

阴极溶出伏安法同时测定土壤中溴和碘*

吴世汉

(中国科学院南京土壤研究所)

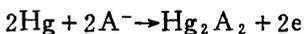
摘 要

土样经碳酸钠及氧化锌混合物碱熔、热水提取。以银基汞膜为工作电极,铂丝为辅助电极,双盐桥饱和甘汞电极为参比电极,在电压为+0.25伏处沉积2分钟,然后由+0.25—0.6伏方向反向扫描,溴、碘的亚汞盐分别在+0.1伏和-0.25伏附近溶出,可同时测定溴、碘两种离子。可检出土样中0.5mg/kg的溴和0.2mg/kg的碘。

土壤和水中溴、碘对生物的影响,以及通过生物链对人的影响,已逐渐受到人们的关注。环境、食品、医药以及地质等部门常需进行溴、碘的测定。测定溴、碘的方法很多,诸如催化分光光度法、离子选择电极法、离子色谱法、发射光谱法,中子活化分析以及新近报道的双原子分子吸收法等。不同的方法各有利弊,但均系测定单一元素的方法。本文推荐的阴极溶出伏安法能同时测定土壤中的溴、碘,可检出土壤中0.5mg/kg的溴和0.2mg/kg的碘。

一、方法原理

以汞为电极的阴极溶出伏安法是利用汞在一定的外加电压下,阳极氧化为亚汞离子,从而与待测液中的卤素离子生成难溶的卤化亚汞盐,沉积于电极表面。当加一反向的线性扫描电压时,沉积于电极表面的难溶盐中的亚汞离子,在阴极还原为汞原子,而卤素离子溶出返回本体溶液中。其电极反应如下:



电极反应为可逆条件下,根据能斯特方程:

$$E_p = E_{\text{Hg}_2\text{A}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln S - \frac{RT}{F} \ln [\text{A}^-]$$

式中: E_p 为卤化亚汞的沉积电位; $E_{\text{Hg}_2}^0$ 为亚汞离子—汞的标准氧化还原电位; S 为卤化亚汞的溶度积; $[\text{A}^-]$ 为卤素离子的活度,因为浓度甚低,即以浓度代替。

由上式可以看出,由于溴化亚汞和碘化亚汞的溶度积相差甚大,因此,两种亚汞盐可在易于分辨的、不同的阴极电位下溶出。各溶出峰电流与相应的卤素离子的浓度成正比。

基于上述原理,我们用AD—2A型极谱仪以银基汞膜为工作电极,在同一电位下电解沉积,在不同的电位下分别溶出的方法,同时测定土壤中溴和碘离子,并得到了较为满意的结果。

* 本工作承蒙邢光熹研究员指导,

二、仪器和试剂

(一) 仪器

1. AD—2A 极谱仪(金坛分析仪器厂生产);XWT—206台式自动平衡记录仪(上海仪器仪表厂生产)

2. 三电极系统。工作电极为 $\phi 2 \times 12\text{mm}$ 涂汞银棒;参比电极为双盐桥饱和甘汞电极,外盐桥充饱和硝酸钾溶液;辅助电极用一根直径为 0.5mm 的铂丝绕成线圈。

(二) 试剂

1. 碘化钾、溴化钾及硝酸钠,优级纯;

2. 混合融剂($\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}=2:3$),无水碳酸钠,氧化锌均为分析纯。

3. 95%乙醇为分析纯;

全部配剂均用二次去离子水或重蒸馏水。

三、操作步骤

(一) 制备标准溶液系列

称取 0.0743g 溴化钾(GR级),用 0.1mol/L 的 NaNO_3 溶液溶解,定容至 500ml 容量瓶中,溶液含 $\text{Br}^-100\mu\text{g/ml}$ 。称取 0.0655g 碘化钾(GR),溶解于 10ml pH7 缓冲溶液中,以 0.1mol/L NaNO_3 溶液定容于 500ml 棕色容量瓶中,内含 $[\text{I}^-]100\mu\text{g/ml}$ 。以上溶液备逐级稀释之用。

以 0.1mol/L 的 NaNO_3 溶液作为支持电解质底液,按下表配制标准溶液系列:

