• 研究论文 •

修饰铂电极上 Cd(II)的示波双电位滴定法

齐 蕾^a 齐同喜^{*b}

(^a 南京大学化学化工学院 南京 210093)

(^b 山东理工大学化学工程学院 淄博 255049)

摘要 制备了镉修饰铂电极, 用循环伏安法表征了 Cd(II)在该电极上的吸附特性, 探讨了电极的响应机理. 通过优化试验条件, 建立了一种新的测定 Cd(II)的示波双电位滴定法. 在 1.0 mol/L 的六次甲基四胺溶液中(pH=6.0), 用制备的修饰铂电极作为双指示电极, 以 EDTA 标准溶液滴定 Cd(II), 利用示波器屏幕上荧光点的显著最大位移指示滴定终点. Cd(II)在 $9.0 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ mol/L 时, 回收率为 99.8%~100.3%. 该修饰电极具有良好的稳定性和重现性, 在含有 1.0×10^{-3} mol/L Cd(II)的溶液中, 连续 13 次测定, 所得终点电位值均在 37 mV 左右, 其相对标准偏差(RSD)0.02%. 应用该方法测定含镉样品, RSD 值($n=7$)小于 0.81%, 回收率为 99.71%~100.09%, 测定结果与指示剂法测定值相符.

关键词 示波分析; 双电位滴定法; 修饰铂电极; Cd(II); EDTA

Oscillography Double Potentiometric Titration of Cadmium(II) Using Modified Platinum Electrode

Qi, Lei^a Qi, Tongxi^{*b}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^b College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Science and Engineering, Zibo 255049)

Abstract Cd(II) modified Pt-electrode was prepared and the adsorption character of Cd(II) on the electrode was studied by cyclic voltammetry. The mechanism of electrode response was discussed. A new method using oscillo-potentiometry for the titration of Cd(II) was described by optimizing the testing conditions. In 0.1 mol/L hexamethylene tetramine solution (pH 6.0), Cd(II) was titrated with EDTA, and two modified Pt-electrodes were used as bi-indicator electrode system. The end point of titration was determined by an abrupt maximum displacement of the fluorescence spot observed on the screen of the cathodic oscillograph. When Cd(II) content was in the range of $9.0 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ mol/L, the recovery was in the range of 99.8%~100.3%. Furthermore, the modified electrode showed excellent stability and reproducibility. In 1.0×10^{-3} mol/L Cd(II) solution, the values of end point potentials obtained from 13 continuous determinations were all around 37 mV, and the relative standard deviation (RSD) was 0.02%. Moreover, the proposed method has been used in the determination of Cd(II) contained in samples with recoveries of 99.71%~100.09% and RSD ($n=7$) less than 0.81%, which are in accordance with the indicator method.

Keywords oscillography analysis; double potentiometric titration; modified Pt-electrode; Cd(II); EDTA

镉是一种重要的金属元素, 自 20 世纪初就开始在工业上得到广泛的应用. 它可以制成特殊的易熔合金、耐磨合金、焊锡合金, 广泛应用于钢结构的电镀防腐层

和光电池的制造等. 同时, 镉也是重要的环境污染物. 因此, 建立一种灵敏、准确、快速的镉离子检测方法, 在工业生产和环境检测中具有十分重要的意义. 镉的常量

* E-mail: qtx@sdu.edu.cn; Tel: 0533-2781925-2; Fax: 0533-2781664.

Received May 7, 2011; revised November 7, 2011; accepted December 14, 2011.

分析多采用指示剂法^[1-5], 由于指示剂终点颜色的变化受诸多因素影响较大, 因此, 测定的准确度较差. 双电位滴定法在 20 世纪 20 年代曾有报道, 主要用于氧化还原反应, 但在反应中它有一定的限制, Kolthoff^[6]曾指出: 只有当两个电对中的一个是不可逆对时, 这种方法才能用, 不可逆对滴可逆对时才能得到较好的结果. 其后, Kirowa^[7]以及 Umland 等^[8]也报道极少的工作. 近十几年, 示波电位滴定在我国得到了迅速的发展^[9,10], 由于它既具有指示剂法的优点, 又具有仪器法的特点, 受到了人们的普遍关注. 随着示波滴定法的深入研究和广泛应用, 已出现了许多种修饰电极示波电位滴定法^[11-19], 但修饰铂电极示波双电位滴定法测定镉未见报道. 本文拟制备 Cd(II)修饰铂电极, 并研究其响应特征与机理, 建立一种新的测定 Cd(II)的示波双电位滴定法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XJ4323 型双踪示波器(上海新建仪器设备有限公司); MEC-12B 型多功能微机电化学分析仪(江苏电分析仪器厂); 镉修饰铂电极(自制); pH-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂); KQ3200DV 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); SYZ-550 型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏金坛医疗器械厂).

