



• 邓家祺 林义祥 编著 • 人民卫生出版社

溶出伏安法

在环境·医学·食品上的应用

溶出伏安法 在环境·医学·食品上 的应用

邓家祺
林义祥 编著

人民卫生出版社

溶出伏安法
在环境·医学·食品上的应用

邓家祺
林义祥 编

人民卫生出版社出版
(北京市崇文区天坛西里10号)
人民卫生出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本 7 $\frac{1}{2}$ 印张 160千字
1986年3月第1版 1986年3月第1版第1次印刷
印数: 00,001—5,130
统一书号: 14048·4999 定价: 1.30元
〔科技新书目93—65〕

序

在四化建设中，特别在迅速发展的我国工农业生产建设中，难免会有大量工业废气、废水、废渣的排放，以及农药、化肥的流失等，从而导致各种有毒有害物质污染空气、水体、土壤和食物，危害人民健康。我国已制定了各种保护人体健康的卫生标准。然而要及时了解各种毒物在不同环境中的污染程度，就必须具备各种精密的、先进的监测手段，以便迅速采取相应的治理措施，才能达到保护环境、保障人民健康、为子孙后代造福的深远目标。

邓家祺、林义祥两同志编写了《溶出伏安法在环境·医学·食品上的应用》一书，详细介绍了电化学分析新技术——溶出伏安法在环境、医学及食品分析上的应用。全书除简要介绍一些基本原理及仪器设备外，重点放在应用方面，特别在环境监测方面，如大气、水体和土壤中各种金属和非金属的分析。由于溶出伏安法所需仪器设备比较简单、价廉，且灵敏度可胜过无焰原子吸收光谱法（这项仪器目前大部靠进口），因此，这种监测方法很适合我国目前实际需要，尤其有利于在基层单位推广应用。书内收集的许多应用实例，都是编者从多年来教学和科研实践中总结出来的。全书文字简练，深入浅出，通俗易懂，在目前国内尚未见到有这类专著出版，故本书既可作教学参考资料，又对基层环境监测分析工作者有指导作用。

承蒙《溶出伏安法在环境·医学·食品上的应用》一书编者见重，我获得了先读为快的机会，确实受益良多，愿在此

出版之际，谨向两位编者表示祝贺。

杨铭鼎

目 录

第一章 绪论	1
一、溶出伏安法的发展	1
二、溶出伏安法的应用范围	3
三、溶出伏安法的特点	5
参考文献	6
第二章 溶出伏安法原理	8
一、溶出伏安法概说	
二、溶出伏安法的二个重要步骤	12
(一) 电积	13
(部分电积法 全部电积法)	
(二) 溶出	15
(直流溶出法 微分脉冲溶出法 溶出计时电位法)	
三、溶出电流公式	26
(一) 悬汞电极上的电流公式	27
(二) 厚汞膜电极上的电流公式	30
(三) 薄汞膜电极上的电流公式	31
四、影响溶出电流的因素	32
(一) 电积电位	32
(二) 电积时间	34
(三) 电位扫描速度	35
(四) 搅拌	35
(五) 电极的形状和面积	37
(六) 辅助电解质	37
(七) 表面活性物质和氧的干扰	38
(八) 温度	38

五、几种主要的电积形式39

(一) 金属离子还原成金属生成汞齐39

(二) 金属离子在惰性电极上还原成金属40

(三) 金属离子还原与另一金属生成金属互化物41

(四) 变价离子氧化或还原生成难溶氢氧化物或盐42

(五) 金属离子氧化或还原与有机试剂生成不溶性化合物44

(六) 阴离子在汞(或银)电极上的电积45

六、定性和定量分析46

(一) 标准曲线法47

(二) 标准加入法47

(三) 内标法49

参考文献50

第三章 溶出伏安法仪器及试剂53

一、直流极谱仪53

(一) 仪器工作原理53

(二) 一般操作54

二、三电极系统快扫描伏安仪55

(一) 示差伏安仪56

(二) SVA-1型示波伏安仪59

(三) AD-2型极谱仪61

(四) 75-4B型极谱仪62

(五) JP-1A 型示波极谱仪62

(六) 脉冲极谱仪63

(七) 周期伏安仪65

(八) 溶出计时电位仪65

三、工作电极、对极和参比电极65

(一) 悬汞电极与卧汞电极66

(二) 银基汞膜电极70

(三) 铂基镀银沾汞电极	71
(四) 浸蜡石墨汞膜电极	73
(五) 碳糊汞膜电极	74
(六) 玻碳汞膜电极	76
(预镀汞法 同位镀汞法)	
(七) 贵金属电极	78
(铂电极 金电极 银电极)	
(八) 对极和参比电极	80
(对极 参比电极)	

