

**HZ-HJ-SZ-0116**

水质—镉铜铅锌的测定—阳极溶出伏安法(试行)

**1 范围**

本方法适用于测定饮用水、地面水和地下水中的镉、铜、铅、锌。适用范围为 1~1000 μg/L, 在 300s 的富集时间条件下, 检测下限可达 0.5 μg/L。

Fe(III)干扰测定, 加入盐酸羟胺或抗坏血酸等使其还原为 Fe(II)以消除其干扰。氰化物亦干扰测定, 可加酸消除, 加酸应在通风橱中进行(因氰化物剧毒! )。

**2 原理**

阳极溶出伏安法又称反向溶出伏安法, 其基本过程分为二步: 先将待测金属离子在比其峰电位更负一些的恒电位下, 在工作电极上预电解一定时间使之富集。然后, 将电位由负向正的方向扫描, 使富集在电极上的物质氧化溶出, 并记录其氧化波。根据溶出峰电位确定被测物质的成分, 根据氧化波的高度确定被测物质的含量。

电解还原是缓慢的富集, 溶出是突然的释放, 因而作为信号的法拉第电流大大增加, 从而使方法的灵敏度大为提高。采用差分脉冲伏安法, 可进一步消除干扰电流, 提高方法的灵敏度。

**3 试剂**

实验用水为去离子水, 其电阻率应大于  $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  (25℃), 最好再经石英蒸馏器蒸馏。试剂最好为优级纯。

3.1 镉、铜、铅、锌四种离子的标准贮备溶液: 各称取 0.5000g 金属(纯度在 99.9%以上), 分别溶于 1+1 硝酸(优级纯)中, 在水浴上蒸至近干后, 以少量稀高氯酸(或者盐酸)溶解, 转移到 500mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。摇匀, 贮存在聚乙烯瓶或者硼硅玻璃瓶中, 此溶液每毫升含 1.00mg 金属离子。

四种金属离子的标准溶液, 由上述各标准贮备溶液适当稀释而成。低浓度的标准溶液用前现配。

**3.2 支持电介质:**

3.2.1 0.01mol/L 高氯酸

3.2.2 0.2mol/L 酒石酸铵缓冲溶液(pH9.0): 称取 15g 酒石酸溶解在 400mL 水中, 加适量的氨水( $n_{20} = 0.90\text{g/mL}$ )使 pH =  $9.0 \pm 0.2$ , 加水稀释至 500mL, 摇匀。贮存于聚乙烯瓶中。

3.2.3 0.2mol 柠檬酸铵缓冲溶液(pH3.0): 称取 21g 柠檬酸溶解在 400mL 水中, 加适量氨水( $n_{20} = 0.90\text{g/mL}$ ), 使 pH 为  $3.0 \pm 0.2$ , 加水稀释至 500mL, 摇匀。

3.2.4 0.2mol/L 醋酸铵—醋酸缓冲溶液(pH4.5): 量取 6.7mL 乙酸(36%)于 100mL 烧杯中, 加水 20mL, 滴加 1+1 的氨水, 使 pH 为 4.5, 再用水稀释至 200mL, 摇匀。

3.2.5 1mol/L 六次甲基四胺—盐酸缓冲溶液(pH5.4): 称取 5.61g 六次甲基四胺; 置于 100mL 烧杯中, 加水溶解后, 用 1mol/L 盐酸调至 pH5.4, 稀释至 200mL, 摇匀。

3.3 高纯氮或者高纯氢。

3.4 抗坏血酸或者盐酸羟胺。

**4 仪器**

4.1 极谱分析仪(具有示差、导数、脉冲或半微分功能)。

4.2 工作电极: 悬汞电极。

4.3 参比电极: 银—氯化银电极或饱和甘汞电极。

4.4 对电极、铂辅助电极。

4.5 电解池: 聚乙烯杯或硼硅玻璃杯。

#### 4.6 磁力搅拌器。

### 5 试样制备

水样可用硝酸或高氯酸作固定剂，酸化至  $\text{pH} < 2$ 。

水样如果酸度或者碱度较大时，应预先调节至近中性。比较清洁的水可直接取样分析。含有机质较多的地面水，应采用硝酸-高氯酸消解的方法。取 100mL 已酸化的水样加入 5 mL 浓硝酸。在电热板上加热消解到约 10mL。冷却后，加入浓硝酸和高氯酸各 10mL，继续加热消解蒸至近干。冷却，用水溶解至 50mL，煮沸，以驱除氯气或氮氧化物。定容，摇匀。

### 6 操作步骤

仪器和电极的准备按使用说明书进行。

#### 6.1 校准曲线的绘制

分别各取一定体积的标准溶液置于 10mL 比色管中，加 1mL 支持电解质，用水稀释至标线，混合均匀。倾入电解杯中，将电势扫描范围选择在 -1.30~+0.05V。通氮除氧，在 -1.30V 富集 3min，静置 30s 后，由负向正方向进行扫描。富集时间可根据浓度水平选择，低浓度宜选择较长的富集时间。记录伏安曲线，对峰高作空白校正后，绘制峰高一浓度曲线。

注：1、以选用  $c(\text{HClO}_4) = 0.01\text{mol/L}$  高氯酸支持电解质，进行四种离子的连测最佳。酒石酸盐、柠檬酸盐体系，对水样有少量铁(III)等干扰离子的消除比较合适。醋酸铵和六次甲基四胺体系，有比较大的缓冲容量，加酸保存的水样一般不需要预先中和便可直接取样分析。

