

2.5次微分极谱溶出伏安法测定 土壤中的镉*

袁倬斌 薛永军 文昌河

中国科技大学研究生院, 北京

摘要 本文报告在悬汞电极上, 用2.5次微分极谱阳极溶出伏安法测定环境标准参考物质——北京土壤中镉含量的方法。在0.37mol/L 氨缓冲液-0.05mol/L KCl 底液中, 镉有一个良好的溶出极谱峰, 其线性范围为1~100ng/ml, 检测限为1ng/g。土壤样品干燥后在聚四氟乙烯高压消解瓶中, 用硝酸、氢氟酸、高氯酸消化(在180℃的空气浴中进行), 蒸干后用0.01mol/L 硝酸溶解, 定容再加入底液进行测定。铅、铜、锌、铬、铁等不干扰测定。

由于环境污染使土壤和农作物中重金属和有害物质的残留量增加, 尤其是镉对人体健康有很大的危害, 它可引起多种疾病, 因而越来越受到人们的关注。为了监测环境污染的程度, 确定土壤标准物质中镉的含量, 以及对岩石、矿物、农作物等样品中的镉进行测定, 有必要建立灵敏、快速和可靠的镉的分析方法。

土壤中金属元素的原子吸收光谱测定法已有报导^[1,2]。土壤中锌的阳极溶出法测定已用于考查工作^[3]。文献^[4]在883极谱仪上,

采用0.1mol/L KCl-0.2mol/L NaAc, 以玻碳电极阳极溶出法测定了土壤中的Cu、Cd、Pb、Zn, 其检测下限为0.1μg/g。但迄今未见有新极谱法——卷积伏安法(Convolution Voltammetry)分析土壤样品的报告。为提高灵敏度, 寻找出快速、简便的分析方法, 我们采用了新极谱阳极溶出伏安法对北京土壤中的镉含量进行了测定, 获得了较好的结果。

实验部分

一、仪器和试剂

XJP-821 型新极谱仪(中国科学院应

* 本文曾在冶金系统全国电分析化学会议报告, 论文摘要集C(23)(1986.10, 西安)。

用化学研究所, 江苏电分析仪器厂)。PAR-M303型静汞电极 (SMDE, 美国 PAR 公司), 指示电极为悬汞电极, 参比电极为 Ag/AgCl, 辅助电极为铂丝。实验在 25℃ 的空调室内进行。所用试剂均为优级纯。用高纯氮气除氧。所用水为普通蒸馏水经离子交换纯化后, 再经立式二次石英蒸馏器蒸馏的高纯水。

镉标准溶液: 取含镉 100 μg/ml 的标准溶液用高纯水逐级稀释成含镉 1.00 μg/ml、0.10 μg/ml 的工作溶液。

二、实验方法

取 2.5 ml 0.20 mol/L KCl 和 3.7 ml 1.00 mol/L 氨缓冲溶液, 放入 303 型电极的塑料电解池中, 加入 0.05 ~ 1 μg 镉标液, 用滴定管准确加高纯水至总体积为 10 ml。置于电极支板上, 通氮气除氧 30 秒后, 开启电磁搅拌器搅动溶液, 在 -1.0 伏富集 30 秒, 停止搅拌静置 30 秒钟后, 用 100 mV/S 的扫描速度由 -1.0 伏向正方向扫至 -0.2 伏, 记录 2.5 次微分溶出极谱峰电流, 取第二次或第三次溶出峰电流值进行测定。

三、分析条件的选定

1. 底液的选择: 分别在 0.10 mol/L KNO₃、0.10 mol/L HCl、0.50 mol/L HAc-NaAc、0.20 mol/L 柠檬酸-0.10 mol/L KCl、0.37 mol/L NH₃·H₂O-NH₄Cl-0.05 mol/L KCl 介质中进行了比较。发现在氨缓冲溶液中 Cd 易于和共存元素 Pb 的峰分开且峰形好。

2. 氨缓冲溶液浓度对波高的影响: 试验结果表明氨缓冲溶液浓度在 0.010 ~ 0.40 mol/L 范围内对波高的影响不大; 浓度较高时, Cd²⁺ 生成氨络合物, 使峰电位向负移, 易与 Pb 峰分开, 且因其它元素沉淀而引起的误差小。故选用 0.37 mol/L 的氨缓冲液。

