

应用差示脉冲溶出伏安法测定 土壤溶液中的可溶态锌

孙含元 刘志光

(中国科学院南京土壤研究所)

近十几年来,对土壤中Zn行为的研究日益增多,结果表明,Zn的生物有效性与土壤中Zn的形态密切相关。测定Zn的方法因其形态而异。通常,测定全Zn量、有效态Zn量和DTPA溶液提取Zn量可用比色法、原子吸收光谱法或普通极谱法^[1,2]。当天然水和土壤溶液中可溶态Zn含量低至只有几十个ppb或更少时,则需要用灵敏度更高的阳极溶出伏安法(ASV)或差示脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)进行测定^[3,4]。

本文介绍了测定土壤溶液中低量的可溶态Zn的阳极溶出伏安法,特别是差示脉冲溶出伏安法。还介绍了还原性强的土壤样品用KMnO₄-KF或H₂O₂-KF预处理消除Fe²⁺的干扰的方法。

一、方法原理

通常的阳极溶出伏安法是在一个三电极体系中,向工作电极加上一个特定的电位,使含量甚低的待测物质(亦称电活性物质,如Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺等)在工作电极上电解还原和富集,随后在溶液静止的条件下使工作电极的电位开始向更正的电位方向进行线性扫描,原先电积的电活性物质由于氧化作用而分别在一定的电位下重新溶解出来,并产生溶出峰电流。在电积电位、电积时间和搅拌速率固定的情况下,同一工作电极上产生的溶出峰电流和溶液本体中的电活性物质的浓度呈线性关系。

差示脉冲阳极溶出伏安法只是在溶出过程开始后,在缓慢线性扫描电位(2-5毫伏/秒)上每隔一定时间迭加一个幅度为25—100毫伏的脉冲电压,使信号被单独放大,而噪音却在差减过程中被减弱,并且大大地增加了溶出电流,提高了灵敏度和分辨率^[4]。

二、实验方法

(一)仪器和试剂

本实验所使用的是PAR174A型极谱分析仪,配有RE0074X-Y记录仪,以及175型通用程序仪,可作循环伏安处理。试验中所使用的试剂除HNO₃、GaCl₃、H₂SO₄为GR级外,其余均为AR级试剂。驱氧所用的N₂纯度为99.999%。试验中所用的水是普通蒸馏水经离子交换器处理后得到的去离子水。若能再经石英蒸馏器二次蒸馏制备出高纯水则尤佳。

(二)电极

本实验用的是电积和溶出效率较高的汞膜电极。它是在玻璃碳上进行同步镀汞而成, Hg^{2+} 的浓度为 $1.5 \times 10^{-5} \text{M}$ 。用饱和甘汞电极作为参比电极, 铂丝电极作为对电极, 组成一个三电极体系。电解池是用 Pyrex 玻璃制成, 其下置有磁力搅拌器。

(三) 实验的条件问题

1、汞膜电极的重现性: 为了得到较好的重现性, 玻璃碳电极同步镀汞前需进行预处理, 即把玻璃碳电极用酒精和水洗净, 在氧化铝的悬液中磨至镜面, 用水冲净后再沾乙酸乙酯溶液在湿滤纸上轻磨以去掉磨下来的碳粉等杂物, 再用水冲净。将上述处理过的电极插入装有 pH 6.4 的 $0.2 \text{M NH}_4\text{Ac}$ 和 $3 \times 10^{-5} \text{M Hg}^{2+}$ 为底液的电解池中, 以饱和甘汞电极为参比电极, Pt 丝为对电极, 在溶液静止的情况下让玻璃碳电极的电位以 5 毫伏/秒速率从 0 伏扫描至 -1.000 伏, 并在搅拌下维持 1 分钟, 接着再让电极处于 +1.000 伏下 1 分钟, 使原先淀积在电极上的物质完全溶解出来, 这个过程需反复进行三次。电极按上述方法处理完毕后, 接上 PAR175 型通用程序仪使电极以 200 毫伏/秒的速率在 +0.250 伏和 -0.250 伏之间循环扫描, 以利于减少残余电流。按上法处理后的电极如使用得当一般使用十余天也能得到较好的重现性。但切勿使电极扫描至大于 +100 毫伏的电位, 否则电极的性能可能突然衰变。

