

尿中镉的微分电位溶出法

WS / T 33-1996

1 **原理** 酸化的尿样经适当稀释后,于电解池中以三电极系统直接进行电位溶出测定。选用适当的还原电位,将 Cd^{2+} 富集到玻碳汞膜电极上,然后断开恒电位电路,靠溶液中的溶解氧使沉积在汞膜电极上的镉汞齐中的镉重新氧化溶脱下来,根据溶出峰电位和峰高,用标准加入法定量测定。反应式为:

沉积反应: $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$, 溶出反应: $\text{Cd}(\text{Hg}) - 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$

2 仪器

2.1 具盖聚乙烯塑料瓶, 100ml。

2.2 尿比重计。

2.3 量筒, 20ml。

2.4 电解池, 烧杯, 50ml。

2.5 微分电位溶出仪, 配备旋转玻碳电极、饱和甘汞电极和铂电极。

仪器操作条件	镀汞	测定
电解电位(V)	1.0	-1.3~-1.4
电解搅拌时间(s)	60	60或60以上
静止时间(s)	20	20
上限电位(V)	-1.25	-1.25
下限电位(V)	-0.20	-0.20
电极转速(r/min)	2000	2000

玻碳电极预镀汞膜: 用1+1+1乙醇: 乙酸乙酯: 水清洗电极, 再用水冲净。取镀汞液约20ml于50ml烧杯中, 插入电极, 参照仪器操作条件, 镀汞一溶出反复进行4次。镀汞完毕, 经检查汞膜均匀完整, 即可应用。

3 **试剂** 实验用水为去离子水。

3.1 盐酸溶液, 0.3mol / L。

3.2 乙醇: 乙酸乙酯: 水, 1+1+10

3.3 饱和氯化钾溶液。

3.4 汞液: 用二氯化汞或纯汞溶于硝酸, 配制成浓度为1mg / ml汞溶液。

3.5 镀汞液: 用汞液配成含汞20mg / L的0.1mol / L氯化钾溶液(pH约为2)。

3.6 镉标准溶液: 准确称取0.5000g金属镉(光谱纯), 加20ml浓硝酸(高纯), 加热溶解后移入500ml容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此溶液为1.0mg / ml镉标准贮备液。临用前, 用1+99硝酸溶液稀释成10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 镉标准溶液。

4 **样品的采集、运输和保存** 用具盖聚乙烯塑料瓶收集一次尿样约100ml, 尽快测定比重后, 立即用浓盐酸酸化尿样, 使尿液中盐酸浓度达0.3mol / L。在4 $^{\circ}\text{C}$ 下可保存2周。

5 分析步骤

5.1 样品处理: 于20ml量筒中先加入适量水, 再加入1~10ml酸化的混匀尿样(视浓度高低而定), 加0.05ml汞液、0.25ml饱和氯化钾溶液, 最后加水至20ml, 供测定。同时作试剂空白: 用水代替尿样, 同样品处理。

5.2 标准曲线的绘制: 于20ml量筒中加入1.0ml盐酸溶液、0.05ml汞液和0.25ml饱和氯化钾溶液, 最后加水至20ml。倒入电解池中。按照仪器操作条件, 将微分电位溶出仪调至最佳灵敏度及增益, 测定空白峰高。然后加入20 μl 1.0

$\mu\text{g/ml}$ 镉标准溶液, 进行测定, 连续加标5次, 测5个点, 加标后的浓度范围为0~ $5\mu\text{g/L}$; 每次加标重复读峰高3次, 取后2次读数求峰高的均值。以镉浓度为横坐标, 相应的峰高均值为纵坐标, 绘制标准曲线, 此为低浓度标准曲线。或加入 $10\mu\text{l}$ $10.0\mu\text{g/L}$ 镉标准溶液, 连续加标5次, 浓度范围为0~ $25\mu\text{g/L}$, 此为高浓度标准曲线。

5.3 样品测定: 按照设定的仪器操作条件, 测定样品的峰高。然后加入相应镉浓度的标准溶液, 再测定峰高。同时测定空白的峰高。

6 计算 按下式计算尿中镉的浓度:

$$C = \frac{h_1 - h_2}{h_3 - h_1} \times \frac{m}{v} \times k$$

式中: C—尿中镉的校正浓度, $\mu\text{g/L}$; h_1 —样品峰高, mm; h_2 —空白峰高, mm; h_3 —样品加标后峰高, mm; m—加标量, ng; v—分析时所取尿样体积, ml; k—尿样换算成标准比重下的浓度校正系数。

7 说明

7.1 本法的最低检测浓度为 $0.2\mu\text{g/L}$ (按取10ml尿样计); 测定范围为 $0.005\sim 0.5\mu\text{g}$; 相对标准偏差为 $2.4\%\sim 4.6\%$ (尿镉浓度为 $3.3\sim 23.8\mu\text{g/L}$, $n=6$); 尿样加标回收率为 $100\%\sim 102\%$ 。

7.2 本法的特点是允许试样中存在大量有机物及电活性物质, 尿样不经消化即可直接测定。络合态镉在酸性条件下能完全解离。由于预镀汞膜的方式属于厚膜, 解决了其他方法汞膜电极重现性差的问题。

7.3 玻碳汞膜电极的性能和状态是保证准确测定的关键。电极表面要光洁, 镀汞条件须保持一致, 在测定过程中应避免在汞膜表面产生气泡, 以免影响峰高。在测定间隙不可将电极长时间浸泡在酸性溶液中。电极一般使用4h后重镀一次。若溶出峰不正常应及时重新镀汞。电极沾污时, 可用氧化铈粉浆抛光。

7.4 本法由北京市劳动卫生职业病防治研究所顾向荣同志研制。