EDTA 标准溶液: 1.0×10^{-2} mol/L, 按文献[20]配制标定; Cd(II)标准溶液: 1.0×10^{-2} mol/L, 按常规方法配制; 六次甲基四胺溶液: 1.0 mol/L.

实验所用试剂均为分析纯或更高级别, 实验用水为石英二次亚沸水.

1.2 修饰铂电极的制备

将光谱纯铂片剪成凸字型后, 用焊锡将铂片上端点与细导线连接起来, 插入长 8 cm, 直径 0.7 cm 的玻璃管中, 管口用环氧树脂胶封口, 以固定铂片.

将制备好的铂片电极分别用粒度为 0.5, 0.3 和 0.05 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉机械抛光, 直到电极表面光亮平滑, 去除电极表面污物后, 分别在无水乙醇和去离子水中超声振荡洗涤 60 min, 得到平滑、光洁的铂电极. 将其浸入到 40 mL 1.0×10^{-2} mol/L Cd(II)溶液和 20 mL 1.0 mol/L 的六次甲基四胺溶液中 12 h 吸附修饰, 得到对 Cd(II)响应的修饰铂电极.

1.3 实验方法

移取一定量的 Cd(II)溶液, 置于 250 mL 恒温 50 $^{\circ}\text{C}$ 的电解池中, 加入 1.0 mol/L 的六次甲基四胺溶液 20 mL (pH 为 6.0), 将其放在磁力搅拌器上, 插入两修饰铂电极作为双指示电极, 并将两电极与示波器 Y 输入端连

接, 垂直放大置于 0.05 V/格档, 在不断搅拌下, 用 EDTA 标准溶液滴定至示波器上荧光点突然最大位移即为终点. 实验装置见图 1.

图 1 示波电位滴定装置

Figure 1 Installation of oscillographic potentiometric

(a) Titration burette; (b) stirrer; (c) oscillograph; (d) electrode

2 结果与讨论

2.1 修饰铂电极的吸附特性

在图 2 中, 曲线 b, c 分别为已修饰的铂电极和裸铂电极在 pH=6.0 的六次甲基四胺底液中的循环伏安曲线. 从图 2 可见, 当扫描电位为 $-0.9 \sim +0.5$ V, 扫描速度为 50 mV/s 时, 修饰过的铂电极在曲线 b 上出现了明显的特性峰, 阴极峰电位为 -0.42 V, 当向溶液中加入几滴 1.0×10^{-3} mol/L 的 Cd(II)溶液时, 峰电流明显增大, 见曲线 a. 表明曲线 b 上的特性峰是修饰铂电极 Cd(II)的阴极峰, 这些表明, Cd(II)在洁净的铂电极表面具有吸附性.

图 2 铂电极的循环伏安曲线

Figure 2 Cyclic voltammogram of platinum electrode

(a) Modified Pt-electrode in solution of Cd(II) and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ at pH 6.0; (b) modified Pt-electrode in base solution of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ at pH 6.0; (c) bare Pt-electrode in base solution of $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ at pH 6.0. Scan rate: 50 mV/s

2.2 修饰铂电极的响应机理

Cd(II)滴定 EDTA 的 $E-t$ 曲线见图 3. 将两修饰铂电极作为双指示电极, 插入含有 Cd(II)的六次甲基四胺底液

中, 用 EDTA 标准溶液滴定, 终点前, 电位基本不变. 而在终点时电位突变, 形成非 Nernst 电位信号. 产生该信号的主要原因是: 由于修饰铂电极表面吸附了一层 Cd(II), 通过 Cd(II)的静电作用, 在电极表面形成了双电层结构^[21], 这种双电层结构可以看作一平板电容器, 因而, 电极电位遵循电容定律:

$$E = q/C = qd/\varepsilon \cdot A \quad (1)$$

(1)式中 q 是电极表面电荷, C 是双电层电容, d 是双电层厚度, ε 是介电常数, A 是铂电极的面积, 当电极面积和双电层厚度一定时, 用 K 代替 A, d , 则:

