

碘离子在金电极上对铅阳极溶出峰的增感效应和血铅、尿铅的测定

崔春国

(中国科学院环境化学研究所)

张玉兰

(北京市工业卫生研究所)

摘 要

本文叙述了在碘离子存在下的硫酸介质中,用金电极导数阳极溶出测定铅的方法。当硫酸介质加入少量碘离子时,铅的极阳溶出峰增高。在 $0.36N$ 硫酸—25ppm四乙基碘化胺中,当在 -0.3 伏预电解2分钟时,铅的溶出峰电流比溶液中没有碘离子时增加1倍。铅的溶出峰电位为 -0.12 伏,最低测定浓度为 $0.1ppb$ 。用此方法测定了接触铅工人和正常人的血和尿中铅含量。样品只取20微升耳血和0.5毫升尿即可。

铅是对人体有害的元素,况且上百种工业用铅,因此危害人体的可能性更大,为此建立一种比较简单的方法监测人体是否被铅中毒或监视治疗过程是非常必要的。应用阳极溶出法测定血铅和尿铅的工作也有不少报道^[1-4],但这些方法基本上都采用了汞电极,即悬汞电极或汞膜电极。利用汞电极仍有污染环境的可能性。为了避免用汞,本文采用金电极导数阳极溶出法,首次提出了在金电极极上利用碘离子的增感效应测定铅的方法,并且把此法应用于测定血铅和尿铅。此方法灵敏度高,分析时间短,而且取样量少。由于此法具有干扰少等特点,也可以用于其它类样品的分析。

一、实 验 部 分

1. 仪器和试剂

JP-1A型示波极谱仪和79-1伏安仪,示波极谱仪的电路经稍许改装使正电压扫描范围扩大至 $+1.8$ 伏。自制黄金盘电极作工作电极,银—氯化银电极(以饱和氯化钾溶液作盐桥)作参比电极,铂丝电极(饱和氯化钾溶液作盐桥)作辅助电极。电解池用石英坩埚或石英杯。搅拌方法用磁搅拌或用自旋电解池(均固定搅拌速度)。

2. 试剂

硫酸为特级纯;高氯酸为优级纯;硝酸用特纯级和特纯级经石英蒸馏器蒸馏后用。四乙基碘化胺为三级纯试剂,配制成5毫克/毫升;碘化钾用分析纯试剂;水用三次和一次石英蒸馏水。

铅标准储备液:称取0.9918克高纯金属铅,加入4毫升硝酸(1:1),微热,待完全溶解后用三次蒸馏水稀释至100毫升,即得0.918毫克/毫升铅标准储备液。所用低浓度标准溶液,加入适当酸($pH < 2$),用水稀释后使用。

3. 操作

待测试液于搅拌器上搅拌, 预电解若干时间后停止搅拌, 静止 15 秒钟后进行溶出记录。在正电压(最高达+1.8伏)扫描氧化一定时间后进行下一次测定。

二、结果及讨论

1. 底液的选择

试验了硫酸、硝酸、高氯酸及硫酸-四乙基碘化铵底液中铅的溶出情况。结果表明, 在三种酸底液中铅都有较好的溶出峰形, 但其灵敏度没有比硫酸介质中同时存在四乙基碘化铵时高(见图1)。因此选用硫酸-四乙基碘化铵作测定铅的底液。在此底液中铅的溶出峰电位为-0.12伏, 灵敏度比只在硫酸体系约高1倍, 并且峰形变窄, 容易分辨。

用碘化钾溶液代替碘化铵时, 获得与加入四乙基碘化铵时相同的溶出峰形, 由此可以证明是碘离子起的作用。Herczynska⁽⁷⁾等人在硝酸介质中用放射电化学方法证明了碘离子在金电极表面上的吸附现象。我们也采用硝酸介质阳极溶出试验时, 获得与硫酸介质相同的结果(图2)。由此证明在硫酸介质中确实存在碘离子在金电极表面吸附。碘离子吸附在金电极表面时, 电极表面的碘离子诱使铅离子吸附在电极表面, 正如当溶液中存在碘离子时由于在汞电极上碘离子的吸附导致吸附铅一样^[(8,9)]。金电极表面上铅离子的增多导致加快铅的还原速度, 从而增加了铅的溶出峰电流。

