

金电极二次导数阳极溶出伏安法测定尿汞

徐金瑞 劉以娥

(应用化学系)

摘 要

本文报导用金电极二次导数阳极溶出伏安法测定尿汞。 $H_2SO_4-KMnO_4$ 为尿液的消化剂, 消化温度 $90^\circ C$ 左右, 消化时间3小时, 过量 $KMnO_4$ 用 H_2O_2 还原。低于 $20\text{ppb}Hg^{2+}$ 浓度和溶出峰高成线性关系, 检出限低于 0.05ppb 。测定 $20\text{ppb}Hg^{2+}$ 时的相对标准偏差为2.5%, 回收率达99%。尿中常见无机离子浓度高于3倍正常值也不干扰汞的测定。

汞是剧毒元素, 由于种种原因, 环境中可能污染微量汞。尿汞含量的测定可以作为环境污染监测的项目之一。正常人尿汞含量应低于 50ppb 。

目前, 尿汞的测定多半采用24小时冷消化双硫脲比色法^[1], 但嫌费时, 且尿成分复杂, 干扰较多。原子吸收法测定尿汞, 也有很多报导^[2, 3], 其方法的灵敏度高, 干扰少。虽然阳极溶出法测定环境试样中汞已有不少报导^[4—7], 但未见采用二次导数阳极溶出伏安法测定尿汞。本文建立了以 $H_2SO_4-KMnO_4$ 热消化3小时, 利用 H_2O_2 还原多余的 $KMnO_4$, 消化后的尿液直接采用金电极二次导数阳极溶出伏安法测定尿汞, 大大降低了残余电流, 减少了干扰, 低于 0.05ppb 的汞仍可测定, 也缩短了分析时间。

实 验 部 分

一、仪器

1.79-1型伏安仪: 扫程 $0\sim+0.9V$, 扫速 $100\text{mV}/\text{sec}$, 测量选择二次导数, 电流倍率除另加说明外均置 $\times 0.05$ 。

2.LZ3-104函数记录仪: 量程置 $100\text{mV}/\text{cm}$, 量程Y除另加说明外均置 10mV 。

3.电极: 工作电极为AD-2型金电极, 测定前在细绒布上以牙膏磨料磨数分钟。参考电极为232型甘汞电极。对电极为213型铂丝电极。

4.电解池: 50ml 玻璃烧杯, 用磁力搅拌器固定速度搅拌。

二、试剂

1.汞标准溶液的配制: 称取 $0.2710\text{g}HgCl_2$ (分析纯), 溶于少量稀 HNO_3 后转移至 100ml

本文1985年9月3日收到。

容量瓶中,用二次蒸馏水稀释至刻度,则得 2.00mg/ml 的汞标准溶液,使用时按要求稀释之。

2. 试剂均为分析纯或优级纯。

3. 蒸馏水为二次蒸馏水。

三、实验步骤

移取尿液置于凯氏消化瓶中,加入一定量 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—KMnO}_4$,装上空气冷凝管,热消化一定时间后,用还原剂还原过量 KMnO_4 ,稀释至一定体积。取消化后的溶液 50ml 置于电解池中,无须除氧,在搅拌下于 OV (对 SCE)富集一定时间后,停止搅拌,静置 30s ,立即以 100mV/sec 的速度扫描溶出,记录二次导数阳极溶出伏安曲线。扫描后,换用 $0.1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 作为溶出液(以免电极表面出现暗红色沉积物而钝化),在 $+0.9\text{V}$ (对 SCE)溶出 3min 后电极用于下一次测定。

结果与讨论

一、尿液消化条件的选择

据报导^[8],尿中的有机汞几乎是不作分析的,因为从机理上讲,在尿中以有机汞的形态被排出是很少有的,所以对于尿通常是作总汞量的分析,崔春国的研究^[5]指出,在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—KCl}$ 体系中,汞的存在形式(无机汞离子、氯化甲基汞或氯化乙基汞)对测定结果无影响。因此,本实验不考虑汞的存在形式,但是尿汞测定仍须破坏其中的有机物。而尿样冷消化,即使采用强氧化剂 KMnO_4 ,也须要 24h 以上的消化时间。为了缩短分析时间,本实验对尿液的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—KMnO}_4$ 热消化条件进行摸索。

