

玻璃碳汞膜电极半微分阳极溶出法 测定人发中铜铅镉的若干问题讨论

鲍渭芳

摘 要

笔者把玻璃碳汞膜同位镀汞电极的半微分溶出法应用于人发中 Cu、Pb、Cd 的测定,为此对人发体系的实验条件进行了试验。结果选择加有丙酮的 0.1MKCl-NaAc/HAc 为底液。富集电位 ≤ 1.1 伏(VS:Ag-AgCl 电极)终止电位不能比零伏更正。测定 pH 则 铅铜 pH 为 4, 镉 pH 为 5 另外要特别注意防止玻璃碳电极上金属互化物的形成。这就要降低溶液浓度,减少富集时间,以及不让电极沾污等。

头发经清洗、干燥,硝酸高氯酸湿法消化后,分别配制成一定底液成份的测定液,通氮除氧富集一定时间,反向溶出,记录 $e-E$ 曲线。分别用标准加入法计算得 Cd、Pb、Cu 含量。

关于人发中微量元素的测定,近年来陆续有所报导,但方法各异。C. Chittleborough 对此已有评述^[1], J. T. Kinard 及 G. Chittleborough 等亦先后报导了应用悬汞电极差示脉冲阳极溶出伏安法测定人发及其它生物材料中痕量元素的工作^{[2][3]}。

半微分阳极溶出法在近年来得到了迅速发展,已被采用为痕量金属元素的一种分析方法^{[4][5]}。以 $e-E$ 曲线代替了常规阳极溶出法中的 $i-E$ 曲线,因而在灵敏度及分辨率方面,均得以明显提高。

汞膜(同位镀汞)电极上的峰高 e_{pp} 为:

$$e_{pp} = \frac{0.429n^{\frac{5}{2}} F^{\frac{5}{2}} V^{\frac{3}{2}} A t_p N^{\frac{1}{2}} D_0^{\frac{3}{2}} C}{\nu^{\frac{1}{6}} R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}$$

式中表明峰高与被测离子浓度、电极面积、预电解时间,以及扫描速率的 3/2 次方和电极转速的 1/2 次方成正比。

负峰电位 E_{np} 是定性分析的基础,

$$E_{np} = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0.656RT}{nF} + \frac{1.15RT}{nF} \log H$$

其中

$$H = \frac{RT}{nF} \times \frac{Vl^2}{D}$$

l 为汞膜厚度, V 为扫描速率。所以负峰电位随汞膜厚度和扫描速率的增加而向正电位方向移动。

笔者试图把玻璃碳汞膜(同位镀汞)电极的半微分溶出法运用于人发中铜、铅、镉的测定。

本文于1984年6月10日收到

为此,对人发体系的实验条件进行了一些试验,现提出其中几个问题进行如下讨论。

一、玻碳电极的预处理

阳极溶出分析法的关键是电极的质量。玻碳汞膜电极具有氢过电位高,化学稳定性好,不溶于汞,产生灵敏、尖锐的峰等优点。但在应用过程中要注意预防电极表面沾污,为此经常要进行电极清洗处理。先后用水、氨水、酒精仔细冲洗。必要时用抛光粉抛光和在氨性溶液中进行极化处理。

