

海水和环境水样中超痕量碲的分析方法

安镜如 张 清

(福州大学)

碲为毒性元素,有害人体健康,近年来微量碲的监测工作日益受到重视。文献报道用原子吸收光谱法测定了工业废水中 ppb 级的碲^[1]及含量较高的人工水样^[2]。由于天然水中碲的含量极低,约为 ppt 数量级,目前尚无灵敏的方法可用于测定天然水中碲的本底值,而化学海洋学中也缺乏关于海水中碲含量的数据^[3]。

本文目的在于研究超痕量碲测定的简便方案,即巯基棉浓缩-催化极谱法。首次测定了海水中碲的含量。

一、实验部分

(一) 主要仪器与试剂

1. 国产 883 型极谱仪: 指示电极用滴汞电极 ($m^2 / s t^{1/2} = 0.052$), 参比电极采用大面积银丝蘸汞电极(螺旋状)。

2. 巯基棉管: 内径为 6 毫米, 长为 8—10 厘米一端拉细的玻璃管, 每次装入适量的巯基棉。

3. 巯基棉: 按文献[4]制备。

4. 盐酸: 6N(特纯)。将优级纯或分析纯的浓盐酸与蒸馏水等体积配比, 通过巯基棉除碲。

5. 洗脱剂: 浓硝酸, 优级纯。

6. 碲标准溶液: 准确称取二氧化碲(光谱纯) 0.251 克溶于 50 毫升 6N HCl, 配成 1.0 毫克 Te(IV)/毫升储备溶液, 将此液用 0.1N HCl 稀释至所需浓度, 1 微克/毫升以下的标准液, 当天稀释配制使用。

7. 铼标准溶液: 200 微克/毫升。由 NH_4ReO_4 (99.95%, 匈牙利) 溶于蒸馏水; 或以金属铼 (99.9%, 英国) 溶于硝酸, 蒸至近干, 用蒸馏水稀释而成。

8. 盐酸羟胺: 10% 水溶液, 分析纯。

9. 聚乙烯醇: 0.5% 水溶液, 分析纯(日本)。

其它试剂均为优级纯或分析纯。水为二次重蒸水。

10. 混合底液：于 100 毫升容量瓶中加入 30 毫升 6N 盐酸、20 毫升 10% 盐酸羟胺、0.8 毫升 200 微克/毫升 Re(VIII) 和 1 毫升 0.5% 聚乙烯醇溶液、稀释至刻度。

(二) 催化极谱波条件实验

铊在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}^{[5]}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4^{[1]}$ 介质（均有羟胺和聚乙烯醇存在）中有一个选择性好且灵敏度高的催化极谱波，已用于半导体材料¹⁾ 和矿石^[6] 中微量铊的测定。本文作者重复了文献[5]和资料1) 的实验，同时系统地进行了介质条件的选择，发现文献[5] 记载的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 介质条件并非最佳情况，而资料1) 所选择的 H_2SO_4 介质灵敏度低于 HCl 介质（但是能很好地满足半导体铊化钢中分析铊时避免氯离子存在的要求）。我们为了解决海水和天然水中极低含量铊的测定问题，要求尽量提高方法的灵敏度，实验结果说明 Cl^- 的存在使灵敏度增高，而 Na^+ 存在会抑制波高，故使用 NaCl 作为介质不是理想的。

1. 介质选择

取 2.5×10^{-8} 克铊标准液于 25 毫升容量瓶中，其他实验步骤同工作曲线绘制，只是改变相应的实验条件。

酸度对波高的影响：分别进行了 HCl 或 H_2SO_4 介质酸度对波高影响的实验。此时系统中 $[\text{H}^+]$ 用计算量的 HCl 或 H_2SO_4 调节酸度，在 H_2SO_4 的情况下考虑到 HSO_4^- 为中强酸，实际 H^+ 浓度均加以校正。由图 1 看出，不论使用 HCl 或 H_2SO_4 介质，催化波的最佳氯离子浓度均在 2.8 N 左右。同时，在同样 $[\text{H}^+]$ 时曲线 (1) 较曲线 (2) 峰高较高，说明 Cl^- 的存在有利于提高灵敏度。

