

双硫脲修饰电极超声波溶出伏安法测定痕量汞

李永娟*, 周红艳, 虎玉森, 王 宁

(甘肃农业大学理学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要:制备了双硫脲修饰的玻碳电极,利用阳极溶出伏安法并通过超声波富集测定痕量重金属离子 Hg^{2+} 。 Hg^{2+} 与电极表面的双硫脲通过螯合作用而被富集在电极表面,在 -1.20 V 时还原成 Hg^0 ,当电极电势从 -0.50 V 到 0.70 V 扫描时,被还原为单质的 Hg^0 从电极表面溶出,在 0.20 V 左右形成灵敏的阳极溶出峰。选择 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液为支持电解质并对 pH 、富集时间、富集电位、双硫脲的修饰量等参数进行优化。在优化条件下, Hg^{2+} 浓度为 $5.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时与溶出峰电流呈现良好的线性关系,检出限为 $1.1 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$,重现性良好,可用于水样中痕量重金属离子 Hg^{2+} 的快速检测。

关键词: 阳极溶出伏安法; 超声富集; 修饰电极; 汞离子

中图分类号: O657.14

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0207-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.03.050

Determination of trace mercury by stripping voltammetry and ultrasonic wave enrichment using modified electrodes

LI Yong-juan*, ZHOU Hong-yan, HU Yu-sen, WANG Ning

(College of Science of Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Dithizone modified glassy carbon electrodes are fabricated to determine trace mercury by anodic stripping voltammetry and ultrasonic wave enrichment. Hg^{2+} is preconcentrated at the potential of -1.20 V , and subsequently reduced to Hg^0 on the surface of modified electrode. The voltammograms are recorded by scanning from -0.50 V to 0.70 V and a current peak is observed at the potential of $\sim 0.20\text{ V}$ due to oxidation of Hg^0 . The experiment conditions influencing the detection of Hg^{2+} with dithizone modified glassy carbon electrodes are investigated and optimized by using 0.1 mol/L NaCl solution as supporting electrolyte. Under this condition, the stripping peak current of Hg^{2+} presents good linear relationship with its concentration in the range of $5.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$. The detection limit is $1.1 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$. This method has good accuracy and reproducibility, which can be applied in the rapid determination of trace mercury in water samples.

Key words: anodic stripping voltammetry; ultrasonic wave enrichment; modified electrodes; mercury ion

在环境研究和保护过程中,地表淡水、地下水、食品及土壤中重金属离子质量分数的测定已成为人们重点关注和高度重视的一个研究领域。汞作为一种毒性极强的重金属,即使很低的浓度也会对环境 and 人类健康造成极大的危害。目前 Hg^{2+} 的检测方法主要有原子吸收光谱法、原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等,这些方法具有灵敏度高,选择性强,有较宽的检测范围等优点,但由于其昂贵的仪器,复杂的操作,需要专人测试管理等缺点,并不适合 Hg^{2+} 的实时、快速检测。电化学方法则以其灵敏度高,选择性好,响应快速,数据输出简单及费用低廉等优点广泛应用于多种金属离子的快速检测^[1-3]。

双硫脲具有巯基、偶氮基,能与重金属离子形成螯合物,广泛用于萃取分光光度法测定重金属离子。近年来,随着电化学技术的发展,双硫脲也开始被修饰于电极表面,通过电化学方法来达到富集检测重金属离子的目的,如痕量铅、镉等离子的检测^[4-5]。笔者将双硫脲修饰于玻碳电极表面,通过超声波富集及阳极溶出伏安法测定水中 Hg^{2+} 的浓度,并优化了测定条件。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

832B 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;三电极系统,工作电极为自制双硫脲修饰玻碳电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂丝电极;PHS-3C型pH计,上海三信仪表厂生产;DS-2510超声波清洗仪,上海奥普勒仪器有限公司生产。

