

海水中痕量锡的络合吸附波研究

袁文霞 杨孙楷

(厦门大学化学系)

天然水体中的Sn以Sn(IV)为主要存在形式。海水中的锡主要以 $\text{SnO}(\text{OH})_2$ 的形式存在,但也有可能与水体中的有机质、微生物等相结合,尤其在缺氧情况下,锡可在细菌作用下发生甲基化^[1]。尽管海水中锡的测定方法已有发射光谱法^[2]、中子活化法^[3],但这些方法皆需分离富集手续,至今尚未见有直接测定海水中锡的方法报道。我们在研究中发现,海水体系中以醋酸-醋酸铵为缓冲溶液,锡和铜试剂(Hcup)在滴汞电极表面产生灵敏的络合吸附波。若加入表面活性剂吐温-80可消除氧波的干扰,提高灵敏度,因而不必通氮除氧。本文针对海水的组分特征,对痕量锡的分析作了探讨,首次提出了直接测定海水中痕量锡的灵敏、快速的极谱方法,方法的检出限可达ppb级。海水经紫外线照射4小时后便可消除有机质、微生物的干扰,取经紫外线照过的海水20ml即可直接测定。

一、方法研究

1. 底液的选择

我们试验了底液条件对峰电流的影响,结果表明,选择0.0035%的铜试剂、0.0038%的吐温-80、0.375mol/l二醋酸:0.318mol/l氨水时,峰电流最大且趋于稳定(图1)。

2. pH的影响

在上述底液条件下,改变pH值,当pH=5.2—6.0时,峰电流最大且较稳定(图2)。

3. 锡(IV)浓度与峰电流的关系

在上述底液条件下,分别在二次去离子水和人工海水中绘制工作曲线,所得峰电流与Sn(IV)浓度呈良好线性关系(如图3所示),两条工作曲线几乎完全吻合,氯度无影响。

4. 共存物质的影响

对可能共存的离子进行了试验,结果表明1000倍的Na(I)、Ca(II)、Mg(II)、Sr(II)、Se(IV)、Zn(II)、Ni(II)、Cu(II)、Fe(III)、Mn(II)、As(III)、F⁻, 100倍的Cd(II)、Pb(II)、Al(III)、Bi(III), 50倍的Sb(V)及大量的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、Cl⁻均不干扰痕量锡的测定。

5. 紫外线照射时间对峰电流的影响

实验表明,若以紫外线照射海水4小时(紫外灯距离水面10cm),即见极谱波形清晰、稳定,峰电流最大。

6. 分析方法的精密度和回收率

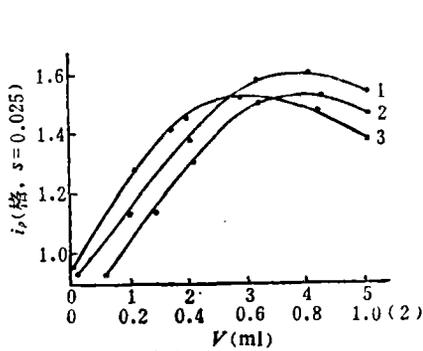


图1 组分对峰电流的影响
 1— $i_p \sim V_{Twocn-a0}$ 2— $i_p \sim V_{H_2O}$
 3— $i_p \sim V_{HAc-NH_4Ac}$

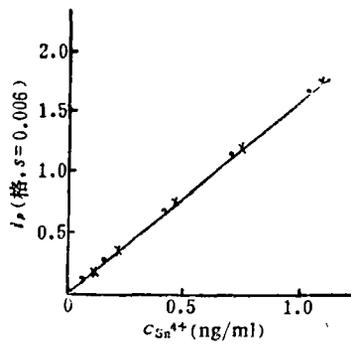


图2 pH与峰电流的关系

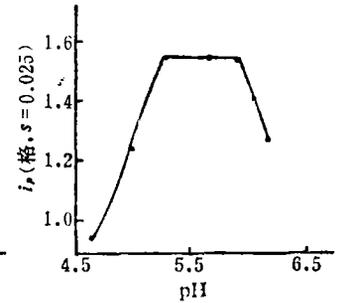


图3 工作曲线
 ·——以二次去离子水配制
 ×——人工海水配制

取海水试样按分析步骤测定，结果见表1。

向海水试样加入Sn(IV)进行回收实验，其回收率甚佳(表2)。

表1 海水锡测定精密度

海水试样	测定次序及结果 (ppb)					平均值	标准偏差	变异系数
	1	2	3	4	5			
1	7.38	7.62	7.55	7.78	7.40	7.54	±0.166	2.20%
2	10.1	9.65	9.88	10.3	9.98	9.98	±0.283	2.84%

