

微分电位溶出分析法测定植株中的 铅和镉*

印天寿

(安徽农业技术师范学院)

POTENTIOMETRIC STRIPPING ANALYSIS METHOD FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF Pb AND Cd IN PLANTS

Yin Tianshou

(Anhui Agrotechnique Teachers College, Fengyang, Anhui)

铅和镉都是环境中主要污染物质。随着工业“三废”的排放,它们的威胁越来越大,除直接对作物产量造成影响外,还在籽粒中大量积累,影响品质,危害人体健康,关系到“痛痛病”的发生^[1]与大工业城市犯罪率的增加^[2]。因此,测定植株中铅和镉已经成为农化分析中的重要项目,而且还将一天比一天重要。

但目前大都还采用双硫脲光度法测定^[2]。铅及镉不仅需要分别称样、制液、测定;而且方法的灵敏性都不高,需要反复萃取分离浓缩,测定镉更需要进行滤纸层析,正戊醇显谱,双硫脲喷雾,切环,灰化,溶解,最后以镉试剂显色及比色。于是,寻找灵敏、准确、简快的新方法有着极为重要的意义。

电位溶出法是1976年瑞典 D. Jagner 在阳极溶出伏安法的基础上发展起来的新的电化学分析法^[6]。其设备更简单、干扰更少、灵敏度更高、分辨率更好,且不需除氧,故已经成为当今电化学分析方面普遍瞩目的一个重要领域。理论研究已逐渐完善^[3,4];仪器设备正推陈出新^[5];分析方法在不断开拓,但绝大多数还是属卫生防疫部门方面的,在农化方面则迄今尚未见到。

本文将最新推出的 DPSA-2 型微分电位溶出仪应用于农化分析中,进行植株铅和镉的测定。结果表明,方法简易快速,是植株中铅和镉分析的理想方法。

* 于群英、陈世勇、唐玉华等同志参加工作。

1) 参见谢振翅,1985: 发展的农业微量元素和八十年代锌素研究,1985年全国性土壤农化学术会议论文选集。

一、基本原理

测定采用同位镀汞法。它包括两个独立而又联系的过程,即富集过程与溶出过程。方法是在 Pb^{++} 、 Cd^{++} 试样溶液中滴入 Hg^{++} 液数滴,当插入玻碳电极并在电极上加负于汞沉积电位的恒电流进行电解,溶液 Pb^{++} 、 Cd^{++} 还原成金属,与汞生成汞齐富集于电极上,此为富集过程。电解一定时间后断开恒电流电路,借氧化剂(在此为溶解氧或 Hg^{++})氧化作用使电极表面的汞齐化铅与镉氧化为 Pb^{++} 与 Cd^{++} 溶出进入溶液,此为溶出过程。汞齐化金属在氧化溶出过程中按其氧化还原电位顺序氧化,因镉的氧化还原电位较铅低,故首先溶出,此时玻碳电极便具有镉的正常电位;待其完全氧化溶出后,铅才氧化溶出,玻碳电极随之转变至铅的新电位。由于镉与铅在汞膜中氧化溶出时间峰值 $(dt/dE)_{max}$ 与溶液中 Cd^{++} 、 Pb^{++} 浓度值 $(C_{R(i)})$ 成正比关系^[1],故记录所得溶出曲线,

$$C_{R(i)} = \left(\frac{dt}{dE} \right)_{max} \cdot \frac{3RT}{nF} \cdot C_{ox} \cdot \left(\frac{D_R}{D_{ox}} \right)^{-2/3} \cdot t_d^{-1}$$

根据峰高便可得出溶液中 Cd^{++} 、 Pb^{++} 浓度式中 t_d 、 D_R 、 D_{ox} 、 C_{ox} 均为常数,分别为预电解富集时间、 Pb^{++} 及 Cd^{++} 与氧化剂在汞齐层中的浓度、溶液中氧化剂 Hg^{++} 浓度。因溶液中氧化剂 Hg^{++} 的浓度较大,故可认为是恒定的。