$$E = K(\sum q^+ + \sum q^-)/\varepsilon \quad (2)$$

(2)式说明, 电极电位正比于静电荷(正负电荷之和), 反比于介电常数. 在滴定终点前, 溶液中有大量的 Cd(II), 滴入的 EDTA 与 Cd(II)的配合反应只发生在溶液中, 电极界面基本没有发生反应, 其界面净电荷的改变甚微, 即瞬时电位信号变化很小. 因而, 示波器上的荧光点基本不动. 当滴定到终点时, 由于溶液中 Cd(II)的浓度变小, EDTA 与电极界面上的 Cd(II)发生反应, 反应速度越快, 界面净电荷改变越大, 产生的瞬时电位信号也就越大. 随之, 示波器上的荧光点显著上移. 由于 EDTA 与 Cd(II)的配合能力很强, 在电极界面发生反应时, 引起 Cd(II)的脱附, 当 Cd(II)从电极上脱附后, 溶液中的其它离子同时吸附在原活性吸附点上, 使电极界面电荷恢复, 即电位恢复, 示波器上荧光点又下降, 形成一峰型瞬时电位信号. 终点时, 瞬时电位信号最大.

图3 1.0×10^{-2} mol/L EDTA 滴定 3.0×10^{-3} mol/L Cd(II)的 $E-t$ 曲线

Figure 3 $E-t$ curve showing the titration of 3.0×10^{-3} mol/L Cd(II) with 1.0×10^{-2} mol/L EDTA standard solution

2.3 电极的重现性和稳定性

对修饰铂电极, 按照实验方法, 对 1.0×10^{-3} mol/L Cd(II)连续 13 次测定, 终点电位都在 37 mV 左右, 其相对标准偏差为 0.02%, 说明电极具有良好的重现性. 在室温下, 将该电极浸入到 1.0×10^{-3} mol/L Cd(II)溶液中

5 d, 每隔 1 d 重复测定相同浓度的 Cd(II), 终点电位为原来值的 99.7%, 表明修饰电极稳定性良好. 每次测定结束后, 将修饰铂电极浸入到含有 1.0×10^{-3} mol/L Cd(II)的溶液中保存, 用时, 将其用水洗净, 即可使用.

2.4 实验条件优化

2.4.1 不同基体电极的影响

用 Cd(II)修饰不同的基体电极, 对终点瞬时电位信号影响较大. 为此, 试验了铂, 银, 钨, 铜, 石墨, 碳六种基体材料. 分别用 Cd(II)进行修饰, 观察终点瞬时电位信号的变化. 试验表明: 用铂片为修饰电极的基体, 电极响应最灵敏, 终点电位信号达 27 mV, 见图 4. 铂的回收率在 99.7%~99.9%之间. 故选择铂为修饰电极的基体材料.

图4 基体对终点电位的影响

Figure 4 Influence of the matrix on the end point potentials

2.4.2 Cd(II)的吸附影响

将预处理好的铂电极浸入到 40 mL 1.0×10^{-2} mol/L Cd(II)和 20 mL 1.0 mol/L 六次甲基四胺混合溶液中 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 h 进行试验, 结果表明: 当吸附 12 h 时, 终点瞬时电位信号最大, 见图 5. 吸附大于 12 h 后, 电位趋于平缓状态. 说明电极表面吸附达到饱和. 将电极分别在 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-1} mol/L Cd(II)的

图5 吸附时间对终点电位的影响

Figure 5 Influence of the adsorption time on the end point potentials

图6 pH值对终点电位的影响

Figure 6 Influence of the pH on the end point potentials

六次甲基四胺溶液吸附 12 h 后, 终点瞬时电位信号最大.

2.4.3 电极表面积的影响

铂电极表面吸附活性点是有限的, 吸附量的多少与电极表面积有关, 适当的表面积可增大吸附量, 使终点电位信号变化较大. 为此, 将十支表面积各不相同的铂电极修饰后分别配对试验. 结果表明: 由于各组电极表面积比不同, 其终点瞬时电位信号各有差异. 当大铂片电极(121 mm²)-小铂片电极(14 mm²)配对时, 终点指示敏锐, 瞬时电位信号达 28 mV, 镉的回收率 99.5%~99.8%. 因此, 选择该组电极指示滴定终点.

2.4.4 底液种类的影响

底液的种类不同, 对终点瞬时电位信号影响较大. 分别以 1.0 mol/L 六次甲基四胺, 氨水-硝酸氨, 氨水-氯化氨, 乙酸-乙酸钠为底液, 进行对比试验. 结果表明: 只有在六次甲基四胺溶液中, 终点响应灵敏, 瞬时电位信号达 27 mV, 实验选择 1.0 mol/L 六次甲基四胺为测定的底液.