元素	1	2	3	4	5	6
Br^- ($\mu\text{g/ml}$)	0	0.05	0.1	0.15	0.20	0.25
I^- ($\mu\text{g/ml}$)	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10

(二) 绘制溴碘离子的溶出标准曲线

上述配制好的溶液各取 30ml 于 50ml 小烧杯中,通入纯氮气(2分钟)以逐出溶液中氧。在三电极电解系统中,以外加电压 $+0.25$ 至 -0.6 伏,扫速取 10 秒,反复扫描1分钟,以活化电极。然后加 $+0.25$ 伏的电压沉积2分钟,随即按 $+0.25$ — -0.6 伏方向阴极扫描,扫速在1分钟。其中 Br^- 在 $+0.1$ 伏附近溶出, I^- 在 -0.25 伏附近溶出,以峰高对浓度分别绘制溴、碘离子的溶出标准曲线。

右图为溴、碘标准混合液的二次微分伏安图。曲线a、b、c分别是表1中的2、3、4号溶液,支持电解质 0.1mol/L 的 NaNO_3 溶液; $+0.25$ 伏电积2分钟,扫描速率 15mV/秒 。

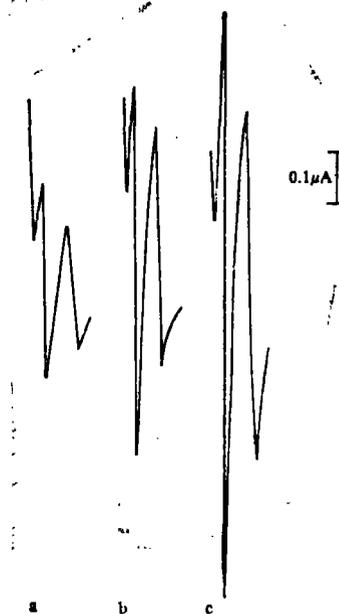


图1 溴、碘混合液的二次微分伏安图

(三) 制备待测液

称取过100目筛的风干土2g置于镍坩锅中, 取5g混合融剂与土样混匀、压实, 然后再在表面覆盖一层混合融剂。将坩锅置于马福炉中, 分别在105℃、170℃预烧0.5小时, 然后升温至680℃烧灼2.5小时。取出稍冷、滴加2ml 95%乙醇, 加入去离子沸水浸溶土样, 过滤至50ml容量瓶中, 定容。

(四) 测定待测液

取10ml试液于50ml烧杯中, 滴加1:1硝酸10余滴, 将试液的pH调至4。滴加2滴浓度为0.025mol/L的EDTA二钠盐, 然后加去离子水, 使总体积为50ml。按制定标准曲线时的手续进行测定。为避免可能存在的过高的氯离子之影响, 样品测定时可将沉积电位调至0.22伏。整个溶出分析过程均无搅拌的条件下进行。输出形式选用“微分”。

四、结果和讨论

以往的研究表明, 溴、碘离子在汞电极上的沉积过程是个准零级反应:

$$\frac{dN_{\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{固})}}{dt} = KA[\text{I}^-]_{(\text{液})}$$

式中: $N_{\text{Hg}_2\text{I}_2}$ 为生成 Hg_2I_2 的量; $[\text{I}^-]$ 为溶液中碘离子浓度; A 为电极的表面积; K 为常数, 它是电极表面积和溶液中碘离子的浓度的函数; 而溴离子的浓度及溴的亚汞盐沉积物均不影响沉积速度。该沉淀反应是一个不受反应物和生成物浓度扩散步骤控制的过程。溶出过程无需搅拌; 只要保持一定的汞膜表面积和电极活性即可获得良好的重现性和可比性。在实验条件下, 溴离子在 0.05—0.25mg/kg; 碘在 0.02—0.1mg/kg 浓度范围内浓度与溶出峰电流呈线性相关。沉积电位高于 +0.32 伏时, 氯离子将干扰测定。电位高于 +0.4 伏时, 汞形成 HgO 而使溶出分析不能进行。本实验选用 +0.23 伏的沉积电位, 使氯离子不致影响溴、碘的测定。当溶液中碘离子含量过高时, 会抑制溴的溶出峰。碘离子浓度超过 10^{-5} mol/L 时, 将无法测定溴和碘。pH 高于 6 时, 有利于 HgO 的形成; pH 低于 2 时, 汞大量溶解, 影响卤化亚汞盐的成膜, 因此, pH 值以 3.5—4 为最宜值。