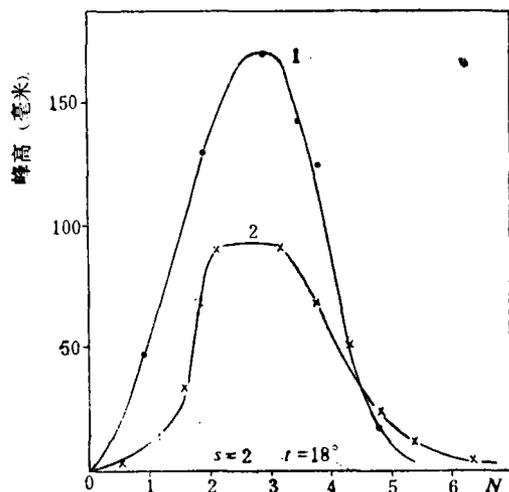


图1 酸度与峰高的关系

1—HCl; 2— H_2SO_4 .

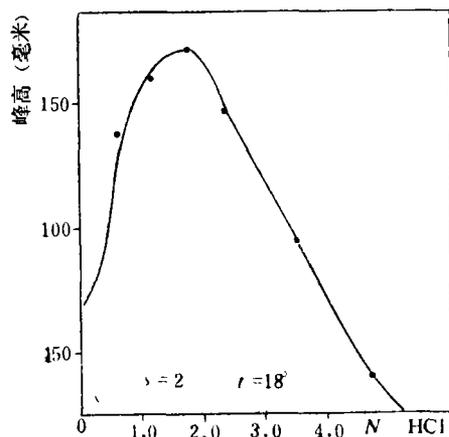


图2 硫酸存在时盐酸浓度与峰高的关系

1) 王蓉娟、熊庆华，中国科学院上海冶金研究所，科技通讯(分析化学专辑 I)，1980，40。

为了证实 Cl^- 能增高催化极谱波的峰电流,我们在固定 H_2SO_4 浓度为 0.9M 的情况下,逐渐提高 HCl 的浓度进行实验,结果见图 2。曲线的高峰位于 1.8V ,此时相应的 $[\text{H}^+]$ 亦为 2.8N 左右,而峰高却和图 1 中曲线 (1) 相同,说明 SO_4^{2-} 的存在对催化电流并无显著的影响,而起主要作用的是 Cl^- 的存在。

NaCl 对波高的影响:固定 H_2SO_4 浓度为 1.8M 时,逐渐增大 NaCl 浓度。从图 3 可知 NaCl 的存在对波高有影响,其最佳浓度在 $5-8\%$ 之间。 $<5\%$ 时峰电流急剧下降,这和 Cl^- 对波高影响的实验结果(图 5)相同,但是 $>8\%$ 时,随着 NaCl 浓度的继续增大,峰电流逐渐下降。这和图 5 不同,可能是由于大量 Na^+ 的存在对催化极谱波的峰高具有抑制作用。

