

来稿摘要

碳纤维微电极研究

IV. 痕量铜、铅、镉、镉和锌的阳极溶出伏安法测定

鞠焜先 陈洪渊*

(南京大学化学系, 南京, 210008)

碳纤维微电极(CFME)在阳极溶出伏安法(ASV)中的应用已得到发展,但在不搅拌条件下,利用同位镀汞同时测定多种元素的研究却还未见报道。本文在优化镀汞条件的基础上,进一步开发了它在ASV中的应用。比较了各种介质对灵敏度和分辨能力的影响,在0.1 mol/L KNO₃中同位镀汞同时测定Cu²⁺, Pb²⁺, In³⁺, Cd²⁺及Zn²⁺的检测下限分别为: 3, 0.6, 1.2, 0.5及1.3ppb。并通过对血清中Cu²⁺, Pb²⁺的测定,验证了CFME的测定可靠性。

(一) 实验部分

实验用示差脉冲极谱仪,实验条件为 $\Delta E = 20\text{mV}$, $t_{\text{滴}} = 0.4\text{s}$, $V = 20\text{mV/s}$,以高纯N₂除氧。In³⁺用光谱纯In₂O₃溶于少量H₂SO₄配成,其余试剂均为分析纯。实验用水为二次亚沸蒸馏水。

(二) 结果与讨论

1. 实验条件的影响

(1) 底液:用同位镀汞和预镀汞两种方式试验了KNO₃, HCl, NH₃·H₂O, NaCl, KSCN, KCl, HAc-NaAc及硼砂等介质中上述五种离子的ASV情况。在KNO₃底液中两种方法都有很好的灵敏度,本文选用同位镀汞法。以前在另一文中讨论了支持电解质浓度和搅拌的影响。为了使用手续简单,结果平稳,仍采用0.1 mol/L KNO₃及不搅拌的条件进行测定。

(2) Hg²⁺浓度:溶出峰电流随[Hg²⁺]而增加。Pb²⁺, In³⁺, Cd²⁺在[Hg²⁺] > 6 × 10⁻⁵ mol/L时出现平台。Cu²⁺, Zn²⁺的界限不明显,这可能与它们生成金属互化物有关。实验选择[Hg²⁺]为6 × 10⁻⁵ mol/L。

(3) 富集电位(E_d):随E_d变负,电流增加并趋向极限值。为了同时测定,选择E_d为-1.4V(vs. SCE,下同)。

(4) 富集时间(t_d):随t_d延长,各离子的i_p以不同斜率线性增加。在浓度为10⁻⁷ mol/L数量级时,Pb²⁺, In³⁺及Cd²⁺离子当t_d > 6min时溶出电流有平坦趋势,Cu²⁺, Zn²⁺在8min内仍保持线性关系。当含量 > 10⁻⁷ mol/L时,实验选用6min富集;在10⁻⁸ mol/L数量级时,选择t_d为8min。

2. 电极预处理

(1) 新电极在1mol/L H₂SO₄中以2V/s扫速在-1.0~+2.0V范围循环扫描1min可使溶出电流提高10~20倍,因为预处理后活性点增加,沉积速度加快。

(2) 旧电极上有汞积留或吸附其它杂质,使电流下降,电极性能降低,采用文献法处理即可。

3. 溶出电流与浓度关系

富集6min, Zn²⁺单独存在时,在-1.4V富集,在5 × 10⁻⁸~1 × 10⁻⁶ mol/L有线性关系,检出限为1.3 ppb。Cu²⁺, Pb²⁺, In³⁺及Cd²⁺同时存在时,分别在8 × 10⁻⁸~5 × 10⁻⁶, 1 × 10⁻⁸~5 × 10⁻⁶, 3 × 10⁻⁸~5 × 10⁻⁶及1 × 10⁻⁸~5 × 10⁻⁶ mol/L浓度范围有线性关系,检测下限分别为3, 0.6, 1.2, 0.5ppb。

4. 血清中Cu²⁺, Pb²⁺的测定

取1.00 ml血清用HNO₃消化后,加0.1 mol/L KNO₃定容。取一定量溶液用标准加入法测定,结果如下表。与银基汞膜电极所得结果符合,偏差不超过4%,证明用CFME获得的结果是可靠的。

电 极	浓 度 (ppm)	1	2	3	4
		碳 纤 维 微 电 极	Cu ²⁺	1.31	1.43
	Pb ²⁺	0.16	0.13	0.13	0.15
银 基 汞 膜 电 极	Cu ²⁺	1.40	1.49	1.52	1.28
	Pb ²⁺	0.17	0.14	0.13	0.16

• 本文为国家自然科学基金资助项目。

(收稿日期: 1989年11月10日)

石墨炉原子吸收法固体进样技术改进

张 巽* 李彬贤 余广著

(中国科技大学地球和空间科学系, 合肥, 230026)

固体进样分析中, 选择一个合适的进样方式是至关重要的。自制进样器是取一支手动进样用的塑料头及一小段透明塑料管, 塑料管外径 1.6mm、内径 0.9mm、长 15mm, 将塑料头尖端截去约 12mm, 至使塑料管恰好伸进又能定位, 露在管外长度约 5mm。

取样时将此取样器插入粉末中数次, 至一定量的样品进入管内, 擦掉沾在取样器外的样品后, 放在一折成M形的干净滤纸上称重, 然后将尖端插入石墨管进样口, 用 50 μ l 微量进样器将样品吹至平台上, 取出进样器, 重新称量差减法得到进样量。

用上述进样器比HGA-76附件提供的方法分析速度提高近一倍, 进样15次/时, 并保证了进样的一致性。进样很好地集中于平台中央。

本试验采用平台技术, 主要为了减少背景吸收, 延长石墨管寿命。用废旧石墨管制作平台长 15mm, 宽 5mm、厚 0.85mm。由于岩矿样品的主要成份为 SiO₂, 进样后与石墨管壁直接接触, 在原子化高温阶段 SiO₂与C作用, 使石墨管很快损坏。平台寿命约为 30~40次, 但在固体样上覆盖 1% HCl 溶液后, 平台寿命可延长至 50~60次。更换损坏的平台, 石墨管可继续使用。

使用自制进样器及平台技术对岩石样及贵金属管理样进行了 Ag 的测定。本法测定结果与原子吸收法、化学光谱法测定结果基本一致。相对标准偏差均小于 11%, 精度很好。

此进样器, 经济实用, 简单易行, 一般实验室均可制做, 基本解决了固体进样这一关键性问题。实践证明, 它不失为一种实用的进样器。但它还有待于朝自动化方向改进。

(收稿日期: 1989年12月26日)