

玻璃碳汞膜电极阳极溶出法测定 头发中的铜、铅和镉

李建人 王 曙

(兰州大学化学系)

玻璃碳汞膜电极阳极溶出法是一种测定痕量金属简便和高灵敏度的方法,在环境科学中广泛应用^[1-3]。测定生物样品和自然环境中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。目前多以 KNO_3 (0.1N)^[2]、 KCl (0.1N) 和 HCl (0.02N)^[3]、 NH_4Cl (0.1N)^[3] 等作为底液。本文试验了以邻苯二甲酸氢钾为底液测定 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} , 峰形良好,并具有空白及残余电流小,溶液酸度易控制 (pH 维持在 4 左右)^[4] 等优点。头发样品常常用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 分解,但蒸发到冒 HClO_4 白烟时,滴加几滴 30% H_2O_2 ,则样品分解速度大大加快。

一、仪器和试剂

用国产 883 型笔录式极谱仪,扫描速度均为 0.33 伏/分,自行改装搅拌器,转速 1200 转/分。自制玻璃碳电极,以 Ag/AgCl 电极

为参考电极,用 KCl 饱和溶液作盐桥。电极处理方法见前文。

邻苯二甲酸氢钾饱和溶液,用分析纯试剂配制; Hg^{2+} 溶液, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 标准溶液,均用纯金属配制; KCl 饱和溶液,用棕色玻璃器皿提纯^[5]; HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 均用特纯试剂; H_2O_2 (30%)、 HBr 用分析纯试剂。全部实验过程使用二次蒸馏水。

氮气通过装有铜屑的管式炉除氧,温度约 500°C,并经过 KMnO_4 、浓 H_2SO_4 和水洗涤后使用。

二、条件试验

1. 电极的重现性

电极的重现性见表 1,表中数据均系第二次溶出峰高,下同。

2. 峰高与底液浓度、汞离子浓度和电解

偏低,但从不同时期采集的样品来看,两者的规律性一致,其含硫量均随进厂时间的增加而增高。另外我们用含硫量为 14.02% 的有机化合物(螟铃畏)进行了测定比较,燃烧法所得结果为 14.4%,湿灰化法为 13.24%,因此,我们认为用燃烧法测定植物叶片中的含硫量是可行的。至于植物叶片中的含硫量比湿灰化法低的原因,有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 陈耀祖编,半微量有机分析,275—278 页高等教育出版社 1965 年。
- [2] 胡振元,化学通报,7, 31(1959)。
- [3] 余仲建,谢粤忠,化学通报,5, 43(1964)。
- [4] 王玫馨,化学世界,2, 82(1959)。
- [5] 中国医学科学院药物研究所编,中草药有效成份的研究(第一分册),134—144 页人民卫生出版社,1972 年。
- [6] 上海市劳动卫生职业病防治院,分析化学,5, 367(1975)。
- [7] Chris, C. Y. Chan, Anal. Letters, 8 (9), 655(1975)。

表 1 电极的重现性

元素	浓度 (微克/20毫升)	测定次数及峰高(毫米)					最大百分误差
		1	2	3	4	平均	
Cd	2.0	52	54	54	52	53	+1.9—-1.9
Pb	5.0	91	100	108	91	93	+10.2—-7.1
Cu	1.0	49	48	45	59	48	+4.2—-6.2

电位的关系。

结果分别见图 1、图 2 和图 3。根据实验结果,我们选取底液浓度为 4.0 毫升/20 毫升

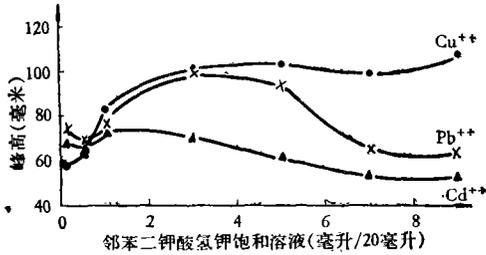


图 1 峰高与底液浓度的关系
Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺ 分别为 2.0、5.0 及 1.0 微克/20 毫升;电解时间 5 分钟;电流倍率 20。

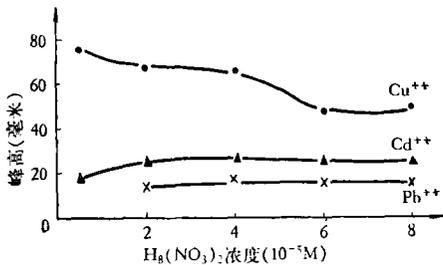


图 2 峰高与汞离子浓度的关系
Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺ 均为 1.0 微克/20 毫升;电解时间 5 分钟;电流倍率 20。

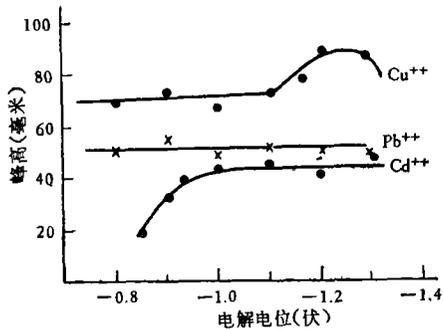


图 3 峰高与电解电位
Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺ 的关系分别为 2.0、5.0、1.0 微克/20 毫升。电解时间 3 分钟;电流倍率 20。