为了避免在通氮除氧时,气泡附着在电极上形成类似重量分析中的包夹和吸留共沉淀沾污,我们改变了通氮方法。在玻碳电极脱离液面的情况下鼓入氮气,通氮毕再将电极插入。

二、底液的选择

底液成份对阳极溶出法的结果有很大影响。KCl—NaAc/HAc 体系是通常使用的底液之一。我们将其用于标准溶液的测试,效果很好。但将其应用于头发样品中重金属测定时,却常常出现峰值电流不重现,甚至反常。尤其对铜峰影响较大,得不到光滑的正常的峰形。此时,还可见到汞膜电极上的涂层不均匀,表面亦易附着小气泡。虽经仔细清洗处理,仍得不到改善。于是我们试验在底液中加入适量丙酮。分别试用含丙酮 10%, 14%, 17%, 20% 的底液测定。其中除 10% 的图形仍不够光滑,有尖嘴状外,其余丙酮含量均能改善玻碳电极表面状况,以利金属离子正常的扩散、富集和溶出行为,从而得到了光滑、明晰的半微分阳极溶出峰,如图 1 所示。测定点也能重现,一般每个测定点都在第二次或第三次稳定可取。表 1 为人发试液连续测得的阳极溶出峰值(Cd 峰很低,故未列出)。

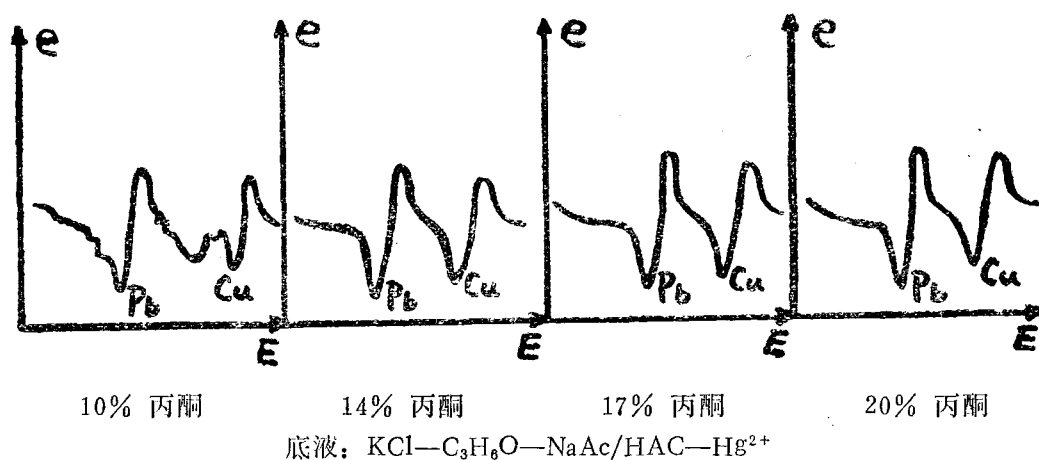


图 1. 不同丙酮含量时人发试液的阳极溶出峰(Pb,Cu)

在峰形、峰值好的前提下,尽量取丙酮含量较低的底液。根据实测结果,0.1 MKCl—15% 丙酮— 5×10^{-5} Hg²⁺—HAc/NaAc 是测定人发中 Cd、Pb、Cu 的适宜底液。

人发试液 Pb, Cu 阳极溶出峰

表1

测定次序	Pb (mm)	Cu (mm)
第一次	18.5	40.8
第二次	20.0	41.4
第三次	21.4	43.8
第四次	21.2	43.8

底液: 0.1MKCl—20% C₃H₆O—5 × 10⁻⁸MHg²⁺—NaAc/HAc(pH = 5)

三、富集电位和终止电位对峰电位及峰值电流的影响

为确定富集电位对人发试样中 Cu, Pb, Cd 峰电位及峰电流的影响。分别试验了 -1.3 伏, -1.2 伏, -1.1 伏, -1.0 伏, -0.9 伏等五种富集电位, 终止电位均为 0 伏。三元素联测如表 2 所示。结果表明, Cd, Pb, Cu 的富集电位 ≤ -1.1 伏 (VS, Ag-AgCl 电极) 为宜, 其峰值电流较稳定。

