

## 微分脉冲极谱测定痕量铊的研究

何 为, 范中晓, 霍彩虹

(电子科技大学微电子与固体电子学院 成都 610054)

**【摘要】**在pH值为5~10的范围内, 铊(I)与4-吗啉二硫代羧酸钾生成不溶于水的螯合物并定量的吸附在微晶萘的表面上。用15 ml的1.5 mol/L的HCl使该不溶性螯合物脱附溶解后, 在滴汞电极(DME)上用微分脉冲极谱(DPP)法测定痕量的铊(I)取得了很好的效果。该分析方法的检测限达到0.025  $\mu\text{g/ml}$ , 所测定的铊(I)浓度的线性范围达到0.05~10  $\mu\text{g/ml}$ , 标准曲线的相关系数 $r=0.9995$ , 相对标准偏差为 $\pm 0.90$ 。

**关键词** 铊; 微分脉冲极谱; 滴汞电极; 4-吗啉二硫代羧酸钾

中图分类号 O657.14; O649.4 文献标识码 A

## Determination of Trace Amounts of Thallium by Differential Pulse Polarography

He Wei, Fan Zhongxiao, Huo Caihong

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, UEST of China Chengdu 610054)

**Abstract** After Tl(I)-morpholine-4-carbodithioate complex is formed by the complex reaction of Tl(I) with morpholine-4-carbodithioate, the Tl(I) complex is quantitatively adsorbed onto microcrystalline naphthalene in the range of pH=5~10. The trace amount of thallium is determined by differential pulse polarography on DME after the adsorption of its morpholine-4-carbodithioate is decomposed in 15 ml of 1.5 mol/L HCl. The detection limit of thallium is 0.025  $\mu\text{g/ml}$  and the linear range of concentration is 0.05~10  $\mu\text{g/ml}$  with a correlation coefficient of 0.9995 and a relative standard deviation of  $\pm 0.90$ .

**Key words** thallium; differential pulse polarography; dropping mercury electrode; morpholine-4-carbodithioate

由于铊及化合物比铅和汞化合物的毒性更大, 对人的平均致死量仅为6~40 mg/kg, 因此研究新的、更准确的分析痕量铊含量的方法具有十分重要的意义。

目前测定痕量铊常用的方法有分光光度法、原子吸收光谱法、等离子体发射光谱法、等离子体质谱法等<sup>[1]</sup>, 由于方法的繁琐或仪器的昂贵对普及和应用带来了限制。而微分脉冲阳极溶出伏安法(DPASV)是测定痕量重金属离子有效的电分析方法, 现已用于水样等样品中痕量铊的测定<sup>[2, 3]</sup>。但许多金属离子对DPASV法都有干扰, 所以对复杂样品需要进行预分离步骤再进行DPASV测定。

本文提出了一种简单、快速和经济实用的分析环境、土壤和矿物样品中痕量铊的新方法。在铊(I)与4-吗啉二硫代羧酸钾生成不溶于水的螯合物并定量的吸附在微晶萘的表面上, 经离心分离后, 接着用15 ml的1.5 mol/L的HCl使该不溶性螯合物脱附溶解, 直接用微分脉冲极谱法测定痕量的铊。由于该方法对分析介质简单, 电极过程的可逆性好, 微分脉冲极谱谱图峰形好, 保证了分析结果的重现性和准确度。解决了在分析中所存在的问题。

收稿日期: 2003-06-18

作者简介: 何 为(1957-), 男, 硕士, 教授, 主要从事应用电化学方面的研究。

## 1 实验

### 1.1 仪器及试剂

采用LK98微机化电化学分析仪进行DPP测定, PHS-2C数字式精密酸度计用于pH值测量。实验采用三电极系统, 滴汞电极(DME)作工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极, 铂丝作对电极。

