

微分电位溶出法测定生物样品中的镉

DIFFERENTIAL POTENTIOMETRIC STRIPPING METHOD FOR THE DETERMINATION OF CADMIUM IN BIOLOGICAL SAMPLE

郝林华

(中国水产科学研究院黄海水产研究所 青岛 266071)

关键词 微分电位溶出分析, 镉, 鲈鱼

电位溶出分析 (PSA) 是 70 年代发展起来的一种新颖的分析方法。该方法问世便在测定海水中痕量元素方面表现出很大优越性。微分电位溶出分析 (DPSA) 较单纯的电位溶出分析其灵敏度和分析速度得到进一步提高, 已应用于海水中痕量金属元素的常规测定。但对于测定生物样品中的痕量元素, 方法目前报道不多。

本文采用国产微机化电位溶出仪介绍了动态富集——静态微分溶出分析方法, 对摄食了 Cd 污染的配合饵料的鲈鱼体内所积累的 Cd 进行了测定。该法灵敏度高, 操作简便、快速, 数据准确可靠, 结果令人满意。

1 材料与方 法

1.1 主要试剂

镉标准溶液 用高纯金属镉按常法配制成 1 000 mg/L 贮备液, 用时逐级稀释至所需浓度 2 mg/L。

镀汞液 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 配制成含 90 mg/L Hg^{2+} 的 0.2% HNO_3 溶液。

所用水为一次蒸馏水经混床去离子处理, 电阻率 $> 2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

实验所用试剂均为优级纯。

1.2 主要仪器

MP-1 型溶出分析仪 (山东电讯七厂), 甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 旋转玻碳电极为工作电极。所用玻璃器皿均用 15% HNO_3 浸泡 24 h 以上, 再用去离子水洗涤后使用, 用完后重新浸泡。

1.3 实验方法

1.3.1 镀汞 用湿鹿皮 (市售) 将玻碳电极抛光, 用去离子水彻底冲洗。按文献报道, 在电解电位 ($E_{\text{电}})$ 为 -1.00 V 上镀汞 4 次, 每次动态电解时间 60 s, 静态电解 30 s, 工作电极旋转速度 2 000 r/min。溶

出上限电位 ($E_{\text{上}}$) 为 -0.90 V, 下限电位 ($E_{\text{下}}$) 为 -0.20 V。镀汞的溶出曲线呈光滑状, 第 3, 4 次溶出曲线基本重合。用去离子水将电极冲洗干净待用。

1.3.2 样品前处理 生物样品鲈鱼每尾鱼肌肉取 5.00 g, 肝脏取全量, 置于 50 ml 锥形瓶中, 经 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系消化至消化液呈透明无色或淡黄色, 冷却, 用水定容于 50 ml 容量瓶中。同时作相应试剂空白。

1.3.3 样品测定 选择电解电位 E 为 -1.00 V, 溶出上限电位 $E_{\text{上}}$ 为 -0.90 V, 溶出下限电位 $E_{\text{下}}$ 为 -0.40 V, 洗电极电位 $E_{\text{洗}}$ 为 +0.10 V, 洗电极时间 30 s, 电解富集时间 300 s, 工作电极转速 2 000 r/min, 灵敏度 40, 溶出恒电流 20 μA 。

用 50 ml 烧杯取定容后的消化液 10 ml, 加 10 ml 水稀释, 调 pH 值在 3~4 (可用 10% NaOH 调), 摇匀, 上机测定, 记录并打印出微分溶出曲线和峰高 dt/dE 值。用微量加液器向样品消化液中依次加入 50 μl Cd 标液, 重复测定, 记录打印加标后溶出峰的峰值 dt/dE , 按仪器设定的标准加入法程序计算样品中镉的含量。

在上述实验条件下, 记录 -0.4~-0.9 V 段溶出曲线, 在 -0.66 V 处出现 Cd 的溶出峰, 并在较宽的浓度范围内, 峰高与浓度呈线性关系, 可作为定量分析的依据。

2 结果与讨论

2.1 工作电极的镀汞

电位溶出法中, 工作电极的镀汞是实验成败的关键环节。一种是同步镀汞, 另一种是预镀汞。同步镀汞的缺点是在样品中引入较高浓度汞离子的同时, 易

收稿日期: 2000-05-09; 修回日期: 2001-05-18

引起其他离子的污染,为此,采用预镀汞法。袁有光等1993年研究表明,用市售鹿皮将电极抛光后,用去离子水冲洗干净再镀汞,能够获得理想的汞膜。观察电极表面,良好的镀汞膜应呈银灰色,完整均匀。

玻碳电极镀的汞膜厚与薄,是DPSA法灵敏度的关键,汞膜越薄越匀,精确度越高。但镀汞液的浓度不能太低,否则镀的汞膜不牢固、易破损,给测定带来影响。本实验经过验证,选择含90 mg/L Hg²⁺的镀汞液镀汞,效果最佳。这样得到的汞膜均匀牢固,一次镀汞可使用50~60次,且测定灵敏度始终保持较高水平。