四、试剂的纯化82

(一) 硫酸的纯化	82
(二) 硝酸的纯化	83
(三) 盐酸的纯化	83
(四) 高氯酸的纯化	84
(五) 醋酸的纯化	84
(六) 氯化铵的纯化	84
(七) 氢氧化铵的纯化	85
(八) 盐或缓冲溶液的纯化	85
(九) 汞的纯化	87

参考文献88

第四章 溶出伏安法在环境检测上的应用91

一、水样分析.....91

(一) 水样的采集和保存	92
(二) 水样的预处理法	93
(酸消化法 紫外辐射法 离子交换法)	

(三) 元素分析94

(锌 镉 铅 铜 银 汞 镓 铟 铊 锗 锡
 砷 锑 铋 钒 铬 锰 铁 钴 镍 碲 硒
 硫化物 卤化物 氰化物 有机物)

二、大气分析	130
(一) 大气的采样方法	130
(二) 大气的预处理法	131
(用吸收液采集的气样 用滤纸或滤膜采集的气样 用聚氯乙烯织物采集的气样)	
(三) 元素分析	132
(镉 铅 锌 镉 铅和铜的同时连续测定 汞 氯 溴)	
三、土壤分析	136
(一) 土壤的采集方法	137
(二) 土壤的预处理法	137
(样品的制备 消化)	
(三) 元素分析	138
(锌 镉 铅 铜 镉 铅和铜的同时连续测定 金 银 砷 硒)	
参考文献	145
第五章 溶出伏安法在生物材料分析上的应用	151
一、血液分析	151
(一) 血液的采样方法	152
(二) 血液的预处理法	154
(湿式消化法 干式灰化法 离子交换法 紫外辐 射法)	
(三) 元素分析	157
(铅 镉 铜 锌 硫)	
二、尿液分析	166
(一) 尿液的采样方法	166
(二) 尿液的预处理法	166
(三) 元素分析	167
(铅 镉 铜 锌 汞 铈)	

三、头发分析·····	172
(一) 头发的采样方法 ·····	173
(二) 头发的预处理法 ·····	173
(洗涤 消化)	
(三) 元素分析 ·····	175
(铅 镉 铜 锌 砷)	
四、内脏分析·····	179
(一) 内脏的采样和保存 ·····	180
(二) 内脏的预处理法 ·····	180
(三) 元素分析 ·····	181
(铅 镉 锌和铜 铊)	
五、体液分析·····	184
(一) 体液的采样方法 ·····	185
(二) 体液的预处理法 ·····	185
(三) 元素分析 ·····	186
(锌 铜 硫氰离子)	
六、眼球分析·····	188
(一) 眼球的采样方法 ·····	188
(二) 眼球的预处理法 ·····	188
(三) 元素分析 ·····	188
(锌 硒)	
七、骨质分析·····	189
(一) 骨质的采样方法 ·····	190
(二) 骨质的预处理法 ·····	190
(三) 元素分析 ·····	190
(镉 铅)	
八、牙齿分析·····	191
(一) 牙齿的采样方法 ·····	191
(二) 牙齿的预处理法 ·····	191

(三) 元素分析	192
(镉 铅 铜和锌)	
参考文献	192
第六章 溶出伏安法在食品分析上的应用	197
一、粮食中镉、铅、砷和碲的分析	197
二、鲜鱼中镉、铅、铜、锌和铋的分析	199
三、牛肝、猪肝中镉、铅和硒的分析	201
四、罐头炼乳中镉、铅和铜的分析	203
五、蕃茄汁中镉、铅和铜的分析	204
六、罐头果酱中镉、铅、铜和锡的分析	204
七、奶粉中砷的分析	206
八、食油中硒的分析	207
九、海蟹、海虾中锡的分析	208
十、酒中镉和铅的分析	210
十一、烟叶和香烟纸中镉、铅、铜和铊的分析	212
十二、茶叶中镉、铅和铜的分析	213
十三、海带、紫菜和海盐中碘的分析	214
参考文献	216
附录	217
一、正常人体液中各种元素含量的测定结果(一)、 (二)	217
二、正常人组织中各种元素含量的测定结果(一)、 (二)	222
三、实验用具和容器的金属浓度(ng/g)	228
四、用酸沥取塑料容器内金属的效果(ng/cm ²)	229
编后语	230

第一章 绪 论

一、溶出伏安法的发展

随着近代工农业生产、环境保护、医学卫生等方面的发展，对分析化学的要求愈来愈高。这种要求主要是对分析灵敏度和速度二方面的要求。在灵敏度方面要求能测出 ppb 甚至 ppt 数量级的极低浓度。如原子能、半导体工业材料中的痕量杂质元素的分析；对由于工业污染造成的海洋、江河水源、土壤、空气以及食品中的痕量有害重金属元素的监测；人体组织、血液、尿等所含痕量有害和有益金属的检验等等，都需要高灵敏度的分析方法和工具。在速度方面则要求对样品的预处理以及测定方法要简便快速，甚至自动计算出测定结果。

