

催化极谱法测定土壤中的痕量镉

Polarographic Determination of Cadmium in Soil

黄富嵘¹, 蔡卓¹, 梁稳², 钟伟明³, 李进拖¹

HUANG Fu-rong¹, CAI Zhuo¹, LIANG Wen², ZHONG Wei-ming³, LI Jin-tuo¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 广西上达实验仪器设备有限公司, 广西南宁 530022; 3. 南宁市质量技术监督局, 广西南宁 530022)

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Sci-tech Instrument & Equipment Co., Ltd., Nanning, Guangxi, 530022, China; 3. Nanning Quality Technology Supervision Bureau, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:采用单扫描极谱法测定土壤中镉含量, 确立了 1% 碘化钾-1.5% 酒石酸钾钠-2% 三乙醇胺-0.6% 盐酸-9% 磷酸测定体系。在此测定体系中, 镉在滴汞电极上于 -0.71V (相对饱和甘汞电极) 处产生一灵敏催化极谱波, 镉浓度在 0.2ng/ml~1μg/ml 范围内与极谱峰电流有良好线性关系, 检出限为 0.1ng/ml。该方法用于土壤样品测定的 RSD 为 0.6%~9.5%, 加标回收率为 90%~110%。该方法操作简便, 用于土壤样品测定的结果满意。

关键词: 镉 土壤 极谱法

中图分类号: O657.14 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2006)S0-0446-03

Abstract: A new method for the determination of trace cadmium in soil using polarography is described. The supporting electrolyte solution used in this measurement is established as 1% KI-1.5% KNaC₄H₄O₆-2% N(CH₂CH₂OH)₃-0.6% HCl-9% H₃PO₄. The peak potential of cadmium is -0.71V (vs. SCE). The peak height is linear with cadmium concentration in the range of 0.2ng/ml~1μg/ml. The detection limit is 0.1 ng/ml, the RSD for determining cadmium in soil is in the range of 0.6%~9.5%, and the recovery is 90%~110%. This method is rapid and simple, and has been used to determine trace cadmium in soil sample with satisfactory results.

Key words: cadmium, soil digestion, polarography

镉是环境中毒性最强的重金属元素之一, 由于其不能被土壤微生物分解, 具有很强的蓄积性和生物富集性, 并通过食物链危害到人类健康^[1,2]。近年来有关土壤镉污染的研究越来越受到人们的关注, 尤其是对有着特殊化学性质和复杂生态效应的镉研究。土壤的镉污染以及控制和治理仍是当今研究的一个热点和难点^[3~5]。通过测定土壤中的镉可以知道土壤中镉的污染情况, 进而研究对策加以控制, 这有利于植物的正常生长, 从而有利于人体健康。本文研究了硝酸—高氯酸—氢氟酸溶解试样, 在碘化钾—酒石酸钾钠—三乙醇胺—盐酸—磷酸体系中以单

扫描极谱法测定土壤样品中镉的含量。本法操作快速简便, 溶样效果好, 测定灵敏度高, 干扰少, 具有较好的回收率, 应用于实际样品测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JP-303 型极谱分析仪(成都仪器厂生产), 三电极系统。

镉标准储备溶液(100 μg/ml): 称取 0.1000g 高纯镉(99.99%), 溶于 5ml(1+1)硝酸中, 并用去离子水定容至 1L, 使用前稀释成所需浓度。

酒石酸钾钠(天津化学试剂一厂), 三乙醇胺(广州市新港化工有限公司), 柠檬酸钠(广东新宁化工厂), 金属镉(天津市光复精细化工研究), 高氯酸

(上海桃浦化工厂),硝酸(广东省廉江市爱廉化学试剂有限公司),溴化钾(上海试四赫维化工有限公司),磷酸(广西师范学院化学试剂厂),盐酸(南宁市嘉缘精细化工厂),碘化钾(上海化学试剂有限公司)。所用试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器工作参数设定

在高浓度区用一阶导数,低浓度区用二阶导数;扫描次数为2次;扫描速率为250mV/s;起始电位为-400mV;终止电位为-900mV;汞滴静止时间为5s。

1.2.2 工作曲线绘制

取6个50ml的容量瓶,分别加入10%碘化钾5ml,15%酒石酸钾钠5ml,三乙醇胺0.5ml,4mol/L盐酸2ml,浓磷酸3ml;将镉标准溶液稀释到所需浓度,准确移取不同体积的镉标准溶液于加过底液的容量瓶中,混合后定容至刻度,在仪器最佳工作条件下测定,绘制工作曲线。