2.2 电解电位及电解时间的选择

按实验方法,向样品消化液中加入50 μl Cd标液,在-0.8~-1.3 V之间依次改变电解电位,得到峰信号值 dt/dE 与电解电位的变化关系(见表1)。可以看出,溶出峰信号随电解电位的负向增加而增大,同时观察到当电解电位达到-1.10 V以后,电解时汞膜上会有气泡(H₂)析出,从而破坏了汞膜的平整性,所以选择-1.00 V为宜。另取样品消化液一份,加Cd标液同上,电解电位-1.00 V,改变电解时间,溶出峰信号与电解时间几乎成线性增加关系,所以对于低含量的样品,适当延长电解时间即可测出。本实验选择300 s为宜(见表2)。

2.3 样液酸度对灵敏度的影响

样品消化液的酸度对测定灵敏度的影响很大。酸度增加,离子的半波电位正移,灵敏度呈增加趋势。但酸度不能过高,否则工作电极上有氢气析出,气泡破坏汞膜,严重影响测定重现性和灵敏度。经过试

表1 电解电位与Cd溶出峰信号值的关系(电解时间300 s)

电解电位(V)	dt/dE
-0.80	24
-0.90	29
-1.00	32
-1.10	34
-1.20	38
-1.30	46

表2 电解时间与Cd溶出峰信号值的关系(电解电位-1.00 V)

电解时间(s)	dt/dE
60	8
120	17
180	23
240	34
300	40
360	48
420	51
480	56
540	60
600	65

验,确定当样品消化液的pH在3~4时,酸度比较适合,测定的灵敏度较好。

2.4 灵敏度与重现性

电位溶出分析的灵敏度与所采用的电解电位、电解时间、镀汞条件及介质等因素有关,因此无确切定义。根据本实验对样品消化液中Cd的测定结果,估算在电解富集300 s时,Cd的检测限可达0.05 μg/L,较一般电位溶出法的灵敏度高10~30倍。

在样品消化液中加入5.00 μg/L Cd标液,测定6次的相对标准偏差(RSD)为5.2%,回收率为91%~102%,能够满足分析需要。

2.5 鲈鱼摄食Cd含量不同的配合饵料后Cd在其体内的积累

所设3个实验组,投喂鲈鱼的配合饵料含有不同量的Cd。A组的饵料浸泡在清洁海水中,B,C两组饵料中的Cd含量分别为3×10⁻⁶和127×10⁻⁶。经过42 d的喂养,各实验组鲈鱼肌肉和肝脏中Cd的积累情况分别见表3和表4。

表3 鲈鱼肌肉中的Cd含量

实验时间 (d)	Cd含量(×10 ⁻⁶ 湿重)		
	实验组A	实验组B	实验组C
0	0.012 7	0.012 7	0.012 7
7	0.018 7	0.030 0	0.031 2
14	0.051 9	0.027 8	0.040 0
21	0.023 9	0.046 1	0.080 0
28	0.030 7	0.077 5	0.073 5
35	0.041 1	0.100 1	0.114 2
42	0.058 8	0.126 6	0.165 0

表4 鲈鱼肝脏中的Cd含量

实验时间 (d)	Cd含量(×10 ⁻⁶ 湿重)		
	实验组A	实验组B	实验组C
0	0.082 3	0.082 3	0.082 3
7	0.153 6	0.178 0	0.183 6
14	0.168 4	0.262 1	0.238 9
21	0.230 5	0.265 3	0.268 3
28	0.180 1	0.255 6	0.361 1
35	0.163	/	/
42	0.137 9	0.200 8	0.203 6

测定结果表明:(1)当鲈鱼摄食了Cd污染的配合饵料后,Cd在鱼体内有所积累。饵料中的Cd含量越高,鱼体内Cd的积累量也就越大,但鱼体内Cd的积累量的变化幅度要远小于饵料中Cd含量的变化幅度。B,C两个实验组饵料中的Cd含量相差42倍,而鲈鱼肌肉中Cd含量最大值分别为0.122 6×10⁻⁶和0.165×10⁻⁶,肝脏中Cd含量最大值分别为0.265 3×10⁻⁶和0.361 1×10⁻⁶,相差均不足1倍。(2)Cd在鲈鱼

肌肉中的积累, 在 42 d 时达到最高, 但肝脏中的 Cd 含量, 最大值都出现在 21~28 d, 此后略有下降。(3) 鲈鱼对 Cd 的吸收积累, 肝脏明显高于肌肉。Cd 在鱼

体内的分布, 反映了鱼对 Cd 的代谢情况, 这对了解鱼对 Cd 的吸收积累过程及其加工利用, 都有参考价值。
(本文编辑: 刘珊珊)