Cd, Pb, Cu 不同富集电位时的峰电位和峰电流

表2

富集电位(伏)	Cd		Pb		Cu	
	峰电位 (V)	峰电流 (mm)	峰电位 (V)	峰电流 (mm)	峰电位 (V)	峰电流 (mm)
-1.3	-0.67	3.0	-0.43	49.6	-0.25	10.0
	-0.68	3.0	-0.43	49.6	-0.25	10.0
-1.2	-0.69	2	-0.44	54.0	-0.23	17.0
	-0.69	2	-0.43	54.0	-0.24	19.5
-1.1	-0.67	1	-0.45	45.1	-0.24	13.0
	-0.67	1	-0.42	45.4	-0.24	13.5
-1.0	-0.66	2	-0.45	49.0	-0.24	19.4
	-0.66	2	-0.42	42.0	-0.24	15.0
-0.9	-0.82	1	-0.45	44.1	-0.27	11.0

终止电位对峰值稳定性也有影响, 经试验 Cd 在 -0.55 伏, Cu, Pb 在 0 伏较好。

在 0.1M 氯化物系中, 如果玻碳电极扫描终止电位比 0 伏更正, 则峰值反常。对 Cu 的影响更大, 具体见表 3。其原因可能是该电位下电极表面形成 Hg₂Cl₂ 薄膜, 肉眼也见有白色沉淀的不均匀分布。一旦形成甘汞, 就很难再溶出。除非重新抛光清洗。对此问题 T. M. Elorance^[6]亦有提及。

终止电位对峰电流峰形的影响(0.1M KCl)

表3

终止电位	峰	Pb 峰电流(mm)	Cu 峰电流(mm)	峰形
-0.1 伏		52.0	19.0	Cu 峰形不好与
		52.0	23.0	Hg 峰连接
0.0 伏		45.0	14.0	峰形好
		47.0	10.0	
		49.5	10.0	
		49.5	10.0	
+0.1 伏		55.0	23.0	Cu 峰形不好
		56.0	37.0	负峰消失
+0.2 伏		反常小	反常大	不成形

四、pH 值的影响

改变人发试液 pH 值时, 元素峰值电流也随之改变。如表 4 所示。

不同 pH 值人发试液的溶出峰值(三元素联测)

表4

pH值	峰值 (mm)	峰 值(mm)		
		Cd	Pb	Cu
2		很小	30.0	33.0
4	1		33.5	29.1
5	1.4		2.0	32.5

pH 5 以前对 Cu 影响不大。pH<5 Pb 峰影响不大, 在 pH5 左右, 明显下降。Cd 在人发中含量较少, 峰值低, 但在此段 pH 范围内, 峰值见有上升趋势。

铅铜测定 pH 选择为 4, 镉为 5。

五、玻碳电极上金属互化物的形成

阳极溶出分析遇到的一个特殊问题是电极金属之间易形成金属互化物。同位镀汞的玻碳电极尤为严重, 一旦形成金属间化合物, 电极表面性质将会发生变化使定量测定受到严重影响。测定液浓度是形成互化物与否的关键问题之一, 人发测定液 Cu, Pb 的浓度大致在几十个 ppb 时就可能在同位镀汞玻碳电极表面生成金属互化物。此外, 电极表面的沾污也会促进金属互化物的产生。

形成金属互化物后的阳极溶出峰出现畸变。贱金属成份的溶出峰受到抑制, 峰形矮而宽, 甚至消失, 贱金属成份的溶出峰电位且有负移的趋势, 而贵金属组份的溶出峰电位则有正移的趋势。见表 5。

人发试液元素间形成金属互化物时峰电流与峰电位的畸变情况 表5.

样品液	Zn		Pb		Cu	
	峰电位 (V)	峰电流 (mm)	峰电位 (V)	峰电流 (mm)	峰电位 (V)	峰电流 (mm)
人发试液 I (扫描: -1.8V-0V)	(1)-0.98	39	-0.45	10	-0.08	52
	(2)-0.83	250	-0.48	14	-1.05	77
	(3)-0.82	250	-0.47	19	-0.11	记录故障
人发试液 II (扫描: -1.6V-0V)	(1)-0.82	180	-0.48	7	-0.12	38
	(2)-0.81	97	-0.48	4	-0.13	18
	(3)-0.95	12	-0.45	3	-0.09	11

