

镉-NaBr-TPAC极谱吸附波的研究及应用

庄秀润 岑传铨

(应用化学系)

摘 要

在 $1.8M$ H_2SO_4 - $0.5M$ $NaBr$ - $2.9 \times 10^{-4}M$ TPAC 支持电解质溶液中, 镉(II)-NaBr-TPAC 产生一个尖锐灵敏的吸附还原波, 其峰电位为 $-0.71V$ (vs. SCE), 镉浓度在 7.1×10^{-8} — $8.5 \times 10^{-6}M$ 范围内与峰高呈线性关系, 检测下限为 $7.1 \times 10^{-8}M$. 本文用 2.5 次微分电分析法对底液条件进行选择, 对极谱波的性质进行了初步探讨, 并用本方法测定了铝合金和电镀工业废水中微量镉的含量, 结果较满意.

关键词 镉, 铝合金, 工业废水, 示波极谱法, 氯化四苯并

一、前 言

近年来, 有关镉极谱催化波的机理研究与应用已有报道^[1-7], 但镉(II)-NaBr-TPAC 吸附波的研究未见有文献报道. 我们在探讨 TPAC 在 $NaCl-H_2SO_4$ 溶液中与锡形成缩合物的极谱波的基础上^[8], 进一步研究镉与 TPAC 产生极谱波的可能性, 实验发现镉在 $H_2SO_4-NaBr-TPAC$ 底液中于 $-0.71V$ 电位处 (vs. SCE) 产生一尖锐灵敏的缩合物吸附波, 镉浓度在 7.1×10^{-8} — $8.5 \times 10^{-6}M$ 范围内与峰高成线性关系, 其检测下限为 $7.1 \times 10^{-8}M$.

本文用 2.5 次微分电分析法对该体系的底液条件进行了试验, 对波的特性进行了初步探讨, 并用所建立的方法测定了铝合金和电镀废水中微量镉, 结果稳定, 重现性好, 准确度和精密度均较满意.

二、实验部分

1. 仪器与试剂

(1) 82-1 型新示波伏安仪 (浙江丽水无线电厂), 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 滴汞电极为工作电极.

(2) JP-1A 型示波极谱仪 (成都仪器厂).

(3) 硫酸溶液 (1+1).

本文1987年6月10日收到.

(4) 溴化钠溶液(5M水溶液)。

(5) 氯化四苯垚(TPAC)乙醇溶液(0.2%)。

(6) 镉标准溶液(1mg/ml), 使用时按需要稀释。

所有试剂均采用A.R.级。

2. 实验方法

准确吸取一定量镉标准溶液于25ml容量瓶中, 加入(1+1) H_2SO_4 溶液5ml, 5M NaBr溶液2.5ml, 0.2% TPAC乙醇溶液1.5ml, 用水稀释至刻度, 摇匀, 在起始电位为 $-0.4V$ (vs. SCE), 扫描速度为350mV/s进行测定。

三、结果与讨论

1. 底液条件的选择

(1) 硫酸的用量对镉峰高的影响: 按上述试验方法, 改变硫酸溶液的用量测定其峰高, 所得结果见图1。由图1可知 H_2SO_4 溶液用量在4—10ml/25ml之间峰高恒定不变。本实验选用(1+1) H_2SO_4 5ml。

(2) 溴化钠用量对镉峰高的影响: 按上述实验方法, 但改变溴化钠的用量测定其峰高, 结果见图1。由图1可知 NaBr 溶液用量在1.5—4.5ml/25ml之间峰高恒定不变。本实验选用5M NaBr溶液2.5ml。

(3) TPAC用量对镉峰高的影响: 按上述实验方法, 但改变TPAC用量测定其峰高, 所得结果见图1。由图1可知 TPAC用量在0.75—2.0ml/25ml之间峰高不变, 本实验选用1.5ml。

综上试验结果, 确定底液组成为: 1.8M H_2SO_4 —0.5M NaBr— $2.9 \times 10^{-4}M$ TPAC。

2. 线性范围和稳定性

在所选定的条件下, 镉离子浓度在 7.1×10^{-8} — $8.5 \times 10^{-6}M$ 范围内与峰高成线性关系, 且通过零点, 见图2。在此浓度范围内, 溶液至少稳定24h不变。