二、实验方法

(一) 仪器和试剂

DPSA-2 型微分电位溶出分析仪、JNDP-2 型记忆显示器、JCZ-A 型圆盘旋转玻碳电极(均由山东电讯七厂产)、铂电极、217 型饱和甘汞电极、20 μ l 微量进样器(上海保西玻碳仪器厂产)、50ml 烧杯(G-17); 2ppm 铅及 1ppm 镉标准液、同位镀汞液 (Hg^{++} 1mg/ml); 饱和氯化钾液、6mol HCl、浓硝酸、高氯酸和 H_2O_2 (30%)。

(二) 实验方法

(1) 称植株试样 0.3 克于 50ml 石英坩锅中,加 HNO_3 - $HClO_4$ (5:1) 6ml, 消煮至冒 $HClO_4$ 白烟,冷后先后三次加 H_2O_2 1—2ml 蒸干,至残渣淡黄色时止。冷后加盐酸 (5:1) 5ml, 蒸发至近干,加水定容至 15ml。

(2) 测铅取消化液 2ml, 测镉取 10ml, 均用 50ml 烧杯,加水至 20ml, 各加镀汞液 4 滴、6mol HCl 4 滴、饱和氯化钾液 8 滴(如铅、镉含量相差不大,可取适量溶液在同一份溶液中同时测定铅和镉)。

(3) 插入三支电极,选定电解参数: 电解电位 -1.0V、记录上限 -0.9V、下限 -0.2V、电解时间为 140 秒、搅拌时间为 100 秒、灵敏度 III、增益 1/5,按启动键进行静止溶出,待溶出后自记忆显示器上观察溶出曲线。第一次不记录(因溶液可能未混匀),重新按启动键从第二次开始记录,连续记录三次,测荧光屏坐标上的峰高(按格数记算)取平均值。根据峰高从标准线查出铅、镉微克数再计算其含量。即:

$$\text{植株铅(或镉)含量 (ppm)} = \text{查出铅(或镉)微克} \times \frac{15}{2} \left(\text{或} \frac{15}{10} \right) \frac{1}{0.3}$$

(4) 标准线系取空白消化液操作,选定参数同上,按启动键待溶出后记录第一条溶出曲线为铅或镉的空白(亦即从第二次起记录),然后用微量进样器加铅或镉标准液每次 15 微升(μ l),连续加 4—5 次,分别记录峰高。

三、结果与讨论

(一) 溶出峰试验 铅、镉同时存在时,两峰明显分开,分辨情况良好,表明能满足用于其分别定量。计算溶出峰电位分别为铅 -0.472V 及镉 -0.696V (图1)。

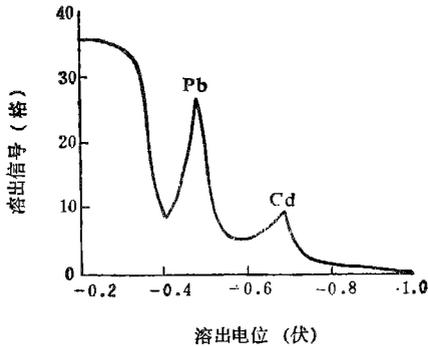


图1 溶出峰试验

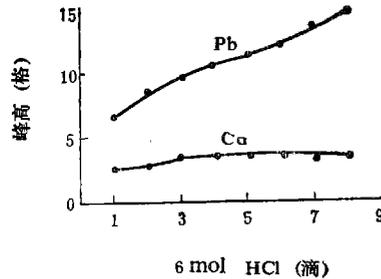


图2 盐酸量试验

(二) 底液试验 由于制备试样溶液曾加盐酸蒸发近干,溶液含少量盐酸,故以盐酸作为底液进行试验,其结果以4滴用量为好(图2)。另发现在底液中加入适量饱和氯化钾后,有一定的增益作用(图3),测定时选用氯化钾溶液8滴为好。

