

# 阳极溶出伏安法直接测定酒中微量铜

方文焕

(华侨大学化学系)

## 摘 要

本文研究了在 $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 阳极溶出伏安法直接测定微量铜。灵敏度达 $3 \times 10^{-9}\text{M}$ , 回收率在70ppb溶液中为96—99%。方法具有灵敏、准确, 样品预处理简便等优点。可直接用于酒品类中微量铜或痕量铜的测定。

微量元素对于人体的营养作用和毒害作用是个极为重要的研究课题, 正日益受到重视。现代医学研究资料表明饮酒与致癌有其相关性<sup>[1,2]</sup>。酒类对癌症的深刻影响不单是酒及其中含有某些致癌物, 就是某些人体必需的营养成分的不足或过剩也会使人体致癌。例如铜元素是人体的必需微量元素之一, 现代临床上已发现患恶性肿瘤的病人体内血铜较高<sup>[2]</sup>。目前铜的分析有比色法<sup>[3,4]</sup>和光谱法<sup>[5,6]</sup>。前者选择性较差, 后者仪器昂贵, 都不便推广。本文选用 $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系用阳极溶出伏安法直接测定酒中污染物——微量铜, 灵敏( $3 \times 10^{-9}\text{M}$ ), 可靠(回收率在96%以上), 简便, 设备较便宜, 分析结果令人满意。

## 分 析 方 法

### 主要仪器与试剂

75-3A型汞膜电极快速极谱仪, LZ3-104型X-Y函数记录仪, 铂基汞膜电极及银基汞膜电极, 磁力搅拌器, pH5-2型酸度计。

铜标准溶液 $2.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 为贮备液(铜工作溶液由贮备液按需配制), 二次蒸馏水, 其他试剂溶液均用分析纯化学试剂配备。

### 酒样前处理

吸取酒样25.00ml于50ml蒸发器皿中, 在沸水浴上蒸干, 加入6N $\text{HNO}_3$  6ml继续蒸干后, 再加入6N盐酸6ml再蒸干, 用二次蒸馏水溶解残渣并移入100ml容量瓶中, 并稀释至刻度。

### 分析方法

向100ml容量瓶中分别注入12.00ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2.5M), 12.00ml  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (2.5M) 及12.00ml  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2.5M), 加入铜标准溶液或酒样前处理溶液若干ml(按实验要求),

用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 取50.00ml于电解伏安池中, 以 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ (或氮气)除氧, 装上铂基汞膜电极和银基汞膜电极后置于磁力搅拌器上, 在一定富集电位(如 $-1.2\text{V}$ )下电解富集一定时间(如5min)后, 让伏安池中试液静置30s, 立即扫描溶出(电位从 $-1.2\text{V}$ 扫至 $-0.05\text{V}$ ), 记录铜的溶出伏安曲线, 测出其溶出峰高, 扫描操作完毕后工作电极置于 $-0.02\text{V}$ 电位下继续溶出一定时间(如6min)后, 用于下一次测定。(以单次标准加入法计算含量)。

## 方法试验与讨论

### 底液条件的选择

#### 1. 底液种类、配比及浓度的选择

在阳极溶出伏安法测定铜时, 可供使用的底液种类颇多, 本文对酒石酸及其盐、柠檬酸及其盐、盐酸-吡啶溶液、醋酸及其盐、氯水-氯化铵、氨水-氯化铵-醋酸铵体系进行了比较与筛选, 筛选结果是 $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(1+1+1)$ 体系最好, 并配制浓度为0.05, 0.10, 0.20, 0.30和0.40M的 $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(1+1+1)$ 一个系列底液(各含铜10ppb), 按上述分析方法进行阳极溶出并测出其相应的溶出峰高, 列于表1。

表 1 底液浓度对溶出峰高的影响

Table 1 Influence of the concentration of supporting electrolyte on stripping transition peak height

底液浓度 (M)	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
溶出峰高 (mm)	3	6	6	12	17

从表1可知铜溶出峰高随底液浓度增大而增高, 为避免 $\text{NH}_3$ 的挥发和底液空白值过大, 本文选用0.3M作为底液的浓度, 并用pHS-2型酸度计测其相应pH为8.30。