邻苯二甲酸氢钾饱和溶液, $4 \times 10^{-5} M$ Hg²⁺ 浓度.在此体系中 Zn²⁺ 的分解电位约为 -1.1 伏,为此,测定样品时,为了防止 Zn²⁺ 电沉积,故将电解电位控制在 -1.0—-1.05 伏(对 Ag/AgCl 电极)之间,则可勿需考虑 Zn²⁺ 的干扰。

3. 峰高与浓度的关系

因头发中测定元素的含量较低,仅就低

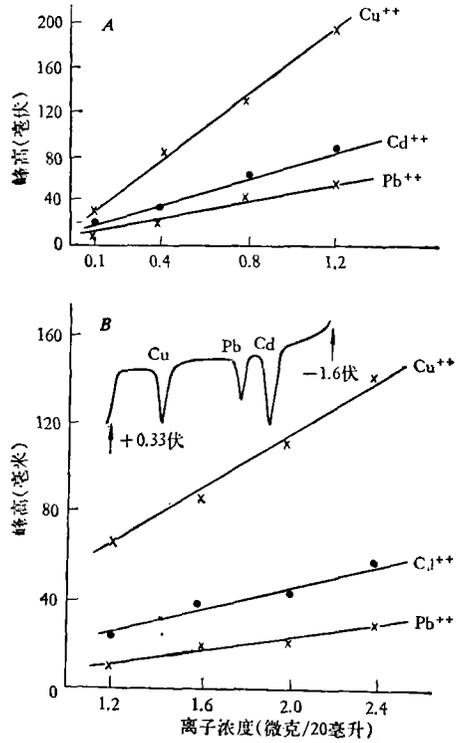


图 4 峰高与浓度的关系
A: Cd²⁺、Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 浓度 0.1—1.2 微克/20 毫升。电解时间 20 分钟;电流倍率 20。
B: Cd²⁺、Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 浓度 1.2—2.4 微克/20 毫升。电解时间 5 分钟;电流倍率 20。

阳极溶出曲线:

由 Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺ 的用量分别为 0.80、2.0 及 0.40 微克/20 毫升的溶液绘制。峰电位分别为 -0.64、-0.45 及 +0.02 伏(对 Ag/AgCl 电极)。

浓度时浓度和峰高的关系进行了试验。Cd²⁺、Pb²⁺和Cu²⁺在0.1至2.4微克/20毫升之间呈线性关系。结果见图4A及B。并在此给出阳极溶出曲线的图形。根据头发中存在的可能发生干扰的元素进行了试验，确定2倍的铋和100倍的铁(III)对测定无干扰。锡和硒用HBr挥发除去。某些杂质元素如Sb、Tl等，在头发中含量很低^[6]，故未考虑其干扰影响。

三、样品分析

称取0.3克洗净干燥后的头发样品于石英烧杯中，加入2毫升浓HClO₄和3毫升浓HNO₃，加热溶解，并继续蒸发到冒白烟，加入30% H₂O₂数滴，加热至透明状态(当冒烟时，如溶液还不够清亮，可再加几滴H₂O₂处理)，继续蒸发到干，再加0.5毫升浓HBr缓慢蒸干。冷却后，加入1—2滴HCl(1:1)

润湿残渣(加入HCl量不宜太多，因邻苯二甲酸溶解度较小，酸度高会发生沉淀)。加入4.0毫升邻苯二甲酸氢钾饱和溶液，0.8毫升 $1 \times 10^{-3}M$ Hg²⁺溶液，稀释至总体积为20毫升。

通氮10分钟后，在继续通氮情况下同时旋转玻璃碳电极，在-1.0—-1.05伏之间电沉积，电解结束后，立即停止搅拌和通氮，静置30秒钟后进行阳极溶出，第一次扫描到+0.2伏，立即调至-1.0—-1.05伏之间再次电沉积，重复前述操作，取第二次峰电流值，用比较法计算出样品中测定元素的含量。每份溶液测定前，在相同溶液中将电位调至+1.0伏进行电化学处理约1分钟，用润湿滤纸轻轻擦净电极表面，分别以氨水、乙醇、水洗净电极，备用。

回收率和样品分析结果分别见表2和表3。

表2 回收率试验

元 素 项 目	Cd		Pb		Cu	
	发 1	发 2	发 1	发 2	发 1	发 2
加入量(微克)	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00
检出量(微克)*	2.24	0.96	2.27	0.99	1.74	0.99
回收率(%)	112	96	113	99	87	99

* 扣除样品中成份的含量后得到的

表3 样品分析结果

含量(微克/克) 头发编号	Cd	Pb	Cu
1	0.16	1.7	7.0
2	1.1	4.0	7.8
3	0.14	1.4	9.5
4	0.41	4.9	3.8
5	0.50	4.4	3.1
6	0.76	1.6	2.3

参 考 文 献

- [1] Florence, T. M., J. Electroanal. Chem., **27**, 273 (1976).
- [2] 张寿松, 分析化学, **2** (2), 114 (1974).
- [3] 中国科学院环境化学研究所, 环境科学, **1**, 35 (1977).
- [4] 胡之德、张淑云、王曙, 科学通报, **2**, 34 (1962).
- [5] E. H. Виноградова, Зав. Лав., **26** (7), 796 (1960).
- [6] 小林纯、寺岡久之, 日本衛生学雜誌, **30** (1), 149 (1975).