2. 硫酸浓度对溶出峰和峰电位的影响

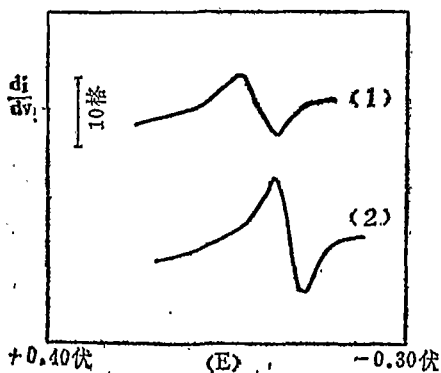


图2 硝酸介质中铅的溶出伏安图

- (1) 0.32N HNO_3 -40ppb Pb^{2+}
(2) 0.32N HNO_3 -25ppm 四乙基碘化铵-40ppb Pb^{2+}

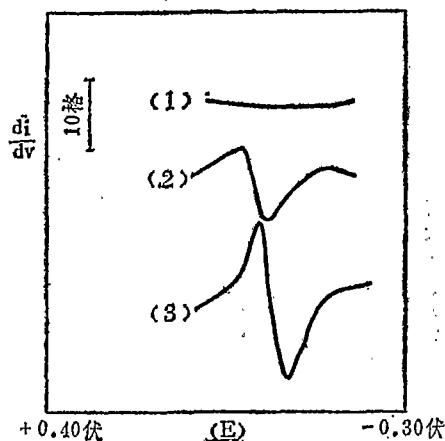


图1 铅的溶出伏安图

- (1) 0.36N H_2SO_4 空白
(2) 0.36N H_2SO_4 -50ppb Pb^{2+}
(3) 0.36N H_2SO_4 -25ppm 四乙基碘化铵-50ppb Pb^{2+}

在硫酸-四乙基碘化铵底液中改变硫酸浓度时, 从表1中可以看到, 0.07-2.5N硫酸浓度范围时, 硫酸浓度对溶出峰高和峰电位基本上没有影响, 但当硫酸浓度大于0.36N时铅的溶出峰有所下降。故若不考虑酸空白值就可以采用在0.07-2.5N硫酸浓度之间的任一值。

3. 四乙基碘化铵浓度对溶出峰高和峰电位的影响

在测定底液中, 改变四乙基碘化铵浓度时, 在10-38ppm四乙基碘化铵浓度范围内, 其溶出峰高基本上不变(见表2), 低于此浓度时, 溶出峰高随四乙基碘化铵浓度的降低而降低。四乙基碘化铵浓度太大时, 在电极表面形成碘分

表 1 硫酸浓度对溶出峰高和峰电位的影响

H ₂ SO ₄ (N)	0.07	0.4	1.1	1.4	2.2	2.5	3.6
铅溶出峰高 $\frac{di}{dv}$ (格)	15	15	16	15	14	14	11
铅溶出峰电位 (伏)	-0.12	-0.12	-0.12	-0.12	-0.14	-0.14	-0.14

(Pb²⁺)=2ppb, $E_s = -0.4$ 伏

子层影响电极寿命。在整个浓度范围内对溶出峰电位没有影响。故选用 25ppm 四乙基碘化铵浓度。

表 2 硫酸浓度对溶出峰高和峰电位的影响

四 乙 基 碘 化 铵 (ppm)	2.5	5.0	10	15	20	25	38
铅溶出峰高 $\frac{di}{dv}$ (格)	1	12	18	15	15	16	16
铅溶出峰电位 (伏)	-0.14	-0.13	-0.13	-0.12	-0.13	-0.13	-0.13