实验所用的化学试剂全部为GR级试剂, 溶液由经Mill-Q水处理系统处理过的二次蒸馏水配制。

### 1.2 分析程序

量取一定体积(含Ti(I)0.60~150  $\mu\text{g}$ )的标准溶液入100 ml的烧杯中, 向烧杯中加入2 ml 0.2%的4-吗啉二硫代羧酸钾溶液, 然后用水稀释到体积为30~40 ml。用0.2 mol/L的醋酸-醋酸钠或氨-氯化铵缓冲溶液调整到所需的pH值, 将溶液混和均匀并静置几秒后, 再加入2 ml 20%的用丙酮配制的微晶萘溶液, 充分搅拌。吸附于微晶萘上的金属螯合物不溶物通过高速离心分离法与溶液分离, 用15 ml的1.5 mol/L的HCl使该不溶性螯合物脱附溶解后转入电化学测试杯中, 通入氮气3~5 min以除去溶液中的溶解氧, 然后以10 mV/s的扫描速度, 在-0.20~-0.80 V间做DPP极谱图, 脉冲幅度为50 mV, 脉冲持续时间为40 ms, 取样时间为20 ms, 汞滴寿命为0.5 s。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 铊电还原过程的可逆性

实验发现在HCl-NaCl介质中, Ti(I)的微分脉冲极谱图的半峰宽=90 $\pm$ 1 mV。在上述介质中, 做Ti(I)的直流极谱图, 从极谱图上得到的数据作 $\log(i_d-i)/i-E$ 图为一曲线, 直线的斜率 -58 mV(线性相关系数 $g=0.999$ , 实验点数 $N=5$ )。在同样的实验条件下, 用汞池作工作电极的循环伏安的结果表明: 阴极峰和阳极峰的峰电位之差 $\Delta E_p=64\pm 2$  mV, 阴极峰电流与阳极峰电流之比 $I_{pc}/I_{pa} \approx 1$ 。以上研究结果充分表明Ti(I)的电还原过程是涉及一个电子转移的电化学可逆过程。采用不同的支持电解质同样获得与上相同的结果。三种实验方法得到的谱图形状好, 完全满足定量分析的要求。

### 2.2 pH值对微分脉冲极谱图的影响

保持其他测定参数不变, 添加4%的NaBH<sub>4</sub>溶液, 调节溶液的pH值。NaBH<sub>4</sub>的作用除调节溶液的pH值外, 另一个作用是消除部分高价离子的干扰, 如Fe(III), 并将Ti(IV)还原成Ti(I), 从而准确测定待测液中铊的总量。实验发现在pH=0.5~6.8的范围内, 微分脉冲极谱波的峰形和峰高基本保持不变, 峰电位 $E_p$ 与pH值无关。在pH<4的矿物酸的作用下, 4-吗啉二硫代羧酸金属离子的螯合物很容易被溶解, 因此, 溶液中的铊以Ti<sup>+</sup>的形式存在, 而不再是螯合物的形式。在pH>7的情况下, 微分脉冲极谱图的峰高降低, 这是由于氢氧化铊的形成所致。因此, 本研究测定Ti(I)的酸度控制在pH=2。

### 2.3 pH值和缓冲溶液对吸附的影响

依照上面所述的分析程序, 在保持其他条件不变的情况下, 考察不同的pH值, 不同的缓冲溶液用量对4-吗啉二硫代羧酸-铊螯合物在萘表面定量吸附的影响(铊的用量为100  $\mu\text{g}$ )。实验结果表明: 4-吗啉二硫代羧酸-铊螯合物定量吸附于萘表面的pH值范围为5.0~10.0, 其实验结果如图1所示; 添加1.0~5.0 ml, 0.2 mol/L的缓冲溶液对吸附效果没有任何影响, 因此在图1的测定中, 采用了2.0 ml氨-氯化铵pH=8的控制酸度条件。

### 2.4 反应条件

采用100  $\mu\text{g}$ 的铊对与0.2%的4-吗啉二硫代羧酸钾溶液反应的体积用量, 定量吸附用的20%微晶萘的添加体积, 加入吸附剂后和搅拌时间, 溶解4-吗啉二硫代羧酸-铊螯合物所需盐酸的浓度和体积以及加水量等对最后测定结果的影响进行了条件实验。实验结果为: 采用0.5~5.0 ml, 0.2% 4-吗啉二硫代羧酸钾的皆能保证Ti(I)与4-吗啉二硫代羧酸钾定量反应, 因此确定0.2% 4-吗啉二硫代羧酸钾的用量为2.0 ml; 使用0.6~4.0 ml, 20%微晶萘溶液, 4-吗啉二硫代羧酸-铊螯合物均能在其表面上定量吸附, 确定其用量为2.0 ml; 采用15 ml, 0.1~5.0 mol/L盐酸皆能溶解吸附于微晶萘表面上的4-吗啉二硫代羧酸-铊螯合物, 为保证其定量溶解起见, HCl的浓度确定为1.5 mol/L; 加入微晶萘后搅拌1~15 min, 均能保证4-吗啉二硫代羧酸-铊螯合物的定量吸附, 确定搅拌时间为2 min; 在用盐酸溶解螯合物后, 加入水量的实验发现, 在加水量达到

