

酒中微量锌的阳极溶出伏安法测定

方文煊

(应用化学系)

摘 要

酒中微量锌与饮酒人的健康有很大的关系。本文提出用阳极溶出伏安法直接测定酒中微量锌,探讨了酒中锌的阳极溶出行为及其测试的最佳条件,在 $\text{pH} = 5 - 6$ 的 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{HCl}$ 底液中,使用铂基汞膜电极及大面积银汞膜参比电极,富集电位 -1.3V ,测量锌的溶出峰, $E_p = -0.68\text{V}$,波形良好,不需要分离和化学富集,方法简单,快速,线性范围为 $2 - 100\text{ppb}$,酒中含锌 25ppb 的相对标准偏差为 1.0% ,灵敏度 0.2ppb ,回收率为 $99 - 107\%$ 之间。

前 言

锌一向被人们认为是人体的生命元素之一。但近代研究表明锌量在人体内超过上阈值便具有致癌作用^[1]。酒是人们生活中普遍喜欢的饮料,因此酒中锌的测定有其现实意义。文献曾报导用ICP发射光谱分析方法测定酒中的锌,^[2, 3]但因仪器设备昂贵不便普遍推广。也有人^[4]报导,用微分脉冲极谱同时测定酒中铜、铅、锌的检出限为 0.03ppm 。在国内用阳极溶出伏安法直接测定酒中微量锌未见报导。本文探讨了锌在不同底液中的阳极溶出行为,确定了以 NH_4Cl 溶液为底液的测定方法,具有样品处理简便,无机金属离子干扰少等优点,能直接测定酒中 ppb 级的锌,方法灵敏度和回收率均比较满意。

实 验 部 分

(一) 主要仪器

1. 75—3 A型汞膜快速极谱仪:扫描速度(阳 I) $20\text{mV}/\text{s}$ 。
2. LZ 3—104型X—Y函数记录仪:量程: X— $100\text{mV}/\text{cm}$, Y— $10\text{mV}/\text{cm}$ 。
3. 电极: Pt-Ag-Hg 膜电极为工作电极,大面积 Ag-Hg 膜电极为参比电极。

本文1986年11月3日收到。

郑文、蒋银生也参加部分实验工作。

4. 磁力搅拌器。

(二) 主要试剂

1. Zn^{2+} 标准溶液: 称取光谱纯 ZnO 0.6165g, 用少量酸溶解后移入 500ml 容量瓶中, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀备用。(使用时根据需要加以适当稀释之)。

2. 底液(化学试剂除个别说明外, 均用 AR 级): 0.10M 的 HNO_3 、 HCl 、 KCl 、 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 。

3. 二次蒸馏水。

(三) 实验步骤

取一定体积试液于电解池中, 通 N_2 除氧 10min 后, 在 N_2 气氛保护和搅拌下, 于一定富集电位下电解富集一定时间, 停止搅拌, 让试液静置 30s, 立即扫描溶出, 记录其阳极溶出伏安曲线, 测其溶出峰高。扫描后电极于 -0.02V 下继续溶出 6 min 后用于下一次测定。

结 果 与 讨 论

(一) 不同底液对锌溶出峰高的影响

1. 支持电解质的选择:

在相同条件下, 按上述实验步骤分别对于 0.010M HNO_3 、 HCl 、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 作为支持电解质进行锌的阳极溶出实验。其结果表明, HNO_3 、 HCl 对锌的溶出峰高有较大的影响, 在其余的支持电解质溶液中, 锌的溶出峰高与锌浓度有良好的线性关系。本文选用了 NH_4Cl 作为支持电解质。

2. 支持电解质的用量对锌溶出峰高的影响:

分别移取 0.10M NH_4Cl 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50 和 1.00ml 于 100ml 容量瓶中, 各加入 $4.00\mu\text{g}$ 锌和 6.00ml $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ HCl , 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀后移取 50.00ml 于电解池中, 按上述条件, 记录锌的阳极溶出伏安曲线, 测其溶出峰高, 结果是 0.10M NH_4Cl 用量在 0.1~1.00ml 内对锌阳极溶出峰高无明显影响。本文选 0.20ml 已经足够了。如果锌含量大时, 可适当增加支持电解质的用量。

3. 底液酸度对锌阳极溶出峰高的影响: 背景

配制含 30.00ppb Zn^{2+} 试液, 其他条件同上, 研究其底液酸度对锌溶出峰高的影响, 结果如图 1。

从图 1 可见, 锌溶出峰高随底液的 pH 值增大而增高, 在 $\text{pH} = 5 - 6$ 间其锌溶出峰高达到最高。 $\text{pH} > 6$ 以后, 其溶出峰高随 pH 值的增大反而下降。本文选用 $\text{pH} = 5 - 6$ 进行实验。实验时只要在 100ml 总体积中含 6.00ml $1.0 \times$