1. 汞溶出峰高与消化温度的关系

凯氏消化瓶中加入 75ml 尿样, 6ml 浓 H_2SO_4 , 1ml 2ppmHg^{2+} 和 1.5gKMnO_4 ,装上空气冷凝管,在不同温度下的水浴中放置 3h 后,用 H_2O_2 还原过量的 KMnO_4 至溶液清彻透明,煮沸溶液除去 H_2O_2 ,加水稀释至 100ml ,移 50ml 置于电解池中,无须除氧,在 OV (对 SCE)富集 5min ,静置 30s 后,测得的汞溶出峰高与温度关系如图1所示。

结果表明,在上述条件下,消化温度高于 80°C 时,汞的溶出峰高出现平台,即尿液已经充分消化,本实验选择 90°C 作为消化温度。

2. 消化时间对汞溶出峰高的影响

消化温度为 90°C ,其他条件同上,试验了消化时间对溶出峰高的影响,其结果如图1。

从图1可以看出,当消化时间为 3h 以上,峰高不变,故本实验选择消化时间为 3h 。

3. 浓 H_2SO_4 加入量对汞溶出峰高的影响

热消化时间为 3h ,其他条件同上,改

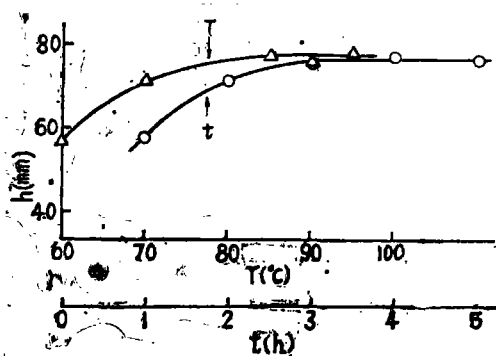


图1 消化温度和时间对汞溶出峰高的影响

变浓 H_2SO_4 加入量,测得的溶出峰高与浓 H_2SO_4 加入量的关系如图2。结果表明,当选择浓 H_2SO_4 加入量为6ml时,峰最高。

4. 汞溶出峰高与 $KMnO_4$ 加入量的关系

浓 H_2SO_4 加入量为6ml,其他条件同上,不同加入量 $KMnO_4$ 对尿液中汞的溶出峰高的影响如图2。可见,开始时随着 $KMnO_4$ 量的增加,峰高也增加,当 $KMnO_4$ 量大于1.2g时,曲线出现平台,说明消化已经完全, $KMnO_4$ 引入的汞空白也可以忽略不计。 $KMnO_4$ 加入量太少,消化不完全,加入量太多,溶出时金电极表面容易出现暗红色沉积物,影响电极性能。本实验选择 $KMnO_4$ 加入量为1.5g。

5. 还原剂的选择

消化条件同上,比较了 H_2O_2 和 $NH_2OH \cdot HCl$ 作为过量 $KMnO_4$ 的还原剂对汞的溶出峰的影响,结果如图3所示。

从图3可以看出, $NH_2OH \cdot HCl$ 作为还原剂时,溶出峰稍高,但峰形大大不如使用 H_2O_2 时好,本实验选用 H_2O_2 作为过量 $KMnO_4$ 的还原剂。

