

示差脉冲吸附伏安法同时测定 食品中痕量的镍和钴*

金文睿 朱金荣

(山东大学化学系)

摘 要

本文研究了在 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 中 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Co}(\text{I})$ 和丁二酮的螯合物 $\text{Ni}(\text{I})\text{A}_2$ 、 $\text{Co}(\text{I})\text{A}_2$ 在示差脉冲吸附伏安法中的特性,在高浓度下 $\text{Ni}(\text{I})\text{A}_2$ 、 $\text{Co}(\text{I})\text{A}_2$ 的吸附还原峰均发生变化。 $\text{Ni}(\text{I})\text{A}_2$ 的吸附峰电势向负方向偏移,前沿变陡,半峰宽度变窄,主峰后出现新峰,而 $\text{Co}(\text{I})\text{A}_2$ 的吸附峰的变化规律正好相反。在搅拌下富集, $\text{Ni}(\text{I})$ 0.3—20 $\mu\text{g/l}$ 、 $\text{Co}(\text{I})$ 0.05—20 $\mu\text{g/l}$ 的范围内峰电流与金属离子浓度有良好的线性关系。在溶液静止下富集,此线性范围可扩展到 80 $\mu\text{g/l}$ 。影响重现性的主要因素是溶液中 NH_3 浓度的变化及加电压前螯合物的吸附富集。提高 NH_3 浓度可以消除 Zn^{2+} 的干扰。提出了高浓度 $\text{Ni}(\text{I})$ 存在下同时测定 $\text{Ni}(\text{I})$ 和 $\text{Co}(\text{I})$ 的方法,并应用此方法测定了多种食品中的 Ni 和 Co。

镍和钴是生态化学和生态毒理学的重要金属。食品中的镍和钴直接与人的健康有关,最近报导的用镍和钴与丁二酮 (DMG) 组成的螯合物 $\text{Ni}(\text{II})\text{A}_2$ 、 $\text{Co}(\text{II})\text{A}_2$ 在悬汞电极上吸附富集的吸附伏安法具有灵敏度高、重现性好、方法简单等优点,并用于测定了食品中的镍^[1]。我们对此体系的吸附伏安法进行了较为详细地研究^[2,3]。本文用示差脉冲吸附伏安法对此体系的吸附伏安特性进行了研究。特别是在高浓度下对 $\text{Ni}(\text{II})\text{A}_2$ 、 $\text{Co}(\text{II})\text{A}_2$ 的吸附还原峰的变化进行了观察,找出了影响重现性的原因,提出了用氨浓度控制螯合剂的生成量,用不同的富集方式控制电极表面的吸附量来分别测定低浓度及高浓度 Ni 和 Co 的方法。用所研究的方法对粮食、饮料、蔬菜、水果中的镍和钴进行了测定,回收率是满意的。

实 验

1. 仪器

PAR-174型极谱仪, 315型自动电解控制器, Hewlett-Packard 7004B型 X-Y 记录

* 中国科学院基金资助的课题

仪, 配以Metrohm Herisau EA850-20型电解池及E410型悬汞电极, Oringold 9810型甘汞电极(用 $0.5M$ NH_3/NH_4Cl 溶液的盐桥与电解池相连)和铂丝电极构成三电极体系作伏安特性测量。PAR384-4型多功能极谱仪作样品测量。

2. 试剂

在伏安特性实验中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子的贮存液由Titrisol溶液配制, 稀释到 $0.1M$ HCl 中的浓度为 $1.000g/l$, 按需要再分别稀释。其它试剂及样品测定所用的溶液同文献[2,3]。

3. 实验方法

(1) 取样 液体样品用JW8312-I型活塞式精密微量移液管(济南电筒厂)吸取 $1ml$ 于预先处理好按文献[4]的石英坩埚中; 粉末样品用经 $1:1HCl$ (G.R.)浸洗及三次蒸馏水冲洗干净后烘干的塑料匙取出, 直接称约 $0.1g$ 于石英坩埚中; 固体干样先用水洗涤干净, 再用蒸馏水及三次蒸馏水冲洗后于有孔的培养皿中, 在 $110^\circ C$ 下烘干后称 $0.1g$ 到石英坩埚中。新鲜水果、蔬菜先除去外皮再用洗净的塑料匙刮去一层, 再刮取约 $0.1g$ 于石英坩埚中。

