

环境污染分析中 示波极谱法连续测定镉、铜和锌

地理系 莫大伦

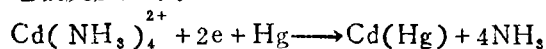
采矿、冶炼、化工、电镀等工业“三废”中，常含有镉、铅、铜、锌等重金属，它们能在生物和人体中积累，引起慢性中毒。在评价环境质量时，须有效地检测这些金属对水、土、作物的污染。

由于化学比色法有一定的局限性，从1976年起，我们对示波极谱测定方法进行了探索。本方法选用氯化铵—氢氧化铵作底液，以亚硫酸钠除氧，动物胶抑制极大，可以获得镉、铜、锌的良好波形，并在同一底液中连续进行测定。在普通JP—1型示波极谱仪上，检出极限镉为0.2微克/毫升，铜和锌为0.2—0.4微克/毫升。

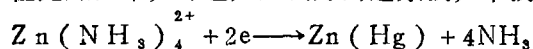
一、原理

镉在0.75N氯化铵—2.5N氢氧化铵底液中，以亚硫酸钠除氧，动物胶抑制极大，可以得到良好的还原波，半波电位为-0.85伏。

电极反应如下：

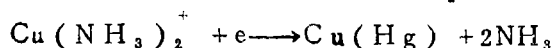
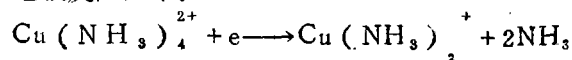


在此底液中，锌也产生良好的还原波，半波电位为-1.43伏。电极反应如下：



铜在上述铵底液中产生两个还原波，半波电位分别为-0.26伏及-0.52伏。

电极反应如下：



实际应用中依据第二个波作定量测定。

二、器材

1、JP—1型示波极谱仪，滴汞电极作阴极，饱和甘汞电极作阳极。

2、所用试剂为分析纯，全部用重蒸水或无离子水配制。

① 氯化铵——氢氧化铵底液：将氯化铵160克及亚硫酸钠40克溶解于少量水中加氨水700毫升，再用水稀释至1升，摇匀。

② 0.5%动物胶溶液(临时配制)：称动物胶0.5克于100毫升热水(70—80℃)中，加热搅拌至完全溶解(聚乙烯醇配制时可加盐酸几滴助溶，配后可在较长时间内使用)。

③ 镉标准溶液：称取金属镉0.5000克于150毫升烧杯中，加1:1硝酸10毫升溶解蒸干，加盐酸5毫升重复蒸干二次，然后加2毫升盐酸和30毫升水，加热使盐类溶解，冷却，移入500毫升容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液每毫升含镉1毫克。

④ 锌标准溶液：称取金属锌1.0000克用1:1盐酸20毫升溶解后，移入1升量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液每毫升含锌1毫克。

⑤ 铜标准溶液：称取金属铜1.0000克，加入10毫升1:1硝酸，加热溶解后，加入1:1硫酸10毫升，蒸发至冒白烟，冷后，加水溶解，移入1升量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液每毫升含铜1毫克。

三、方 法

1、样品预处理

① 生物材料。果蔬作物：水洗后，再用蒸馏水或无离子水冲洗，晾干，称取约200克，切碎，混合均匀，谷物豆类：用“四分法”取适量(200~250克)样品磨碎，三鸟、鱼类：取内脏或一定部位的肌肉，水洗，吸干表面水分，捣碎供测定生物材料，经上述处理后，然后制成灰分。

② 土壤和底质。分别测定全镉、铜、锌和可溶性镉、铜、和锌。

供试样品需先风干，用“四分法”取适量(100~200克)磨碎，过60目筛，备用。

全镉、铜和锌：准确称取1克样品，用6克无水碳酸钠充分混匀，移入铂坩埚中，于茂福炉900℃下熔融，冷却，分次加入30毫升浓盐酸溶解残渣并洗入250毫升烧杯中，加10毫升1%动物胶，摇匀过滤脱硅，用热蒸馏水反复洗涤滤渣至无氯离子，滤液用另一烧杯收集，蒸发浓缩至近干。残渣用水溶解，移入100毫升量瓶中，稀释至刻度。

可溶性镉、铜和锌：准确称取20克样品，置于250毫升三角瓶中，用蒸馏水湿润后，分次加入双氧水氧化有机质，48小时后加入PH6~6.5的1N醋酸铵溶液100毫升，浸提、过滤，蒸发至近干，残渣用水溶解，移入50毫升量瓶中，稀释至刻度。

③ 水。取250~500毫升水样(如混浊，需先过滤)，分次加入250毫升有柄蒸发皿中，在电热板上蒸发浓缩至近干。

2、示波极谱测定

①生物材料。在盛有灰分的蒸发皿中，以少许盐酸湿润，加15—20毫升水混匀，加盖微热，完全溶解后取出，水洗蒸发皿内壁，再加热片刻。冷后倾入50毫升量瓶中，加氯化铵——氢氧化铵底液12.5毫升及动物胶溶液1毫升。加水至刻度，摇匀，放置澄清后，倾出上层清液于电解池中，用示波极谱，在起始电位-0.65伏处作图测镉波，-0.3伏处作图测铜波，1.1伏处作图测锌波。

