

5.2 线性扫描溶出伏安法——同位镀汞膜同时测定饮用水中铜、铅、镉离子

5.2.1 实验原理

这是一种根据溶出过程的极化曲线进行分析的方法，被称为“溶出伏安法”。因溶出过程是阳极过程，所以也称为“阳极溶出伏安法”。该方法由下面两个步骤实现：

(1) 富集过程：将被测物质电解沉积在电极上，生成汞齐或金属，也称电析。

(2) 溶出过程：施加反向扫描电压，使富集在电极上的物质溶出。即把富集在电极上生成的汞齐或金属物质进行电化学溶出，使之重新成为离子回到溶液中。

所谓同位镀汞膜的方法，是在分析溶液中加入一定量的汞盐，在待测金属离子选择的电解富集电位下，汞与待测金属同时在基体电极（通常为玻碳或石墨电极）表面上富集形成汞齐膜，然后在反向电压扫描时，被富集的金属从汞膜中溶出，在扫描曲线上产生溶出峰。

影响峰电流大小的主要因素有：电极面积、富集电位、富集时间、汞膜厚度、富集时溶液搅拌速度、富集后的静置时间及溶出时的电位扫描速度等。因此实验中必须严格控制各参数。

5.2.2 仪器

可选用的仪器有：RST1000、RST2000、RST3000 或 RST5000 系列电化学工作站。

5.2.3 测量系统搭建

(A) 仪器的连接：红色线连接辅助电极（对电极）、黄色线连接参比电极、绿色线连接工作电极。

(B) 搅拌及控制：搅拌可使用搅拌机或旋转电解池。为了精确控制搅拌时间，可使用搅拌控制器。

(C) 搅拌控制器的使用：将电化学工作站的控制输出端（七芯航空插座）用电缆连接到搅拌控制器的控制输入端（七芯航空插座）。220V/50Hz 交流电源供电流程如下：墙上电源插座 → 搅拌控制器 → 搅拌机或旋转电解池。搅拌控制器上有一个测试开关，置“手动”位置，可以测试电源以及搅拌器是否正常；置“关”位置，可以接受 RST 电化学工作站的自动控制。

5.2.4 试剂

(A) 铜标准溶液：准确称取高纯金属铜(99.99%)0.2500g 于 150mL 烧杯中，加入 5.0mL 1:1 硝酸使其溶解，并加热除尽 NO₂，用水定容为 250.00mL。此标准溶液含铜 1.000mg/mL。用时稀释至所需浓度。

(B) 铅标准溶液：准确称取高纯金属铅 (99.99%) 0.2500g 于 150mL 烧杯中，加入 5.0mL 1:2 硝酸使其溶解，并加热除尽 NO_2 ，用水定容为 250.00mL。此标准溶液含铅 1.000mg/mL。用时稀释至所需浓度。

(C) 镉标准溶液：准确称取高纯金属镉 (99.99%) 0.2500g 于 150mL 烧杯中，加入 6.0mL 1:1 硝酸使其溶解，并加热除尽 NO_2 ，用水定容为 250.00mL。此标准溶液含镉 1.000mg/mL。用时稀释至所需浓度。

(D) 2.0 mol/L HAc-NaAc 溶液 (pH=5.0)。

(E) 0.001 mol/L 硝酸汞溶液。

(F) 高纯氮气。

5.2.5 电极及准备

工作电极——玻碳圆盘电极；

参比电极——银-氯化银电极；

辅助电极——铂丝对电极。

工作电极的表面特征将影响电化学机理及测量精度，测量前须对工作电极进行处理。处理方法：将玻碳圆盘电极在金相砂纸上磨光后，在抛光机上抛光至镜面，然后依次分别在丙酮、乙醇和纯水中超声波清洗。

5.2.6 溶液配置

空白溶液配置：于 50mL 容量瓶中，加入 2.0mol/L HAc-NaAc (pH=5.0) 溶液 5.0mL 和 0.001mol/L 硝酸汞溶液 5.0mL，用高纯水定容至 50.00mL。

待测水样溶液配置：于 50mL 容量瓶中，加入 2.0 mol/L HAc-NaAc (pH=5.0) 溶液 5.0mL 和 0.001mol/L 硝酸汞溶液 5.0mL，用待测水样定容至 50.00mL。

5.2.7 实验方法及参数

(1) 点击菜单<实验设定> - <选择电化学方法>或点击工具按钮 **T**，在弹出的窗口中选“线性扫描溶出伏安法”后点击“确定”。也可采用“差示脉冲溶出伏安法”，以提高灵敏度。

(2) 点击菜单<实验设定> - <设定电化学参数>或点击工具按钮 **P**，在弹出的窗口中设定参数如下：


富集时间(S) : 60
富集电位(mV) : -1200
静置时间(S) : 30
静置电位(V) : -1.2
起始电位(V) : -1.2
终止电位(V) : 0
扫描速率(V/S) : 0.1
样点间隔(V) : 0.001
√<富集时搅拌>


量程应根据实际测量电流大小调整。

5.2.8 空白溶液测量及标样


(1) **电化学体系**：移 5mL **空白溶液**于空电解池中，并插入三个电极。

(2) **通氮除氧**：通氮气除氧 10 min（通氮气速度不宜过快，以明显观察到氮气泡冒出为宜）。

(3) **测量空白溶液标样前曲线**：点击工具按钮 ，开始富集和扫描，此时软件同步显示 I-E 曲线。这个曲线就是“空白溶液标样前的溶出伏安曲线”。也许在某些电位上有溶出峰出现，这是溶液纯度不够的表现。