2.4.5 滴定酸度的影响

以六次甲基四胺为底液, 在 pH 3.0~9.0 范围内进行试验. 结果表明: pH 在 5.0~7.0 范围内, 电极指示敏锐, 终点瞬时电位信号最大, 见图 6. 当 pH 小于 5.0, 大于 7.0 时, 电位信号开始变小, 终点不易观察. 选择测定的 pH 值为 6.0.

2.4.6 底液用量的影响

分别取 1.0 mol/L 六次甲基四胺溶液 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0 mL 进行试验. 结果表明: 底液用量在 10.0~30.0 mL 之间, 终点瞬时电位信号最大. 因此, 选择底液的用量为 20.0 mL.

2.4.7 滴定温度的影响

在 30~80 °C 范围内进行试验. 结果表明: 在 40~60 °C 之间, EDTA 与 Cd(II) 反应速度较快, 电极指示敏锐, 终点瞬时电位信号最大. 若温度较低, 反应速度较慢, 终点不易观察. 若温度高于 80 °C, 镉的回收率偏低. 选择滴定的温度为 50 °C.

2.5 共存离子的影响

在测定条件下, 当 Cd(II) 的浓度为 1.0×10^{-3} mol/L, 加入不同量的共存离子进行试验, 在测定相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时, 1000 倍的 K⁺, Na⁺, Si⁴⁺, Sr²⁺, Mo⁶⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Ac⁻, 50 倍的 Cr³⁺, Ba²⁺ 不干扰测定. 但 Pb²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Bi³⁺ 对测定有影响, 可通过氨分离除去. 溶液中残余的离子, 需分别加入 100 g/L 氟化铵和 100 g/L 酒石酸钾钠溶液各 10 mL, 联合掩蔽, 以消除干扰.

2.6 测定范围

按照实验方法, Cd(II) 在 $9.0 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内, 均能准确测定. 回收率为 99.8%~100.3%. 若 Cd(II) 的量太小, 滴定消耗 EDTA 的量太少, 造成较大滴定误差. 当 Cd(II) 的浓度太大, 消耗 EDTA 的量太多, 同样误差较大. 可根据需要适当稀释后, 进行测定.

2.7 样品分析

称取镉精矿试样 0.2000 g 置于 100 mL 烧杯中, 加入盐酸 10 mL, 硝酸 10 mL, 氢氟酸 1 mL, 盖上表面皿, 在砂浴上低温加热溶解后, 高温加热使至白烟冒尽, 取下冷却. 加 5 mL 盐酸, 加热溶解至剩余 2~3 mL. 取下, 用水吹洗杯壁, 加入 3 g 氯化氨, 溶解后, 加入 20 mL 氨水, 摇匀煮沸 20 min, 取下冷至室温. 移入预先盛有 20 mL 氨水的 100 mL 容量瓶中, 用水稀至刻度. 干过滤后取试液 25.00 mL, 用氨水和盐酸调 pH 为 6.0, 加入 1.0 mol/L 六次甲基四胺 20 mL, 然后, 分别加入 100 g/L 氟化铵和 100 g/L 酒石酸钾钠溶液各 10 mL, 按实验方法测定镉.

称取硫酸镉试样 0.1000 g 于 100 mL 烧杯中, 加水 30 mL, 加热溶解, 冷却, 定容于 100 mL 容量瓶中. 取该试液 25.00 mL, 用氨水和盐酸调 pH 为 6.0, 加入 1.0 mol/L 六次甲基四胺 20 mL, 然后, 分别加入 100 g/L 氟化铵和 100 g/L 酒石酸钾钠溶液各 10 mL, 按实验方法测定镉.

本法测定结果与指示剂法测定值对照, 结果吻合较好, 分析结果见表 1.

表 1 样品中镉的测定结果
Table 1 Determination results of cadmium in samples ($n=7$)

Sample	Oscillo-potentiometric titration					Indicator method w (Found)/%
	w (Found)/%	RSD/%	Added/mg	Recovered/mg	Recovery/%	
Alloy No. 1	13.20	0.70	40.00	39.97	99.93	13.31
Alloy No. 2	17.61	0.81	35.00	35.03	100.09	17.07
Cadmium sulfate	42.71	0.66	80.00	79.77	99.71	42.78

3 结论

Cd(II)修饰铂电极在终点时能产生较大的非 Nernst 电位信号, 用阴极射线示波器能够非常灵敏、快速反映两电极间瞬时电位差。示波双电位滴定法克服了指示剂法的缺点, 终点直观, 方法准确, 是一种十分理想的电位滴定方法。

