

极谱分析法连续测定痕量铅和镉

张卫华^① 金贞淑 赵丹庆 马国春 王凤权

(内蒙古民族大学化学系 内蒙古通辽市 028043)

摘 要

研究了 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 与 KCl-酒石酸钠-三乙醇胺-明胶体系的二次导数极谱波。在 $pH=4.5$ 的 HAc-NaAc 介质中, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 分别于 $-0.46V$ 和 $-0.64V$ 电位处产生一良好的极谱波。峰电流与 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度分别在 $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1} g \cdot L^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-3} g \cdot L^{-1}$ 范围内呈线性关系。 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的检出限分别为 $1 \times 10^{-7} g \cdot L^{-1}$ 和 $5 \times 10^{-7} g \cdot L^{-1}$ 。本法准确、简便、快速、选择性强。已直接用于饮料中铅和镉的连续测定,同时也对酒及面粉样品进行了测定,回收率分别为 99.9%—100.1% 和 97.0%—104.8%。

关键词 极谱分析法,连续测定,铅,镉,白酒,饮料,面粉。

中图分类号: O657.14 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2002)03-0335-03

1 前言

铅和镉都是生物毒性元素,由于它们进入体内后不易排出而导致积累性中毒,对人的智力、体质和免疫功能产生不良影响,对肝和肾的危害尤为严重^[1],所以是国家标准分析中规定必须检测的元素。目前测定铅和镉的方法较多^[2-4],但是使用极谱法连续测定这 2 种元素的方法报道不多。试验表明在 HAc-NaAc ($pH=4.5$)、氯化钾、酒石酸钠、三乙醇胺、明胶体系中可连续测定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ,而且方法简便、快速、准确,具有选择性、灵敏度、分辨率高,重现性好等优点。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

JP-303 型极谱分析仪(成都仪器厂),滴汞电极、铂电极、饱和甘汞电极组成三电极系统,以及 BJC-210SP 型打印机。

Pb^{2+} 标准溶液 ($100 \mu g \cdot mL^{-1}$): 用硝酸铅溶解稀释配制; Cd^{2+} 标准溶液 ($100 \mu g \cdot mL^{-1}$): 用硝酸镉溶解稀释配制。使用前稀释成所需浓度。HAc-NaAc ($pH=4.5$); 氯化钾 ($1 mol \cdot L^{-1}$); 酒石酸钠 (50%); 三乙醇胺 (1:1); 明胶 (15%)。

所用试剂均为分析纯,实验用水为二次石英蒸馏水。

2.2 测定方法

于 50mL 容量瓶中依次加入 HAc-NaAc 缓冲溶液 10mL,氯化钾 8mL,酒石酸钠 2mL,三乙醇胺 0.5mL,明胶 0.5mL,再移取一定体积的 Pb^{2+} 标准溶液和一定体积的 Cd^{2+} 标准溶液,用二次石

① 联系人,电话: (0475) 8313057

作者简介: 张卫华 (1960-),女,吉林省双辽县人,副教授,从事分析化学的教学与研究工作。

收稿日期: 2001-11-26

英蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。在极谱分析仪上连续测定 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的二次导数波高。

3 结果和讨论

3.1 底液的选择

对 KCl EDTA(乙二胺四乙酸)、 C_7H_5OH (苯甲醛)、 CH_3COOH (醋酸)、 HNO_3 、 H_2SO_4 、HCl、NaOH、OP(OP 乳化剂)、CTMAB(十六烷基三甲基溴化铵)、 HAc^-NaAc 、酒石酸钠、明胶、柠檬酸钠、三乙醇胺及上述组分的不同浓度、不同用量、不同配比进行了试验。结果表明, 按照测定方法选择底液及其用量, 对铅和镉的连续测定具有灵敏度高、分辨率高、选择性好、线性范围宽等特点, 见图 1。