硫醇、硫离子也会严重干扰溴、碘离子的测定, 但在本实验中, 样品以碱融, 此环境下硫与许多重金属形成难溶的硫化物沉淀而得以分离。重金属还以氧化物形式沉淀; 溶液中所剩之重金属离子在加入 EDTA 二钠盐溶液后, 亦被抑制, 不会对测定造成干扰。在土壤进行碱熔处理时所带入的大量 CO_3^{2-} , 将在试液酸化时以二氧化碳形式逸出, 也有除氧之功效, 因此在测定土壤待测液时, 可省去通氮除氧的手续。

曾对 5 种不同土壤类型的土样作平行双样测定, 溴、碘同时测定时其各自的平均偏差均小于 4%, 对黄壤和水稻土的待测液分别作了加标回收试验, 结果列于表 1。

表 1 阴极溶出伏安法测定溴、碘的回收试验

土 样	溴 (mg/kg)				碘 (mg/kg)			
	原测定值 (平均)	加 标 测 定		回 收 率 (%)	原测定值 (平均)	加 标 测 定		回 收 率 (%)
		加 标 量	测 定 值			加 标 量	测 定 值	
黄 壤	15.0	5	20.1	101	4.95	5	9.8	97
水 稻 土	19.8	1.5	21.3	96.6	1.35	1.25	2.5	92

用本方法对我国地质部颁发的标样中3种不同的土样所作的分析结果列于表2。

表2 阴极溶出伏安法对地质部标样的测定结果

标 样 号	溴 (mg/kg)		碘 (mg/kg)	
	标 准 值 (推 荐)	实 测 值 (平 均)	标 准 值 (推 荐)	实 测 值 (平 均)
GSS-2	4.5±0.6	5.3±0.1	1.8±0.2	1.7±0.
GSS-6	7.2±2.7	7.4±2.0	19.4±1.0	16.3±1.2
GSS-7	5.2±1.2	5.4±1.6	19.3±2.0	18.9±1.0

除 GSS-6 标样的碘的测定值略偏低外，其余均较接近。而地质部标样中溴、碘值的允许偏差都很大，表明以往沿用的各种方法有很大的不确定性。据文献报道，国内使用中子活化分析的几个实验室，即使是相同标样，其分析结果也相去甚远。相比之下，本文推荐的分析方法所测得的结果及灵敏度则较为满意，从简化分析手续、节省分析费用出发，本方法是具有可取之处的。

参 考 文 献

- [1] G. Colovos, G. S. Wilson and J. L. Moyers, Anal Chem, Vol. 46, 1045, 1974.
- [2] K. Manandhar and D. Pletcher, Talanta, Vol. 24, 387, 1977.
- [3] Kh. Z. Brainira, Stripping Voltammetry in Chemical Analysis, 1974.

(上接第97页)

量变异主要是由回归引起的，对该处理在各种环境下的产量变动情况是可以正确的估测；如 F 值显著则表示产量变动，除了线性回归影响外，非线性部分的影响也很大，其产量的变动因不可估测而表现不稳定。

此试验的结果(表5)表明，只有N—P₂O₅用量为10—4.5公斤/亩的产量高而且稳定和适应性)。

上述两种测定稳定性与适应性的方法各有优缺点。第一种方法利用回归系数和平均产量二个参数，计算简单，解释方便，表达直观，但比较粗放，因为用回归系数说明稳定性，往往存在偏差。第二种方法计算稍为复杂，但用三个参数综合评价肥料的肥效比较合理，结论明确。

后一方法利用离回归均方来确定肥效的稳定性，同时以回归系数说明对环境的适应性，结合平均产量就能够比较严格地评价肥料不同配合比例的推广价值。