2、电积电位的选择: Zn^{2+} 的还原电位比较负, 与 H^+ 的还原电位接近, 因此, 在避免 H^+ 放电的前提下要尽可能选择使 i_p (峰电流) 灵敏度较高的电积电位。本实验中选用 -1.300 伏较为满意。

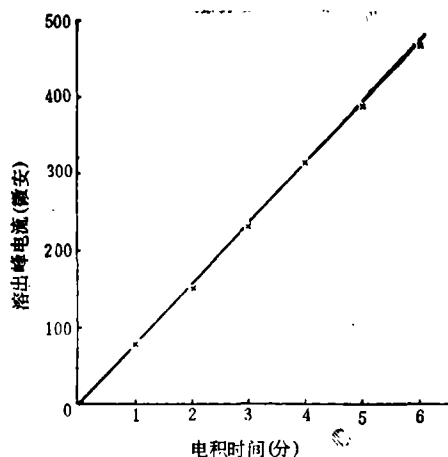


图1 电积电时间和溶出峰电流的关系

3、电积电时间的选择: 在一定的电积电时间范围内, 电积电时间和溶出峰电流之间存在着线性关系, 图1是在我们的实验条件下 100 ppb Zn^{2+} 在 $0.2 \text{M NH}_4\text{Ac}$ 底液中电积电时间和峰电流的关系。考虑到兼顾时间和灵敏度这两个方面, 采用的电积电时间为 1-3 分钟。

4、扫描速率的选择: 扫描速率的增加可以使峰电流增大, 但同时会因电容电流增大使分辨率变低。因此, 我们使用的扫描速率为 100 毫伏/秒, 在差示脉冲阳极溶出伏安法测定中为 2-5 毫伏/秒。

5、电解质种类和浓度的选择: 本实验中采用的底液是 pH 6.4 的 $0.2 \text{M NH}_4\text{Ac}$ 溶液。

此底液的 pH 和我们所测的土壤 pH 值相近, 也是在用 Ga^{3+} 消除 Cu^{2+} 的干扰所需的 pH 值范围内, 并且具有较强的缓冲作用, 在此底液中 Zn^{2+} 溶出峰为可逆峰。

(四) 干扰离子的影响及其消除

氧化性的土壤溶液中 Zn^{2+} 的阳极溶出伏安法测定和天然水中 Zn^{2+} 的测定几乎是一样的。测定中的主要干扰因素是 Cu^{2+} 的含量。因 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 在汞膜中会生成较难溶出的金属互化物 Cu-Zn 。为了消除这种干扰, 除了缩短电积电时间外, 还可以加入一定量的 Ga^{3+} 使之与 Cu^{2+} 一起电积在汞膜内形成更难溶的 Ga-Cu 金属互化物。结果表明, 在 pH 6.4 的 $0.2 \text{M NH}_4\text{Ac}$ 底液中加入 40 ppb Ga^{3+} 基本上可消除 Cu^{2+} 的影响。

对于还原性土壤, 由于大量 Fe^{2+} 的存在^[6] 会发生严重的干扰。在进行溶出伏安法测定时, Fe^{2+} 量超过 1 ppm 时催化了 H_2 的析出, 造成汞膜电极表面有大量的 H_2 气泡逸出, 使 Zn^{2+} 的

表1 FeK_3F_6 对 Zn^{2+} 的吸附

加入 Fe^{2+} 的量 (ppm)	加入 Zn^{2+} 的量 (ppb)	测出 Zn 的量 (ppb)	回收率 (%)
50	200	219	109
80	200	188	94
140	200	196	98
240	200	201	101
400	200	203	102
500	200	204	102