(4) **清洗电极 60S**：更新电极表面，即清除工作电极表面的所有残余富集物。点击菜单<实验操作> - <清洗电极>，或工具按钮 ，将清洗电位设为 0.5V，清洗时间为 60s，点击<清洗>键。在此电位下氧化 1 分钟，使电极表面所有金属全部氧化溶出。

(5) **加入标准样品溶液**：于电解池中用微量注射器加入铜、铅、镉标准溶液各 5 μ l (10 μ g/mL)，搅拌均匀。


(6) **测量空白溶液标样后曲线**：点击工具按钮 ，开始富集和扫描，获得 I-E 曲线，这是“空白溶液标样后的溶出伏安曲线”。与标样前的曲线相比，增加出来的峰即表征铜、铅、镉三种离子的存在。点击菜单<测量数据图形>，用“高斯法”可分别测出其峰电位及峰电流。


在这里，峰电位可定性指出采用本电极体系曲线上各溶出峰代表的离子种类。在一定范围内，峰电流与离子的浓度成正比，因此峰电流可定量表征离子浓度。

5.2.9 待测水样的测量


(1) **电化学体系**：移 5mL **待测水样溶液**于空电解池中，并插入三个电极。

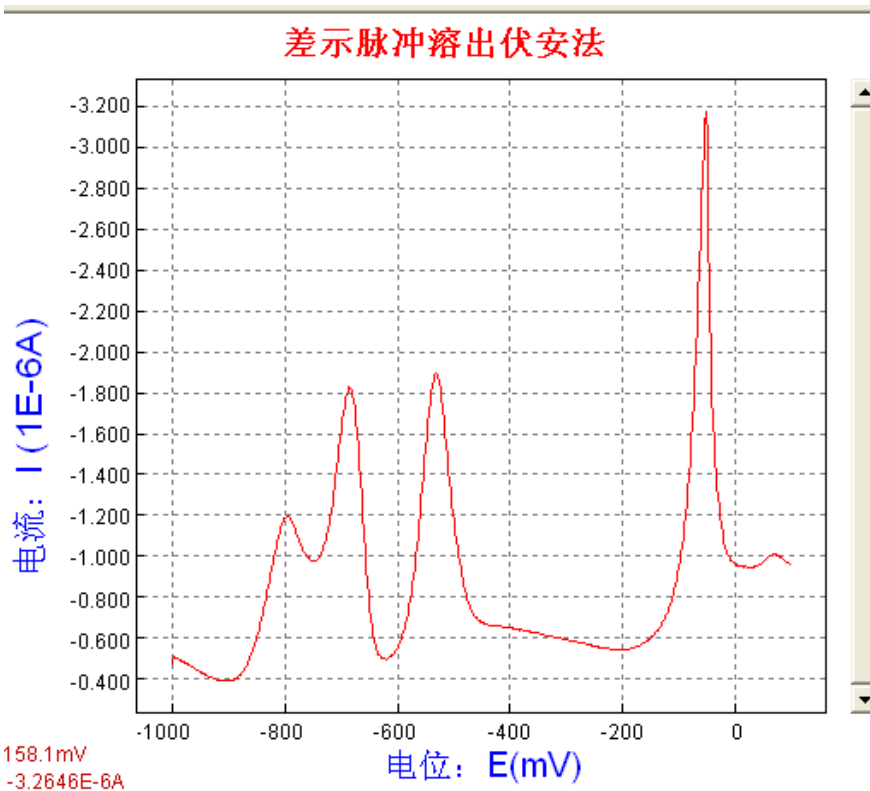
(2) **通氮除氧**：通氮气除氧 10 min（通氮气速度不宜过快，以明显观察到氮气泡冒出为宜）。

(3) **测量待测水样溶液标样前曲线**：点击工具按钮 ，开始富集和扫描，获得“待测水样标样前溶出伏安曲线”，注意将曲线存盘。如果待测水中含有铜、铅、镉离子，则我们可以在相应电位处看到溶出峰。

(4) **清洗电极 60S**：更新电极表面，即清除工作电极表面的所有残余富集物。点击菜单<实验操作> - <清洗电极>，或工具按钮 ，将清洗电位设为 0.5V，清洗时间为 60s，点击<清洗>键。在此电位下氧化 1 分钟，使电极表面所有金属全部氧化溶出。

(5) **加入标准样品溶液**：于电解池中用微量注射器加入铜、铅、镉标准溶液，三种标准溶液的加入量视待测水样中被测离子含量而定，搅拌均匀。

(6) **测量待测水样溶液标样后曲线**：点击工具按钮 开始富集和扫描，获得 I-E 溶出伏安曲线，存盘。该曲线即为“待测水样溶液标样后溶出伏安曲线”。我们可以看到三种金属的溶出峰都增高了。



(7) **计算含量:** 点击件菜单<定量分析> - <标准加入法>, 将以上测到的数据填入表格的相应项中, 按<计算>按钮, 即可反算出“加标前待测水样中金属离子的浓度”, 这就是我们所要的结果。

计算公式: $C_x = hC_sV_s / [H(V_x + V_s) - hV_x]$

式中: C_x : 待测元素的浓度。

C_s : 加入标准溶液的浓度。

V_x : 待测溶液的体积。

V_s : 加入标准溶液的体积。

H : 加入标准溶液后测得的峰高。

h : 加入标准溶液前测得的峰高。

如果三种金属的溶出峰高度相差太大, 有可能某个峰不易测准。在这种情况下, 需独立标样, 即每次只对一种金属标样, 减少相邻峰的干扰。

5.2.10 注意事项

所用测试液中均含有汞, 注意回收, 以免造成环境污染。