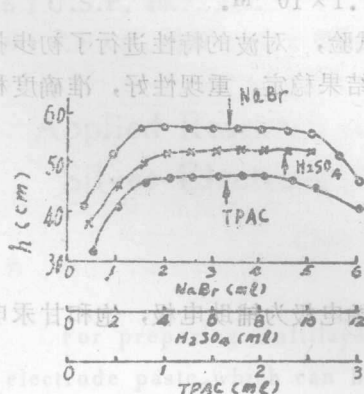


图1 NaBr、 H_2SO_4 、TPAC对峰高的影响

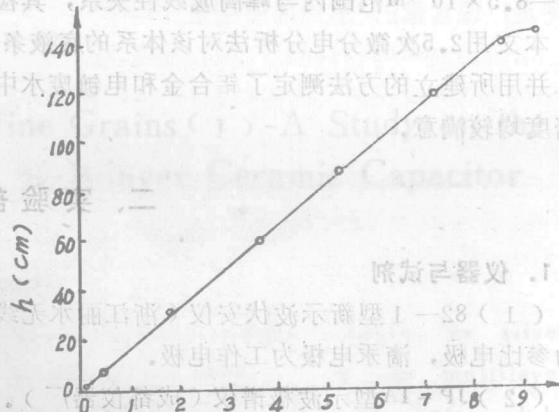


图2 峰高与镉离子浓度的关系

3. 共存离子干扰试验

对于10 μ g/25ml镉共存离子的允许量: Zn²⁺、Cr³⁺、Co²⁺(10mg); Al³⁺、Mn²⁺(7mg); Mg²⁺、Ni²⁺(5mg); Cu²⁺、Fe²⁺(2mg); Ti⁴⁺、Pb²⁺(1mg); Sb³⁺、Ca²⁺、Fe³⁺(200 μ g); Sn⁴⁺(50 μ g); As(III)(10 μ g)。大量的Ac⁻、PO₄³⁻、Cl⁻、柠檬酸根、酒石酸根不干扰测定。

4. 极谱波的特性

(1) 扫描起始电位对峰高的影响: 在不同的扫描起始电位下, 测定峰高, 结果见表1。

由表1可知, 扫描起始电位越正, 峰高越高, 这是由于电位越正, 镉(II)-NaBr-TPAC缔合物在电极上富集的量也越多所致。

(2) 毛细管电荷曲线: 毛细管电荷曲线如图3所示。曲线b、c几乎重合, 在-0.1—-1.2V范围内都降低了滴汞的表面张力, 且b、c的零电荷电位比曲线a左移了0.15V, 说明电极表面吸附了TPAC离子。

(3) 温度对峰高的影响: 根据试验, 温度在5—28℃范围内, 其平均温度系数为+0.21%/℃, 28—40℃为-2.9%/℃ 出现负值说明温度升高对吸附不利, 有脱附现象, 符合吸附波的一般特性。

(4) 表面活性物质对峰高的影响: 实验表明, 较低浓度的表面活性物质对镉(II)-NaBr-TPAC吸附还原波就有明显的抑制作用, 如含有0.08%的聚乙烯醇使峰高降低了57%, 0.004%的十二烷基磺酸钠使峰高降低43%, 当表面活性物质浓度继续增大时, 波甚至消失, 这证明镉(II)-NaBr-TPAC在电极表面确有吸附。

(5) 循环伏安曲线: 图4表明, 曲线a不产生峰, 而曲线b在还原支上出现尖锐、灵敏的波形, 在氧化支上则有一不明显的波形, 说明镉(II)-NaBr-TPAC的极谱波是一不完全可逆的吸附波。