表2 海水中锡测定回收率

海水编号	海水含锡量 (ppb)	加入锡量 (ppb)	回收锡量 (ppb)	回收率 (%)	海水编号	海水含锡量 (ppb)	加入锡量 (ppb)	回收锡量 (ppb)	回收率 (%)
1	7.54	7.02	7.23	103	4	9.79	6.90	7.03	102
2	9.98	7.02	6.98	99	5	9.73	6.90	6.82	99
3	17.8	7.02	7.76	110	6	9.68	6.90	6.81	99

7. 吸附波的特性及机理探讨

(1) 温度对峰电流的影响

实验表明，温度在25—35℃内，峰电流不变，在此温度范围外，峰电流与温度各呈正、负系数关系，说明该波存在吸附和脱附现象。

(2) 峰电流与扫描速度的关系

i_p 与 $V^{1/2}$ 不呈直线，而是呈向上翘的曲线(图4)，这表明电活性物质不仅受扩散控制，而且在电极表面具有吸附性质。^[4]

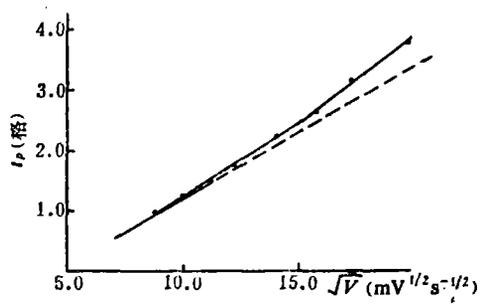


图4 \sqrt{V} 与 i_p 的关系

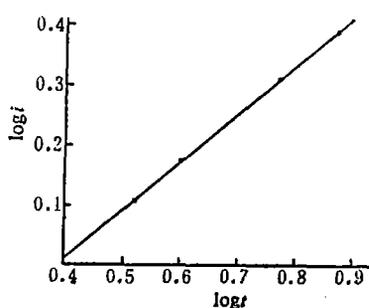


图5 $\log t$ 与 $\log i$ 的关系

(3) i 与 t 曲线

在峰电位处作一滴汞生长期间电流变化曲线(图5), 由 i 与 t 曲线的对数分析求 $\beta = 0.69$ 比扩散值 $1/5 - 1/6$ 大得多, 说明体系具有吸附性.

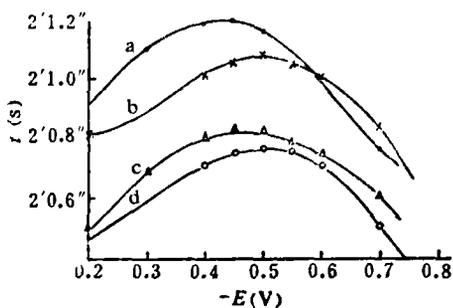


图6 E 与 i 的关系

- a—3.0 ml NH_4Ac + 20 ml H_2O
- b—a + 1.0 ml H_{CuP}
- c—b + 2.5 ml 吐温-80
- d—c + 0.5 ml 10^{-5} g/ml Sn(IV)

以 $1/i$ 对 $1/[\text{H}_{(\text{CuP})}]^m$ 作图(图7), 当 $m=1$ 时有良好的线性关系, 从而求得络合物的组

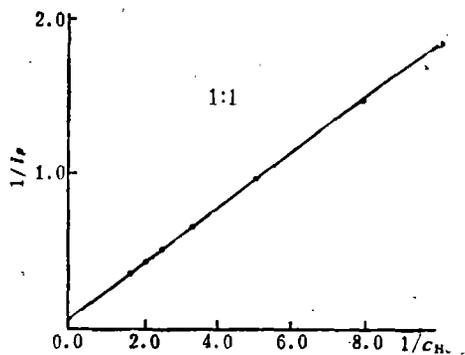


图7 $1/[\text{H}_{\text{CuP}}]$ 与 $1/i_p$ 的关系

(4) 电毛细管曲线

在醋酸-醋酸铵底液中依次加入铜铁试剂, 吐温-80及 Sn(IV) 后, 均见电毛细管曲线下降, 表明此三者物质皆具有吸附性. 且加入 Sn(IV) 后, 其电毛细管曲线上的等电点负移, 说明形成的 Sn-H_{CuP} 络合物呈阴离子状态(图6).