注:每毫升样品液中含0.01252克头发

表中各三次的测试,浓度条件都一样,但电极表面状况不一样,元素富集溶出行为也就不一样。

六、发样中 Cd、Pb、Cu 含量

试测的某人的几个发样,是两个时间(相隔一个月)剪下的头发。没有区分发尖与发根,是随机混合样。

1. 头发的清洗与消化 将发样贮存在清洁的小瓶中,防止表面进一步吸附环境中的元素。分析时,取一定量头发,先用二次蒸馏水洗,然后用丙酮浸洗两次。再用石英蒸馏器的三次蒸馏水冲洗若干次,最后用丙酮除去水份,放在相对温度为45%的干燥器中备用。

称0.5g头发,置于石英小烧杯中,加5ml浓硝酸,在电热板上加热近沸,蒸发至1~2ml后,冷却,加入1ml高氯酸,再加热至冒尽白烟。冷却加1ml浓盐酸溶解残渣,煮沸使呈完全透明液体状。移入50ml石英容量瓶中,加入25ml 0.2 M KCl溶液, 0.01 M Hg(NO₃)₂ 10滴,用三次蒸馏水冲稀至刻度待测。

2. 镉的测定 取上述50ml容量瓶中的消化液10ml,通氮除氧,加丙酮2ml,溶液pH为5,选择适当灵敏度和扫描速度。在-1.1V电解富集2分钟,静止30秒,同时氮封,于-1.1至-0.55V扫描溶出,记录溶出电流对时间的半微分*e*值,清洗电极。采用标准加入法计算含量。

铜铅联测 取上述50ml容量瓶中的消化液2ml,加底液8ml(0.1MKCl~20% C₃H₆O ~5×10⁻⁵MHg²⁺) pH为4。通氮除氧。在-1.0V下电解富集2分钟,于-1.0V至0V扫描溶出,记录Pb,Cu溶出电流对时间的半微分*e*值。分别用标准加入法算得含量。结果见表6。

表6

样品标号	元素含量		
	Cd(μg/g)	Pb(μg/g)	Cu(μg/g)
发样 1	0.1095	1.986	5.597
发样 2	0.1426	1.977	6.087
发样 3	0.1105	2.721	6.266

参 考 文 献

- [1] G. Chittleborough, *The Sci. Total Environ.*, 14(1980)53.
- [2] J. T. Kinard, *Anal. Lett.*, 10(1977)1147.
- [3] G. Chittleborough, *Anal. Chim. Acta*, 119(1980)235.
- [4] 朱果逸,汪尔康, *分析化学*. 4(1981)486.
- [5] M. Goto and D. Ishii, *J. Electroanal. Chem.*, 61(1975)361.
- [6] T. M. Florence, *Anal. Chim. Acta* 119(1980)217.

Discussion on the Determination of Copper, Lead, Cadmium by Semi-differential Stripping with Glassy-Carbon Mercury Film Electrodes

Bao Weifang

Abstract

The detn. of copper, lead and cadmium in human hair has been made by means of the semi-differential stripping with GCMFES. Some efforts have been made for the selection of operating conditions. The recommendation results are as follows. Bulk solns., 0.1 M KCl-NaAc/HAc with some acetone; collecting potential ≤ -1.1 V (VS, Ag/AgCl electrode); rest potential 0V; pH of solns., 4 for detn. of Pb and Cu, 5 for Cd. In addition, we must pay attention to the prevention of the formation of metallic co-compounds. The decreasing of concn. of soln. and collection time and the avoiding of contamination of the electrode are very important for this purpose.

After washing, drying and wet digestion of hair, the testing soln. was prepared with bulk soln. Then some nitrogen was introduced to remove oxygen. Collecting for some time, stripped in the opposite direction, *e*-*E* curve was recorded. The amounts of Cd, Pb and Cu were got by standard addition methods separately.