(Pb²⁺)=2ppb, $E_s = -0.4$ 伏

4. 预电解电位对溶出峰高的影响

在 0.36N 硫酸—25ppm 四乙基碘化铵体系中, 改变预电解电位 (溶出扫描全部从 -0.4 伏起始), 对溶出峰高无大影响 (见表 3), 重现性稍差一点, 但只要固定预电解电位对测定不会有大的影响。

表 3 预电解电位对溶出峰高的影响

预电解电位 (伏)	-0.2	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6	-0.7
铅溶出峰高 $\frac{di}{dv}$ (格)	13	15	13	15	14	15

(Pb²⁺)=1ppb, $E_s = -0.4$ 伏

5. 电极测定的重现性

对含有一定量铅的同一个试液, 进行多次测定时, 其溶出峰高的重现性见表 4。由表可以看出, 在 0.36N 硫酸—25ppm 四乙基碘化铵底液中, 可以得到重现性较为满意的结果。

表 4 在同一个溶液中黄金电极测定铅的重现性

测 定 次 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
铅溶出峰高 $\frac{di}{dv}$ (格)	41.0	41.0	41.0	42.0	42.0	41.4	41.0	41.0	42
可变系数 (%)	1.2								

(Pb²⁺)=4ppb, $E_s = -0.4$ 伏

6. 预电解时间与溶出峰高关系

在固定条件下预电解时间与溶出峰高关系见图 3。从图可以看出, 尽管铅的浓度不

同,但其电解效率在开始几分钟很高,超过3分钟左右时,其电解效率明显下降,因此再延长电解时间不会提高灵敏度,反而浪费时间。

7. 铅浓度与溶出峰电流关系

0.36*N* 硫酸—25ppm 四乙基碘化铵底液中,铅浓度与溶出峰电流关系见图4。结果表明,铅浓度在0.2—50ppb 范围内,与溶出峰电流成线性关系。由于铅的空白高,没有做底浓度曲线。从以上数据可以得出,在金电极上的铅的溶出峰可以用于定量分析。

8. 共存元素的影响

根据血中存在的元素大致含量,实验了共存元素对溶出峰高的影响。当铅量为1ppb 时,2000 倍铁(Ⅲ)、100倍铜、锌、砷(Ⅲ)、钼(Ⅳ)、锰、锑(Ⅲ)和锡(Ⅳ),50 倍钴、铬(Ⅵ)、铋(Ⅲ)、30倍铈、10倍硒(Ⅳ)、20倍汞均不干扰铅的测定。当硒量超过10 倍时,有负效应,降低铅的峰高。

9. 回收率及样品分析

(1) 血样

取20或40微升耳血(取耳血前要用酒精棉把取样部位擦洗干净,否则受灰尘之类的沾污,有可能使铅的测定值偏高)置于3毫升石英杯中,做回收率的样品要加入适量铅。分别加入25微升硝酸、高氯酸和硫酸(5:1:2)混合酸,坩埚盖翻过来盖,使之蒸发的酸部分回流增进消化分解。置于电炉上低温消化至硫酸刚刚冒烟时停止加热。若还有黑色或黄颜色,应补加1—2 滴硝酸继续加热至无色,取下冷却、加入0.95毫升蒸馏水和0.05 毫升四乙基碘化铵溶液后进行测定。回收率和正常人血样分析结果见表5。

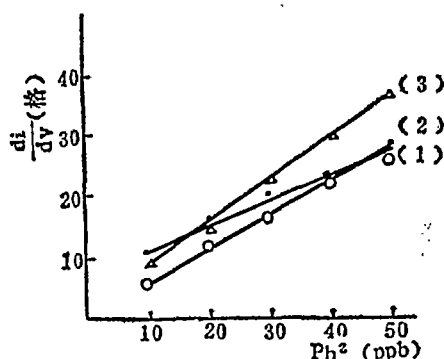


图4 铅浓度与溶出峰电流关系

- (1) $\times 10^{-1}$ ppbPb²⁺, $t_e = 2$ 分, $s = 0.010$
 (2) $\times 1$ ppbPb²⁺, $t_e = 2$ 分, $s = 0.04$
 (3) $\times 10$ ppbPb²⁺, $t_e = 1$ 分, $s = 0.25$