1.2.3 采样及前处理

选择在汽车流量较大的南宁市五里亭交叉路口取样,由绿化带内到外等距离(1.5m左右)取2个点,每个点表层和距表层约20cm的下层各取样1份。作为对比,还在广西大学校园内用同样方法取样1份。样品带回室内,风干,去石,碾细,先过100目筛,再过300目筛,把所得样品转移至称量瓶,放入烘箱,在105℃条件烘干。

1.2.4 土壤样品测定

称取0.1000g泥土试样于100ml干燥烧杯中,加入15ml(1:2)高氯酸硝酸混酸,盖上表面皿,静置于通风橱浸泡一夜。在电炉上缓慢加热,直至溶液剩余约5ml左右,加入2ml氢氟酸,适当升高温度,加热约5min后,再加入5ml混酸,继续加热,当烧杯中有大量白烟生成时溶液迅速由灰棕色变成乳白色,当残酸近干而未干时,加入约10ml去离子水,继续加热赶酸,重复3次,直至剩余少量溶液而无明显白烟生成时,取下冷却,然后转移到50ml容量瓶中,定容。取10ml倒入50ml容量瓶中,并依次加入10%碘化钾5ml,15%酒石酸钾钠5ml,三乙醇胺0.5ml,4mol/L的盐酸2ml,浓磷酸3ml,定容至刻度,待测。将待测液倒入小烧杯中,按设置好的参数在极谱仪上测定。

2 结果与分析

2.1 极谱测定条件选择

在碘化钾溶液中镉极谱曲线峰形好,电流高,故选碘化钾作为主要支持电解质。在酒石酸钾钠、三乙醇胺、盐酸、磷酸的浓度不变时,镉的峰电流随碘化钾的浓度增加而快速增加,而后逐渐减小。碘化钾浓度为1%附近处峰电流变化不大,因此碘化钾的用量选择为1%。

其他条件不变时,改变酒石酸钾钠的用量,试验结果显示,酒石酸钾钠的用量对测定的影响较大,加入量为1.5%时峰电流有最大值,因此选择加入1.5%的酒石酸钾钠。盐酸主要是控制底液的酸度,试验结果显示,在pH值为1~2时体系测定灵敏度高,重现性好,因此选择加入0.6%的盐酸。磷酸可以改善镉的极谱波形,根据试验,我们选择加入9%磷酸。三乙醇胺可以使峰电流稳定且稍有增加,还可以消除一些干扰离子的影响,试验发现加入2%三乙醇胺时效果最佳。

综上所述,我们确定极谱测定体系为1%碘化钾-1.5%酒石酸钾钠-2%三乙醇胺-0.6%盐酸-9%磷酸。在最佳条件下测得镉极谱峰如图1所示。

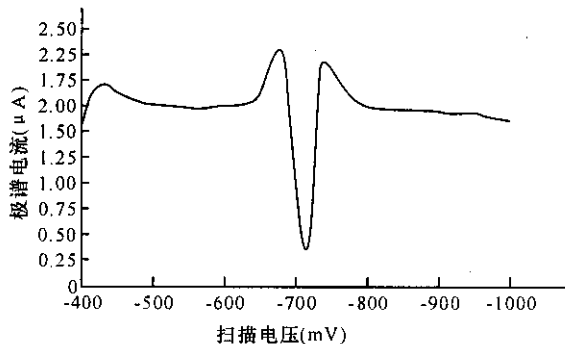


图1 镉的二阶导数极谱曲线

2.2 共存离子的影响

在选定的底液中对共存30多种离子的干扰实验表明,在镉浓度为100ng/ml,测定相对误差为±5%时,500倍的 Sn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 ClO_4^- 、 ClO_3^- 、 SiO_3^{2-} 、 F^- 、 Na^+ 、 Sr^{2+} 、 La^{3+} 、 Ga^{3+} 、 SO_4^{2-} 、 Ac^- 、 In^{3+} ,200倍的 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 VO_3^- 、 Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} ,20倍的 Cr^{3+} 、 WO_4^{2-} 、 Hg^{2+} 、 MoO_4^{2-} 对测定体系无干扰。

2.3 其他因素的影响

汞滴大小对峰电流有影响,汞滴越大镉富集越多,峰电流也就越大^[6]。汞滴的大小与滴汞电极的高度和滴汞静止时间有关,还与毛细管的粗细有关。滴

汞电极越高,汞滴越大,峰电流也就越大;汞滴静止时间月长,峰电流也会增大;毛细管越粗,汞滴增大,峰电流也随之增加。但汞滴越大对环境的污染也就越大,实验成本也会增加,应根据需要选择合适的汞滴高度,及汞滴静止时间。本实验选择的汞滴静止时间为 5s。