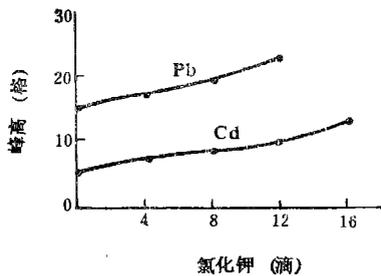


图3 氯化钾量试验

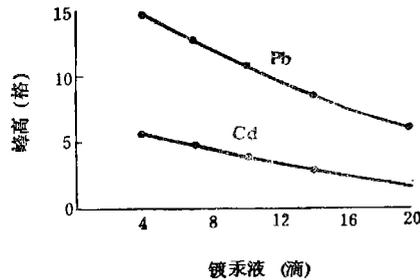


图4 镀汞液影响

(三) 镀汞液影响 据 Jagner 研究,加汞量不宜太低,要掌握既应保证沉积在电极上的全部金属都能生成汞齐,又应避免氧化性杂质显著地起氧化作用,据我们试验以4滴作为起始用量,表明用量也不宜过多,否则汞膜随之增厚,测定灵敏度会相应下降(图4)。

(四) 电解参数影响 各电解参数均产生影响。增大预电解电位,电解效率有所提高,但增至 -1.3V 铅峰反而下降,继续增至 -1.4V 则铅峰消失(图5),可能因电位太负,工作电极与辅助电极产生气泡严重影响分析。延长电解时间能提高测定灵敏度,有利于更低量铅、镉测定;反之则灵敏度下降,但有利于较高量铅、镉的测定,因可缩短分析时间(图6)。延长静止时间(电解时间减搅拌时间为静止时间)至60秒,对铅、镉测定无大影

响,但如果继续延长,则峰高明显下降(图7)。增大电极转速,虽测定灵敏度提高,但在每分钟转速为2000前后变化比较平稳,故我们选用了此转速(图8)。选用的灵敏度III档及增益1/5档均属灵敏度最高档,为的是有利于铅、镉低含量测定,否则,仅改变灵敏度细调节器的增益档次从1/5、1/10到1/20,对测定均产生很大影响,严重时峰消失(图9)。

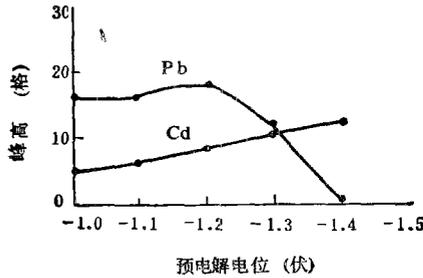


图5 预电解电位影响

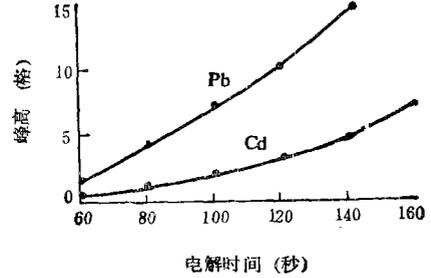


图6 电解时间影响

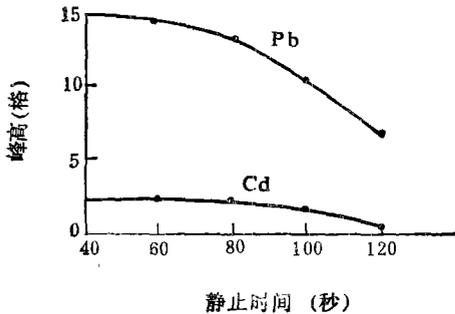


图7 静止时间影响

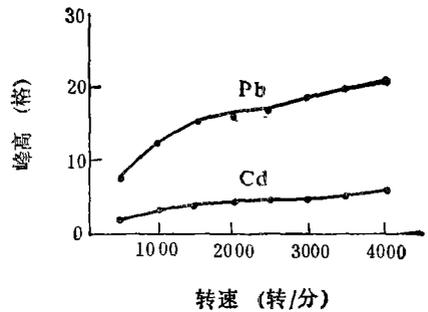


图8 电极转速影响

(五) 重现性及线性试验 不仅重现性较好(表1);线性亦好(图10),铅及镉回归方程及相关系数分别为:铅 $y = 3.90 + 91.3x$, $r = 0.999$;镉 $y = -4.10 + 22.0x$, $r = 0.998$ 。