3. KCl 浓度对波高的影响: 试验表明、

体系中 KCl 浓度在 0.05 mol/L—0.20 mol/L 范围内对波高影响不大, 本实验选用 0.05 mol/L KCl。

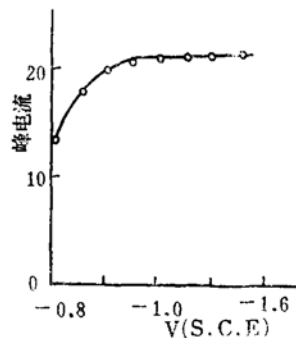


图 1 富集电位对峰高的影响

[Cd²⁺] = 25 ppb, [KCl] = 0.05 mol·L⁻¹,
氨缓冲液浓度 0.37 mol·L⁻¹, 富集 40 秒。
S = 50 × 10

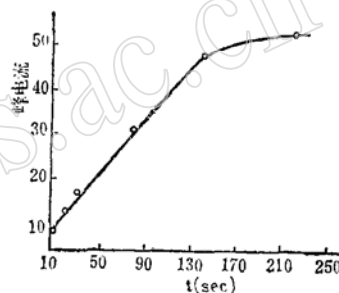


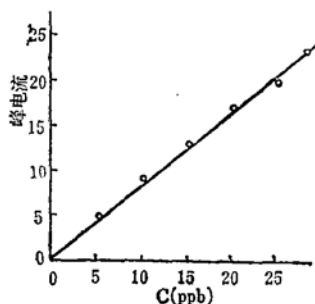
图 2 预电解时间对峰高的影响

[Cd²⁺] = 25 ppb, [KCl] = 0.05 mol·L⁻¹,
氨缓冲液浓度 0.37 mol·L⁻¹,
富集电位 -1.0 V, S = 50 × 10

4. 富集电位对波高的影响: 如图 1 所示, 预电解电位在 -1.0—-1.5 伏之间时, 峰高达稳定值。为避免其它元素的干扰, 本实验选用 -1.0 V。

5. 预电解时间对波高的影响: 如图 2 所示, 预电解时间在 150 秒钟内峰电流与时间成线性关系。由于土样中有多种共存元素, 预电解时间增加, 其它元素的峰也增加, 而 Cd 峰却增加很少。本实验选为 30 秒。

6. 浓度与峰高的关系: 实验显示, 当镉浓度在 1 ~ 100 ng/ml 范围时, 与峰高呈现出良好的线性关系, 检测限为 1 ng/ml。

图3 Cd^{2+} 浓度与峰高关系曲线

$[\text{KCl}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨缓冲液浓度 $0.37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
富集电位 $= -1.0 \text{ V}$, 富集时间 30 S , $S = 50 \times 10$

图3只描绘出了浓度为 $1 \sim 30 \text{ ng/ml}$ 的工作曲线。

7. 共存离子的影响: 在所选定的实验条件下, 120 倍的 Cu^{2+} , 70 倍的 Pb^{2+} , 200 倍的 Zn^{2+} , 120 倍的 $\text{Cr}(\text{III})$ 对镉的测定不干扰。即使 200 倍量的 Fe^{3+} 也不干扰镉的测定。

样品分析

将土样在 110°C 烘 4 小时, 冷却后称取 0.2000 g 于聚四氟乙烯高压消解瓶中, 加 HNO_3 2 ml , HF 5 ml , HClO_4 6 ml , 在 180°C 空气浴中消化 8 小时, 并在电热板上蒸至近

干。用 0.01 mol/L HNO_3 浸取、定容于 100 ml 容量瓶中。分液 1 ml 于电解池中, 加入 1.0 mol/L 氨缓冲溶液 3.7 ml , 0.20 mol/L KCl 2.5 ml , 加水至总体积 10 ml 。按前述实验方法进行测定。用标准加入法计算 Cd 的含量, 按同样方法进行空白试验。

对于标准物质北京土壤中镉测定 10 次 $\bar{X} = 1.22 \mu\text{g/g}$, 标准偏差 $S = 0.06 \mu\text{g/g}$, 变动系数 $C.V = 4.0\%$, 与鉴定会上同时采用的原子吸收光谱法^[5]结果 (1.20 ± 0.04 ; 1.26 ± 0.05 ; 1.30 ± 0.03) 相吻合。本法用于日本 Pond sediment 标准物质镉的测定 $\bar{X} = 0.817 \mu\text{g/g}$ ($n = 3$), 与标准值 $0.82 \mu\text{g/g}$ 相符。

参考文献

- [1] 钟攸兰, 《分析化学》, 3, 55, 1975。
- [2] 辽宁省林业土壤研究所分析组, 污水组, 《分析化学》, 5, 252, 1977。
- [3] 冶金部贵金属研究所二室二组, 《分析化学》, 4, 341, 1976。
- [4] 张寿松, 吴郭虎, 《理化检验》, (化学分册), 3, 22, 1979。
- [5] 北京市环境保护监测中心, 《北京土壤标样鉴定会》资料, 1985, 10, 北京。

〈收稿日期, 1988年2月1日〉

2.5th Order Differential Stripping Voltammetry of Trace Cd in Soils

YUAN Zhuobin, XUE Yongjun and WEN Changhe

(The Graduate School, Academia Sinica, Beijing)

A new stripping voltammetric method is proposed for the determination of cadmium in Beijing Standard soil samples by 2.5th order differential polarography (convolution voltammetry). In $0.37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ammoniacal buffer solution - $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl medium, the calibration curve for $\text{Cd}(\text{II})$ exhibits a linear relationship in the range $1 \sim 100 \text{ ppb}$, the detection limit is 1 ppb and the standard deviation for a sample containing $1.22 \mu\text{g/g}$ Cd is 0.06 . Coexisting ions do not interfere with the determination. This method is simple, rapid and sensitive.