(2) 消化及测试液制备 同文献[4]。

(3) 吸附伏安测量 用高纯氮经过一个含有 $0.5M$ NH_3/NH_4Cl 的洗气瓶后通入电解池除氧。底液由 $0.5M$ NH_3/NH_4Cl 、 $1 \times 10^{-4}M$ DMG组成, pH 为 9.2 ± 0.2 。于 $-1.40V$ 净化电极 $1.5min$ 后再在 $-1.05V$ (在研究吸附特性时取 $-0.70V$)搅拌下富集一定时间(一般为 $120s$), 静止 $30s$ 后, 以扫描速度为 $4mV/s$ 或 $5mV/s$, 脉冲高度为 $50mV$, 汞滴时间为 $0.5s$ 向负方向扫描至 $-1.25V$, 以记录 $Co(II)A_2$ 的吸附伏安图。样品测定时, 分二次加入标准液, 用同样方法录取 $Co(II)A_2$ 的吸附伏安图。再同上法改变富集电势为 $-0.70V$, 终止电势为 $-1.10V$ 记录三个 $Ni(II)A_2$ 的吸附伏安图。用三个峰电流外推求出样品中 Ni 和 Co 的含量。

结 果 和 讨 论

1. 低浓度下的吸附伏安特性

图1曲线(1)分别是 $Ni(II)A_2$ 、 $Co(II)A_2$ 在低浓度下典型的示差脉冲吸附伏安图, 峰电势分别为 -0.974 及 $-1.128V$ (vs.SCE), 比线性扫描法^[2,3]略正; 半峰宽度分别为 $42mV$ 及 $45mV$, 比线性扫描法^[2,3]宽。峰电流与DMG浓度的关系示于图2。对 $Ni(II)A_2$ 和 $Co(II)A_2$ 来说, 曲线的形状是类似的, 当DMG浓度低于 $6 \times 10^{-5}M$ 和高于 $2.2 \times 10^{-4}M$ 时的峰电流随浓度的变化速度缓慢, 这种现象与金属离子的浓度及种类无关。图3指出了峰电流与富集时间的关系, 对 $Ni(II)A_2$, 富集时间增加, 峰电流不再升高, 但这时 $Ni(II)A_2$ 在电极表面上的吸附量并未达到饱和^[6], 过长的富集时间峰电流下降。对 $Co(II)A_2$, 长时间富集, 曲线斜率稍有变小。在搅拌下富集 $120s$, 对 $Ni(II)$ $0.3-20\mu g/l$, 对 $Co(II)$ $0.03-20\mu g/l$ 范围内峰电流与去极剂浓度有线性关系(图4)。

2. 高浓度下的吸附伏安特性

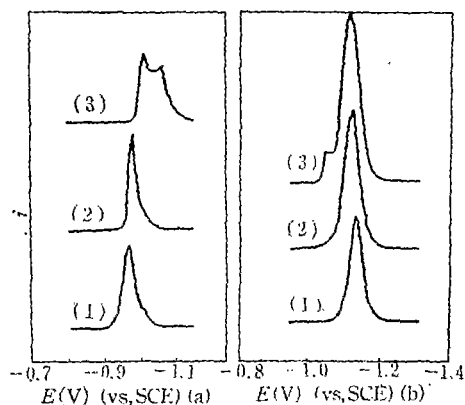


图1 不同浓度下Ni(II)A₂, Co(II)A₂的典型示差脉冲吸附伏安图

(a) Ni(II)A₂, (b) Co(II)A₂. Ni(II)或Co(II)
(1) 3 µg/l, (2) 30 µg/l, (3) 300 µg/l
0.1 M NH₃/NH₄Cl, 1 × 10⁻⁴ M DMG, pH 9.2, t_a 2 min.

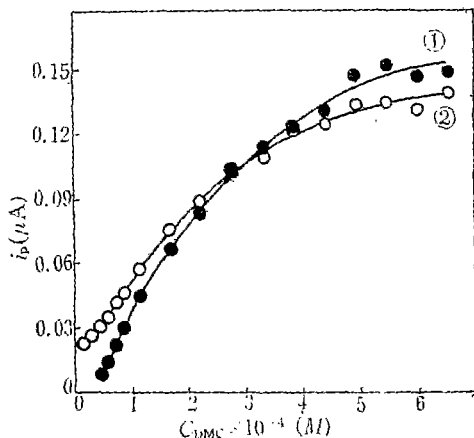


图2 峰电流与DMG浓度的关系

(1) 0.333 µg/l Ni(II), (2) 0.139 µg/l Co(II).
0.5 M NH₃/NH₄Cl,
pH 9.2.

