

阳极溶出伏安法快速测定地表水中镉

朱日龙¹, 胡军¹, 易颖^{1,2}, 潘大为^{3,4}, 谭杰¹, 潘海婷¹

(1 湖南省环境监测中心站, 湖南 长沙 410014 2 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105

3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003 4 湖南大学化学生物传感与计量学

国家重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要: 利用阳极溶出伏安法原理, 采用 PDV 6000 型重金属快速分析仪测定地表水中的镉。在 1.25 μg/L ~ 40.0 μg/L 范围内, 质量浓度与阳极溶出峰电流和峰面积呈良好的线性关系, 方法检出限为 0.001 mg/L, 水样平行测定的 RSD 为 8.9%, 加标回收率为 80.5% ~ 118%, 与石墨炉原子吸收光谱法的测定结果基本一致。

关键词: 镉; 阳极溶出伏安法; PDV 6000 型重金属快速分析仪; 地表水

中图分类号: O657.1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)04-0050-03

Determination of Cadmium in Surface Water by Anodic Stripping Voltammetry

ZHU Ri-long¹, HU Jun¹, YI Ying^{1,2}, PAN Da-wei^{3,4}, TAN Jie¹, PAN Hai-ting¹

(1 Hunan Province Environmental Monitoring Centre, Changsha, Hunan 410014, China; 2 College of Chemical Industry Engineering, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China; 3 Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China; 4 State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, Hunan University, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract Cadmium in surface water was detected by PDV 6000 portable analyzer for heavy metals according to principle anodic stripping voltammetry. A good linear relationship between concentration of Cadmium and peak current of anodic stripping or peak area of anodic stripping ranged from 1.25 μg/L to 40.0 μg/L. Detection limit of method was 0.001 mg/L. RSD of parallel samples was 8.9%. Spiked recoveries of samples were between 80.5% and 118%. The test results were equal to that of graphite furnace atomic absorption spectrometry.

Key words Cadmium; Anodic stripping voltammetry; PDV 6000 portable analyzer for heavy metal; Surface water

重金属通过各种途径进入水体后, 会带来严重的环境危害, 其毒性大, 易被生物富集并产生生物放大效应, 直接威胁人类健康和水生生态系统安全。近年来, 各地重金属污染事件频发, 社会影响较大, 而对重金属的快速监测^[1-5]可以为环境突发性事故的科学处置提供技术支撑。基于比色法、分光光度法或原子吸收光谱法原理的重金属分析技术操作复杂, 需对样品预处理, 影响因素较多。阳极溶出伏安法灵敏度高, 分辨率好, 可同时测定多种金属, 且价格低廉, 操作简便^[6-8]。Sadik 等^[9]认

为电化学法及生物传感器是重金属快速分析未来的发展方向。今利用阳极溶出伏安法原理, 采用 PDV 6000 型重金属快速分析仪测定地表水中的镉, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

收稿日期: 2009-12-25 修订日期: 2010-04-16

作者简介: 朱日龙 (1978-), 男, 广西合浦人, 工程师, 博士, 主要从事环境监测分析技术研究。

PDV 6000型重金属快速分析仪,美国 MTI公司; Varian 880Z型石墨炉原子吸收分光光度计,美国瓦里安公司; KQ 2200型超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司; 超纯水器,艾柯公司。

采用三电极体系,工作电极为汞膜电极,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为 Ag/AgCl(1 mol/L KCl),所有电位均相对于 Ag/AgCl 电极电位。

100 mg/L 镉标准储备液 [GBW (E) 080119], 国家标准物质研究中心; 0.200 mg/L 镉标准使用液: 移取 1.0 mL 镉标准储备液于 500 mL 容量瓶中,用 1% 硝酸溶液稀释至刻度; 镉标准样品 (201415), 参考值 (0.302 ± 0.014) mg/L, 国家环境保护部标准样品研究所; 硝酸, 优级纯; 试验用水为去离子水; 支持电解液由 MTI 公司提供; 除一次性容器外,所有器皿均用超声波清洗。

1.2 人工水样合成

移取 10.0 mL 镉标准样品于 250 mL 容量瓶中,用 1% 硝酸溶液稀释至刻度,再依次移取 1.7 mL、2.5 mL、3.3 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL 至 250 mL 容量瓶中,用现场采集的湘江地表水(猴子石大桥断面)稀释至刻度,编号为 1—6。

