

金电极二次导数阳极溶出 伏安法测定尿铜

刘以钺 徐金瑞

(应用化学系)

摘 要

本文提出了金电极二次导数阳极溶出伏安法测定尿铜的方法。 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ 为尿液的消化剂,水浴 90°C 消化1.5小时后,过量 KMnO_4 用 H_2O_2 还原,低于 20ppbCu^{2+} 浓度和铜溶出峰高成线性关系,检出限为 0.4ppb ,测定 5ppbCu^{2+} 时的相对标准偏差为 3.2% ,测定 10ppbCu^{2+} 时的回收率为 $96\text{--}105\%$ 。 PO_4^{3-} 浓度比正常值高限浓度高一倍时对尿铜测定有干扰,但其它常见无机离子浓度达到两倍正常值高限浓度均不干扰。

一、前 言

铜是生物体所必须的微量元素之一,它在生物体内具有特殊的功用。铜的缺乏可引起贫血、严重的生长和代谢紊乱等疾病。尿铜排泄量的测定在临床上对一些疾病具有诊断价值。测定尿铜的方法很多,最常用的有二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法^[1],但操作较烦,灵敏度较低。原子吸收分光光度法^[2,3]灵敏度高,准确度好,是测定尿铜最理想的方法,但仪器设备昂贵。利用阳极溶出伏安法测定环境试样中的铜,国内外已有不少报导^[4-7],但未见采用二次导数阳极溶出伏安法测定尿铜。

本文在金电极二次导数阳极溶出伏安法测定尿汞^[8]的基础上建立了尿铜的测定方法。尿样经 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ 水浴 90°C 消化后,用 H_2O_2 还原过量的 KMnO_4 后直接采用金电极二次导数阳极溶出伏安法测定铜的含量。结果表明残余电流小,干扰少,低至 0.4ppbCu^{2+} 的尿铜仍可测定,也大大地缩短了分析时间。

二、实验部分

1. 仪器

(1) 79-1型伏安分析仪: 扫程 $-0.2\text{--}+0.7\text{V}$, 扫速 $+100\text{mV/s}$, 测量选择 d^2I/dt^2 ,

本文1986年10月10日收到。

电流倍率0.05或0.1。

(2) LZ3-104函数记录仪: 量程 $X100\text{mV}$, $Y10\text{mV}$ 。

(3) 电极: 工作电极AD-2型金盘电极, 测定前在细绒布上以牙膏磨料磨数分钟。参考电极232型饱和甘汞电极。对电极213型铂丝电极。

(4) 电解池: 50ml烧杯, 磁力搅拌器搅拌。

2. 试剂

(1) 铜标准储备液: mg/ml , 使用时按需要稀释之。

(2) 溶出液: $1.75\text{N H}_2\text{SO}_4$ 。

(3) 蒸馏水为二次蒸馏水。

(4) 试剂均为分析纯或优级纯。

3. 实验步骤

移取尿液置于凯氏消化瓶中, 加入一定量的 KMnO_4 和浓 H_2SO_4 , 在水浴中消化一定时间后; 用 H_2O_2 还原过量 KMnO_4 , 煮沸赶尽 H_2O_2 , 定容。取50ml于电解池中, 无须除氧, 在搅拌下, 预电解一定时间后, 停止搅拌, 静置30秒, 立即以 100mV/s 的速度扫描溶出, 记录二次导数阳极溶出伏安曲线。扫描后, 换用溶出液, 在 $+1.4\text{V}$ (对SCE)溶出2分钟后, 电极用于下一次测定。

三、结果与讨论

1. 尿液消化条件的选择

据文献^[6]所载, 尿液的消化采用 H_2SO_4 - KMnO_4 热消化, 以破坏尿中的有机物。

(1) 消化时间对铜溶出峰高的影响:

移取75ml尿液于500ml凯氏烧瓶中, 加入6ml浓 H_2SO_4 , 2.2g KMnO_4 , 摇匀后置于 90°C 水浴消化一定时间, 其间经常摇动烧瓶, 使其消化完全, 取出冷却, 用30% H_2O_2 还原过量 KMnO_4 , 将所得无色透明溶液煮沸, 赶尽多余 H_2O_2 后转移至100ml容量瓶定容。取50ml于电解池中, -0.2V 富集3分钟, 静置30秒后扫描, 测得铜溶出峰高与消化时间的关系如图1所示。

图1表明, 消化时间从0.5—5h铜的溶出峰高基本不变, 消化完全。由于尿成分复杂, 为保证消化完全, 本实验选择消化时间为1.5小时。

(2) 消化温度对铜溶出峰高的影响:

消化时间为1.5小时, 其它条件同上, 试验了消化温度对铜溶出峰高的影响, 结果如图1所示。

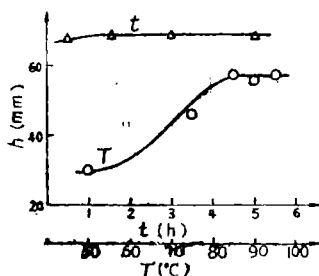


图1 消化时间 t 和温度 T 对铜溶出峰高 h 的影响

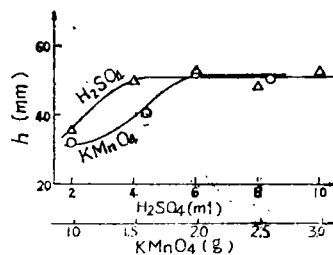


图2 H_2SO_4 和 KMnO_4 加入量对铜溶出峰高 h 的影响

从图1可见,温度从85—95℃,铜溶出峰高已趋于平稳,本实验选择90℃作为消化温度。

(3) 浓 H_2SO_4 加入量对铜溶出峰高的影响:

消化温度为90℃,其它条件同上,但改变浓 H_2SO_4 加入量,测得铜溶出峰高与浓 H_2SO_4 加入量的关系如图2所示。结果表明,在4—10 ml 浓 H_2SO_4 加入量时,铜溶出峰高已出现平台,故本实验选择浓 H_2SO_4 加入量为6ml。

(4) $KMnO_4$ 加入量对铜溶出峰高的影响:

浓 H_2SO_4 加入量为6 ml,其它条件同上,但改变 $KMnO_4$ 加入量,测得溶出峰高与 $KMnO_4$ 加入量的关系如图2所示。结果表明, $KMnO_4$ 加入量为2g以上时,铜的溶出峰高不变,故本实验选择 $KMnO_4$ 用量为2.2 g,如发现消化后试液未现 $KMnO_4$ 的红色,可适当添加 $KMnO_4$,使消化完全。

2. 预电解电位对铜溶出峰高的影响

移取按上述条件消化的试液50ml于电解池中,添加40ppb Cu^{2+} ,试验了预电解电位对铜溶出峰高的影响,结果如图3所示,故本实验取预电解电位为-0.2V(溶出峰电位为+0.32V)。

3. 预电解时间对铜溶出峰高的影响

改变预电解时间,其它条件同上,试验了预电解时间对铜溶出峰高的影响,结果如图3所示。可见,随着预电解时间的增加,铜溶出峰高成线性增加。本实验选择预电解时间为3分钟,已能满足尿铜测定的要求。

4. 铜溶出峰高与浓度关系

以消化液为底液,在-0.2 V预电解3分钟,其它条件同上,用标准加入法试验了 Cu^{2+} 浓度添加至21ppb时,铜溶出峰高与浓度的关系,结果如图4所示。可见,在上述浓度范围内,铜溶出峰高与浓度成线性关系,将曲线外推或计算,可求出该消化液(试液)中铜的浓度。

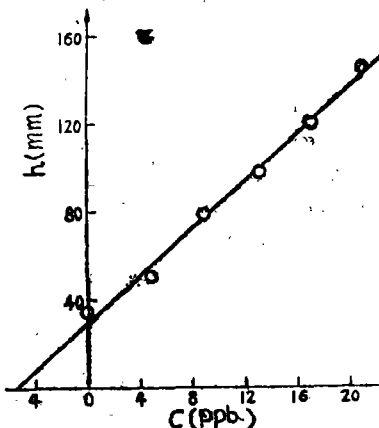


图4 铜溶出峰高 h 与 Cu^{2+} 浓度 C 关系

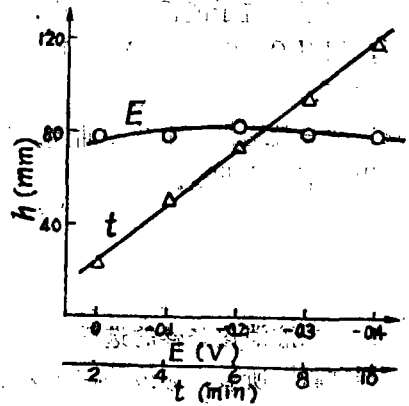


图3 预解电位 E 和时间 t 对铜溶出峰高 h 的影响

以消化液为底液(即空白样),在上述实验条件下,测得其铜溶出峰高。添加0.4 ppb Cu^{2+} 后,峰高增加6mm,可见,低至0.4 ppb的尿铜仍可测定。

5. 干扰实验

在50ml消化后的尿液中添加10ppb Cu^{2+} ,测出铜溶出峰高 h_0 。再添加一定量干扰元素,测出相应的峰高 h ,结果列于表1。

从表1可以看出, PO_4^{3-} 为正常值高限浓度的一倍时,没有干扰,但高于一倍,峰高降低,其它常见无机离子浓度达到两倍正常值高限浓度均不干扰尿铜

的测定。

表1 干扰元素的影响

元 素	消化后尿液 + 10 ppb Cu ²⁺ , h_0 (mm)	消化后尿液 + 10ppb Cu ²⁺ 添加干扰元素	
		添加量(mg)	\bar{h}
KCl	103	150	108
		300	103
		450	104
		600*	103
		900	98
		1200	98
NaCl	63	1300*	63
Ca ²⁺	65	80*	67
Mg ²⁺	58	10*	58
		25	61
Zn ²⁺	82	0.02*	83
		0.05	76
		0.10	82
Pb ²⁺	50	4×10^{-4} *	53
		8×10^{-4}	56
PO ₄ ³⁻	62	800	64
		1200	67
		1600	47
		2000*	40