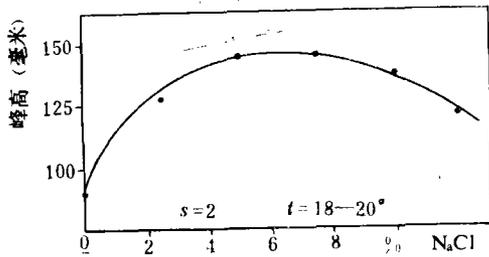


图3 NaCl 浓度对波高的影响

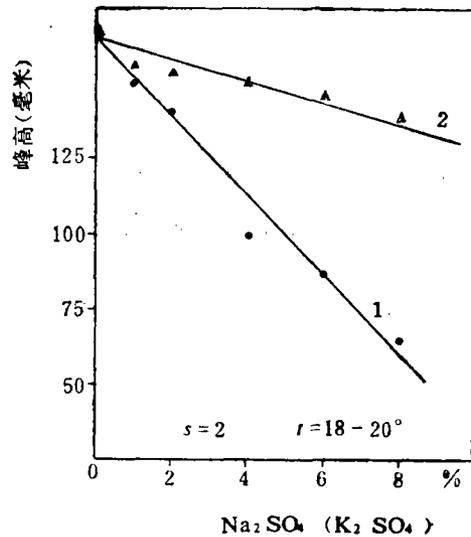


图4 Na_2SO_4 , K_2SO_4 浓度对波高的影响
1— Na_2SO_4 ; 2— K_2SO_4 。

Na_2SO_4 (K_2SO_4) 对波高的影响:为了证实 Na^+ 对波高的抑制,我们在固定 HCl 浓度为 3N 的情况下逐渐增大 Na_2SO_4 (K_2SO_4) 浓度进行试验,在硫酸根实验浓度范围内,由于 HCl 浓度较大,所以系统的 $[\text{H}^+]$ 的变化不会太大,不至于对波高有严重的影响。从图 4 可见 Na_2SO_4 的存在使波高明显降低,而 K_2SO_4 存在使波高略有降低,可见 Na_2SO_4 比 K_2SO_4 的影响更大。显然 Na_2SO_4 对波高的影响主要是由于 Na^+ 所致。

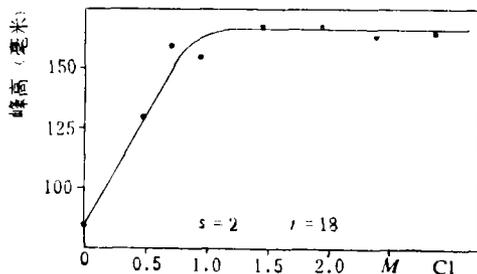


图5 Cl^- 对波高的影响

氯离子对波高的影响:为了避免 Na^+ 的存在,实验时用计算量的 HCl 和 H_2SO_4 使系统 $[\text{H}^+]$ 固定为 3N 而改变氯离子浓度(同时 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 也相应改变),实验指出(图 5)当 $[\text{Cl}^-]$ 大于 1M ,峰高达到最大值,继续增大 $[\text{Cl}^-]$ 直到 3M 峰电流均为恒定值。

综合上述试验可知, 碲催化极谱的最佳氢离子浓度为 $2.8N$, 氯离子能增高灵敏度, 其最佳浓度可为 $2.8M$, 硫酸根的加入是多余的, 而钠离子则会抑制波高. 和文献[5]不同, 我们认为最佳介质条件应为 $2.8M$ HCl(其他组成同前所述).

2. 三种不同组成底液催化波灵敏度的比较

文献[5]及资料1)的数据和本文所测灵敏度结果见表1.

表1 不同底液的催化波灵敏度比较

底液主要成份	灵敏度	文 献
2.8M HCl	$0.9 \times 10^{-10} M$	本 文
8% H_2SO_4 —10% NaCl	$6.5 \times 10^{-10} M$	[5]
2M H_2SO_4	$4 \times 10^{-10} M$	1)

3. 催化波稳定时间和表面活性剂的作用

资料1)中指出, 由于碲可能与汞结合, 因此催化波峰高在120分钟内逐渐下降. 我们的试验表明, 此催化剂在2小时内是稳定的. 同一杯电解液连续测定1小时, 以及电解液放置2小时再测定, 峰高基本不变. 说明在我们研究的介质中, 在2小时内碲不致被Hg还原. Te(IV)只有在5N HCl中才会被较大量Hg所还原⁽⁶⁾. 但如果在含汞的电解液中通以氮气除氧或搅拌, 将使峰高降低, 因此也得注意碲与汞在搅拌下的作用.

明胶、Triton x-100、CTMAB、十二烷基硫酸钠、甜菜碱等表面活性剂对碲铈催化波均起抑制作用. 而加入少量的聚乙烯醇却能使峰高增加, 更多量的聚乙烯醇, 峰高又下降, 且峰形变坏.

4. 工作曲线

取 $0.25 - 5 \times 10^{-8}$ 克碲于25毫升容量瓶中, 分别加入6N盐酸11.7毫升、10%盐酸羟胺5毫升、200微克/毫升Re(VI)0.2毫升和0.5%聚乙烯醇0.25毫升, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 将溶液移入电解杯中, 通氮5分钟除氧, 选择 $s=2$ (或 $s=4$)、补偿10、阻尼3, 于 $-0.5 - -0.9$ 伏记录碲的催化波, 测量其峰高, 绘制工作曲线(见图6). 所有实验均同时进行空白溶液测定.