对痕量元素的分析，经典的化学分析已经不能胜任而必须采用各种仪器分析的方法。近二十年来仪器分析的发展极快，它主要是在四个方面：(1)放射分析；(2)各种光谱及能谱分析；(3)色谱分析；(4)电化学分析。放射分析灵敏度极高，但一时尚不易普及。光谱和能谱分析灵敏度也很高，但由于仪器昂贵，在我国尚不能普遍使用。色谱分析虽然也有少数金属分析的应用实例，但主要用于有机化合物的分析。电化学分析中以伏安法、库仑法和离子选择电极灵敏度较高，其中溶出伏安法具有最高的灵敏度。一般可检出 $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{M}$ ，个别的可达到 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{M}$ 的极低浓度，甚至胜过无火焰原子吸收光谱法，而且所用仪器简单价廉，所以这一方法更

容易推广应用。近二十年来国内外有关溶出伏安法的文献大约有二千篇之多，在我国这方面研究也正迅速发展，并已有各种溶出伏安仪生产，这为进一步开展这一方法的研究和应用提供了有利条件。

溶出伏安法是从电化学分析中的极谱法发展起来的。自从海洛夫斯基 (J. Heyrovský) 1922 年创始极谱分析法 (广义即伏安法) 以来，伏安法这一领域，随着示波、交流、方波、脉冲等极谱法以及溶出伏安法的相继问世，得到了迅速的发展。溶出伏安法最早只是阳极溶出伏安法，也有人称它为反向极谱法。它是伏安法中一个重要的分支，主要由于它具有极高的灵敏度，因此应用范围正在日益扩大。

1931 年 Zbinden⁽¹⁾使铜电积在铂电极上，然后采用恒电流阳极氧化法，从流过的电量对 10 微克的铜进行了定量分析，这可说是最早期的溶出法。Захаревски⁽²⁾改进了这一方法，使金属电积在汞阴极上成为汞齐，然后作恒电流溶出，通过测量流过的电量进行定量分析。Lord⁽³⁾使金属电积在转动微铂电极上，然后使铂电极的电位迅速向正方向扫描，记录金属溶出时的电流-时间曲线，曲线所占面积即为溶出电量，可对 5×10^{-10} 克的银进行定量测定，误差仅 1×10^{-10} 克。其后 Gardiner⁽⁴⁾用镀汞铂电极获得更好的结果。Marple⁽⁵⁾用这种汞膜电极测定了 $10^{-8}M$ 的铅。以上均可说是溶出伏安法的先驱。

1956 年 Shain 和 Ross⁽⁶⁾等首先将悬汞电极应用于阳极溶出伏安法，Demars⁽⁷⁾用此法测定了 $1 \times 10^{-8}M$ 的镉。与此同时 Nikelly⁽⁸⁾用微型汞池电极 (卧汞电极) 进行了溶出伏安法的研究，并验证了 Randles 和 Sevcik 提出的单扫伏安法的电流公式在溶出法中同样适用，奠定了溶出伏

安法的理论基础。Delahay^[9]用悬汞电极电积金属之后,使它在恒电流的条件下溶出,建立了溶出计时电位法。高鸿等^[10~12]用悬汞电极的阴极溶出伏安法测定了十六种金属原子在汞内的扩散系数和原子半径,并验证了 Stockes-Einstein 公式。

1958年后,Kemula^[13]和 Brainina^[14]等做了大量的方法研究和应用工作,促使溶出伏安法迅速发展起来。

溶出伏安法最早使用的仪器是直流极谱仪。这种二电极系统的极谱仪,用于溶出法时存在着灵敏度低、工作电极电位容易发生改变以及分析速度慢等缺点。现在大多改用三电极系统快速扫描伏安仪和脉冲伏安仪,灵敏度和分析速度均有显著的提高。工作电极也从悬汞电极逐渐发展了浸蜡石墨、碳糊、金、银、铂基镀银沾汞以及玻碳电极为基体的汞膜或金膜电极等,使溶出伏安法的灵敏度和应用范围得到了进一步的提高和扩大。

二、溶出伏安法的应用范围

溶出伏安法在最近的十余年中,由于其特殊的高灵敏性,所以在各种痕量元素分析的领域里很快地发展起来,能够测定的元素已达四十余种^[15]。

溶出伏安法早期的研究,较多的是对原子能、半导体工业中使用的超纯材料内痕量杂质元素的测定。现在则更多的是研究它在环境保护、医学卫生、临床化学、生物学以及食品分析等领域中的应用。这一价廉、简便而高灵敏度的分析技术,已得到广大分析工作者的欢迎。

