were obtained and samples were identified successfully. This method is suit for the trace evidence determination in forensic science.

Key Words Py-GC Py-Me-GC cosmetic oil