(三) 水中超痕量碲的浓缩

对于痕量碲的分离富集多采用电沉淀富集、碲共沉淀、溶剂萃取等办法. 但是对于水中含量低至约1ppt超痕量碲的浓缩方法尚未有文献报道. 近年来, 巯基棉浓缩技术广泛应用到环境监测中, 最近有关报道提及, 在强酸性介质中巯基棉能吸附微量碲, 结合用氢化物-原子吸收法测定, 其最低检出浓度可达8ppt⁽⁷⁾. 如能提高灵敏度1—2个数量级,

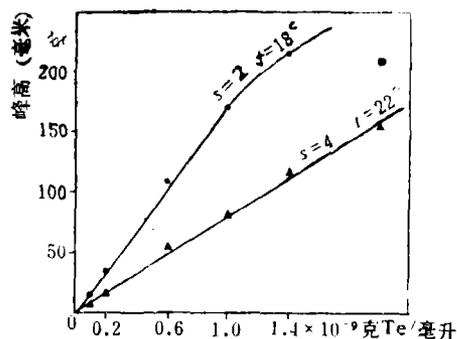


图6 工作曲线

则可望用于海水及天然水中超痕量铊的浓缩与测定。我们详细研究了接近于海水中铊浓度的超痕量铊的巯基棉吸附与洗脱条件。

1. 吸附条件

于 2 升分液漏斗中分别加入 1500 毫升不同酸度的盐酸溶液(酸度 7—12*N*), 加入 5 毫克铊, 摇匀。接上巯基棉管(内装 0.1 克巯基棉), 以 5 毫升/分钟流速让溶液两次通过巯基棉管(一次通过吸附率约 90%, 本实验均采用二次通过)。流过后取下巯基棉管, 用蒸馏水吹洗二次, 再用洗耳球吹出水份。用 5 毫升硝酸洗脱。以下处理和测定步骤同水样分析。

盐酸酸度对铊吸附率的影响见图 7, 从图 7 看出, 在酸度 7—10.5*N* 盐酸介质中巯基棉均能吸附铊, 酸度从 0.1—9*N*, 铊的吸附率达 98—100%。以下测定选用在 2*N* 盐酸介质中富集铊, 然后用 20 毫升 6*N* 盐酸洗涤以消除某些离子的干扰。

2. 洗脱条件

我们试用 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 KOH 、 H_2O_2 、 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 等作为洗脱剂进行洗脱试验, 结果表明以 HNO_3 作为洗脱剂为宜。 HNO_3 浓度对铊洗脱率的影响见图 8。