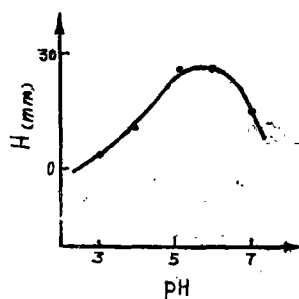


图 1 pH 值对锌溶出峰高的影响

10^{-4}MHCl , 便可控制其底液 pH 为5—6。

(二) 富集电位对锌溶出峰高的影响

其它条件同上, 用 20.00ppb Zn^{2+} 液研究富集电位对锌溶出峰的影响, 结果如图2。

图2的 $\text{H}-\text{E}$ 曲线表明锌溶出峰高随着富集电位的增大而增高, 富集电位在 $-1.3\sim-1.4$ 伏之间, 峰高已达最高且平稳。大于 -1.5V , 汞膜电极表面出现小气泡。本文选 -1.3V 为富集电位。

(三) 富集时间与锌溶出峰高的关系

富集电位 -1.3V , 其他条件同上, 用 20.00ppb Zn^{2+} 液进行富集时间与锌溶出峰高关系的实验。富集时间选1、2、3、4 min, 分别记录锌溶出曲线, 并测其相应的峰高。以峰高 $\text{H}(\text{mm})$ 为纵标, 时间 $t(\text{min})$ 为横标作图如图2中 $\text{H}-t$ 曲线。

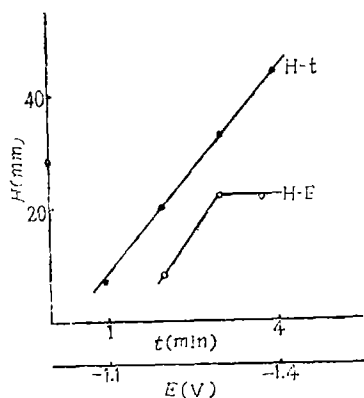


图2 富集时间和富集电位对锌溶出峰高的影响

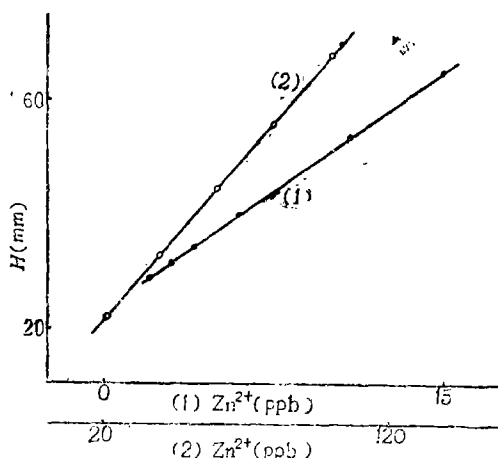


图3 锌溶出峰高与浓度的关系
①仪器灵敏度 $s(\times 0.5)$;
②仪器灵敏度 $s(\times 0.2)$

图2的 $\text{H}-t$ 曲线说明, 富集时间在4 min之内, 锌溶出峰高与富集时间成正比。在实际工作中, 可根据样品中锌量的多少选择不同的富集时间。本文选用2 min作为富集时间已达到要求。

(四) 锌溶出峰高与锌离子浓度的关系

1. 配制一系列含锌量为20、40、40、80和 100ppb 试液, 其它条件同上, 记录锌溶出伏安曲线, 测其峰高。以溶出峰高 $\text{H}(\text{mm})$ 为纵坐标, Zn^{2+} 浓度(ppb)为横坐标, 绘制溶出峰高与其浓度关系曲线, 见图3曲线(2)。

2. 同法绘制2— 15ppb 范围内的锌溶出峰高与其浓度的关系曲线见图3曲线(1)。

从图3锌溶出峰高与其浓度的关系曲线说

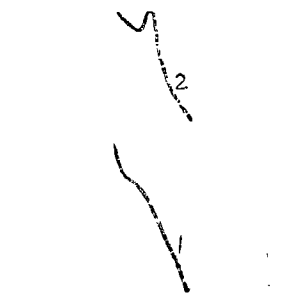


图4 锌溶出灵敏度曲线
1—空白; 2— 0.2ppb Zn^{2+}

明, 锌量高(20—100ppb)或锌量低(2—15ppb)其锌溶出峰高均与锌量成正比关系。

(五) 灵敏度曲线

极谱仪灵敏度选($\times 0.02$)档。X-Y函数记录仪量程: X—500mv/cm, Y—10mv/cm。富集时间为7 min, 其它条件同上, 进行锌溶出灵敏度的探讨, 绘制了锌灵敏度曲线如图4。