1.3 试验方法

(1) 用打磨布将金电极打磨至光滑,清洗后放入电极架并与仪器连接,开启仪器,运行 VAS 软件,选择 Instrument 菜单下的 Condition Electrode 命令,在金电极表面镀上一层均匀、极薄的汞膜。汞离子溶液由 MTI 公司提供,电镀时间为 3 min ~ 4 min,制备好的汞膜电极可清洗备用。

(2) 调用 Instrument 菜单下的 Initiate Run 命令,对样品测试,富集电位 -1.000 mV,富集时间 180 s,扫描速度 500 mV/s。

(3) 调用 Analysis 菜单下的 Calculate Results 命令,对测试结果分析,选择峰电流或峰面积作为响应信号。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

分别移取 0.125 mL、0.25 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 0.200 mg/L 镉标准使用液至分析杯,依次加入 9.88 mL、9.75 mL、9.5 mL、9.0 mL、8.0 mL、7.0 mL、6.0 mL 去离子水,再加入 10 mL MTI 通用电解液,得 1.25 $\mu\text{g/L}$ 、2.50 $\mu\text{g/L}$ 、5.00 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、

30.0 $\mu\text{g/L}$ 、40.0 $\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液系列。镉的溶出伏安曲线见图 1,在 -600 mV 附近出现溶出峰,且随着质量浓度加大,峰电流与峰面积逐渐增加。

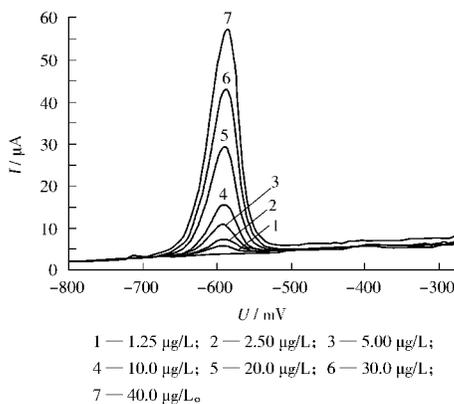


图 1 溶出伏安曲线

Fig 1 Stripping voltammetry curve

采用峰电流作为响应信号,绘制标准曲线,回归方程为 $y = 1.40x + 0.125$ 相关系数 $R^2 = 0.9995$ 采用峰面积作为响应信号,绘制标准曲线,回归方程为 $y = 0.685x - 0.248$ 相关系数 $R^2 = 0.9990$ 标准曲线线性均良好,采用峰电流信号线性更佳。此外,标准曲线截距接近 0 可以认为直线过零点,在野外现场和应急场合测定时,可直接采取单标定量法,对于高浓度样品稀释后测定,测试结果由 VAS 软件直接提供,分析一个样品仅需 5 min。

2.2 方法检出限

按 EPA - SW - 846 中的定义 ($D.L = 3.14SD$), 平行测定 7 次空白样,计算方法检出限为 0.001 mg/L。为使待测水样的背景基线与空白样品接近,同时增加水样电导率,测试时需加入 MTI 通用电解液作为支持电解质,因而待测水样至少需稀释一倍,仪器实际最低检出质量浓度为 0.002 mg/L,可以满足地表水中镉的分析要求。

2.3 精密度试验

移取 1.0 mL 0.200 mg/L 镉标准使用液至分析杯,依次加入 9.0 mL 去离子水和 10 mL MTI 通用电解液,得 10.0 $\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液,平行测定 20 次,均值为 10.3 $\mu\text{g/L}$, RSD 为 8.9%。

采用 t 检验,对测定均值与标准值作比较,计算得出 $t \approx 1.46$ 查表得 $t_{(0.05, 19)} = 2.09$ $t < t_{(0.05, 19)}$, 可以认为二者之间不存在显著性差异,方

法未见明显的系统误差。

2.4 加标回收试验

分别移取 0.8 mL、1.0 mL、2.0 mL 镉标准样品于 150 mL 烧杯中, 加入 100 mL 湘江地表水, 用该方法测定, 同时做加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 加标回收试验结果

Table 1 Test results of spiked recoveries

测定值 ρ /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 ρ /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标后测定值 ρ /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收量 ρ /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 /%
2.55	2.00	4.16	1.61	80.5
3.17	2.00	5.52	2.35	118
6.39	5.00	11.9	5.51	110