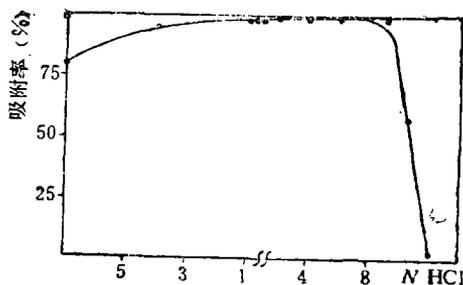


图 7 铊的吸附曲线

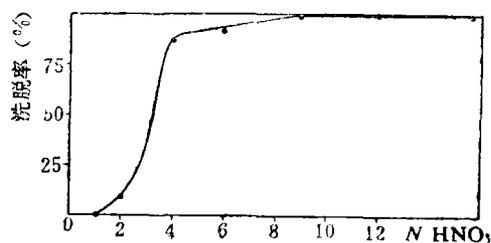


图 8 铊的洗脱曲线

结果表明 9—14.75*N* 的 HNO_3 洗脱率均达 100%。本实验选用浓硝酸为洗脱剂, 同时在测定水样时浓硝酸有益于试样洗脱液的处理。

3. 巯基棉对铊的饱和吸附量

试验表明: 在 2*N* HCl 中铊的饱和吸附量为 4 毫克/克(S.C.F.)。

(四) 干扰离子试验与模拟海水分析

我们进行了 Sb^{3+} 、 As^{3+} 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 等二十多个离子的存在对铊极谱催化测定的影响试验。结果表明: 2 倍量的 Sb^{3+} 、10 倍量的 As^{3+} 以及大于 330 倍量的 $\text{Mo}(\text{VI})$ 、830 倍量的 $\text{W}(\text{VI})$ 、 $\text{Se}(\text{IV})$ 、 $\text{V}(\text{V})$ 与 1660 倍量的 $\text{Pt}(\text{IV})$ 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 干扰铊的极谱测定。但根据巯基棉对这些离子吸附性能的不同以及洗脱性能的差异, 选择适当的富集、洗脱及处理条件即可消除其干扰。 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 $\text{Mo}(\text{VI})$ 等在 2*N* 盐酸介质中不为巯基棉所吸附。 Bi^{3+} 在 2*N* 盐酸介质中吸附率为 20%, Sb^{3+} 为 100%, 但吸附后的 Bi 、 Sb 均可用 6*N* HCl 洗脱。 As 、 Pt 、 Se 等离子经 HBr 处理后可消除其干扰。经巯基棉富集、洗脱并用 HBr 处理后, 常见干扰离子对铊测定的影响即已

消除(见表 2)。

表 2 干扰离子对碲测定的影响 (碲加入 5.0 毫微克)

各种离子	Sb ³⁺	As ³⁺	W(VI)	Mo(VI)	V(V)	Se(IV)	Pt(IV)	Bi ³⁺
干扰离子加入量(微克)	5	5	5	5	5	5	5	5
测得碲量(毫微克)	5.2	5.2	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8

试验结果表明,大量的常见离子及千倍的 Sb³⁺、As³⁺、W(VI)、Mo(VI)、V(V)、Se(IV)、Pt(IV)、Bi³⁺ 均不干扰碲的测定,已满足水样测定的要求。

为了验证分析方法的可靠性,作者按资料 2) 的海水配方,合成了碲含量为 1.0 毫微克/升的人工海水。经本法测定的碲含量为 1.1 毫微克/升,证明海水中其它元素不干扰碲的测定(见表 4)。

(五) 水样分析

1. 海水 (或地下温泉水)

海水取样后用盐酸酸化。量取 2000 毫升通过 0.45 微米微孔滤膜抽滤的海水 (或地下温泉水) 于 5 升带下口的玻璃瓶中,加入 1,000 毫升 6N 盐酸,摇匀,让其通过 0.15 克巯基棉。流完后用 20 毫升 6N 盐酸清洗,取下巯基棉管,吹掉酸液,以少量蒸馏水吹洗两次,最后用 3 毫升硝酸分 3 次小心将吸附在巯基棉上的碲洗脱于小烧杯中(预先加入 0.5 毫升 9.7M H₂SO₄ 和 0.5 毫升 HClO₄)。将其置于低温电热板上加热(温度不宜超过 120°C)至 HClO₄ 冒烟,加 5 滴 HBr,继续蒸至 HClO₄ 冒烟尽。然后升温至 H₂SO₄ 刚冒烟即取下,冷却,加入 5 毫升混合底液进行极谱测定。测量峰高,用工作曲线法定量。

2. 江水、自来水

量取酸化后经脱脂棉过滤的水样 1,000 毫升于 2 升分液漏斗中,加入 500 毫升 6N 盐酸,摇匀,让其通过 0.1 克巯基棉,其它步骤同上。

各种水样的分析数据列于表 3。

表 3 水样分析结果*

各种水样	南海水	东 海 水		闽江水	福州自来水	地下温泉水
		1 号	2 号			
碲 含 量 (毫微克/升)	0.8	0.4	0.7	2.8	2.3	<0.3

* 表中所列数据均为二次以上测定平均值。

经测定,南海海水中碲含量为 8×10^{-10} 克/升,东海海水为 $4 - 7 \times 10^{-10}$ 克/升。关于海水中碲的含量国际上至今尚未有定量数据,可能是由于缺乏灵敏度可靠的超痕量碲分析方法之故^[3]。本文作者首次定量分析了海水中的碲含量,填补了海洋地球化学中碲含量的空白。我们的数据证明海水中碲的含量 ($\approx 10^{-10}$ 克/升) 较文献[8]中关于碲含

2) Harvey, H. W., 李法西译, 海洋译丛, 2 (1964), 5, 5.