二、汞溶出峰高与预电解电位的关系

在上述条件下,利用消化后的尿液,试验了预电解电位对汞溶出峰高的影响如图4。

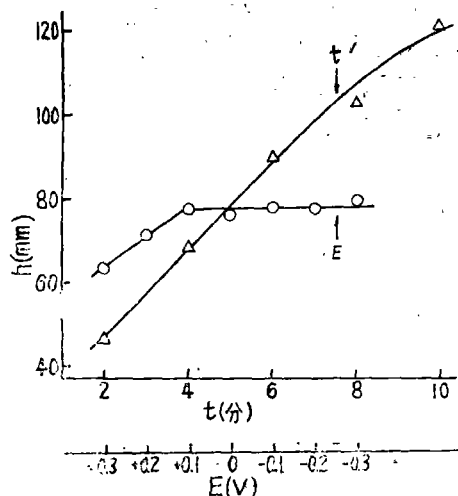


图4 预电解电位和时间对汞溶出峰高的影响

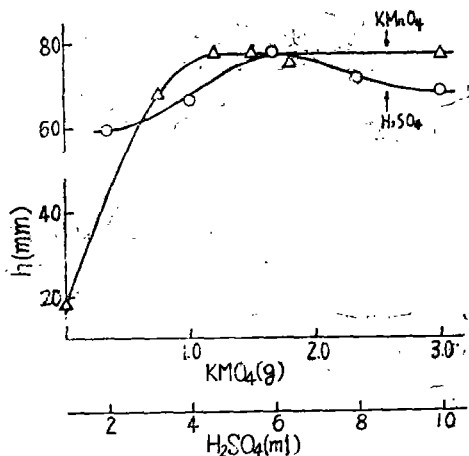


图2 浓 H_2SO_4 和 $KMnO_4$ 加入量对汞溶出峰高的影响

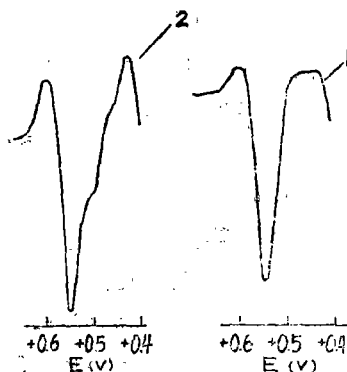


图3 H_2O_2 和 $NH_2OH \cdot HCl$ 对汞溶出峰的影响 1— H_2O_2 2— $NH_2OH \cdot HCl$

结果表明,当预电解电位为 $+0.1 \sim -0.3V$ (对SCE)时,汞的溶出峰最高,且恒定,故本实验选择 $0V$ (对SCE)作为预电解电位。电位过负,由于尿成分十分复杂,电极上沉积的元素就越多,因而,受干扰的机会也增加。

三、预电解时间对汞溶出峰高的影响

尿的消化和实验条件均同前,试验了预电解时间对汞溶出峰高的影响,结果如图4所示。

从图4可以看出,7分钟以内,随时间增加,

峰高直线上升,随后稍有下降。本实验选用预电解5分钟。

四、汞溶出峰与其浓度的关系

消化后的尿液(试液)作为底液,添加0—20ppb Hg^{2+} ,在OV(对SCE)预电解5分钟,试验了 Hg 溶出峰与其浓度的关系,结果如图5(a)所示。如尿汞含量低,伏安仪灵敏度置于 $\times 0.025$,记录仪Y轴置于5mV,其他条件同上,添加0~1ppb Hg^{2+} 的峰高与浓度的关系,如图5(b)所示。可见在上述浓度范围内,峰高与浓度呈线性关系,利用标准添加法或曲线外推,可求出尿样中汞的浓度。

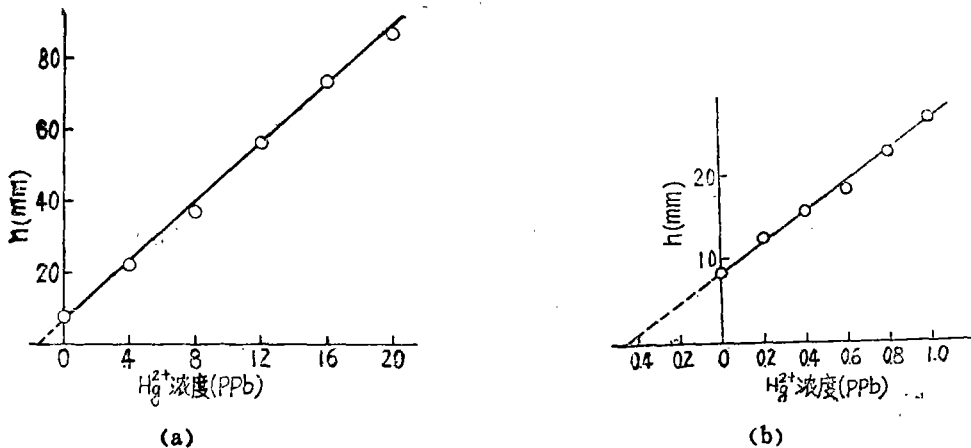


图5 汞溶出峰高与其浓度的关系

消化后的尿液作为底液,添加60, 100, 300ppb Hg^{2+} ,在同样条件下(除伏安仪灵敏度置于 $\times 0.1$,记录仪Y轴置于50mV外)记录二次导数阳极溶出伏安曲线,结果如图6(a)。从图6(a)可知,如尿汞含量过高,汞溶出峰出现双峰,影响定量分析,在测定之前应适当稀释尿液。

五、灵敏度和再现性

为了了解方法的灵敏度,用二次石英蒸馏水代替尿液,按照同样的消化条件,伏安仪灵敏度置于 $\times 0.01$,记录仪Y轴置于5mV,其他实验条件同上,测得空白(不外加汞)和添加入0.05ppb Hg^{2+} 的二次导数阳极溶出伏安曲线如图6(b)所示,其峰高分别为8mm和12mm,可见低至0.05ppb以下的汞仍可测定。