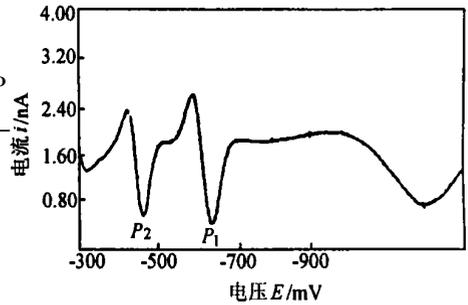


图 1 连续极谱波峰

P_1 — Cd^{2+} 波峰; P_2 — Pb^{2+} 波峰

3.2 底液酸度的选择

试验发现在 $pH=4.5$ 的 $HAc-NaAc$ 介质中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 能产生还原波。 $HAc-NaAc$ 的溶液用量在 5—15 mL 时为宜, 不仅波形稳定, 灵敏度也较高, 所以选用 $HAc-NaAc$ 为 10 mL。

3.3 KCl 用量的影响

在 KCl 溶液中峰形较好, 峰电流较大, 所以选 KCl 作为支持电解质。其他条件不变时, 当 KCl 浓度增加时 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的峰电流都增加; 当 KCl 增至 6—10 mL 时, 两者峰电流变化不明显; 当 KCl 用量再继续增加, Pb^{2+} 的峰电流稍有增加, 但 Cd^{2+} 的电流逐渐减少, 所以选择 8 mL 作为 KCl 的最佳用量。

3.4 其他试剂用量的影响

在测定体系中加入酒石酸钠, 可使峰电流稳定且稍有增加, 试验发现加入酒石酸钠 2 mL 时效果最佳, 若超过 2 mL, 灵敏度有所降低; 三乙醇胺可以消除一些可能存在的干扰离子的影响, 加入三乙醇胺, Pb^{2+} 的峰电流变化不明显, 但 Cd^{2+} 峰电流稍有增加, 试验发现三乙醇胺加入 0.5 mL 效果最佳, 若超过 0.8 mL, 灵敏度降低。

3.5 共存离子的影响及其消除

在含 Pb^{2+} ($0.4 \mu g \cdot mL^{-1}$)、 Cd^{2+} ($0.4 \mu g \cdot mL^{-1}$) 的试液中允许不小于 2000 倍共存 K^+ 、 Na^+ 、 Ac^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ; 1050 倍的 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} ; 500 倍的 Ni^{2+} ; 250 倍的 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Sn^{2+} ; 50 倍的 Fe^{3+} ; Bi^{3+} 对 Pb^{2+} 是 100 倍, 对 Cd^{2+} 是 250 倍不干扰。一般饮料、面粉中 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子含量极微不产生干扰^[5]。饮料中含丰富的 Fe^{3+} , 在该体系中铁的峰电位为 $-0.61V$, Fe^{3+} 峰使 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 峰形发生变形。试验发现三乙醇胺的加入消除了微量 Fe^{3+} 的干扰。在测定样品时若 Fe^{3+} 含量过高可加入适量盐酸羟胺消除其干扰。

3.6 校准曲线

在最佳底液条件下, 按实验方法配制 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 标准系列溶液, 测定各浓度的 Pb^{2+} 峰电流和 Cd^{2+} 峰电流, 以峰电流对离子各浓度作图, 绘制校准曲线。采用回归方程计算, Pb^{2+} 浓度与峰电流校准曲线的线性相关系数 $r=0.9999$, 回归方程 $y=122.9x-0.5430$, 标准偏差 (S) 为 2.0 nA。 Cd^{2+} 浓度与峰电流校准曲线线性相关系数 $r=0.9999$, 回归方程 $y=180.0x-1.855$, 标准偏差 (S) 为 3.3 nA。

