文章编号：1009－038X(2001)02－0177－04

痕量硫示波极谱的测定

钱俊青

(浙江工业大学生物环境工程学院，浙江杭州 310014)

摘　要：选择硼砂溶液为测定介质，以抗坏血酸(Vc)除去介质中的氧，研究了示波极谱测定痕量硫的方法，并初步探讨了其机理. 硫浓度在 $1.0\times10^{-5}\sim1.0\times10^{-7}$ mol/L 间呈良好线性，检测下限是 5.0×10^{-8} mol/L，相对标准偏差为 0.49%. 选用适当的掩蔽剂，能基本消除常见金属离子的干扰，该方法应用于各种水样的测定，结果满意.

关键词：硫；痕量；示波极谱；水样

中图分类号：Q657.14　　**文献标识码**：A

The Determination of Visigraph Polarography for Trace Sulphur

QIAN Jun-qing

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In this paper, the alkalinity borax solution of pH 10 was selected for medium of determination. To eliminate the oxygen in the medium by Vitamin C, the method of determination of trace sulphur with visigiph polargraphy was studied by the test, and mechanism of method was preliminarily explored. There is good linearity that the concentration of sulphur was between $1.0\times10^{-5}\sim1.0\times10^{-7}$ mol/L. Limit of detection was 5.0×10^{-8} mol/L. The relative standard deviation of method was 0.49%. The disturbance of usual metal ion can be eliminated with the suitable shelter. The results might get satisfied that method was applied to determin various water specimens.

Key words: sulphur; trace; visigraph polarography; water specimen

痕量硫的测定在生物、材料领域及水质检验方面均有较重要的应用. 脉冲极谱法、阴极伏安溶出法等[1~4]对实验条件要求苛刻，测定结果精密度较差，分光光度法则灵敏度达不到要求[5]，而示波极谱法实验操作简便，测定灵敏度较高，结果精确度良好，应用于痕量硒与碲的测定已有报道[6,7]. 作者研究了单扫描示波极谱直接测定痕量硫的方法，以碱性硼砂控制样液 pH 值为 10，通过实验确定了测定线性范围及检测下限，初步探讨了其机理. 测定方法的基本机理为：未起波瞬间，Hg 少量被氧化为 Hg^{2+}，Hg^{2+} 与样液中 S^{2-} 生成 HgS，并吸附于电极表面，扫描后，HgS 还原为 Hg 与 S^{2-}，出现还原峰. 以 2,5-二乙二胺二乙酸已二酸为掩蔽剂，能基本消除常见金属离子的干扰. 测定结果精密度良好，回收率为 92%～97%.

收稿日期：2000－03－24；修订日期：2000－11－08.

作者简介：钱俊青(1964－)，男，浙江绍兴人，工学博士，副教授.

万方数据

1 仪器与试剂

JP-1A 型示波极谱仪 成都仪器厂生产;79-1 型伏安分析仪 济南无线电厂生产;pHS-2 型酸度计 上海第二分析仪器厂生产;三电极系统 自制,滴汞电极为工作电极.

硫化钠标准溶液:以通氮除氧的 0.5 mol/L NaOH 液为溶剂配 0.05 mol/L Na_2S 溶液,避光保存,以硝酸银电位滴定法[8]每隔两周标定一次;碱性硼砂溶液:含 1% 抗坏血酸的 0.06 mol/L 的硼砂溶液,以氢氧化钠调 pH 值为 10;2,5-二乙二胺二乙酸已二酸,简称 TTHA,日本产;其余试剂均为分析纯,水为去离子重蒸水.

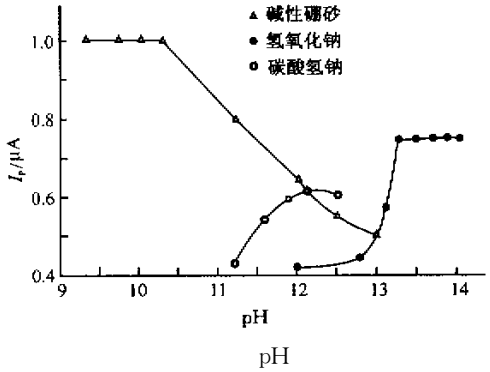
2 实验方法

样液按要求浓度配入硼砂及抗坏血酸,调 pH 值为 10 或取已配制的碱性硼砂液 5.0 mL,于电解池中,插入电极,按要求用微量注射器注入一定量硫标准溶液,于 −0.50～−1.0 V 间扫描测定其导数波,按标准加入法测水样中硫含量.