水质分析是环境监测中一项十分重要的工作。由于工业的污染,海洋、江河等天然水中常会有不同程度含量的重金

属元素，这对人类及水生生物造成严重的公害。铜、铅、镉、锌、汞、铬、砷、硒等十余种元素的排放标准和卫生标准国内外均早已有规定。但是要检验这一标准，就必须有高灵敏度的测试方法和工具。

水中 ppb 级甚至更低浓度的铜、铅、镉、锌，可以十分简便地用溶出伏安法在一次实验中同时测定。镀铬工厂排放的废水中，虽经处理，但仍含有痕量的铬，用溶出法能迅速监测是否符合排放标准。砷的溶出法灵敏度比 DDC 银法高 200 倍，可检出 0.7ppb，能直接用于天然水中痕量砷的测定。水中痕量的汞，用溶出法测定其灵敏度与冷原子吸收光谱法相仿。

空气中的铅来源于汽车废气中的四乙基铅。近年来有用有机锰化物代替四乙基铅作为汽油的抗爆剂，因而引起了空气中锰的污染。炼锌厂排出的废气中含有痕量镉。某种金属冶炼厂排放的废气中含有微量氧化硒。不少工厂排放的废气中含有砷、硫等元素。以上各种元素均可用不同的采样方法收集，消化后再用溶出伏安法测定。

在工厂和矿山的职业病防治工作中，痕量有害金属如铅、镉、汞等的分析极为重要。铅锌矿工人体内血铅的浓度，若用比色法测定，一次需要抽静脉血液 5 毫升。但用溶出伏安法只要采取指血或耳血一滴即可测定，操作简便，测定时间亦快得多^[16]。

在医学上常需对人体的血、尿、体液、头发、各种组织以至内脏等所含痕量重金属元素进行测定。近年来用溶出伏安法测定的报道日益增多。在世界上引起注目的“痛痛病”，是由于镉的中毒。用溶出法一天内可测定 100 个尿样，这种方法对镉中毒的防治有很大的作用。有人曾将溶出法测定

尿、血液、血浆中铅和镉的结果与用无火焰原子吸收光谱法进行比较，结果十分一致。

在食品分析中，对罐头食品中痕量铜、铅、锡、锌等元素的测定是常规的分析内容。近年来又有人提出需要分析粮食中的痕量砷、硒、碲、镉等元素。随着工业的发展，工业的污染或多或少会带来食品的污染，为此必须有高灵敏度的检出方法来进行监测，才能为防治和消除公害提供科学的依据。

总之溶出伏安法应用的范围是极为广泛的，是一种值得推广的方法。

三、溶出伏安法的特点

（一）分析灵敏度高

由于本方法是通过电积将溶液中痕量元素富集起来，然后作溶出法测定，因此灵敏度比一般极谱法高4~5个数量级，甚至6个数量级。可测定到 ppb 甚至 ppt 级。

（二）分析速度快

采用快速扫描溶出法，电积的金属可在1~2秒左右溶出，比直流极谱法快得多。

（三）测定元素多

用本方法可测定的元素已达四十余种，几乎包括了所有常见元素，因此应用范围较广。

（四）多种元素同时测定

一次最多可测定6~7个元素，如铜、铅、镉、锌等经

常可在一次实验中同时进行分析。

(五) 分析试样少

由于灵敏度高，分析试样需要的很少，如血样只要一滴，头发只要几根，待测溶液少至 0.1~1 毫升就可进行测定，因此适用于微量试样的分析。

(六) 仪器简单价廉

三电极系统的集成电路结构的溶出伏安仪，电路简单，实验室可自行安装。市售溶出伏安仪价格亦甚低廉，这是易于推广的重要因素。

参 考 文 献

1. Zbinden C; Bull Soc Chim Biol 13:35, 1931
2. Захаревски МС; ХРЖ 2:84, 1939
3. Lord SS O'neil RC Rogers LB; Anal Chem 24:209, 1939
4. Gardiner KW Rogers LB; Anal chem 25:1393, 1953
5. Marple TL Rogers LB; Anal chim Acta 11:574, 1954
6. Ross JW Demars RD Shain I; Anal Chem 28:1768, 1956
7. Demars RD Shain I; Anal Chem 29:1825, 1957
8. Nikelly JG Cooke WD; Anal Chem 29:933, 1957
9. Mamantov G Delahay P Papoff P; J Am Chem Soc 79:4034, 1957
10. 高鸿 张长庚; 南京大学学报 8:401, 1964
11. 高鸿 张长庚; 南京大学学报 9:326, 1965
12. Kao Hung Chang Chang-geng; Scientia Sinica XV NO. 3:326; 344, 1966
13. Kemula W; "Advance In Polarography" Vol-1, PP.