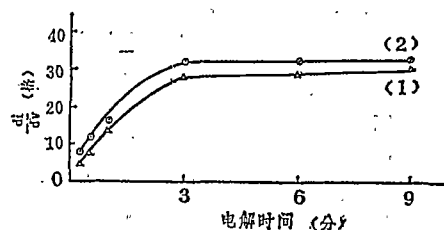


图3 预电解时间与溶出峰高关系

- (1) (Pb²⁺)=0.4ppb, $s = 0.025$ (2) (Pb²⁺)=4ppb, $s = 0.10$ $E_s = -0.4$ 伏,底液 0.36*N*H₂SO₄—25ppm 四乙基碘化铵

(2) 尿样

取尿样分几份于3 毫升石英杯中,其中几

表5 血铅和尿铅的回收率

取耳血(微升)	20	20	20	40	40	40
加入铅量(毫微克)	4.0	8.0	28.0	10.0	20.0	30.0
测得量(毫微克)	3.2	7.9	25.0	10.9	19.0	29.4
回收率(%)	80	99	90.9	10.9	95	98
取尿样量(毫升)	2.0	2.0	1.0	1.0	0.50	0.50
加入铅量(毫微克)	200	50.0	100	50.0	50.0	25.0
测得铅量(毫微克)	200	50.5	104	47.6	54.5	28.0
回收率(%)	100	101	104	95	109	111

份加入适量铅, 分别加入 0.5 毫升混合酸, 盖盖(盖盖方法与血相同), 以下操作与血样相同。回收率及正常人的血铅与文献值⁽¹⁰⁾大致相同, 尿铅与化学法确定的尿铅正常值小于 80 毫克/升大致相同。

用此分析方法测定了直接接触铅工人的血铅和尿铅。结果表明, 接触铅工人的血铅含量比正常人高 10—30 倍, 但尿铅不一定高, 此情况与文献⁽⁶⁾报道相同。从这意义上说测定血铅对确定人是否被铅中毒更有意义。

用此法测定血铅和尿铅时, 应特别注意消化样品时所用的酸和水空白值。尤其消化血样时, 血样品含铅量很低, 若空白值高将严重影响分析结果。另外, 铅是比较容易沾污的元素, 由于这个原因从取样到搬运样品, 以及整个测定过程都应严格保持清洁。每次取样测定后, 容器必须用 1:1 硝酸蒸洗。分析样品时应扣出空白值。

(1982 年 1 月 23 日收到)

参 考 文 献

- (1) H. W. Nürnberg, *Pro. Anal. Div. Chem. Soc.*, 15, 275 (1978).
- (2) G. Volland, G. Kolblin, P. Tschöpel, G. Tölg, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 284, 1 (1977).
- (3) G. Morrell, G. G. Rdhar, *Clin Chem.*, 22, 221 (1976).
- (4) F. Peter, R. G. Reynolds, *Anal. Chem.*, 48, 2041 (1976).
- (5) 王博英, 卫生研究, 3~4, 188 (1980).
- (6) M. Ochme, W. Lund, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 298, 266 (1979).
- (7) E. Herczynska and I. G. Campbell, *Phys. Chem. (Leipzig)*, 213, 241 (1960).
- (8) H. B. Herman, R. L. McNeely, F. Surara, *Anal. Chem.*, 46, 1258 (1974).
- (9) 卢翼珍, 分析化学, 9, 317 (1981).
- (10) 石崎睦雄等, 公害と対策, 16, 257 (1980).