在测定低浓度样品时,玻璃器皿的洁净程度对最终结果有很大的影响。本实验采用 2mol/L 的硝酸来浸泡玻璃器皿,以减少仪器带来的误差。

2.4 线性范围及检出限

在所选的最佳体系中,镉浓度在 0.2ng/ml~1 μ g/ml 范围内与极谱峰电流有良好的分段线性关系,检出限为 0.1ng/ml。在 0.2 ng/ml~5ng/ml 时,线性回归方程是 $y = 1.775x + 1.538$,相关系数 $r = 0.9973$;在 5ng/ml~100ng/ml 时,线性回归方程是 $y = 1.562x - 24.700$,相关系数 $r = 0.9978$;在 100ng/ml~1000ng/ml 时,线性回归方程是 $y = 1.531x - 60.08$,相关系数 $r = 0.9993$ 。

2.5 样品分析

准确称取 3 份 0.1000g 土样,按试验方法溶解。分别移取 10ml 分解液置于 50ml 容量瓶中,加入底液,定容后按工作曲线制作的步骤进行极谱测定,同时做回收试验的结果如表 1 所示。

表 1 样品的测定结果和回收率

试样 编号	测定值(μ g/g)				RSD (%)	加入量 (μ g/g)	测得总量 (μ g/g)	回收率 (%)
	1	2	3	平均值				
11	6.43	6.39	6.79	6.54	3.1	7.50	12.9	92
12	5.48	5.77	6.00	5.76	5.2	7.50	11.9	90
21	4.08	3.95	4.64	4.22	9.5	7.50	12.9	110
22	3.74	3.93	3.81	3.83	2.6	7.50	11.3	99
31	2.78	2.65	2.91	2.78	3.6	7.50	10.5	102
32	1.05	1.05	1.06	1.05	0.6	7.50	7.86	92

表 1 中编号 11、21 为公路边土壤表层样品,其中 11 离公路近,21 离公路远。12、22,为公路边 11、21 表层下 20cm 的土壤样品。31 和 32 分别为广西大学大校园内土壤上层与下层样品。同层样品间相距约 1.5m。实验结果表明离公路越近其土壤含镉量越大,上层土壤镉含量比下层土壤镉含量大。校园内土壤含镉量比公路边土壤含镉量小。

3 结论

本实验采用催化极谱法对土壤中镉含量进行了测定,确立了碘化钾-酒石酸钾钠-盐酸-浓磷酸-三乙醇胺测定体系。此体系较为稳定,抗干扰能力强,重现性好。该方法灵敏度高,线性范围广,操作简单。实验发现,在所测定的样品中,越靠近公路的样品镉含量越大,由此可见,汽车尾气给环境带来的污染是相当严重的。

参考文献:

- [1] 何邵麟,龙超林,刘应忠,等. 贵州地表土壤及沉积物中镉的地球化学与环境问题[J]. 贵州地质,2004,21(4): 245-250.
- [2] 顾继光,周启星,王新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展[J]. 应用基础与工程科学学报,2003,11(2):143-151.
- [3] 吴燕玉,陈涛,张学询. 沈阳张士灌区 Cd 污染生态研究[J]. 生态学报,1989,9(1):21-26.
- [4] 冯德福. 镉污染与防治[J]. 沈阳化工,2000,29(1):44-62.
- [5] 郑喜伸,鲁安怀. 土壤中重金属污染现状与防治方法[J]. 土壤与环境,2002,11(1):79-84.
- [6] 郑克勤,刘树敏. 微量铬的示波极谱测定[J]. 分析化学,1987,15(4):340-342.

具有自主知识产权的乳糖耐受检测试剂诞生

以往的乳糖耐受检测都是采用国外的仪器和技术,操作繁琐,检测时间长,检测费用高,不适应广泛普及检测的需求。现在,由我国知名体外诊断试剂专家、北京中生金域诊断技术有限公司总经理王加义先生带领的研究人员,历时 2 年、经历了 1000 多次失败后,成功研制了 JY-Po-Color Gal 尿液半乳糖测定试剂盒。在获得国家食品药品监督管理局的准产注册证后,经过近 1 年的产品与服务策划,现在已经正式面世。这项获得国家专利、具有自主知识产权的发明,打破了国外检测技术在该领域的垄断。