量的估算 ($\approx 10^{-8}$ 克/升) 约低 2 个数量级。

(六) 回收率和精密度试验

取经本法测定碲含量为 2.4×10^{-9} 克/升的自来水、 4×10^{-10} 克/升的海水以及 $< 3 \times 10^{-10}$ 克/升的地下温泉水 1 升, 分别加入 1.0 、 3.0×10^{-9} 克 Te/升和 3.0×10^{-9} 克 Te/升, 进行回收率试验, 结果列于表 4。由表可知回收率在 73—120% 之间。

表 4 碲的回收式验

水 样	海 水						模拟海水		自 来 水			地下温泉水		
	2.4	2.2	2.2	2.8	2.9	3.0	1.1	1.0	0.9	1.0	1.2	3.0	3.1	3.0
回收量(毫微克)														
回收率 (%)	80	73	73	93	98	100	110	100	90	100	120	100	103	100

精密度试验结果列于表 5, 本法的变更系数 $< 10\%$ 。

表 5 方法精密度式验

测定次数	1	2	3	4	5	6	平均	标准偏差	变更系数%
1 升江水含碲 (毫微克)	2.8	2.6	3.1	3.1	2.7	2.7	2.82	± 0.22	7.8
1 升自来水含碲 (毫微克)	2.4	2.6	2.3	2.4	2.1	2.2	2.33	± 0.18	7.5

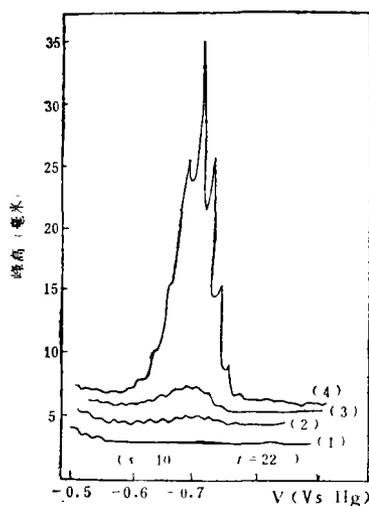


图 9 碲的催化极谱波

- (1) — $2.8M$ HCl-2% NH_4OH -0.005% 聚乙烯醇;
 (2) — (1) + Re (VI);
 (3) — (1) + Te (1 微克/5 毫升);
 (4) — (1) + Rd (VI) + Te (5 毫克/5 毫升)。

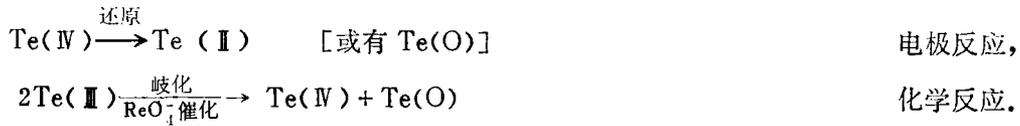
二、讨 论

微量碲在盐酸-高铈酸铵-盐酸羟胺-聚乙烯醇介质中产生一个灵敏度很高的极谱波, 呈尖锐的峰形 (见图 9)。有 Re (VI) 存在产生的极谱波比无 Re (VI) 时峰高增加约 5 千倍, 说明此极谱波具有催化性质。为了验证此催化波的特性, 我们做了汞柱高, 温度的影响, 以及电毛细管曲线等试验。汞柱高度对碲峰高无甚影响, 证明此波具有动力波的特征。温度对碲铈催化波的影响比较显著。在 7—17°C 电流随温度升高而增加; 在 17—24°C 范围内影响小, 而 $> 25^\circ C$ 时峰高下降, 可能此波属平行催化波, 伴随着吸附现象, 而在较高温度有脱附现象。电毛细管曲线在上 -0.7 伏左右 (碲铈催化波峰电位) 表面张力出现折点, 这也说明电活性物质吸附于滴汞电极表面。