双硫脲(天津市福晨化学试剂厂生产)溶于三氯甲烷配制成质量浓度为 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的溶液; Hg^{2+} 标准溶液储备液,由 HgCl_2 溶于去离子水制成,浓度为 $2 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$;其他所用试剂均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 工作电极预处理及修饰

将玻碳电极(直径为 3 mm)在 $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:1$ 溶液和无水乙醇中各浸泡 60 s ,于抛光绒布($0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3)上抛光,在去离子水中超声清洗 30 s 。经上述处理后,在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 中从 -1.20 V 到 -0.30 V 循环扫描至输出信号稳定,

然后用去离子水彻底清洗,避光自然晾干。用微量进样器取 10 μL 双硫脲三氯甲烷溶液滴加在玻碳电极表面,室温下挥发掉溶剂,测量前用去离子水冲洗。

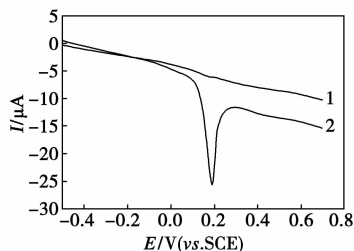
1.2.2 阳极溶出伏安法测定 Hg^{2+}

取 5.00 mL 0.1 mol/L NaCl (pH = 3.00) 溶液和 5.00 mL 汞标准溶液于 10 mL 电解池中,在 -1.20 V 超声富集 300 s (为使超声波水温保持恒定,加入超声波水循环系统),静止 30 s 后记录从 -0.50 V 到 0.70 V 的伏安图,测量其峰电流。再将电位于 0.60 V 清洗 120 s,溶出前 1 次的沉积物,可在同一只电极上进行多次测量。

2 结果与讨论

2.1 Hg^{2+} 在不同电极上的溶出伏安曲线

1.0×10^{-5} mol/L 的 Hg^{2+} 在裸玻碳电极和双硫脲修饰玻碳电极上的伏安响应如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在相同条件下, Hg^{2+} 在裸玻碳电极上无明显伏安响应,而在双硫脲修饰的电极上有灵敏的阳极溶出峰。由于电极上的双硫脲可以与溶液中的 Hg^{2+} 发生螯合反应,使溶液中的 Hg^{2+} 富集到电极的表面,从而在 0.20 V 左右出现响应峰。显然双硫脲大大提高了测定 Hg^{2+} 的灵敏度。

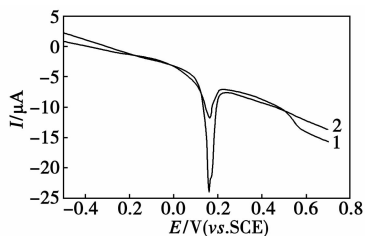


1—裸电极;2—双硫脲修饰玻碳电极

图 1 Hg^{2+} 在裸电极和双硫脲修饰玻碳电极上的溶出伏安曲线

2.2 超声富集与静止富集的影响

在其他条件不变的情况下,研究了超声富集和静止富集对 Hg^{2+} 峰电流的影响,结果如图 2 所示。



1—静止富集;2—超声波富集

图 2 Hg^{2+} 在双硫脲修饰玻碳电极上静止富集和超声波富集时的溶出伏安曲线

由图 2 可知,超声富集后溶出峰电流远远大于静止富集后的峰电流,这主要是超声过程中超声产生的空化作用和直进流作用对溶液有剧烈的搅拌效果,从而提高了电极附近电活性物质的传递速度^[6],使溶液中 Hg^{2+} 迁移速率加快,能够充分与玻碳电极上的双硫脲发生螯合反应,故相应的溶出峰也比较大。因此,利用超声搅拌可以增大峰电流,提高测定的灵敏度。

