

研究简报

物理涂汞电极稳定性研究*

包万友 顾宏堪 刘明星

(中国科学院海洋研究所, 青岛)

提要 汞膜电极以饱和 Na_2SO_3 液和浓 NH_4OH 液浸泡后, 放置 4—6 天灵敏度可保持不变, 稳定性良好。

大面积银基物理涂汞电极问世^[1], 解决了化学镀层的复杂性; 使其能直接用于海水重金属离子测定^[1,2], 比经典滴汞电极提高灵敏度 2—3 个量级。电极防吸附膜的研究开辟了固体电极表面防吸附的尝试^[4-6], 本文使用饱和 Na_2SO_3 液与浓 NH_4OH 液浸泡电极, 使电极放置 4—6 天可保持灵敏度不变, 延长了寿命, 方法具有实用价值。

一、实 验

1. 试剂及仪器

(1) 试剂: Hg, 特纯; NH_4OH , 高纯(北京化工厂); HNO_3 , 超纯(上海试剂一厂); Na_2SO_3 , G. R. (EMERCK); 蒸馏水为二次蒸馏水; 陈海水为放置一年的太平洋表层水及放置一个月的青岛近岸水; 铅标准系用光谱纯金属铅配制成的 $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 保存液。

(2) 仪器: 极谱仪为 AD-1 型极谱仪(山东海洋学院); 记录仪为 LZ3-204 函数记录仪(上海第二分析仪器厂); 电极物理涂汞电极、银参比电极; 电解池为 25ml 聚四氟乙烯电解池。

2. 方法

(1) 银基汞膜电极制备及处理: 见文献[2]。

(2) 物理涂汞电极的活化: 电极久放后或新电极开始使用时, 有时灵敏度较低, 此时可采用活化方法处理电极。活化步骤为: a. 电极涂汞后插入 25ml 活化液中, 该溶液中所含重金属数倍于天然海水的本底含量; b. 加入 2 滴饱和 Na_2SO_3 液, 搅拌 1 分钟; c. 在 -1.3V 电压下电积数分钟, 再更换成海水底液, 调整电压于 -0.05V 将电积金属彻底溶出, 直到反向扫描时无溶出峰为止。

使用活化方法处理电极, 可使电极在数分钟内获得高灵敏度并达到稳定。

(3) 电极稳定性实验: 将处理好的物理涂汞电极分别置于饱和 Na_2SO_3 液及浓 NH_4OH 液中封闭保存, 以便对电极灵敏度及稳定性进行实验。

(4) 操作步骤: 首先调整仪器参数。将 AD-1 极谱仪的“阴极-阳极”开关置于阳极; “示差-正规”开关置于正规; 调整起始电压为 -1.3V; 终止电压为 -0.05V; 仪器灵敏度为 10; 扫描时间为 8s; 选择好斜度补偿及起始电流补偿。x-y 函数记录仪的灵敏度取 x 轴为 100mV/cm; y 轴为 0.5mV/cm。安装工作电极和银对电极后, 取 25ml 太平洋陈海水电积 3—6 分钟, 进行阳极溶出伏安法测定。太平洋陈海水中的重金属浓度为: Zn(II), $1.5 \times 10^{-7} \text{mol/L}$; Cd(II), $9.2 \times 10^{-10} \text{mol/L}$; Pb(II), $2.6 \times 10^{-10} \text{mol/L}$ 。青岛近岸陈海水中的重金属浓度为: Zn(II), $3.3 \times 10^{-8} \text{mol/L}$; Pb(II), $9.3 \times 10^{-11} \text{mol/L}$; Cd(II) 未检

*中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1338 号。

收稿日期: 1985 年 1 月 22 日。

出。

二、结果及讨论

实验结果列于表 1—5 及图 1。

表 1 电极在 Na_2SO_3 液和 NH_4OH 液中保存时灵敏度的变化

电极浸泡时间 (h)	0 (涂膜测定)			24 (饱和 Na_2SO_3)			48 (饱和 Na_2SO_3)			24 (浓 NH_4OH)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
测定峰次												
锌峰高		28	29	16	26	28	28	32	32	14	27	28
镉峰高(格)		5	5	3	3	3	1	1	0	4	4	4
铅峰高		9	9	4	7	5	1	2	1	5	7	7

注: 太平洋水电积 3 分钟。

表 2 电极在 NH_4OH 液中保存时的稳定性

电极浸泡时间(h)	24			48			96			144			168		
测试间隔时间(h)	24			24			48			48			24		
测定峰次	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
锌峰高	40	46	46	35	49	50	27	39	45	25	38	43	27	39	44
镉峰高(格)	5	6	6	10	8	8	14	11	9	10	8	7	7	6	6
铅峰高	15	15	15	15	17	17	19	14	15	12	14	14	16	17	17

注: 太平洋水电积 6 分钟。

表 3 电极在 NH_4OH 液中保存 96 小时的再现性

重 金 属	单 次 测 定 读 数 (格)									相对平均偏差 (%)
Zn(II)	45	44	46	47	46	47	46	47	47	<±5
Cd(II)	9	9	9	9	7	7	7	7	7	<±13
Pb(II)	15	15	15	16	16	15	14	14	14	<±7

注: 太平洋水电积 6 分钟。

表 4 电极保存过程中涂汞方法对其稳定性的影响

电 极	重 金 属	新处理电极两次测定 峰高(格)	保存中电极两次测定 峰高(格)	电极正面涂汞两次 测定峰高(格)	相对偏差 (%)
(一)	Zn(II)	46	45	70	<±31
	Pb(II)	15	17	16	<±7
(二)				电极顶部涂汞两次 测定峰高(格)	
	Zn(II)	58	54	60	<±6
	Pb(II)	17	20	20	<±11