*系两倍于正常值高限浓度

6. 再现性和回收率

用同一份尿样(~5 ppb Cu²⁺), 在同样消化、测定等实验条件下, 平行测定4个样品, 结果如表2所示。

表2 测定方法的再现性

样品编号	1	2	3	4
h (mm)	154, 160	158, 165	159, 145	166, 160
\bar{h} (mm)	157	162	152	163

据以上数据, 方法的相对标准偏差为3.2%。

在两份已知尿铜量的试液中, 分别添加 10 ppb Cu²⁺, 按操作步骤测得的回收值分别为 10.5 和 9.6 ppb Cu²⁺, 故回收率约为 96—105 %。

7. 尿样的测定

取尿液75ml置于消化瓶中,加入6ml浓硫酸,2.2g KMnO_4 ,在90℃水浴中放置1.5小时后,用 H_2O_2 (30%)还原过量 KMnO_4 ,用 H_2O 稀释至100ml.移50ml消化后的尿液于电解池中, -0.2V (对SCE) 预电解3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法测定其尿铜含量. 对4个人的测定结果如表3所示.

表3 尿铜测定结果

样品号	1	2	3	4
尿铜(ppb)	2.6	8.5	6.9	3.1

参 考 文 献

- [1] 上海市医学化验所, 临床生化检验(上册), 上海科学技术出版社, (1979), 236.
- [2] Halls, D.J., Fell, G.S., Dunbar, D.M., Clin.Chim.Acta, 114, 1(1981), 21.
- [3] 时其昌, 渠荣遵, 张硕, 丛明, 光学与光谱技术, 1(1985), 58.
- [4] 张佛珍, 季莲芳, 邓家祺, 分析化学, 12, 3(1984), 165.
- [5] Acebal, S.A., Rebillo, A.D.L., Anal.Chim.Acta, 148(1983), 71.
- [6] 翟美华, 王文法, 海洋环境科学, 3, 2(1984), 50.
- [7] 崔春国, 环境科学, 3, 4(1982), 13.
- [8] 徐金瑞, 刘以娥, 华侨大学学报, 7, 2(1986), 120.

Determination of Copper in Urine by Anodic Stripping 2nd Order Derivative Voltammetry

with a Gold Disk Electrode

Liu Yle Xu Jinrui

Abstract

A method for the determination of copper in urine by anodic stripping 2nd order derivative voltammetry with a gold disk electrode is reported. H_2SO_4 - KMnO_4 is chosen as digestion reagent for urine, and it needs a digestion time of 1.5 hrs for a temperature of about 90℃. The excess of KMnO_4 may be removed by H_2O_2 .

It shows a linear relationship of stripping peak of copper to its concentration up to 20 ppb Cu^{2+} , and a detection limit lower than 0.4 ppb. And it shows a relative standard deviation of ca. 3.2% for a 5 ppb level and a 96-105% recovery for a 10 ppb level.

The determination is interfered by PO_4^{3-} ion when its concentration is larger than two times of normal value, but it is not interfered by other inorganic ions usual found in urine even up to 3 times of normal value.

要 點

本實驗以金電極為工作電極，採用二次導數溶出伏安法測定尿中銅含量。實驗結果顯示，在0.4 ppb以下，銅的溶出峰強度與濃度呈線性關係。在5 ppb水平下，相對標準偏差為3.2%，在10 ppb水平下，回收率為96-105%。

言 論

銅是人體必需的微量元素，在體內參與多種酶的組成，對人體健康至關重要。尿銅含量的測定對於診斷銅代謝紊亂、肝膽疾病等具有重要意義。目前常用的測定方法包括原子吸收光譜法、電感耦合等離子體原子發光光譜法等，但這些方法設備昂貴，操作複雜。相比之下，伏安法具有靈敏度高、操作簡便、成本較低等優點，特別適合於臨床樣品的快速篩檢。

在伏安法測定尿銅的過程中，電極材料、溶出條件、掩蔽劑的選擇等因素均會影響測定結果的準確性。本實驗選用金電極作為工作電極，其原因在於金電極具有優良的電化學穩定性和較高的催化活性。在溶出過程中，加入適當的掩蔽劑可以消除共存離子的干擾，提高測定的選擇性。實驗結果表明，在优化的實驗條件下，二次導數溶出伏安法能夠準確測定尿中銅含量，且具有良好的精確度和回收率。此外，該方法還具有靈敏度高、操作簡便等優點，為臨床樣品的快速篩檢提供了一種有效的選擇。

（接前頁）