从图4锌灵敏度曲线可知, 锌量低达0.2ppb仍然可以检出。

(六) 干扰实验

根据文献^[2, 3]报导, 酒中可能含有18种之多的金属元素, 不过其中除了Mg和P的含量在2ppm左右外, 其余的金属元素的含量均在几十个ppb以下。酒中的有机物经过样品的预处理全被HNO₃所破坏, 只有无机金属元素。故本文仅就酒中可能存在的常见且含量又较高的无机金属元素, 如Cu²⁺(0.021—1.75ppm)、Mn²⁺(0.033—0.080ppm)以及Sn⁴⁺、Pb²⁺、Cd²⁺等对阳极溶出伏安法测定锌的影响作了探讨。实验结果表明, 在所选定的测定条件下, Pb²⁺、Sn⁴⁺不干扰锌的测定。Mn²⁺、Cu²⁺小于5倍锌量时对锌的测定无明显干扰, Cd²⁺在100倍于锌量内不干扰其测定。

(七) 酒的分析

1. 测定方法:

准确移取酒样5.00ml于蒸发皿中, 在沸水浴中蒸干。加入4ml 6.NHNO₃再蒸干。再加入4ml 6.NHCl再次蒸干, 以赶去过量的HNO₃。冷却后移入100ml容量瓶中, 加入6ml 1.0×10^{-4} M HCl及0.20ml 0.10M NH₄Cl, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀后移取50.00ml, 按上述实验步骤和测定条件进行测定。并以标准加入法计算其含量结果见表1。

表1 酒中微量锌的分析结果

酒样号	锌量 \bar{X} * (ppm)	置信区间** (ppm)
1	1.7	1.7 ± 0.088
2	1.5	1.5 ± 0.085
3	0.96	0.96 ± 0.061
4	0.88	0.88 ± 0.033

* \bar{X} 为五次测定值平均值;

**置信度取95%。

表2 方法的重复性

酒样锌量 (ppb)	测定值 \bar{X} (ppb)	相对标准偏差 (%)
25.0	25.6	1.0
	25.8	
	26.0	
	25.5	
	25.4	
	平均值25.7	

2. 方法重复性:

配制5分含量各为25.00ppb Zn²⁺液, 其它条件同上, 进行方法重复性实验, 其分析结果的相对标准偏差为1.0%。(重复测定5次), 如表2。

3. 回收率:

取2号酒样(含锌量为 1.50 ± 0.085 ppm) 1.00ml及标准锌离子1.00ml(1.00ppb)于蒸

发器皿中,按上述酒分析方法进行回收率测定,其结果见表3.其方法回收率为99—107%.

表3 锌的回收率*

次数	酒样锌量 (ppb)	锌标准加入量 (ppb)	混合液测得量 (ppb)	回收量 (ppb)	回收率 (%)
1	15.00	10.00	25.1	10.1	101
2	15.00	10.00	25.7	10.7	107
3	15.00	10.00	24.9	9.94	99

*酒样锌量为5次测定平均值,混合液测得量为5次测定平均值.

参 考 文 献

- [1] 毛文永编著,环境污染与致癌,科学出版社,(1981),176—211.
- [2] 孙雅茹等,用ICP发射光谱法同时测定酒中多种元素,分析化学,11,2(1983),140—143.
- [3] 王小如等,乙醇对感耦等离子体发射光谱分析的影响,分析化学,11,1(1983),1—6.
- [4] Paolo, Bruno, Maurizio Caselli, Annibale, Di, Fano and Carlo Fragale, Analyst 103, 1229(1978), 868.

Determination of Trace Zinc in the Wine by Anodic Stripping Voltammetry

Fang Wenhuan

Abstract

A method of anodic stripping voltammetry(ASV) was developed for the determination of trace zinc in the wine which related to the health of drinkers. This is a method of simple and quick, it is not necessary to separate and preconcentrate.

The features of stripping and the optimum condition for the determination were studied. A thin film Pt-(Ag)-Hg electrode vis-a-vis a larger thin film Ag-Hg electrode were used under the condition of pH 5—6, $\text{NH}_4\text{Cl-HCl}$. It shows a concentrated voltage of -1.3v, a stripping peak E_p of -0.68v, and a nice wave form

It also shows a linear dependence in the concentration range of 2—100ppb, a relative standard deviation of 1.0% for 25ppb Zn in the wine, a sensibility of 0.2ppb, and a 99—107% recovery.