注: 太平洋水电积 6 分钟。

表 5 电极在 NH_4OH 中保存 5 天后的 $\text{Pb}(\text{II})$ 标准添加实验

添加 $\text{Pb}(\text{II})$ 标准 ($\times 10^{-10}$ mol/L)	单次测定峰值 (格)	增高峰值 (格)
2.0	22	15
4.0	37	15
6.0	52	15
8.0	67	15
10.0	82	15

注: 青岛陈海水积电积 6 分钟。

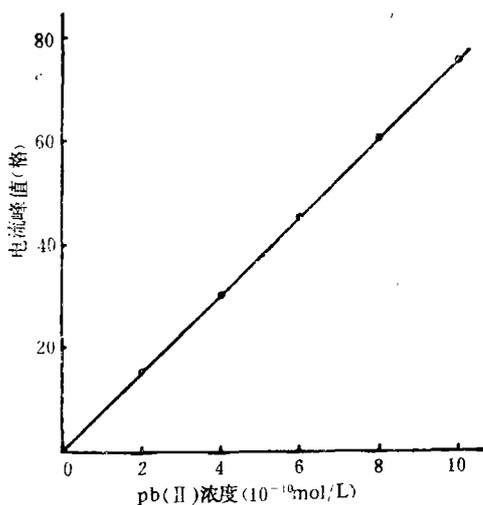


图 1 铅 (II) 的标准曲线

表 1 数据表明,汞膜电极浸泡在饱和 Na_2SO_3 溶液中 2 天,锌峰正常,且第二次溶出峰即趋稳定。第二次溶出峰相对偏差 $< \pm 12\%$;第三次溶出峰相对偏差 $< \pm 9\%$;两者均在误差范围之内。铜、铅峰随电极浸泡时间的延长明显降低。

由表 2 可见,汞膜电极浸泡在浓 NH_4OH 中 4—6 天,其灵敏度不变,可同时检测 $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ ($\text{Cu}(\text{II})$ 未测定)三种重金属。其中铅峰第二次即趋向稳定;锌、镉峰第三次趋向稳定。镉峰第一、二次较高;锌峰第一、二次较低。以第三次溶出峰为例,三种峰高相对偏差分别为: Zn , $< \pm 10\%$; Cd , $< \pm 26\%$; Pb , $< \pm 11\%$ 。

表 3 表明,汞膜电极在浓 NH_4OH 液中保存,具有良好的再现性。

表 4 表明,电极在保存过程中从顶部添加汞并让汞自动在电极上铺展,电极灵敏度基本不变。这可能是由于汞的自动铺展仍保存了原电极的表面状态。

表 5 及图 1 表明,电极于 NH_4OH 中保存 5 天后响应性能良好, $\text{Pb}(\text{II})$ 浓度与峰电流之间仍有着良好的线性关系。

综上所述可得出以下结论: (1)单测 $\text{Zn}(\text{II})$ 时,电极可在饱和 Na_2SO_3 液中保存; (2)同时检测 $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ 三种重金属时,电极可在 NH_4OH 液中保存; (3)测定时舍去前三次溶出峰数据; (4)进行较长时间测定时,电极可从顶部添加汞。

新电极开始使用时,汞膜消失较快,这是由于汞膜与银生成银汞合金所致。故在电极正式使用前,先涂汞保存一段时间较好,汞膜消失后再涂新汞;重复数次,汞膜消失速度变慢,即电极汞膜寿命得到延

长。

参 考 文 献

- [1] 刘明星、包万友、李国基等,1983。渤海湾西北部水体中 Zn, Cd, Pb 和 Cu 的形态分布。海洋学报 5(3): 292—305。
- [2] 顾宏堪、刘明星,1973。单池示差反向极谱。分析化学 1(1): 15—22。
- [3] 顾宏堪、刘明星,1974。单池示差反向极谱法在天然海水分析中的应用。分析化学 2(3): 175—182。
- [4] 顾宏堪、刘明星、包万友,1980。电极防吸附膜研究。化学学报 38(4): 381—386。
- [5] Gu Hongkan, Liu Mingxing and Bao Wanyou, 1982. Antiadsorption physically coated mercury film electrode for inverse polarography. *Chin. J. Ocean. Limn.* 1(1):76—81.
- [6] Riley, J. P. and Gu Hongkan, 1981. A physically coated mercury film electrode for anodic stripping voltammetry. *Anal Chim. Acta* 130:199—201.

A STUDY ON THE STABILITY OF PHYSICALLY COATED MERCURY FILM ELECTRODE*

Bao Wanyou, Gu Hongkan and Liu Mingxing

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao*)

ABSTRACT

In this paper, a new method of protecting the sensitivity and stability of physically coated mercury film electrode is proposed.

The method is to keep the physically coated mercury film electrode in saturated Na_2SO_3 solution or concentrated NH_4OH solution in a close condition. The electrode soaked in saturated Na_2SO_3 solution was used to determine Zn(II) and in concentrated NH_4OH solution to determine Zn(II), Cd(II), Pb(II) simultaneously (Cu(II) was not detected).

The experiment results show that high sensitivity and constant stability of physically coated mercury film electrode have been maintained for 4—6 days with this method, thus simplifying the analytical procedure, improving the precision and prolonging the life of electrode.

This method can well be applied to voltammetry analysis, especially in field investigation.