3 结果与讨论

3.1 测定介质及其 pH 值的确定

对 NaOH、Na_2CO_3、$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$ 等介质进行试验($Cs^{2-}=1.0\times10^{6}$ mol/L),结果如图 1 所示.在 pH 值为 10 左右的碱性硼砂溶液介质中,硫的导数波波型敏锐,最为理想.



pH

图 1 不同介质中硫的导数波峰电流曲线

Fig.1 Curve of derivation-peak electric current of sulphur in different mediums

3.2 抗坏血酸(Vc)浓度对峰电流的影响

由于通氮除氧将促进 H_2S 的逸出,实验证明,即使在 pH 值为 10 的介质中通氮 5 min,S^{2-} 浓度仍有下降,故以抗坏血酸除氧.在碱性硼砂介质中,实验表明其 Vc 的质量分数在 2.0% 以下时,对峰电流无影响,作者选定 Vc 的质量分数为 1.0%.

3.3 测定线性范围及检测下限

按实验方法,在选定介质下,硫浓度在 1.0×10^{-5}～1.0×10^{-7} mol/L 范围内与峰电流呈良好线性,检测下限为 5.0×10^{-8} mol/L.

3.4 方法的精密度

按实验方法,对硫浓度为 3.0×10^{-6} mol/L 的样液进行 11 次独立测定,峰电流的平均值为 7.75 μA,标准偏差 0.038,变动系数 0.49.

3.5 共存离子对测定的干扰及消除

试验了 20 种常见离子对硫测定的影响,结果如表 1 所示.

表 1 共存离子干扰试验*

Tab.1 Disturbance experiment of existence ion

共存离子	浓度/(mol/L)	加入共存离子前峰高/μA	加入后峰高/μA	误差/%
Pb^{2+}	4.8×10^{-6}	6.60	3.20	−52
Zn^{2+}	1.5×10^{-5}	6.61	2.11	−68
Cd^{2+}	8.9×10^{-6}	6.62	1.82	−73
Cu^{2+}	1.6×10^{-7}	6.55	5.75	−14
Bi^{3+}	4.8×10^{-8}	6.61	5.81	−12
Fe^{2+}	1.0×10^{-4}	6.56	3.86	−42
Fe^{3+}	1.0×10^{-3}	6.58	4.28	−35
Sn^{4+}	8.4×10^{-5}	6.58	3.48	−48
Co^{2+}	1.6×10^{-6}	6.56	3.56	−46
Mn^{2+}	1.8×10^{-6}	6.57	4.47	−32
Ni^{2+}	3.4×10^{-7}	6.61	5.51	−32
Al^{3+}	3.7×10^{-6}	6.58	4.58	−31
Ag^{+}	4.0×10^{-7}	6.60	4.80	−27
PO_4^{3-}	4.0×10^{-5}	2.72	2.52	−7.4
SO_3^{2-}	4.0×10^{-4}	2.71	2.51	−7.4
Cl^{-}	1.0×10^{-4}	2.70	2.40	−11
Br^{-}	2.0×10^{-4}	2.70	2.50	−7.4
I^{-}	4.0×10^{-5}	2.72	2.62	−3.7
CN^{-}	1.5×10^{-4}	2.71	2.61	−3.7
SO_4^{2-}	2.5×10^{-6}	2.73	2.43	−11

注 共存阳离子试验中,$Cs^{2-}=6.0\times10^{-6}$ mol/L,共存

万方数据

阴离子试验中，$Cs^{2-}=2.5\times10^{-6}$ mol/L

由表 1 可知，阴离子干扰不严重，CN^-、I^-、Br^-、Cl^-、SO_3^{2-}、PO_4^{3-} 的浓度分别为 S^{2-} 浓度的 250、200、80、40、20 倍时，SO_4^{2-} 与 S^{2-} 相同浓度时无明显干扰；而金属离子则干扰严重，如 Bi^{3+} 的浓度仅为 S^{2-} 的 0.008 倍时，就产生一定的干扰. 这可能与金属离子硫化物的水溶性相关，如 Ba^{2+}、Ca^{2-} 的硫化物水溶性较好，经试验，Ba^{2+}、Ca^{2-} 的浓度为 S^{2-} 的 1000 倍、800 倍时仍无干扰.