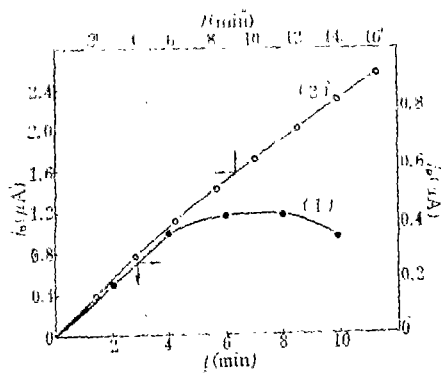


图3 峰电流与富集时间的关系

(1) 1.39 µg/l Ni(II), (2) 1.39 µg/l Co(II).
0.5 M NH₃/NH₄Cl, 1 × 10⁻⁴ M DMG, pH 9.2.

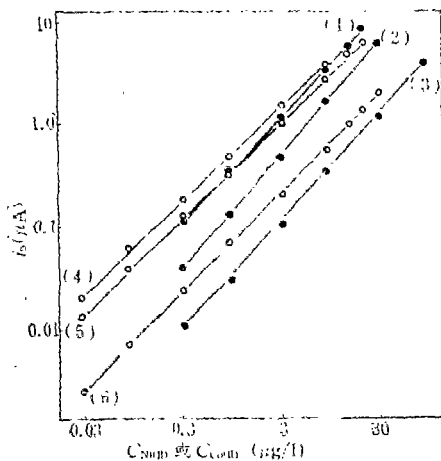


图4 峰电流与离子浓度的对数关系

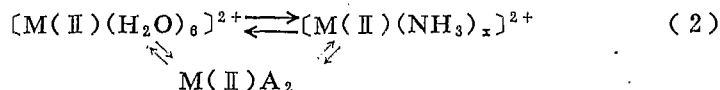
(1), (2), (3): Ni(II), (4), (5), (6): Co(II).
(1), (4): 0.1 M NH₃/NH₄Cl, 搅拌下富集,
(2), (5): 0.5 M NH₃/NH₄Cl, 搅拌下富集,
(3), (6): 0.5 M NH₃/NH₄Cl, 静止下富集.

当 Ni(II)A₂ 和 Co(II)A₂ 在溶液中浓度较高会使电极上吸附的 Ni(II)A₂ 及 Co(II)A₂ 接近或达到紧密的结构^[2,3]。此时吸附还原峰的形状、峰电流、峰电势 E_p、半峰宽度 B_{1/2} 均发生变化(图1曲线(2), (3), 表1)。Ni(II)A₂ 的峰电势向负方向偏; 峰变得不对称; 前沿变陡; 半峰宽度变小; 在原来的峰后又出现了一个新的峰。而 Co(II)A₂ 的情况正好相反。这种现象在线性扫描吸附伏安法中也观察到了。此时峰电流与去极剂浓度无线性关系。

在吸附未达饱和和吸附时, 吸附在电极上的螯合物的浓度为^[2]

$$\Gamma = Dt_e C / \delta \quad (1)$$

Γ 、 D 分别为螯合物在电极表面上的浓度、溶液中的扩散系数。 t_e 为富集时间， δ 为扩散层厚度，它与溶液中的动力因素（静止或搅拌）有关。 C 为溶液中螯合物的浓度，它由下式所表示的竞争络合反应决定。



式中 $M(II)$ 表示 $Ni(II)$ 或 $Co(II)$ 。 NH_3 浓度增加有利于平衡转移到生成 $M(II)(NH_3)_x$ 的方向，从而减少了溶液中 $M(II)A_2$ 的浓度。在实验中准确控制较短的富集时间是困难的，因此在高浓度下为了减少吸附在电极表面 $M(II)A_2$ 的量可以采用增加 NH_3 的浓度及静止下富集的办法，以扩大高浓度下峰电流与 $Ni(II)$ 、 $Co(II)$ 浓度的线性关系（图4）。

表 1 不同浓度下 $Ni(II)A_2$ 和 $Co(II)A_2$ 的 E_p 和 $B_{1/2}$ *

C ($\mu g/l$)	$Ni(II)A_2$		$Co(II)A_2$	
	$E_p(V)$	$B_{1/2}(mV)$	$E_p(V)$	$B_{1/2}(mV)$
3	-0.974	42	-1.128	45
30	-0.983	23	-1.115	50
300	-1.018**, -1.067**	—	-1.043*, -1.115*	—