(5) 络合物组成的确定

用直线法求络合物的组成, 根据方程式: [5]

$$1/i = 1/i_{\text{max}} + 1/i_{\text{max}} \beta [\text{H}_{\text{CuP}}]^m$$

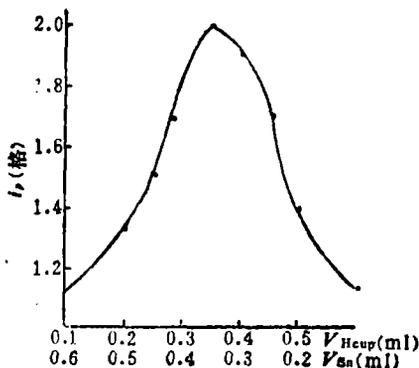


图8 $V_{\text{H}_{\text{CuP}}} \cdot V_{\text{Sn}}$ 与 i_p 的关系

成比为 $\text{Sn}:\text{H}_{\text{cup}}=1:1$ 。

此外，用等摩尔比法证实了 $\text{Sn}:\text{H}_{\text{cup}}=1:1$ (图8)。

综上所述，我们初步认为，在氨性介质中， Sn(IV) 与 H_{cup} 形成 1:1 络合物，该络合物吸附于电极上，并产生了峰电位为 -0.72V 的还原波。表面活性剂吐温-80 可消除氧波干扰，提高测定的灵敏度。

二、实验方法

1. 主要仪器和试剂

JP-2型示波极谱仪，三电极系统，甘汞电极为参比电极；82型pH计；82-1型新示波伏安仪；紫外线灯（功率500W）。

锡标准溶液：1.000 g 锡（纯度99.99%），加6 mol/l 盐酸溶解稀释至浓度为Sn 1mg/ml 贮备液。使用时以6 mol/l 盐酸配成所需要浓度；0.13% 铜铁试剂；0.02% 吐温-80；3.3 mol/l 二醋酸；2.8mol/l 氨水。所有溶液均用二次去离子水配制。

2. 实验步骤

取经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后的海水20 ml于50 ml烧杯中，投入磁转子，放于磁搅拌器上，不断搅拌，用紫外线照射海水4小时。冷却后，依次加入3 ml 醋酸-醋酸铵溶液，0.5ml 铜铁试剂、50 ml 吐温-80，摇匀，在JP-2型示波极谱仪上记录 -0.72V 导数峰电流值，用标准加入法进行测定。

三、结果与讨论

本方法应用于天然海水的实际监测，同时以原子吸收法作对照试验，结果见表3。

表3 海水中锡分析结果 (ppb)

海水编号	1	2	3	4	5	6
极谱法	7.54	9.98	17.8	9.79	9.79	9.68
原子吸收法	7.76	9.62	18.0	10.2	9.79	9.90
方法偏差	-0.22	+0.36	-0.02	-0.23	0	-0.22

本文提出催化极谱直接测定海水中痕量锡的方法，操作简便，灵敏度高，选择性好。仪器低廉，易于推广应用于水质分析，结果基本符合近岸海水自然分布状况。

参 考 文 献

- [1] 胡乔木等，中国大百科全书，环境科学分册，中国大百科全书出版社，1983，422。
- [2] Black, W. A. P. and R. L. Mitchell, Trace elements in the common brown algae in sea water, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 1951, 30: 575.
- [3] Hamaguchi, H. et al., Geochemistry of tin, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28: 1039.
- [4] Anson, F. 讲授，黄慰曾等编译，电化学与电分析化学，北京大学出版社，1981，7。
- [5] 高小霞，姚修仁，铂族元素的极谱催化波，科学出版社，1977，122。