我们也进行了恒电位电解的实验, 于碲铈催化波最大电流处的电位 (-0.73 伏) 上电解 3 小时, 催化波降低 2 倍。实验说明是碲在电解

过程中在电极上被还原而消耗,因而电流下降,而不是铼本身在电极上被还原消耗。

根据我们的实验结果与分析,我们认为可能的机理为:



盐酸是作为支持电解质,同时也作为碲的络合剂,碲易生成氯化络合物(TeCl_6^{2-})。因此,在盐酸介质中,比在硫酸介质中碲催化波的灵敏度增高,这可能是碲的氯化络合物更易于在电极上吸附、还原之故。碲在电极上从四价还原到低价(二价或零价),而 Te(II) 会产生歧化反应转变为 Te(IV) 及 Te(O) ^[9]。 ReO_4^- 的存在能大大地催化 Te(II) 的歧化反应^[10],使之不断产生 Te(IV) ,又在电极上还原,这样来回循环使电流大大增加。用 ReO_4^- 作催化剂,在低含量时 Re 的浓度与此催化波成比例关系,已有报道利用此催化波对 Re 进行了分析。根据平行催化波的方程式^[11]:

$$\frac{\bar{i}_{\text{催化}}}{\bar{i}_{\text{扩散}}} = \sqrt{2k[\text{O}_x]t}$$

我们计算了化学反应的速率常数,求得 $k_{(22^\circ\text{C})} = 7.2 \times 10^9$ 升/克分子·秒。 k 值很大,说明化学反应进行得极快,因而在此体系中产生的催化电流也就特别高。

盐酸羟胺的作用我们认为可能是它促进了低价碲氧化为四价碲的化学反应过程,因为当无盐酸羟胺而只有 Re(VI) 存在时亦有催化波的产生,说明 Re(VI) 的存在是产生催化波的必要条件,而在 Re(VI) 存在下,加入盐酸羟胺会使催化波增高,对灵敏度的提高有好处。

三、结 论

在 $0.1-9.0M$ 盐酸酸度下,巯基棉对 $0.25-100\text{ppt}$ 碲能定量吸附,并为浓硝酸所洗脱。于 $0.28M \text{HCl}-2\% \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}-1.6$ 微克/毫升 $\text{Re(VI)}-0.005\%$ 聚乙烯醇介质中可获得灵敏度很高的峰形碲催化波。探讨了此催化波的机理。利用此催化波可以检出 $9 \times 10^{-11}M$ 的碲。常见的大多数离子对测定无干扰。建立了巯基棉富集-催化极谱法测定超痕量碲 ($0, x-10\text{ppt}$) 的方法。方法简易,选择性好,此法可望成为目前测定碲的最灵敏的方法之一,并成功地用于各种天然水本底值的测定。首次定量分析了海水中碲的含量,经测定南海和东海海水中的碲为 10^{-10} 克/升数量级,较海洋地球化学估算值约低二个数量级。

参 考 文 献

- (1) 单孝全、倪哲明, 环境科学学报, 1(1981), 1, 74.
- (2) Kamada, T. *et al.*, *Talanta*, 26(1979), 337.
- (3) Riley, J.P., *Chemical Oceanography*, 2nd Edition, Vol.3, Academic Press, 1975, 394.
- (4) 俞穆清等, 环境科学, 5(1979), 5, 46.
- (5) 兰州大学化学系分析专业, 分析化学, 4(1976), 5, 343.
- (6) Слєранская, Е. Ф., ЖАХ, 17(1962), 3, 347.
- (7) 俞穆清等, 环境科学学报, 1(1981), 2, 180.
- (8) Виноградов, А. П., Введение в геохимию океана, М., Наука, 1967.
- (9) Estelle, P.H. *et al.*, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (Second completely revised edition)* ANTHONY STANDEN, 1969, 765.
- (10) Sendell, E.V., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 1959, 759.
- (11) 高小霞等, 铂族元素的极谱催化波, 科学出版社, 1977, 37.