(六) 玻碳电极质量的影响 此点至关重要。正常电极的溶出速度应适中;如太快,可测峰高的范围虽宽,对铅分析有利,但因难于记录溶出信号,使峰的到来“推迟”,而不利于镉的分析(即标准不通过原点,向微克-轴后方严重后移);太慢,则较早进入饱和状态,平台甚长,在铅峰电位处可测峰高接近消失,即对电位校正元素铅的分析不利,但有利于镉的分析,不出现“推迟”现象。图11中的I、II、III线为用快、中、慢速玻碳电极试验记录得到的三条空白溶出曲线,故观察空白溶出曲线形状便可适当挑选合适的玻碳电极。否则,应按资料¹⁾方法进行相应处理。

(七) 干扰试验 一般植株试样,成分多而不复杂,故使用上面的标准线法干扰可以不计。但如分析成分复杂的样品,则不可以不考虑干扰而应采用标准添加法。图12中线I为不存在干扰离子溶液中连续添加铅 $0.1\mu\text{g}$ 二次所测得的铅线,铅 $0.2\mu\text{g}$ 的峰高

1) 参见山东电讯七厂,1987: 电位溶出技术资料(微分电位溶出仪使用经验介绍与实验介绍)。

表 1 重现性试验(峰高)

项目	同一溶液测定		相同浓度不同溶液测定		
	Pb	Cd	Pb	Cd	
测定次数	1	13.0	12.7	3.5	
	2	13.0	12.3	3.1	
	3	13.0	13.1	3.3	
	4	12.5	3.0	13.2	3.2
	5	13.2	3.2	12.7	3.2
	6	13.2	3.2	12.5	3.2
平均值	12.98	3.17	12.75	3.25	
样本标准差	0.256	0.82	0.345	0.14	
变异系数(%)	1.95	2.5	2.71	4.2	