2.3 实验条件的选择

2.3.1 支持电解质和 pH 的选择

电分析测试中,介质不仅会直接影响电极的电化学性能,还会对待测物质的电化学响应产生很大影响。分别研究了 Hg^{2+} 在 NaCl、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 NaNO_3 、HCl、 Na_3PO_4 等溶液 (浓度均为 0.1 mol/L) 中的溶出行为。结果发现,在 NaCl 和 Na_2HPO_4 中,不仅溶出峰形较好,而且峰电流也较大,因此,用 0.1 mol/L NaCl 作支持电解质。

双硫脲具有酸的性质,在不同 pH 的介质中,其与金属的螯合能力也不同。在其他条件不变的情况下,考察了 1.00 ~ 6.50 范围内的 pH 对 Hg^{2+} 溶出峰电流的影响。结果发现,当 pH = 3.00 时峰电流最大,此时溶液中的其他金属离子不易与双硫脲发生螯合反应,当 pH 太小会影响 Hg^{2+} 与双硫脲反应,当 pH > 6.00 时,溶液中含有的其他金属离子会干扰 Hg^{2+} 的测定,因此实验的 pH 选为 3.00 最优。

2.3.2 富集电位的影响

当富集电位从 0 ~ -1.20 V 逐渐改变时,电位越负,峰电流越大。这是由于在较负的电位下汞的溶出更完全,但富集电位超过 -1.20 V 后,会有析氢反应发生,导致背景电流增大,因而,选择富集电位为 -1.20 V。

2.3.3 富集时间的影响

富集时间同样对 Hg^{2+} 具有比较明显的影响,在其他条件不变的情况下逐渐改变富集时间,发现溶出峰电流随富集时间的延长而增大,直到富集时间为 360 s 时达到最大,此后随着时间的延长峰电流逐渐减小,这是因为连续长时间的超声会导致电极表面修饰层有一定的脱落。因此,当富集时间超过 360 s 时,峰电流出现下降。

当溶液中 Hg^{2+} 浓度较高 [$c(\text{Hg}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L] 时,选择富集时间为 300 s,以利于电极表面汞的洗脱;低浓度 [$c(\text{Hg}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-8}$ mol/L] 时富集时间为 360 s,以提高测定的灵敏度。

2.3.4 双硫脲修饰量的影响

当逐渐增加双硫脲修饰用量时, Hg^{2+} 的峰电流

逐渐增加,但超过 $10 \mu\text{L}$ 时,电极表面修饰膜变厚,阻碍了溶液中的 Hg^{2+} 向电极表面的传质扩散,同时妨碍了他们与电极之间的电子交换,导致峰电流反而下降。所以,实验中 $1 \mu\text{g/mL}$ 双硫脲三氯甲烷溶液的体积选为 $10 \mu\text{L}$ 。

2.4 线性范围、检出限和电极的重现性

配制不同浓度的汞标准工作液,在富集电位为 -1.20 V ,溶液的 pH 为 3.00 ,双硫脲的修饰量为 $10 \mu\text{L}$ 的最优条件下进行测定,结果如图3、图4所示。由图3可知,汞标准溶液的浓度在 $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ mol/L}$ 范围内有溶出峰,高浓度溶液 [$c(\text{Hg}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,富集时间为 300 s] 工作曲线方程为 $I(\mu\text{A}) = 263.4c(\text{mmol/L}) + 13.84$,相关系数 $r^2 = 0.9989$;由图4可知,低浓度溶液 [$c(\text{Hg}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,富集时间为 360 s] 工作曲线方程为 $I(\mu\text{A}) = 1.914 \times 10^3 c(\text{mmol/L}) + 0.2359$,相关系数 $r^2 = 0.9970$ 。检出限(3倍信噪比)为 $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

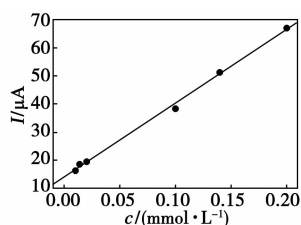


图3 双硫脲修饰玻碳电极上 $c(\text{Hg}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的工作曲线