150 ml, 仍能保证微分脉冲极谱图峰高不变, 为测定方便起见, 采用加入40 ml左右的水。

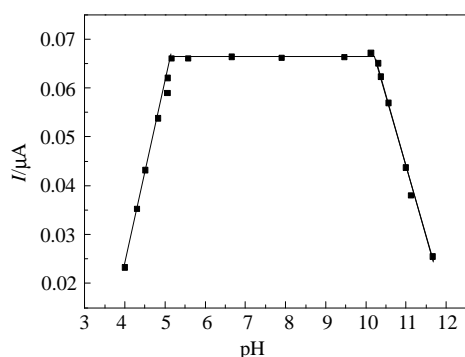


图1 pH值和缓冲溶液对吸附的影响

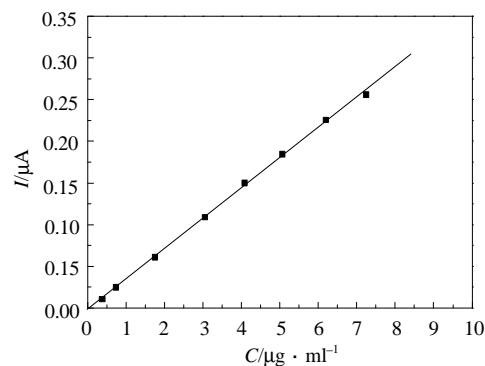


图2 Tl(I)的标准曲线

## 2.5 标准曲线

按照上面的分析程序和通过实验所确定的实验条件, 配制系列标准溶液作微分脉冲极谱图, 相应的标准曲线如图2所示。实验发现标准曲线的线性范围为0.05 ~ 10 μg/ml, 标准曲线的相关系数 $r = 0.9995$ , 平行测定5次的相对标准偏差为± 0.90。

## 2.6 共存离子的影响

本文采用100 μg的铊, 讨论了在用4-吗啉二硫代羧酸与铊生成螯合物螯合物并定量吸附于萘表面时, 一些阴离子和阳离子也发生沉淀和吸附, 这些离子被矿物盐酸溶解与铊一起进入溶液后, 对微分脉冲极谱测定的影响。其研究表明, 以下离子对微分脉冲极谱测定铊没有干扰: 在阴离子中, 25 mg的洒石酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、磷酸二氢钠、碳酸钠、硫酸钠、醋酸钠、硫氰化钾、氯化钠、溴化钠、碘化钠和乙二胺四乙酸钠等对测定没有影响; 在阳离子中, 50 mg的U( ), Se( ), Mo( ), Ti( ), Cr( ), Mn( )和Zn( ), 25 mg的V( ), Te( ), Bi( ), Al( ), Ni( ), Sn( ), Co( )和Cu( ), 5 mg的Sb( ), Rh( ), Ru( )和Pd( )均对测定没有干扰。Cd( ), Pb( )和Fe( )对测定有干扰, Cd( ), Pb( )的干扰可通过加入络合剂EDTA加以掩蔽, 而Fe( )的干扰可通过加入三乙醇胺加以掩蔽将干扰消除。

## 3 分析应用

该方法应用于人工合成样品、固体和液体环境样品的结果分析, 其准确度和精密度令人满意。在分析中Cd( ), Pb( )的干扰可通过加入络合剂EDTA加以掩蔽, 而Fe( )的干扰可通过三乙醇胺加以掩蔽将干扰消除。分析结果分别如表1 ~ 3所示, 表中的测定结果为5次平行测定的平均值±标准偏差。

表1 合成样品中铊的分析结果

单位: μg/g

合成样品的组成	Tl的加入量	Tl的测定结果
As, 6.0; Cd, 0.20; Cr, 21.0; Zn, 40; V, 30; Hg, 0.20; Ni, 20; Se, 3.0; Fe, 7 000; Cu, 20; Pb, 35; Mn, 35;	0.59	0.585 ± 0.002
U, 12; Ni, 40; Se, 10; Zn, 200; Pb, 40; Mn, 400; V, 190; Cu, 120; Th, 20; As, 50; Cr, 120; Cd, 2.0;	4.00	3.90 ± 0.015