References

- Wang, M.; Liang, Y.-S.; Li, Q.-Q. *PTCA Part B: Chem. Anal.* **2000**, 36(12), 564 (in Chinese).
(王铭, 梁云生, 李箐箐, 理化检验-化学分册, **2000**, 36(12), 564.)
- Tang, Z.-X. *Shenyang Chem. Ind.* **2000**, 29(4), 235 (in Chinese).
(唐祝兴, 沈阳化工, **2000**, 29(4), 235.)
- Wang, J.-Y.; Chen, J.-X.; Wang, Y. *Yunnan. Metall.* **2003**, 32(5), 46 (in Chinese).
(王劲榕, 陈加希, 王英, 云南冶金, **2003**, 32(5), 46.)
- Wang, J.-P. *PTCA Part B: Chem. Anal.* **2005**, 41(11), 741 (in Chinese).
(王京平, 理化检验-化学分册, **2005**, 41(11), 741.)
- Zhuo, Y.-R.; Luo, S. *Hunan Nonferrous Metals* **2006**, 22(1), 60 (in Chinese).
(卓毓瑞, 罗丝, 湖南有色金属, **2006**, 22(1), 60.)
- Kolthoff, I. M.; Furman, N. H. *Potentiometric Titrations*, Wiley, New York, **1931**, p. 108.
- Kriowa, E.; Golombek, A.; Ariel, M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1968**, 16, 33.
- Umland, F.; Schumacher, E. 分析化学(日文), **1981**, 30(9), S1 (in Japanese).
- Gao, H. *Oscillography Titration*, Nanjing University Press, Nanjing, **1994**, pp. 431~571 (in Chinese).
(高鸿, 示波滴定, 南京大学出版社, 南京, **1994**, pp. 431~571.)
- Gao, H. *Oscillography Drug Analysis*, Sichuan Education Press, Chengdu, **1992**, pp. 104~428 (in Chinese).
(高鸿, 示波药物分析, 四川教育出版社, 成都, **1992**, pp. 104~428.)
- Zhang, S.-Y.; Guang, S.-Y.; Kong, X.-T.; Tang, B. *J. China Univ. Sci. Technol.* **1999**, 29(3), 373 (in Chinese).
(张胜义, 光善仪, 孔祥泰, 唐波, 中国科学技术大学学报, **1999**, 29(3), 373.)
- Bu, H.-Z.; Gao, H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 9(4), 323 (in Chinese).
(卜海之, 高鸿, 高等学校化学学报, **1998**, 9(4), 323.)
- Xing, B.-Z.; Weng, Y.-R.; Zhu, J.-J.; Gao, H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1991**, 12(2), 186 (in Chinese).
(邢宝忠, 翁筠蓉, 朱俊杰, 高鸿, 高等学校化学学报, **1991**, 12(2), 186.)
- Xu, W.-J.; Gao, H. *Acta Chim. Sinica* **1989**, 47, 42 (in Chinese).
(徐伟健, 高鸿, 化学学报, **1989**, 47, 42.)
- Zheng, J.-B.; Tao, F.-F. *Chin. J. Appl. Chem.* **2005**, 22(6), 595 (in Chinese).
(郑建斌, 陶福芳, 应用化学, **2005**, 22(6), 595.)
- Zheng, J.-B.; Ni, H.-G.; Zhang, H.-F. *Chin. J. Appl. Chem.* **2005**, 22(7), 726 (in Chinese).
(郑建斌, 倪宏刚, 张宏芳, 应用化学, **2005**, 22(7), 726.)
- Qi, T.-X. *PTCA Part B: Chem. Anal.* **2007**, 43(11), 934 (in Chinese).
(齐同喜, 理化检验-化学分册, **2007**, 43(11), 934.)
- Qi, T.-X. *PTCA Part B: Chem. Anal.* **2007**, 43(4), 323 (in Chinese).
(齐同喜, 理化检验-化学分册, **2007**, 43(4), 323.)
- Qi, L.; Qi, T.-X. *Metall. Anal.* **2010**, 30(4), 32 (in Chinese).
(齐蕾, 齐同喜, 冶金分析, **2010**, 30(4), 32.)
- Chang, W. B.; Li, K. A. *Concise Analytical Chemistry Manual*, Peking University Press, Beijing, **1999**, p. 512 (in Chinese).
(常文保, 李克安, 简明分析化学手册, 北京大学出版社, 北京, **1999**, p. 512.)
- Zhu, J. J.; Yao, D. Q.; Lu, B. Z.; Gao, H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1993**, 14(5), 614 (in Chinese).
(朱俊杰, 姚大庆, 卢宝柱, 高鸿, 高等学校化学学报, **1993**, 14(5), 614.)

(A1105071 Lu, Y.)