②土壤和底质。吸取样品分析液和样品浸提液各25毫升，分别置于(1)号和(2)号两个50毫升容量瓶中，加氯化铵——氢氧化铵底液12.5毫升，动物胶溶液1毫升，加水至刻度，摇匀，放置澄清后，倾出上层清液于电解池中，用示波极谱作图，以(1)号试液测定全镉、铜、锌；(2)号试液测定可溶性镉、铜、锌。

③水样。在盛有干渣的蒸发皿中，以少许盐酸湿润，加15~20毫升水混匀，加盖微热，溶解后取出，水洗蒸发皿内壁，再加热片刻，冷后倾入50毫升量瓶中，依次加入氯化铵——氢氧化铵底液12.5毫升、动物胶溶液1毫升。加水至刻度，摇匀，取上层清液作图，分别测定镉、铜和锌。

根据各类试样镉、铜和锌的含量，分别制备相应的标准液，按试样分析手续作图。用直接比较法或工作曲线法计算结果。

3、结果计算

①比较法：将标准与试样所得的波高进行直接比较而求出未知试样的百分含量。计算公式如下：

$$\text{试样中待测元素}\% = f_x \times h_x \times \frac{w_{\text{标}} \times 100}{f_{\text{标}} \times h_{\text{标}}} \times \frac{1}{G}$$

式中：

$h_{\text{标}}$ 、 h_x ——分别为标准、样品的波高(毫米或格数)。

$f_{\text{标}}$ 、 f_x ——分别为标准与样品的灵敏度。

$w_{\text{标}}$ ——标准中待测元素的含量(毫克)。

G ——样品重量(毫克)。

在大批分析中可以将□内数先计算出作为常数 K ，则：

$$\text{试样中待测元素}\% = f_x \times h_x \times \frac{K}{G}$$

计算时必须使标准浓度与样品浓度大致相同， K 值之获得必须十分准确。(取不同浓度的标准各三份， K 值误差不超过2%，然后取其平均值。)

②工作曲线法：取一系列标准溶液在与样品分析相同的条件下作图。以所测峰电流作为纵坐标，标准浓度(微克)为横坐标，取得各点连成一条标准曲线，然后由测得样品的峰电流在曲线上查出样品的含量，并按下式计算：

$$\text{试样中待测元素(毫克/公斤)} = \frac{c}{w}$$

式中:

c ——样品相应的标准溶液浓度(微克)

w ——样品重(克)

四、讨 论

1、经反复试验,发现铍底液法可以对环境样品中镉、铜和锌进行连续测定,具有操作简单、灵敏、快速的特点。但铍底液易挥发,在待测液制备好后应尽快作极谱分析,以免影响结果的再现性。

2、在铍底液中,铜、镍大于0.2%时影响镉的测定;铁、铝含量高时,应考虑铁、铝氢氧化物对镉的吸附,但低于10%时,实际上没有影响。

钴、钒波与锌波重叠,干扰测定。

铜波在锌波之前,大量铜存在时,对锌的测定有影响,可按下列手续除铜:

样品分解蒸干后,加盐酸1毫升溶解残渣,加水10毫升,加热使盐类溶解,冷后,加还原铁粉0.2~0.5克,搅拌至铁(Ⅲ)完全还原并析出海绵状金属铜,过滤,用0.5%盐酸洗涤5—6次(洗涤液中加少量铁粉以防铜被氧化),残渣弃去,于滤液中加入30%过氧化氢0.5毫升,蒸干后,再按分析手续进行。

锰波在锌波之后,大量锰存在会引起锌波尾倾斜,可按下列手续除锰:

移入量瓶前均按常法进行,但应加入不含亚硫酸钠的底液,摇动下逐滴加入30%过氧化氢,将二价锰氧化为二氧化锰沉淀析出为止,放置过夜使过量的过氧化氢分解,然后加亚硫酸钠1克,用水稀释至刻度,按常法完成测定。

铈(Ⅰ)波与铜波重合,但铈的含量一般甚微,可不考虑。

3、如用硝酸处理的样品,必须除尽残余的硝酸。因为硝酸根的存在,会使铍波的极限电流偏斜,引起测量波高的误差。方法是:高温灰化样品时,使硝酸分解或用盐酸蒸干将硝酸赶尽。

4、在拟定条件下50毫升中含10微克至1毫克的镉、铜和锌时,波高与浓度基本成线性关系,低浓度时锌略偏小,线性关系稍差。

5、在普通示波极谱仪上如配合玻璃炭电极使用,其检测灵敏度将进一步提高。