表2 固体环境样品中铊的测定

单位: μg/g

样品(火力发电厂灰尘)	Tl测定结果	
	本方法	原子吸收光谱法
1号	95.4 ± 4.0	93.2 ± 4.0
2号	5.48 ± 0.04	5.42 ± 0.05

(下转第315页)

令  $r(x) = r_{m-1}(x)$ ,  $r_{-1}(x) = g(x)/r_{m-1}(x)$ ,  $r_0(x) = f(x)r_{m-1}(x) \bmod(r_{-1}(x))$ , 代入式(1), 直到出现  $r_m(x) = 1$ , 则  $u_m(x)r(x) \bmod(g(x))$  是  $B$  的伴随多项式。  $B$  是  $A$  的群逆。进一步地, 如果  $|r|=1$ , 则  $B$  是  $A$  的 Moore-Penrose 逆。

注: 由引理4可知, 式(1)也可用于求对称  $r$ -循环矩阵的逆。

#### 4 数值例子

例 设  $A = \text{circ}_{16}(-4, -4, 1, 1)$ , 判断  $A$  的奇异性, 若  $A$  是奇异的, 求  $A^\#$ 。

解  $A$  的伴随多项式  $f(x) = -4 - 4x + x^2 + x^3$ , 令  $r_{-1}'(x) = g(x) = x^4 - 16$ ,  $r_0'(x) = f(x) = x^3 + x^2 - 4x - 4$ 。由算法1计算得:  $q_0'(x) = x - 1$ ,  $r_1'(x) = x^2 - 4$ ,  $c_1' = 5$ ,  $q_1'(x) = x + 1$ ,  $r_2'(x) = 0$ , 由于  $r_2'(x) = 0$ , 所以  $A$  是奇异的。令  $r(x) = r_1'(x) = x^2 - 4$ ,  $r_{-1}(x) = g(x)/(x^2 - 4) = x^2 + 4$ ,  $r_0(x) = f(x)(x^2 - 4) \bmod(x^2 + 4) = 64x + 64$ ,  $u_{-1}(x) = 0$ ,  $u_0(x) = 1$ 。

又由式(1)可求得

$$q_0(x) = \frac{1}{64}x - \frac{1}{64}, r_1(x) = 1, c_1 = 5, u_1(x) = -\frac{1}{320}x + \frac{1}{320}$$

因为  $r_1(x) = 1$ , 所以  $u_1(x)r(x) = -\frac{4}{320} + \frac{4}{320}x + \frac{1}{320}x^2 - \frac{1}{320}x^3$  是  $A^\#$  的伴随多项式, 因此

$$A^\# = \text{circ}_{16}\left(-\frac{4}{320}, \frac{4}{320}, \frac{1}{320}, -\frac{1}{320}\right)$$

#### 参 考 文 献

- [1] Cline R E. Generalized inverses of certain Toeplitz matrices[J]. Linear Algebra and Its Appl., 1974, 8: 25-33
- [2] 江兆林, 周章鑫. 关于  $r$ -循环矩阵的非异性[J]. 高校应用数学学报, 1995, 10(2): 222-226
- [3] 江兆林, 周章鑫. 循环矩阵[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1999

编 辑 刘文珍

(上接第 311 页)

表 3 液体环境样品中铊的测定

样品(火力发电厂废水)	Tl 测定结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	
	本方法	原子吸收光谱法
1 号	$8.57 \times 10^{-2} \pm 0.000 2$	$8.53 \times 10^{-2} \pm 0.000 3$
2 号	$5.14 \times 10^{-2} \pm 0.000 3$	$5.13 \times 10^{-2} \pm 0.000 4$

#### 参 考 文 献

- [1] 李德先, 高振敏, 朱咏喧. 环境介质中铊的分布及其分析测试方法[J]. 地质通报, 2002, 21(10): 682-688
- [2] 吴亚英, 陶大钧. 阳极溶出伏安法测定地面水中的铊[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(4): 30-32
- [3] Aleksander C. Determination of thallic and thalious ions by differential pulse anodic-stripping voltammetry without preliminary separation[J]. Talanta, 1990, 37(10): 995-999

编 辑 刘文珍