2、可以在硝酸支持电解质中测铜，扫描电位范围是 -0.2~ -0.8。也可在用硝酸酸化的水样中直接测铜。

典型的微分脉冲阳极溶出伏安曲线上，峰的顺序为：Zn、Cd、Pb、Cu。

#### 6.2 样品的测定

取一定体积的水样加 1mL 同类支持电解质，用水稀释到 10mL，其他操作步骤与标准溶液相同。根据经空白校正后的峰电流高度，在校准曲线上查出待测成分的浓度。

#### 6.3 标准加入法

当样品成分比较复杂，分析的数量不多时，宁可采用标准加入法。其操作如下：

准确吸取一定量的水样置于电解池中，加入 1mL 支持电解质的溶液，用水稀释至 10mL，按测定标准溶液的方法先测出样品的峰高，然后再加入与样品量相近的标准溶液，依相同的方法再次进行峰高测定。

### 7 结果计算

$$c_x = \frac{h \cdot c_s \times V_s}{(V + V_s)H - V \cdot h}$$

式中， $h$ ——水样峰高；

$H$ ——水样加标液后的峰高；

$C_s$ ——加入标准溶液的浓度( $\mu\text{g/L}$ )；

$V_s$ ——加入标准溶液的体积(mL)；

$V$ ——测定所取水样的体积(mL)。

注：可根据需要配制 100~1000  $\mu\text{g/L}$ ，10~100  $\mu\text{g/L}$  或 1~10  $\mu\text{g/L}$  的单标，或几种金属离子的混合标准溶液。

### 8 精密度与准确度

在 0.01mol/L 高氯酸底液中，含铜、铅、锌、镉浓度均为 20  $\mu\text{g/L}$ ，其 10 次测定结果的相对标准偏差小于 9.1%。

在 0.01 mol/L 高氯酸底液中，测定了北京自来水，长江水，汉江水，东湖水中铜、铅、锌、镉的含量，其结果与原子吸收法基本一致，回收率在 91%~110% 范围内。

含 Pb 0.04mg/L、Cd 0.00404mg/L 的人工合成水样，经四个实验室各自用 0.2mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，

0.01mol/L  $\text{HClO}_4$  和 0.1 及 0.2mol/L  $\text{KCl}$  为底液, 用悬汞电极和汞膜电极进行分析, 测得室内相对标准偏差 Pb 为 0.28%, Cd 为 0.28%; 室间相对标准偏差 Pb 为 0.44%, Cd 为 0.54%; 相对误差 Pb 为 10%, Cd 为 15.8%。

用于河水(长江、江苏省区河水、京密运河水)、矿泉水、水库水等 11 种水样的分析, 其含 Pb 浓度范围 0.0019~0.016mg/L, 加标回收率为 90.14~121.0%; 其含 Cd 浓度范围 0.011~0.173 $\mu\text{g/L}$ , 加标回收率为 87.72~125.0%。

注意事项:

- (1) 当四种离子的浓度差别较大时, 宜采用不同的富集电位和富集时间分别测定。为了避免铜、锌间生成金属间化合物, 一般采取铜、铅、镉连测, 锌单独测定。
- (2) 由于高含量氯化物对铜测定不利, 为了能准确测铜, 宜选用高氯酸等底液, 而不用 (3.2.5) 底液。
- (3) 为了使测定结果的精密度和准确度都比较好, 测定条件如: 汞滴大小、电解电压、富集时间、氮气的流速、溶液的搅拌速度等均应保持一致。同时, 应使测定时温差不要太大。
- (4) 如果使用玻璃碳电极, 必须十分注意作好同位镀汞及使用后对电极膜表面的处理; 并应对能同时测定离子的浓度上限进行试验, 以保证测定有较好的重现性, 否则测定结果的精密度、准确度不好。
- (5) 在硝酸支持电解质中, 对锌峰的前波影响较大, 影响锌的测定; 铅、镉两峰分不开, 波形变坏; 铜峰峰形好, 灵敏度高, 可用于定量分析。
- (6) 由于用阳极溶出伏安法测定的浓度比较低(痕量或超痕量), 应十分注意可能来自环境、器皿、水或试剂的污染。对汞的纯度也应加以保证(99.99%以上)。
- (7) 几种底液峰电位的参考值, 如下表所示。

表 不同支持电介质中四种离子的近似峰电位(V)

底液 pH	Cd	Cu	Pb	Zn
0.01mol/L 高氯酸	-0.67	-0.08	-0.48	-1.07
0.2mol/L 酒石酸铵, pH9	-0.69	-0.38	-0.52	-1.24
0.2mol/L 柠檬酸铵, pH3	-0.63	-0.06	-0.48	-1.05
0.2mol/L 醋酸铵-醋酸, pH4.5	-0.65	-0.07	-0.50	-1.10

条件: 悬汞电极、银-氯化银参比电极, 铂辅助电极。

- (8) 建议使用具有时间程序控制及微分功能的阳极溶出伏安仪, 以提高测定的精密度与准确度。
- (9) 在中性或碱性底液中可加亚硫酸钠除氧。
- (10) 如所用仪器为一般线性扫描仪器且无微分功能, 如要测锌, 以选择酒石酸铵支持电介质为好, 此时的富集电位应调到-1.5V。

## 9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编, 水和废水监测分析方法 (第三版), pp. 150~153, 中国环境科学出版社, 北京, 1997。