* 0.1M NH_3/NH_4Cl , $1 \times 10^{-4}M$ DMG, pH9.2 ** 双峰

3. 重现性

实验中发现，影响峰电流重现的主要因素是由于通氮除氧时使测定过程中溶液氨浓度的变化造成的。除氧后在不同的通氮气条件下峰电流的重现性示于图5。结果表明，

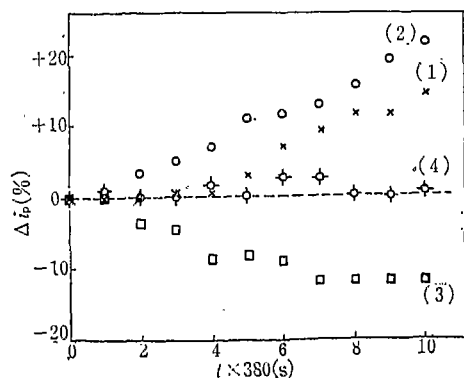


图 5 $Ni(II)A_2$ 的吸附还原峰电流与时间的关系

(除氧后不通 N_2 的条件下)

(1) 不通 N_2 , (2) N_2 不经过0.5M NH_3/NH_4Cl 溶液, 直接在溶液上方流过,

(3) N_2 经过0.5M NH_3/NH_4Cl (4) 同(3), 但流速减小。

除氧后当不经过盛有0.5M NH_3/NH_4Cl 洗气瓶的氮气继续在溶液上方流过时，从第二次测量开始峰电流就不断增加。如除氧后不继续通氮气则从第四次测量后峰电流明显上升。这都是由于溶液中 NH_3 浓度减小造成的。如果除氧后氮气在通入电解池前先通过一个装有 NH_3/NH_4Cl 溶液的洗气瓶，流速每秒约为3—5个泡，此时峰电流随通氮时间的增加而降低，这是由于洗气瓶中 NH_3 的一部分带入电解池而使溶液 NH_3 浓度增加所致。根据我们的经验， N_2 在通入电解池前应先通过一个含有 NH_3/NH_4Cl 溶液的洗气瓶以减少溶液中 NH_3 的损失。除氧后在溶液上方通入的氮气应适当减少以保证好的重现性。影响重现性的另一因素是新的悬汞滴形成后 $M(II)A_2$ 在电极表面的吸

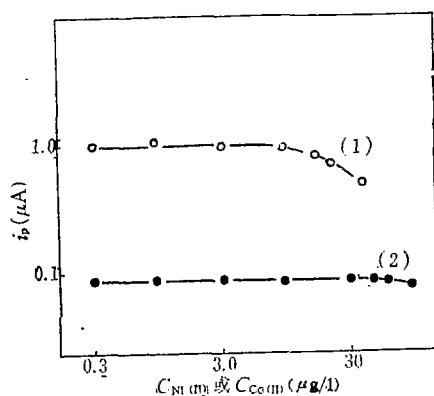


图6 Co(II)、Ni(II)共存时, 峰电流与浓度的对数关系

(1) Co(II)量对Ni(II)A₂峰电流的影响

(0.3 μg/l Ni(II))

(2) Ni(II)量对Co(II)A₂峰电流的影响

(0.3 μg/l Co(II))

0.5 M NH₃/NH₄Cl, 1 × 10⁻⁴ M DMG,

pH 9.2, t_a 2 min,

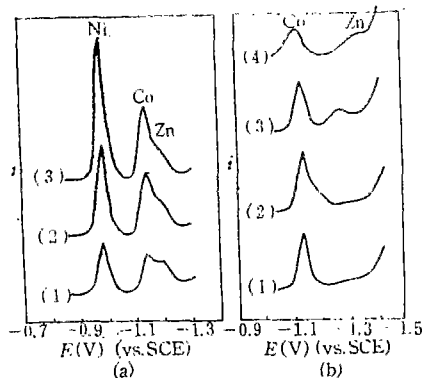


图7 Ni(II)、Co(II)、Zn(II)共存时的伏安图

a. 0.1 M NH₃/NH₄Cl,

(1) 样品, (2) 第一次加入Ni(II)、Co(II)的标准液,

(3) 第二次加入Ni(II)、Co(II)的标准液,

b. 不同的NH₃/NH₄Cl浓度

(1) 0.1 M NH₃/NH₄Cl, 0.3 μg/l Co(II),

(2) 0.1 M NH₃/NH₄Cl, 0.3 μg/l Co(II),

120 μg/l Zn(II),

(3) 0.5 M NH₃/NH₄Cl, 0.3 μg/l Co(II),

120 μg/l Zn(II),

(4) 1 M NH₃/NH₄Cl, 0.3 μg/l Co(II),

160 μg/l Zn(II),

1 × 10⁻⁴ M DMG, pH 9.2, t_a 2 min

表2 净化时间时M(II)A₂吸附还原峰电流的重现性

t* (s)	i _p (μA)			
	无净化时间		有净化时时	
	Ni(II)A ₂	Co(II)A ₂	Ni(II)A ₂	Co(II)A ₂
1	1.12	0.27	0.983	0.27
30	1.23	0.25	0.980	0.27
120	2.26	0.24	0.985	0.26