4 试样分析及回收实验

量取 30mL 酒样品, 加热除去乙醇后, 再加浓 H_2SO_4 2.0mL, 浓 HNO_3 2.0mL, 小火消化至白烟冒尽, 冷却, 加水溶解定容于 10mL 容量瓶中^[6]。矿泉水不需要处理直接取 15mL 即可测定。称取 5g 精面粉放在干燥的坩埚里加热至完全炭化, 再移入高温炉内定温 500°C 2~3h 灰化完全, 取出冷却后加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液 2mL, 再定容于 50mL 容量瓶中, 取 10mL 处理面粉溶液进行分析。上述样品分别按实验方法测定 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的二阶导数波峰, 用校准曲线法计算试样中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的含量。样品测定结果见表 1。

表 1 样品分析及回收率

样品	标准 Pb^{2+}	标准 Cd^{2+}	Pb^{2+} 测得量	Cd^{2+} 测得量	回收率(%)	
					Pb^{2+}	Cd^{2+}
样品 1 ^a 标准	0.1122	0.1024	0.1683	0.1073	100.1	104.8
样品 1			0.0560			
样品 2 ^b 标准	0.1094	0.1098	0.1123	0.1131	100.0	103.0
样品 2			0.0029			
样品 3 ^c 标准	0.2106	2.2330	0.2666	2.1660	99.86	97.0
样品 3			0.0563			
样品 4 ^d 标准	0.1034	0.1126	0.1035	0.2180	100.1	100.2
样品 4			0.1052			

注: 样品 1 为阿尔山矿泉水; 样品 2 为乐百士矿泉水; 样品 3 为东方酒宝; 样品 4 为精制面粉。

参考文献

- [1] 姚绍龙. 铅(镉)二-(邻-甲基)硫卡巴脲配合物吸附极谱波法连续测定铅和镉的研究[J]. 分析试验室, 2000, 19(2): 5-8.
- [2] 柳仁民, 刘道杰, 孙爱玲. 黄原酯棉富集分离 $(\text{CdL})^{2+}$ 罗丹明 6-G 明胶体系双波长光度法测定水中痕量镉[J]. 分析试验室, 1995, 14(2): 68.
- [3] 张淑云, 王曙, 税必刚. 镉(II)-1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑啉酮-5 配合物吸附波的研究[J]. 分析试验室, 1995, 14(4): 8.
- [4] 汪尔康等. 示波极谱及其应用[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1984: 59.
- [5] 但德忠. 微分电位溶出法连续测定饮料中铜、铅、镉、锌[J]. 分析试验室, 2000, 19(2): 27-30.
- [6] 崔昆燕, 曾峰. $\text{Mn(II)}-\text{Br-PADAP-Triton X-100}$ 析相光度法测定酒中微量锰[J]. 理化检验(化学分册), 1994, 30(4): 204-206.

Study on Continuous Determination of Trace Lead and Cadmium by Polarographic Analysis

ZHANG Wei-Hua JIN Zhen-Shu ZHAO Dan-Qing MA Guo-Chun WANG Feng-Quan
(Department of Chemistry, N eimen ggu N ational University, Tongliao, N eimen ggu 028043, P. R. China)

Abstract

In a solution of HAc-NaAc at $\text{pH} = 4.5$, the second derivative polarographic waves of the Pb^{2+} and Cd^{2+} with $\text{KCl-Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}$ -gelation systems at the potential of -0.46V and -0.64V were obtained respectively. Peak currents are respectively linearly proportional to the concentration of Pb^{2+} in the range of $1 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-1} \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and the concentration of Cd^{2+} in the range of $5 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-3} \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The detection limits of lead and cadmium are respectively $1 \times 10^{-7} \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $5 \times 10^{-7} \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The method is simple and rapid with high selectivity. It was applied to the continuous determination of lead and cadmium in beverages, white spirit and wheat flour. The rates of recoveries of the method are respectively 99.0% - 100.1% and 97.0% - 104.8%.

Key words Polarographic Analysis, Continuous Determination, Pb, Cd, White Spirit, Beverage, Wheat Flour.