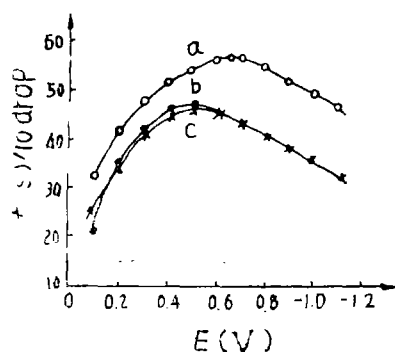


图3 毛细管电荷曲线

a—3.6MH₂SO₄—0.5MNaBr

b—a+2.9×10⁻⁴MTPAC

c—a+b+1.8×10⁻⁵MCd²⁺

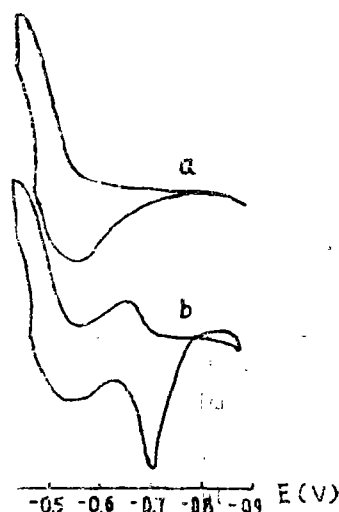


图4 循环伏安曲线

a—H₂SO₄+NaBr+TPAC

b—a+3.6×10⁻⁵MCd²⁺

(6) $i-t$ 曲线: 在 JP-1A 示波极谱仪上进行测定, 并对结果进行对数分析, 求出 S 值为 1.25, 可以说明此为吸附波。

表 1 扫描起始电位对峰高的影响

| 起始电位 (V) | -0.2 | -0.3 | -0.4 | -0.5 | -0.6 |
|----------|------|------|------|------|------|
| 峰高 (mm) | 105 | 100 | 90 | 75 | 45 |

四、样品分析

1. 铝合金标准样品的分析

准确称取 0.1—0.15g 试样于 50ml 的烧杯中, 缓慢加入盐酸 (1+1) 10ml, 待激烈反应停止后, 滴加过氧化氢 1 ml, 加热使试样溶解, 煮沸以除去剩余的过氧化氢, 冷却, 于 250ml 容量瓶中定容, 进行干过滤。

吸取 10ml 干过滤试液于 250ml 容量瓶中, 按上述试验方法定容。用标准加入法测定镉的含量, 结果见表 2。

表 2 铝合金标准样品的分析结果 (%)

| 样品 | 标准含量 | 本法测定结果 | 平均值 | 变动系数 (%) | 相对误差 (%) |
|-----------------|------|----------------------|-------|----------|----------|
| 铝合金 BY2171-1 | 0.15 | 0.155 ($\times 3$) | 0.154 | 0.91 | +2.7 |
| | | 0.152, 0.153, | | | |
| | | 0.154, 0.156 | | | |

2. 电镀废水的测定

准确移取 10ml 废水于 100ml 烧杯中, 加入 1ml H_2SO_4 和 5ml HNO_3 , 在通风橱内缓慢加热, 直至产生大量白色硫酸烟雾, 冷却, 加数毫升水, 再加热冒白色烟雾, 以除去残留的 HNO_3 , 冷却移入 25ml 容量瓶中, 按上述实验方法定容, 用标准加入法测定镉的含量, 结果见表 3。

表 3 电镀废水测定结果*

| 样品 | 取样量 (ml) | 加入镉量 ug | 测得镉量 ug | 样品中含镉量 (ppm) | 回收率 (%) |
|------|-------------|------------|------------|-----------------|------------|
| 电镀废水 | 10 | 0 | 2.08* | 0.208 | |
| | 10 | 1.0 | 3.07 | | 99 |
| | 10 | 2.0 | 4.10 | | 101 |

*表中数据为 6 次测定结果的平均值, 变动系数为 3.7%。

参 考 文 献

- [1] Kalvode, R.etc, *Anal.Chim.Acta*, 5, (1970), 93.
[2] 赵振明, 理化检验(化学分册), 20, 6(1984), 27.
[3] 罗登柏、赵藻藩等, 高等学校化学学报, 4, 2(1983), 173.
[4] 周如娥, 冶金分析, 1(1984), 19.
[5] 胡忠、肖文达, 分析化学, 8, 2(1980), 103.
[6] Neves, E.A.and Anson, F.C., *J. Electroanal. Chem.*, 43, (1973), 71.
[7] 杜祥云、黄正忠, 分析化学, 13, 12(1985), 939.
[8] 岑传铨、庄秀润, 华侨大学学报(自然科学版), 8, 3(1987), 267.

The Polarographic Adsorptive Wave of Cd-NaBr-TPAC and Its Application

Zhuag Xijun Cen Chuanquan

Abstract

In the supporting electrolytes solution of 1.8M H_2SO_4 -0.5M NaBr- $2.9 \times 10^{-4}M$ TPAC, Cd-NaBr-TPAC produces a sharp sensitive polarographic adsorptive wave. Its peak potential appears at -0.71V (vs. SCE), and its peak height bears a linear relationship to the concentration of Cd over a range of $7.1 \times 10^{-8}M$ — $8.5 \times 10^{-6}M$, with a detection limit of 7.1×10^{-8} . various conditions of the supporting electrolytes and the properties of this wave were studied in this paper by 2.5th order differential electroanalysis at DME. With success this method has been used in the de-termination of trace Cd in aluminium alloy and in waste water from electroplating.

Key Words Cadmium, aluminium alloys, industrial wastewater, oscilloscopic polarography, tetraphenylarsonium chloride