2.5 两种方法对比

采用人工合成水样, 将该方法与石墨炉原子吸收光谱法 (AAS) 作对比试验, 结果见表 2。由表 2 可见, 两种方法测定值的相对偏差 < 20%, 表明两种方法的测定结果基本一致。

表 2 比对试验结果

Table 2 Results of comparative test

样品	该方法测定值	AAS 法测定值	相对偏差 /%
	ρ /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ρ /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	
1	2.38	2.01	16.9
2	2.99	3.53	16.6
3	5.02	4.70	6.6
4	7.17	5.98	18.1
5	11.0	9.50	14.6
6	12.7	12.2	4.0

3 结语

采用 PDV 6000 型重金属快速分析仪测定地表水中的镉, 在 1.25 $\mu\text{g}/\text{L}$ ~40.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内, 质量浓度与阳极溶出峰电流和峰面积呈良好的线性关系, 方法灵敏度高, 精密度与准确度良好, 与石墨炉原子吸收光谱法的测定结果基本一致, 可以满足现场快速分析的要求。

[参考文献]

- [1] 李国刚, 万本太. 中国环境监测科技发展需求分析 [J]. 中国环境监测, 2004, 20(6): 5-8
- [2] 段博, 袁斌, 松吕. 试纸法快速检测水中重金属 [J]. 工业水处理, 2008, 28(10): 68-70.
- [3] 李吉生, 姚清晨, 韩慧君. 水中铜的应急监测分析方法与常规分析方法的比较研究 [J]. 环境工程, 2001, 19(4): 48-50
- [4] 陈连明, 马放均, 李东明. 应用便携式快速水质检测仪测定废水中的六价铬 [J]. 现代仪器, 2008(6): 36-38
- [5] 温晓东, 吴鹏, 何艺桦, 等. 便携式钨丝电热原子吸收光谱仪测定水样中铜、铬、铅和镉 [J]. 分析化学, 2009, 37(5): 772-775.
- [6] 陈恺, 谢少艾, 贾金平. 液/液界面电化学法在环境监测中的应用进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 10-13
- [7] 刘保启, 王玉春, 胡孝忠, 等. 同时测定癌症病人血液中镉、铅、铜的微分脉冲阳极溶出伏安法 [J]. 分析测试学报, 2003, 22(3): 84-86.
- [8] 朱鸣鹤, 丁永生, 郑道昌, 等. 二阶微分阳极溶出伏安法测定纯水中痕量常见重金属 [J]. 大连海事大学学报, 2005, 31(1): 66-68.
- [9] SADIK O A, WANEKAYA A K, ANDREESCU S. Advances in analytical technologies for environmental protection and public safety [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2004(6): 513-522.

• 简讯 •

科学家称海冰消融加速北极增温

据英国《卫报》报道, 相关研究已经确认, 海冰消融会引发气温上升并形成恶性循环, 而这一循环已经使得北极冰面消融速度超过预期。该研究分析显示, 海冰面积的缩小对北极地区不正常的暖化负有责任, 并再次强调, 在北极地区, 海冰消融和气温升高已经形成一个正相关的关系, 这将进一步加速海冰消融和全球变暖。这一研究将重新引发关于北极地区已经超越一个关键临界点的话题, 即海冰消融速度将会大大超过预期速度。大部分的预测表示, 到 2050 年北极地区将会在夏季出现无冰现象, 而有些研究模型则认为, 北极冰面将会在十年内全部消失。

负责该研究的澳大利亚墨尔本大学的詹姆斯·斯克林 (James Screen) 说: “关于北极海冰临界点的问题至今还处于激烈的争论之中。我们的研究结果还不能证明北极已经越过这个临界点。我们能说明的是, 目前在该地区出现的关于海冰与气温的强烈正相关关系只能增加进一步暖化和海冰消融的可能性。” 而这一变化很大程度上是发射率的作用。由于白色的可反射的海冰消失, 取而代之的是深色的海水, 而海水能大量吸收来自太阳的热量。同时, 海冰消融也导致夏季有更多的水蒸汽, 而水蒸汽是一种强有力的温室气体, 这也就进一步加速了气温升高。

摘自 www.jshb.gov.cn 2010-07-15