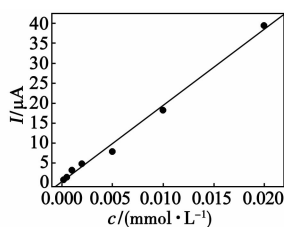


图4 双硫脲修饰玻碳电极上 $c(\text{Hg}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 的工作曲线

为了尽可能保持每次电极上修饰量一致,对使用后的电极进行浸泡、抛光、超声、循环扫描、冲洗、晾干等处理。利用此法处理后用同一根修饰电极对 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的 HgCl_2 溶液进行4次测定,测定结果的相对标准偏差为 3.897% ,电极有良好的重现性。

2.5 干扰试验

当 Hg^{2+} 浓度为 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时,在选定的最佳实验条件下,研究了不同浓度的多种离子对测定的影响。实验结果表明, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的阴离子对 Hg^{2+} 的测定不干扰;当给定误差为 5% 时,50 倍的

Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} , 100 倍的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 及 10 倍的 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 不干扰。这说明该修饰电极对 Hg^{2+} 有较好的选择性。

2.6 实际水样中 Hg^{2+} 浓度的测定

在上述优化的实验条件下,用此修饰电极测定水样中的 Hg^{2+} 。 Hg^{2+} 采用标准加入法进行测定。分别取黄河水1、黄河水2、工业废水1和工业废水2各 5.00 mL ,各加入 5.00 mL 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液混合,在最优条件下测定其汞的溶出峰电流,与标准曲线对照,计算出水样中汞的浓度,结果如表1所示。由表1可知,水样中汞的平均回收率为 97.72% ,说明用此修饰电极测定水样中的 Hg^{2+} 是可行的。

表1 水样的测定

水样	本底值/ ($\times 10^{-8}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标值/ ($\times 10^{-8}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	实测值/ ($\times 10^{-8}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/ %
黄河水1	9.3	9	17.6	96.17
黄河水2	11.4	10	20.8	97.19
工业废水1	97.6	90	185.4	98.83
工业废水2	104.5	100	201.8	98.68

3 结论

利用 Hg^{2+} 与双硫脲发生螯合作用而富集在电极表面,同时在 -1.20 V 还原为零价汞,制备了双硫脲修饰的玻碳电极,并通过超声波富集来进行水体中 Hg^{2+} 浓度的检测。测定结果的准确度和灵敏度较高,重现性良好。该方法操作简单快速,成本较低,在水环境检测中有一定的应用前景。

参考文献

- [1] Xu Chunxuan, Wu Zhiwei, Chao Fengzhi, *et al.* Determination of trace lead and cadmium in water sample with carbonylated graphene modified glassy carbon electrode [J]. *Metall Anal*, 2010, 30(8): 30-34.
- [2] Amr M Beltagi, Enass M Ghoneim, Mohamed M Ghoneim. Simultaneous determination of cadmium (II), lead (II), copper (II) and mercury (II) by square-wave anodic stripping voltammetry at a montmorillonite-calcium modified carbon paste electrode [J]. *Intern J Environ Anal Chem*, 2011, 91(1): 17-32.
- [3] 唐立超,唐美华,石成成,等. Nafion 复合膜修饰丝网印刷电极测定痕量镉离子 [J]. *现代化工*, 2014, 34(8): 176-178.
- [4] 杨玫,刘佳明,包晓天,等. 双硫脲/多壁碳纳米管修饰电极差分脉冲溶出伏安法测定猪肝和猪肾中的镉(II) [J]. *理化检验-化学分册*, 2015, 51(3): 365-368.
- [5] 李建平,乐上旺. 双硫脲修饰固体汞合金电极吸附伏安法测定痕量铅 [J]. *分析测试学报*, 2007, 26(1): 100-103.
- [6] 黄贤文,赵忠欣,李贺松,等. 利用超声波阳极溶出伏安法测定痕量汞 [J]. *化学试剂*, 2012, 34(6): 532-534. ■