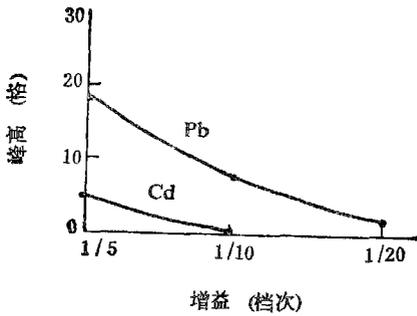


图 9 灵敏度及增益影响

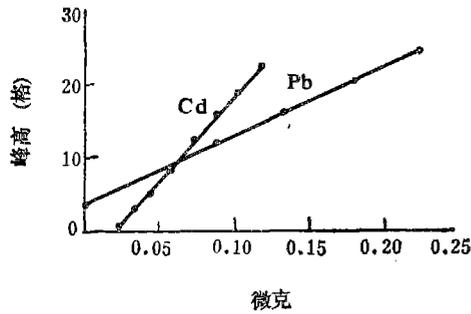


图 10 线性试验

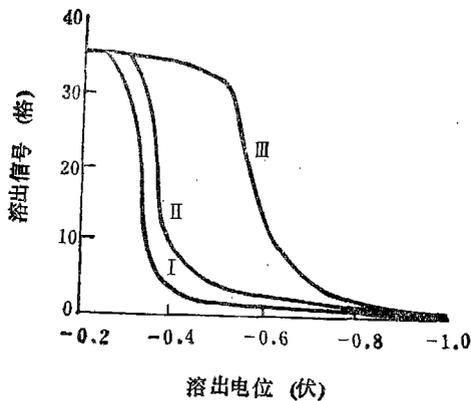


图 11 不同三电极空白溶出曲线

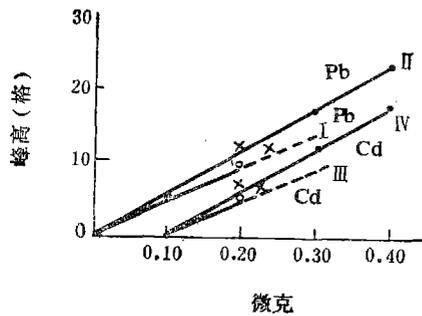


图 12 标准添加法消除干扰试验

为 9.5 格在“0”处;此时分别加 Ca^{++} 、 Mg^{++} 800 及 400 μg , 则测得峰高上升为 11.2 格“×”处,即测定受到干扰,按干扰离子不存在情况计算含铅量已是 0.235 μg 在“*”处,即造成约 17.5% 的正误差。但如使用标准添加法连续加铅 0.1 μg 二次,根据线 II 测量 11.2 格

峰高处的铅量则仍为 $0.2\mu\text{g}$ 无误。线 III、IV 为镉的测定,情况相同。

(八) 回收试验 在试样(试验样品用小麦)中加入一定量的铅与镉按试样全过程进行分析,回收率在 95—115% 之间(表 2)。

表 2 植株试样铅、镉回收试验

序号	加入量(微克)		测出量(微克)		回收率(%)	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
1	0.050	0.050	0.060	0.047	120.0	94.0
2	0.075	0.075	0.070	0.080	93.3	114.0
3	0.100	0.075	0.105	0.083	105.0	110.7
4	0.125	0.100	0.135	0.105	108.0	105.0

参 考 文 献

- [1] 裘家奎等,1979: 元素与人。70—78 页,江苏科学技术出版社。
 [2] 中国科学院南京土壤研究所微量元素组, 1979: 土壤和植物中微量元素分析方法。200—207, 223—229, 332, 410—412 页,科学出版社。
 [3] 张寿松等,1983: 电位溶出时间方程式及其实验验证。分析化学,第 11 卷 7 期 495 页。
 [4] 郭学文,1986: 微分电位溶出仪及其性能测试,分析化学,第 14 卷 3 期,166 页。
 [5] 山东电讯七厂,1986: DPSA-1 型微分电位溶出分析仪,分析化学,第 14 卷 2 期封六。
 [6] Jagner D. and Grenel, A. 1976: Electrochemical stripping analysis, Anal Chim. Acta., 83: 19.

《土壤条件与植物生长》——新书介绍

《土壤条件与植物生长》第十一版(1988 年),A. 魏尔德 (Allen Wild) 主编。

《土壤条件与植物生长》一书,从第一版(1912 年)到第十一版(1988)先后凡 76 年,在这漫长的 3/4 世纪中,生物科学、农业实践和技术科学都有很大的进展。这本书也从 168 页的讲义扩展到 991 页的巨著。今天我们分成四个阶段来介绍编写这本书的过程。

第一阶段(1912—1920)

第一版《土壤条件与植物生长》是 1912 年由 E. J. 腊塞尔 (Russell) 编写的农业化学讲义,共 168 页。当时他正在筹建英国的洛桑试验站 (Rothamsted Experimental Station)。

第二版(1915),第三版(1917)由 E. J. 腊塞尔修改补充,仍是农业化学讲义。

第二阶段(1921—1937)

第四版(1921)成为洛桑试验站农业化学专著。这一版 E. J. 腊塞尔做了较多的补充。第一章“序言——历史的回顾”中, E. J. 腊塞尔全面地总结了从十七世纪以来农业化学研究的进展过程。这篇序言从第四版至第十一版(1988)没有大的变动。序言条理清晰,文字精通。大约在 1970 年前后,这篇序言曾作为英国农学院学生的讲义。本书的第四版在国内少数图书馆中存有原本。