*新汞滴形成至富集时间开始之间的时间

0.1 M NH₃/NH₄Cl, 1 × 10⁻⁴ M DMG, 3 μg/l Ni(II),
0.6 μg/l Co(II), 净化时间: 120s.

附, 这个吸附量与形成新汞滴至富集开始之间的时间间隔有关, 表2列出了这种吸附的影响。为此可以在富集开始前将电极置于-1.40V净化电极, 在此电势下M(II)A₂已不在电极上吸附。

4. 干扰离子

用Ni(II)、Co(II)-丁二脒体系的吸附伏安法测定Ni和Co时, Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺并不影响Ni(II)A₂、Co(II)A₂的峰电流。2倍的Co(II)会使Ni(II)A₂的峰电流减少(图6,(1)), 但在实际样品中Co的含量总是大大低于Ni的量, 除非受到Co的污染。因此Co对Ni的干扰几乎是不存在的。在-0.70V富集时150倍的Ni对Co的测定也会有干扰(图6,(2)), 这样大的含量比在样品中也是罕见的。如果出现了这种情况只要把富集电势改为-1.05V, 此时Ni(II)A₂不在电极上吸附^[5], Ni(II)干扰Co(II)的测定可以消除。在0.1 M NH₃/NH₄Cl中Zn(II)的存在会干扰Co(II)A₂的峰, Zn(NH₃)_x的还原峰与Co(II)A₂的吸附还原峰重叠在一起(图7(a))。为了分离Co(II)A₂和Zn(NH₃)_x的峰可提高NH₃/NH₄Cl浓度, 随着NH₃/NH₄Cl浓度的增大, Zn(NH₃)_x的还原峰电势向负方法偏离而Co(II)A₂

的吸附还原峰几乎不发生变化(图7(b))。前面已提到, $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 浓度增加又会降低峰电流, 选择0.5—1 M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 是比较合适的。

5. 样品的测定

用上述方法测定粮食、酒、蔬菜、水果中镍和钴的结果列入表3。表4列出了这些食品中镍和钴的回收实验结果。

表3 食品中镍和钴的分析结果

样品	Ni的含量			Co的含量		
	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	误差 (%)	测定值 (mg/kg)	平均值 (mg/kg)	误差 (%)
赤豆	2.39, 2.45	2.42	±1.2	0.474, 0.435	0.454	±4.3
绿豆	2.12, 2.38	2.25	±5.8	0.146, 0.156	0.151	±3.3
大米	1.07, 0.929	1.00	±7.1	—	—	—
面粉	0.621, 0.607	0.614	±1.1	—	—	—
酒	0.188, 0.181	0.185	±1.9	0.00574, 0.00777	0.00676	±15
黄瓜	0.309, 0.314	0.312	±0.80	0.00655, 0.00512	0.00584	±12
萍果	0.354, 0.333	0.344	±3.1	0.00574, 0.00608	0.00591	±2.9

表4 测定食品中镍和钴的回收试验

样品	镍的回收实验				钴的回收实验			
	含量 (ng)	加入量 (ng)	回收量 (ng)	回收率 (%)	含量 (ng)	加入量 (ng)	回收量 (ng)	回收率 (%)
赤豆	259	235	245	105	51.4	23.6	26.3	111
绿豆	262	235	255	109	14.8	5.89	6.00	102
大米	116	470	471	100	—	—	—	—
面粉	64.0	235	213	90.6	—	—	—	—
酒	190	235	241	103	6.01	5.89	6.62	112
黄瓜	118	235	233	99.2	1.93	5.89	6.13	104
萍果	109	235	235	100	1.77	5.89	5.89	100

小 结

本文所报导的用了二肟与镍和钴组成的螯合物在悬汞电极上吸附富集的示差脉冲吸附伏安法方法灵敏, 取样量小, 操作简便。用提高或降低 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 浓度; 静止或搅拌下富集的方法可改变测定镍或钴的灵敏度及检测上限, 使方法可用于0.03—80 $\mu\text{g}/1$ 三个多数量级范围内测定这两个元素, 适用于环境分析的要求。

参 考 文 献

- [1] Pihlar, B., Valenta, P., Nürnberg, H.W., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 307, 337 (1981).
- [2] 金文祥, 刘坤, 化学学报, (待发表).
- [3] 金文祥, 姜玮, 应用化学, 2, 1 (1985).
- [4] 金文祥, 温世祺, 尤洪涛, 季颖, 分析化学, 13, 296 (1985).

1985年3月16日收到。