

HZ-HJ-SZ-0117

水质—镉、铜、铅、锌、镍的测定—示波极谱法(试行)

1 范围

本方法适用于测定工业废水和生活污水中镉、铜、铅、锌、镍的测定。对于饮用水、地面水和地下水，需富集后方可测定。本方法的检测下限可达 10^{-6} mol/L。

本法在氨性支持电介质中测定镉、铜、镍和锌，在盐酸支持电解质中测定铅。铁(III)、钴、铊对测定有干扰。钴、铊在环境样品中含量很低，可以忽略不计。铁(III)可用盐酸羟胺、抗坏血酸等还原而消除干扰。锡的干扰可用氢溴酸或浓盐酸和过氧化氢处理使锡挥发分离。硝酸存在影响锌的测定，故测锌的样品应除尽硝酸。

2 原理

将速度变化很快的极化电压(一般约为 250mV/s)，施加在滴汞电极的后 2 秒中，在电极面积变化很小的时间内，进行快速线性电位扫描以减小充电电流的影响。用阴极射线滤波器作为测量工具，对于电极反应为可逆的物质，在长余辉示波管上，可以观察到电极反应的伏安曲线为不对称的峰形曲线，或经电子线路处理后用记录仪记录伏安曲线。其峰高与电极反应物质的浓度成正比，可用于定量分析。

只有铜在某些支持电介质中会产生两阶段还原而出现两个峰。它们的峰电位随底液中所含电介质不同而有所变化。

3 试剂

3.1 铅、铜、镉、镍、锌五种离子的标准储备溶液：与阳极溶出伏安法相同，镍亦配制成 1.00mg/mL 标准储备液。

3.2 支持电介质：

3.2.1 10mol/L 氨性支持电介质(pH10)：称取 54g 氯化铵，溶于 500mL 水中，浓氨水 250mL，加 100g 无水 Na_2SO_3 ，溶解后用水稀释至 1L，摇匀。如果用惰性气体除氧，可不加 Na_2SO_3 。铝、铜、锌、镍与氨形成稳定的络离子均有良好的极谱性能，其峰电位值(相对于饱和甘汞电极)，如表 1 所示。

表 1 锡、铜、锌、镍的峰电位值

元素	Cd^{2+}	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$	Zn^{2+}	Ni^{2+}
$E_p(\text{V})$ VS. S.C.E	-0.8	-0.55	-0.25	-1.35	-1.1

在实际工作中测铜用 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原波。

3.2.2 10mol/L 盐酸支持电介质：在盐酸底液中镉、铅与氯离子络合，形成的稳定络离子有良好的还原波，峰电位分别为： Cd^{2+} ，-0.61V； Pb^{2+} ，-0.04V。

3.2.3 10mol/L 高氯酸支持电介质(使用时适当稀释)。

3.2.4 醋酸铵—醋酸支持电解质：1.0mol/L (pH4.5)

3.2.5 柠檬酸铵支持电解质：1.0mol/L (pH3.0)

3.3 极大抑制剂：0.1% 曲通(Triton X-100)水溶液，水溶性聚乙烯醇或者明胶。

注：聚乙烯醇($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)_n，分子量= $n \times 44.06$ ，平均聚合度：1750 ± 50。

3.4 纯氮或纯氢。

3.5 盐酸羟胺或抗坏血酸

4 仪器

4.1 极谱分析仪(单扫描示波极谱，最好能作导数或微分)。

4.2 工作电极：滴汞电极、铂碳电极。

4.3 参比电极：银—氯化银电极或饱和甘汞电极。

4.4 铂辅助电极。

4.5 电解池。

5 试样制备

水样加浓高氯酸或者浓硝酸酸化，使 $\text{pH} < 2$ ，在聚乙烯瓶中贮存。

水样如为清液，不含有机质、氰化物和 NO_3^- ，先用氨水调节 pH 值至近中性，如未出现沉淀，可直接取样分析。

废水或者污水可取适量，例如 100mL(被测物不少于 15g)置于小烧杯中，加入 5mL 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，继续加热消解至冒高氯酸白色浓烟，冷却，用水溶解至 50mL。煮沸以驱除氯气或氮氧化物，冷却后用快速定量滤纸过滤，用水洗涤二次，滤液和洗涤液定容到 100mL，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 在氨性底液中测定镉、铜、锌、镍。