为消除共存金属离子的干扰，以酒石酸、乙二醇二乙醚二胺四乙酸、乙二胺四乙酸及 TTHA 等络合剂进行掩蔽试验. 结果表明，TTHA 的掩蔽效果最佳，对上述金属离子的干扰均有较好的消除作用. 由于 TTHA 也能与 Hg^{2+} 络合，故试验了其浓度对峰电流的影响（C_S^{2-} 为 3.5×10^{-6} mol/L），结果如图 2 所示. 由图 2 可知，TTHA 浓度选 2.0×10^{-3} mol/L 为宜，在此浓度下，Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Bi^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Sn^{4+}、Co^{2+}、Ni^{2}、Mn^{2}、Al^{3+}、Ag^{+} 的的浓度分别是 S^{2-} 浓度的 20、50、25、30、20、80、200、85、40、100、40、180、35 倍时均对测定无干扰.

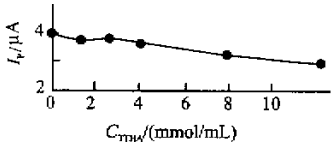


图 2　TTHA 浓度对峰电流的影响

Fig. 2　Concentration of TTHA influence to peak electric current

3.6　电极过程机理初探

3.6.1　温度的影响　图3表明，当体系温度高于 20 ℃（Cs^{2-}为 4.0×10^{-6} mol/L）时峰电流变化不大，说明电极过程反应对温度不是很敏感.

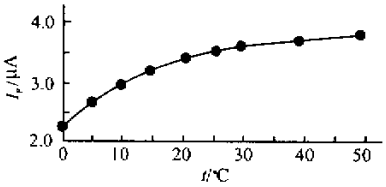


图 3　温度与峰电流关系曲线

Fig. 3　Relation curve of temperature and peak electric current

3.6.2　汞柱高度的影响　图4表明，峰电流值与汞柱高度成正比（Cs^{2-}为 4.0×10^{-6} mol/L），说明电极过程不受扩散速度控制.

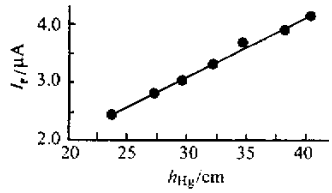


图 4　汞柱与峰电流关系曲线

Fig. 4　Relation curve of mercury column and peak electric current

3.6.3　表面活性剂的影响　表面活性剂对测定的影响如表2所示. 阴阳离子及非离子表面活性剂均对峰电流起强烈抑制作用，说明电极过程的吸附性对峰电流起决定作用，当溶液中存在表面活性剂时，测定就无法进行.

表 2　表面活性剂对峰电流的影响*

Tab. 2　Surface-active agent influence on peak electric current

表面活性剂	添加量/%	原电流/μA	加入后峰电流/μA	变化率/%
Tr-100	0.001	3.30	1.20	−64
	0.01	3.30	0.00	−100
聚乙烯醇	0.001	3.30	1.80	−45
	0.01	3.30	0.00	−100
十六烷三甲基溴代烷	0.001	3.30	2.40	−27
	0.015	3.30	0.00	−100
明胶	0.001	3.30	2.80	−15
	0.01	3.30	1.00	−70

注：Cs^{2-}为 5.0×10^{-6} mol/L

3.6.4　体系循环伏安图　在 pH 值为 10 的碱性硼砂介质中，采用线性循环伏安扫描，在 −0.95 V处得一还原峰，−0.62 V 处得一氧化峰，说明电极反应是不可逆的. 还原峰明显高于氧化峰，峰型对称，说明反应物在表面有较强的吸附性. 循环伏安曲线如图 5 所示.