实验条件： KMnO_4 -KF处理，0.2M NH_4Ac 底液，
-1.250伏电积1分钟，扫描速率为5毫伏/秒，50毫
伏的脉冲幅度，0.5秒脉冲周期。

电积无法进行。为了消除 Fe^{2+} 干扰，我们用
 KMnO_4 (或 H_2O_2)氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} ，再加KF
使之成 FeK_3F_6 沉淀对 Zn^{2+} 又无吸附(表1)。
KF的用量与 Fe^{2+} 量有关，通常加入KF的
量相当于0.2M左右，该KF浓度对 Zn^{2+} 的溶
出峰电流影响不大。此外，溶液中即使存在
较多的 Mn^{2+} ，对 Zn^{2+} 的测定也不发生影响。

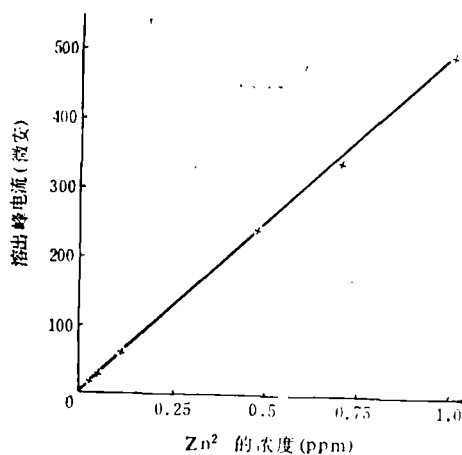
三、测定步骤

(一)氧化性土壤溶液 吸取土壤溶液4
毫升于电解池中，加pH6.4的1M NH_4Ac 1毫升，再加2ppm Ga^{3+} 0.1毫升和 1.5×10^{-3} M Hg^{2+}
0.1毫升，在搅拌条件下通入高纯 N_2 驱氧20分钟。然后停止搅拌，将通 N_2 的二通活塞旋至另
一位置，让 N_2 复盖在试液表面，插入玻璃碳电极、饱和甘汞电极和Pt丝对电极。根据溶出时
的扫描技术的要求，将仪器上扫描速率旋钮放在100毫伏/秒(线性扫描)或将扫描速率定为2毫
伏/秒，脉冲幅度50毫伏，脉冲周期0.5秒(差示脉冲)。将电积电位定于-1.300伏，在搅拌
下电积1-3分钟(视 Zn^{2+} 量而定)，然后停止搅拌，让溶液静置30秒，按下扫描键使电位向更正
的电位方向扫描并记录溶出电流—电位曲线，工作电极电位扫描至-30毫伏处，按下“保持”
键，打开搅拌器，在搅拌下使电极上残留的 Zn^{2+} 氧化溶出，如需重复测定，再重新按以上步
骤进行。用标准加入法进行定量。

(二)还原性土壤溶液 为了消除还原性土壤溶液中的干扰因素，溶液需预先采用 KMnO_4
(或 H_2O_2)氧化 Fe^{2+} ——KF沉淀 Fe^{3+} 的方法分离Fe。具体步骤是：取还原性土壤溶液5-10毫
升(视 Zn 量高低而定)放在25毫升容量瓶中，加入0.2毫升3M H_2SO_4 ，再逐滴加入0.05N
 KMnO_4 直至溶液出现淡红色，30秒不褪， Fe^{2+} 完全氧化成 Fe^{3+} 。此时再加入4毫升5MKF，
立即产生白色粉状沉淀，稀释至刻度后立即转移至100毫升塑料离心管中以3500转/分离心3-
5分钟，再取上层清液4毫升，加入1M NH_4Ac 1毫升，2ppm Ga^{3+} 0.1毫升和 1.5×10^{-3} M Hg^{2+}
0.1毫升，进行线性扫描或差示脉冲阳极溶出伏安法测定，具体的测定步骤与氧化性土壤溶
液同。 H_2O_2 -KF法是用 H_2O_2 代替 KMnO_4 作为氧化剂的方法，主要特点是氧化反应的
副产物是 H_2O ，残余的 H_2O_2 可借助于煮沸而
除去。由于微量残留的 H_2O_2 会对测定发生
干扰，在煮沸溶液时一定要使 H_2O_2 驱赶完
全，具体的步骤是：待测样加0.2毫升3M
 H_2SO_4 ，再加入若干毫升 H_2O_2 煮沸，蒸发近
干。氧化以后的步骤同 KMnO_4 -KF法。