6.1.1 校准曲线的绘制：分别取含量为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0 μg 的上述四种离子的标准溶液于 10mL 比色管中，加入氨性支持电解质 1mL，0.1%的极大抑制剂水溶液 0.5mL，盐酸羟胺少量。溶解后用水稀释至标线，摇匀，转入电解池中，分段进行扫描。铜、镉、镍、锌的起始电位可分别选用：-0.25V、-0.5V、-0.85V、-1.1V，然后绘制峰高一浓度校准曲线。

6.1.2 样品的测定：移取适量(含金属 10~100 μg)已处理好的水样于 10mL 比色管中，如有必要应先调到中性，按测定标准溶液的程序加入试剂进行极谱测定。在校准曲线上查出样品含量。

6.1.3 标准加入法：先按上述程序测定出样品的峰高(h)，然后加入与样品含量相近的被测离子的标准溶液，再次测定峰高(H)，再按阳极溶出伏安法(HZ-HJ-SZ-0116)中的标准加入法公式进行计算。

6.2 在盐酸底液中测定铅、镉

6.2.1 校准曲线的绘制：分别取含量为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、150.0、200.0 μg 的铅及镉标准溶液于 10mL 比色管中，加入 1+1 盐酸 1mL，0.1%极大抑制水溶液 0.5mL，抗坏血酸(或盐酸羟胺)0.05g 溶解后，加水稀释到标线，摇匀。转入电解池中，在-0.25~-1.0V 间测铅、镉。(在-0.25V 起始电位时测铅；-0.45V 起始电位时测镉)。绘制峰高一浓度校准曲线。

6.2.2 样品的测定：移取适量(含金属 10~100 μg)已处理好的水样于 10mL 比色管中，按测标准的程序加入试剂进行极谱测定。在校准曲线上查出样品含量。

6.2.3 标准加入法：先按上述程序测定出水样的峰高(H)，加入与样品含量相近的被测离子的标准溶液，再次进行测定，测出峰高(h)。按阳极溶出伏安法(HZ-HJ-SZ-0116)中的一次标准加入法的公式进行计算。

注意事项：

(1) 在盐酸支持电解质中，铅的峰电位约为-0.4V，镉的峰电位约为-0.6V。如仅测定铅可以不加极大抑制剂。由于大量铅的存在对镉的测定有影响，宜用导数或微分法消除其前峰的影响。

(2) 氨性溶液中铅干扰铜的测定，如果水样消解后含铁、铝较多或为除去铅的干扰而加入了铁盐使铅完全进入沉淀，为减少沉淀的吸附导致结果偏低的影响，建议采用小体积沉淀法进行分离。即，在样品预处理的最后一次蒸至近干后，不用 0.01mol/L 盐酸加热溶解提取，而是用少量 0.01mol/L 盐酸将残渣全部润湿后，加入 300mg 固体氯化铵。搅拌均匀后，加入 15mL 浓氨水，搅匀后再加入约 20mL 水，充分搅拌后转移入 50mL 容量瓶，并将烧杯的洗涤液也并入容量瓶，加水至标线，摇匀供测定用。这样所得铁、铝沉淀不呈絮状，不会有吸附损失的问题。

(3) 若水样中几种离子含量相差较大，为了结果的准确度，宜采用微分测定技术，选用不同灵敏度档分别进行测定。例如，锌和镍由于峰电位比较接近，最好能分别测定。

(4) 当水样中几种离子的浓度比较接近，则几种元素可同时测定。钴干扰锌的测定。锌氰络合物是非极谱活性物质，测定前应在通风橱中加盐酸煮沸以除去 HCN。高浓度铜对镍不利，可加入氰化物络合铜、锌而测镍。高浓度镉的干扰可加入硫化物除去。

(5) 如果氯化铵含有较多重金属离子，在配制氨性支持电解质时，可以在经过计算后，直接用盐酸和氨水混合配制。

(6) 纯汞表面不要加水，以免加快表面的氧化，而使纯汞无法使用。用过的废汞可集中放在表面有水层的瓶中，以便集中提纯。

7 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. 153~156，中国环境科学出版社，北京，1997。