#### 2. $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓冲底液缓冲容量试验

为了解 $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 缓冲底液抗外加酸或碱溶液的能力, 以便简化分析手续, 进行了缓冲容量试验。取11个100ml容量瓶, 每瓶中加入2.00mL 1ppm铜及12.00mL 2.5M底液, 然后分别用pH1.00—10.00十种溶液稀释至刻度(并用二次蒸馏水作对照), 依法测出其相应溶出峰高, 结果见表2(上述十一瓶溶液都用pHS-2型酸度计测检其pH值)。

表 2 外加酸度对铜溶出峰高的影响

Table 2 Influence of acidity on stripping transition peak height of copper

溶液pH值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	二次蒸馏水
溶出峰高 (mm)	17	18	21	21	21	21	21	21	21	20	21

从表2可知, 在 $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 当外加酸液 $\text{pH} \leq 2$ 时, 对铜溶出峰高有影响。因此在实验中所有试剂溶液, 包括铜标准溶液(贮备液)及酒样前处理后配成的试液等其pH值均应 $> 2$ , 否则超过底液体系的缓冲能力, 影响测定结果。

#### 富集电位对铜溶出峰高的影响

配制含铜25.0ppb试液, 其它条件固定, 仅改变富集电位, 研究它对铜溶出峰高的影响, 结果如图1 H-E曲线。

从图1.  $H-E$  曲线看出富集电位大于  $-1.2V$  后, 铜溶出峰高不受富集电位变化的影响 (趋于稳定)。本文选  $-1.2V$  作为富集电位。

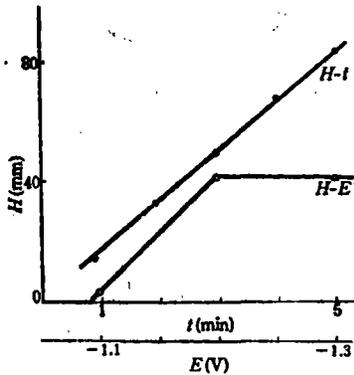


图 1 富集电位和富集时间与铜溶出峰高的影响

Fig. 1 Correlation between concentration electric potential, concentration time and stripping transition peak of copper

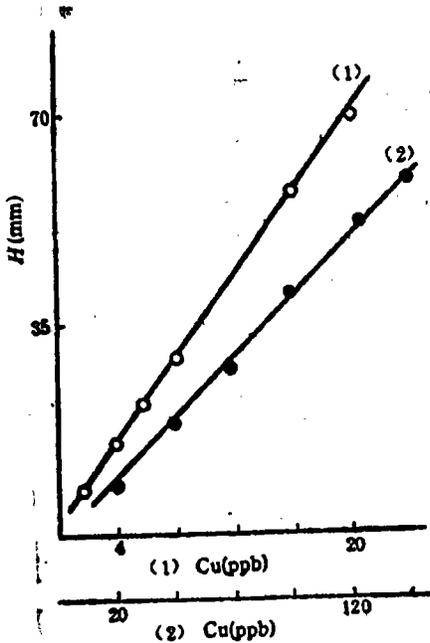


图 2 溶出峰铜高与铜量的关系

Fig. 2 Correlation between stripping transition peak of copper and copper concentration

1.00和2.00ppb试液, 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, 富集时间选5min, 其它条件同前, 进行铜溶出灵敏度的研究, 依法

### 富集时间与溶出峰高的关系

用含铜 25.0ppb 试液, 富集电位为  $-1.2V$ , 其它条件不变, 探讨富集时间与溶出峰高的关系。其结果见图1.  $H-t$  曲线。曲线表明在 5min 内, 富集时间与溶出峰高呈线性关系。实验时, 根据试样中铜量和分析误差的要求, 选择不同的富集时间。

### 铜溶出峰高与铜量的关系

配制两个系列含铜量分别为 2.0—20.0ppb 及 20.0—120.0ppb 试液, 按上述分析方法研究铜溶出峰高与铜量的定量关系, 实验表明铜量在 2—20 及 20—120ppb 范围内与铜溶出峰高有良好的线性关系。

(见图 2.)