四、实测结果举例

用差示脉冲阳极溶出伏安法测定土壤溶
液中可溶态Zn是一种迅速、方便和较准确的

图2 Zn^{2+} 的浓度和溶出峰电流的关系

方法。此方法灵敏度高,在通常所用的分析纯试剂和去离子水情况下,该方法的检测限为15ppb;对于采用 KMnO_4 -KF法或 H_2O_2 -KF法预处理的还原性土壤溶液的检测限为25ppb;在提高所用试剂纯度和采用高纯水的条件下检测限可低于1ppb。我们对同一样品(还原性土壤样品,用 KMnO_4 -KF处理)进行多次测定表明,其变异系数为9.6%。在0—1ppm Zn^{2+} 浓度范围内溶出峰电流和浓度之间有良好的线性关系(图2)。回收试验结果表明:对氧化性土壤溶液, Zn^{2+} 的回收率为94—101%;对还原性土壤溶液,用 KMnO_4 -KF方法预处理的回收率为95—102%;用 H_2O_2 -KF方法预处理的为85—93%。

几种土壤经加水(水土比为2:1)在25℃下培育数天后用差示脉冲阳极溶出伏安法测定可溶态 Zn^{2+} 的含量,结果列于表2。另外。我们在红壤性水稻土中加入一定量的 Zn^{2+} 进行可溶态 Zn^{2+} 的动态测定,从图3可见,随着淹水时间的增加,可溶态 Zn^{2+} 量迅速下降。淹水5天的样品经酸处理,得到的结果较未经酸处理者为高,显然酸处理者代表可溶态 Zn^{2+} 的总量。培育至第8天,可溶态 Zn^{2+} 的总量只有0.09ppm,这可能是由于形成 ZnS 沉淀所致。

表2 几种土样的可溶态Zn含量

土壤类型	处理方法	可溶态 Zn^{2+} 浓度(ppb)
红壤(江西进贤)	直接法	33
砖红壤(广东徐闻)	直接法	25
红壤性水稻土(江西进贤)	KMnO_4 -KF法	52
红壤性水稻土(江西进贤)	H_2O_2 -KF法	44

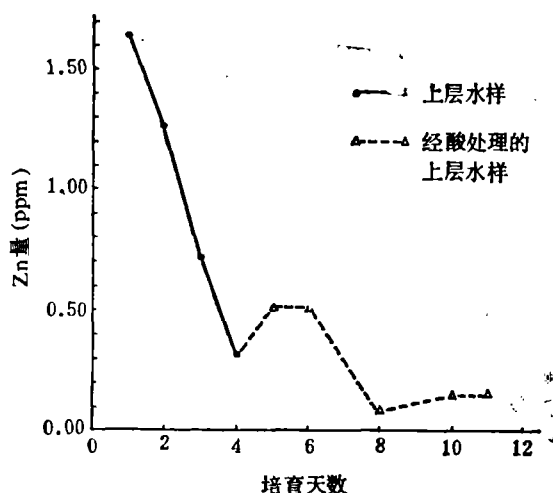


图3 淹水过程中可溶态Zn量的动态变化

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组编著, 土壤和植物中微量元素分析方法, 163—171页, 321—324页, 390—395, 科学出版社, 1979。
- [2] 方肇伦主编, 仪器分析在土壤学和生物学中的应用, 359—363页, 科学出版社, 1983。
- [3] K. Z. Brainina, Stripping Voltammetry in Chemical Analysis, John Wiley & Sons, 1974。
- [4] 蒲国刚编, 电分析化学原理与应用, 163—165页, 257—274页, 中国科学技术大学出版, 1983。
- [5] 刘志光、于天仁, 水稻土中氧化还原过程的研究: (V) 还原性物质的测定, 土壤学报, 10:13—28页, 1962。
- [6] 邓家祺、林义祥编著, 溶出伏安法在环境、医学、食品上的应用, 44—49页, 人民卫生出版社, 1986。