用约20ppb Hg^{2+} 的尿液消化,实验条件相同,重复测定9次,相对标准偏差为2.5%。

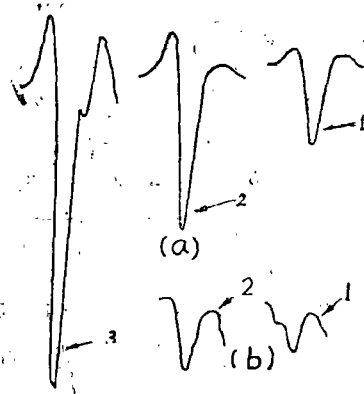


图6 (a) 汞浓度对溶出峰的影响(1—60ppb, 2—100ppb, 3—300ppb), (b) 灵敏度曲线(1—空白, 2—加0.05ppb Hg^{2+})

六、干扰实验

尿成分复杂, 含有较多的有机物及无机物, 经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—KMnO}_4$ 消化后, 有机物已破坏, 本文仅就尿中常见无机离子对汞测定的影响进行实验。底液均为75ml尿, 加入6ml浓 H_2SO_4 , 0.1ml 2ppm Hg^{2+} 和1.5g KMnO_4 , 消化3小时后, 用 H_2O_2 还原, 并加水稀释至100ml。然后移50ml添加干扰离子进行实验, 结果表明, 3倍于正常含量^[1]的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} 和正常含量的无机磷对汞的测定均无影响。

七、回收率

取75ml尿二份, 消化前第一份不外加 Hg^{2+} , 第二份加20ppb Hg^{2+} , 按上述条件消化后, 分别测其峰高, 结果如表1所示。

表1 回收率实验

尿 液	1#		2#
Hg^{2+} 浓度	空白	测定1#空白后加20ppb Hg^{2+}	消化前加20ppb Hg^{2+}
峰高(mm)	1.6	78.0	77.1

计算结果表明, 回收率可达99%。

八、尿样测定

1. 若蒸馏水汞空白低, 取尿液75ml置于消化瓶中, 加入6ml浓 H_2SO_4 , 1.5g KMnO_4 , 装上空气冷凝管, 在90℃水浴中放置3小时后, 用 H_2O_2 除去过量 KMnO_4 , 用水稀释至100ml。移50ml消化后的尿液于电解池中, 0V(对SCE)预电解5分钟, 静置30秒后, 记录二次导数阳极溶出伏安曲线。继以标准添加法或曲线外推测定其尿汞含量, 对七个人的测定结果如表2所示。

表2 尿汞测定结果

试样号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
尿汞含量(ppb)	3.3	3.2	2.5	0.8	0.5	0.8	0.9

1#、2#、3#系极谱分析人员的尿液

2. 若蒸馏水汞空白高, 为了消除蒸馏水空白的影响, 取100ml尿液置于消化瓶中, 加入2g KMnO_4 , 其他条件同上, 消化后的尿液直接用于阳极溶出伏安法测定尿汞。

参 考 文 献

- [1] 崔福生, 医学生化检验手册, 天津科学技术出版社, (1982), 472.
[2] J. W. Robinson and E. M. Skelly, Spectrosc. Lett., 16, (1983), 117.
[3] M. Filippelli, Analyst, 109, (1984), 515.
[4] M. Goto, K. Ikenoya and D. Ishii, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, (1980), 3567.
[5] 崔春国, 环境科学, 3, 6, (1982), 47.
[6] 汪尔康、李爱国、张寿松, 环境科学, 1, (1979), 24.
[7] L. Sipos, J. Golimmowski, P. Valenta and H. W. Nurnberg, Fresenius Z. Anal. Chem., 298, (1979), 1.
[8] 黄致远等译, 汞的分析方法, 原子能出版社, (1979), 80.

Determination of Mercury in Urine by Anodic
Stripping 2nd Order Differential Voltammetry
with a Gold Disk Electrode

Xu Jnrui Liu Yie

Abstract

A method for determination of trace mercury in urine by anodic stripping 2nd order differential voltammetry with a gold disk electrode is reported. H_2SO_4 — KMnO_4 are chosen as digestion reagents for urine, and it needs a digestion time of 3 hrs. for a temperature of about 90°C . The excess KMnO_4 may be removed by H_2O_2 . It shows a linear relation of peak stripping of mercury to its concentration up to 20ppb, and a detection limit lower than 0.05ppb. And it shows a relative standard deviation of ca. 2.5% and a 99% recovery for a 20ppb level. The determination is not interfered by those inorganic ions usual found in urine even up to 3 times normal value.