### 干扰实验

据文献<sup>[5,6]</sup>报导, 酒虽是蒸馏产品 (发酵酒及配制酒更易被污染), 但在生产、运输、销售、保存等过程中仍有被污染的可能, 酒中可能含有十八种之多的金属污染物, 除 Mg 及 P 含量较高外 (ppm 级), 多数金属污染物含量在 ppb 级。有机物对本文实验有干扰, 在酒样前处理中已被硝酸全破坏, 只剩下污染金属元素。故本文仅就酒中可能存在的常见金属元素如  $Mn^{2+}$  等对阳极溶出伏安法直接测定酒中微量铜的影响作了探讨研究。研究表明, 在本文建立的分析方法和选定的测定条件下,  $Sn^{4+}$ 、 $Fe^{3+}$  不干扰铜的测定,  $Mn^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  小于 4 倍铜量,  $Zn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  小于 6 倍铜量,  $Cd^{2+}$  小于铜量时对铜测定均无干扰。

### 灵敏度试验

配制含铜量分别为 0.05, 0.10, 0.20, 0.50,

记录铜溶出灵敏度曲线（与空白试液对照）结果表明铜量低达  $0.2\text{ppb}$  ( $3 \times 10^{-8}\text{M}$ ) 仍可检出。

### 酒样品分析及其回收率

1. 酒样品分析 取酒样  $25.00\text{ml}$  于  $50\text{ml}$  蒸发器皿中，按本文酒样前处理方法处理后并移入  $100\text{ml}$  容量瓶中加入  $2.5\text{M}$   $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1+1+1) 底液  $12.00\text{ml}$ ，用二次蒸馏水稀释至刻度，摇匀后移取  $50.00\text{ml}$  于伏安池中，依法记录铜溶出曲线测出其溶出峰高（用单次标准加入法计算其含量，结果见表 3）。

表 3 酒中微量铜的分析结果

Table 3 Detection result of trace copper in wine

铜量 (ppm)	平均值 (ppm)	标准偏差	相对标准偏差 (%)	置信区间* (ppm)
0.2459 0.2447				0.2452 ±
0.2458 0.2445	0.2452	0.00063	0.26	0.00078
0.2453				

\* 置信度取 95%

2. 回收率 取酒样（含铜量为  $0.2452 \pm 0.00078\text{ppm}$ ） $25.00\text{ml}$  及铜标准溶液  $1.00\text{ml}$  ( $1.00\text{ppm}$ ) 于蒸发器皿中，按酒样前处理方法处理并配制成  $100.00\text{ml}$  试液，按本文酒分析方法进行回收率测定，其结果见表 4，其方法回收率为 96—98%。

表 4 方法回收率

Table 4 Recovery

次数	铜量 (ppb)		测得量 (ppb)	回收量 (ppb)	回收率 (%)
	酒样铜量	标准加入铜量			
1	61.30	10.00	70.89	9.58	96
2	61.30	10.00	71.06	9.75	98
3	61.30	10.00	70.99	9.68	97
4	61.30	10.00	71.08	9.77	98
5	61.30	10.00	71.00	9.69	97

### 讨论

1. 我们对汞膜电极在本文底液中进行铜溶出重现性测定，在同一试液中反复测定 10 次，其相对标准偏差为 4% (3.79%)，表明重现性良好。

2. 酒样前处理我们作了两种不同处理，一是分别取 5 份酒样一一进行前处理。另一种是先取一份酒样进行前处理后配制成一定体积，取其中五份进行测定，两者结果基本吻合。

### 参 考 文 献

- [1] 许延康等译，1974. 临床肿瘤学. 中山医学院《新中医》编辑出版社，p3—20
- [2] 毛文永，1981. 环境污染与致癌. 科学出版社，p5—38及p178—203.
- [3] 北京环境保护研究所，1974. 水质物理化学分析基本知识，中国建筑工业出版社，p204
- [4] 中国医学科学院卫生研究所，1972. 水质分析法，人民卫生出版社，p181
- [5] 孙雅茹等，1983. 分析化学，11 (2) : 140—143.
- [6] 王小如等，1983. 分析化学，11 (2) : 1—6

1987年7月22日收到。

# DIRECT DETERMINATION OF MICRO AMOUNTS OF COPPER IN WINE BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

*Fang Wenhuan*

(Department of Chemistry, Huaqiao University)

## ABSTRACT

A method for direct determination of copper in wine by anodic stripping voltammetry in the presence of  $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{Cl-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has been developed. It has a sensibility of  $3 \times 10^{-9} \text{M}$  with a recovery of 66-98% for a 70ppb level. The method is simple, rapid, sensitive and accurate. It can be used directly to determine trace copper in wine.