3.6.5　起始扫描电位的影响

图6表明，当 Cs^{2-}为 4.0×10^{-6} mol/L 时，起始扫描电位越高，峰电流越大，这是由于 Hg^{2+} 溶出较多的缘故.

根据上述研究，电极反应机理可用下列方程式表示：

$$Hg \xrightarrow{-0.5\ v} Hg^{2+} + 2e,\quad Hg^{2+} + S^{2-} \xrightarrow{Hg} HgS(Hg),$$

$$HgS(Hg) \xrightarrow{-0.5\sim-1.0\ v} Hg(Hg) + S^{2-} - 2e,$$

在未起波的瞬间 Hg 少量被氧化为 Hg^{2+}，Hg^{2+} 与溶液中的 S^{2-} 生成 HgS，并吸附在电极的表

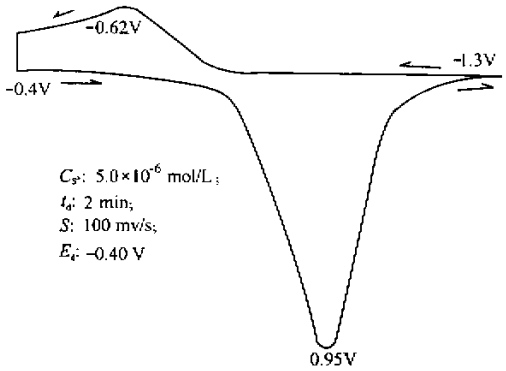


图 5 体系循环伏安曲线

Fig. 5 System circulate volt-ampere curve

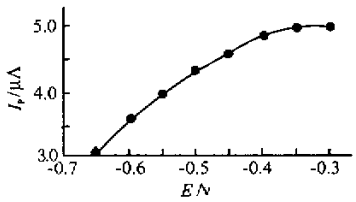


图 6 起始扫描电位与峰电流关系曲线

Fig. 6 Relation curve of start scanning electric potential and peak electric curent

面,开始扫描后,HgS 被还原成 Hg 与 S^{2-},出现一敏锐还原峰.该过程为不可逆过程.

3.7 水样的测定

水样按要求浓度配入硼砂、氢氧化钠、Vc、TTHA,取 5.0 mL 以标准加入法测定,结果如表 3 所示.测定个别回收率均在 92%～97%之间.

表 3 各种水样中硫含量测定结果

Tab. 3 The determination of results of sulphur concentration in various water specimens

样品	样品电流/μA	标准液浓度/(mol/L)	标准液峰电流/μA	样品浓度/(mol/L)	回收率/%
郊区自来水	0.20	4.1×10^{-7}	0.43	1.9×10^{-7}	97
市区自来水	0.24	4.1×10^{-7}	0.46	2.1×10^{-7}	96
本地井水	1.04	4.1×10^{-6}	4.50	9.4×10^{-7}	92

4 结 论

作者研究的示波极谱测定痕量硫的方法,灵敏度较高,精确度良好,实验条件不苛刻,操作较简便,能较好的满足各类水样中痕量硫的测定.

参考文献:

[1] 汪乃兴. 血清中硫的阴极溶出伏安法测定[J]. 分析化学,1982(3):236～240.
[2] 林中鹏. 硫离子阴极溶出伏安法研究[J]. 化学学报,1981(1):26～31.
[3] 张杏元. 高纯碲中微量硫的测定[J]. 理化检验,1983(6):8～12.
[4] 林中鹏. 高纯镓中微量硫的极谱测定[J]. 分析化学,1977(4):321～324.
[5] 孙世英,张明荣 厌氧发酵液中硫快速分光光度法测定[J].分析化学,1995(2):201～202.
[6] 毛禹平. 示波极谱法快速测定高纯阴极铜中的痕量硒[J].分析化学,1995(11):1360～1361.
[7] 毛禹平. 示波极谱法快速测定高纯阴极铜中的痕量碲[J].分析化学,1996(11):1363～1364.
[8] 南开大学化学系编. 仪器分析[M].北京:人民教育出版社,1978.

(责任编辑 朱 明)

万方数据