

# 金电极阳极溶出伏安法测定 河产品中微量砷

余槐                      李永贞                      蒋雄图  
(无锡轻工业学院)      (上海冶金研究所)      (无锡轻工业学院)

## 前 言

三价砷有毒,一旦摄取,不易完全排泄体外,重复吸收会导致累积性中毒,国际食品法规定 $^{111}\text{As}^{3+}$ 的含量为:水质应小于40ppb,水果、饮料为0.1—0.2ppm,食用油脂为100ppb,蔬菜和茶叶为1ppm。海产动植物含有很高的砷,如鱼类可达2—8ppm。

过去,采用二乙基二硫代氨基甲酸银法(即DDTC法)测定食品中微量砷,但 $\text{Cu}^{2+}>50\text{mg}$ ,  $\text{Pb}^{2+}>50\text{mg}$ ,  $\text{Ag}^{+}>10\text{mg}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 存在时对砷的测定均有干扰,另外,此法会产生紫色溶胶也影响测定的灵敏度,一般检出下限为ppm级,达不到食品法的要求。

邓家祺、张佛珍等<sup>[2]</sup>提出金电极阳极溶出法测定 $\text{As}^{3+}$ ,灵敏度高,方法简便。但等量的 $\text{Cu}^{2+}$ 会对 $\text{As}^{3+}$ 的测定有干扰,在食品中往往铜含量比砷量高1—2数量级。此法为了得到稳定的数据,富集时的搅拌条件要求较高。为此,我们用还原蒸馏法分离 $\text{As}^{3+}$ ,用大面积圆盘电极在静止溶液中富集 $\text{As}^{3+}$ ,所建立的方法灵敏度高于DDTC法100倍,解决了 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的干扰问题,同时又简化了溶出法的仪器要求。

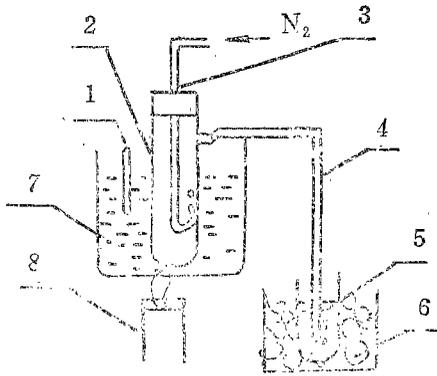
用此法我们测定了河产品田螺、河虾、泥鳅等样品,得到了满意的结果。

## 一、仪器与试剂

### 1. 仪器

- 1) SVA—2型伏安仪(上海电视机十一厂)
- 2) X—Y函数记录仪(大华仪表厂)
- 3) 工作电极:金电极  
对电极:铂电极  
参比电极:银—氯化银(1mol/l KCl)
- 4) 石英电解池:30ml
- 5) 还原蒸馏装置(图1)
- 6) 移液管(1、2、10ml)
- 7) 微量注射器(50 $\mu\text{l}$ )
- 8) 量筒(10、100ml)
- 9) 电热板

本文1987年4月17日收到。



1—温度计(250℃); 2—还原蒸馏管; 3—通氮管; 4—聚四氟乙烯管; 5—吸收管; 6—冰浴烧杯; 7—油浴烧杯; 8—煤气灯。

图1 还原蒸馏装置

2. 试剂

1) 标准砷溶液的配制

用增量法精确称量分析纯  $As_2O_3$  0.1980g, 加入 5.0ml 20% NaOH, 搅拌到  $As_2O_3$  全部溶解, 加 2mol/l HCl 中和, 再多加 10ml, 2mol/l HCl 溶液, 转移到 1000ml 容量瓶中, 加重蒸水稀释到刻度定容,  $As^{3+}$  浓度为  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/l。分别在 100ml 容量瓶逐级配制  $2.0 \times 10^{-4}$ 、 $2.0 \times 10^{-5}$  mol/l  $As^{3+}$  标准液。

- 2) 2mol/l HCl 溶液 (GR) 3) 浓盐酸 (GR)
- 4) 1mol/l KCl 溶液 (AR) 5) 15%  $TiCl_3$  溶液 (无砷) (GR)
- 6)  $H_2O_2$  溶液 (AR) 7) 浓硫酸 (GR)
- 8) 标准 10ppm 铜、镉液 9) 二次重蒸蒸馏水

二、电极的性能试验 [3]

1. 电积电位与峰电流关系

见图 2。当  $[As^{3+}]$  为 100ppb 2mol/l HCl 底液 15.00ml

增益:  $\times 1$ , 衰减: 0.2

X 量程: 100mV/cm,  $Y_1$  量程: 0.5V/cm。

电积时间: 1 min, 静止时间: 30S。

电积电位 (V)	峰电流 (mm)
-0.1	8.0
-0.2	19.5
-0.3	20.0
-0.4	19.0
-0.5	15.0

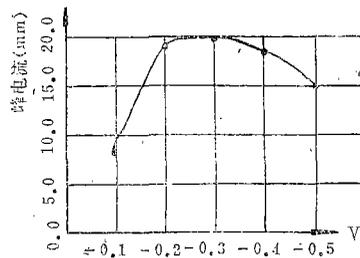
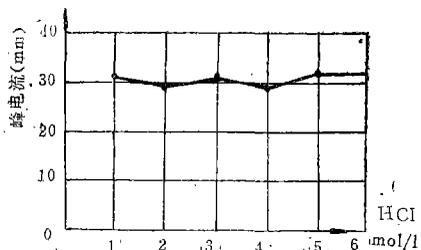


图2 电积电位与峰电流关系

2. 酸度对峰电流的关系

见图 3。  $[As^{3+}]$  为 100PPb 的 2mol/l HCl 底液 15.00ml

电积电位  $-0.3\text{V}$ ，其它测定条件与以上相同



酸度 (mol/l)	1	2	3	4	5	6
峰电流 (mm)	31.0	30.0	31.0	30.0	31.5	31.5

图3 酸度与峰电流关系

实验证明：HCl 溶液作底液时，浓度改变对峰电流无影响，此法一大特点是样品不受酸度的影响，因此解决了蒸馏  $\text{As}^{3+}$  时吸收液的酸度不一定控制非常严格。

### 3. 电积时间与峰电流的关系

分别测定了  $\text{As}^{3+}$ ，浓度为 25ppb、100ppb、200ppb、300ppb 和 400ppb 的标准液，在 15S、30S、1 min、2 min、5 min、15min 时峰电流的情况。

电积时间	15 S					30 S					1 min				
$\text{As}^{3+}$ 浓度 (ppb)	25	100	200	300	400	25	100	200	300	400	25	100	200	300	400
峰电流 (mm)	0	12	28	46	65	2	17	40	61	85	6	21.5	46	74	96
电积时间	2 min					5 min					15min				
$\text{As}^{3+}$ 浓度 (ppb)	25	100	200	300	400	25	100	200	300	400	25	100	200	300	400
峰电流 (mm)	8	31	65	103	135	16	51	100	142	/	42	90	150	/	/

实验证明：在测定条件不变的情况下，只改变电积时间，引起峰电流的增加基本上都是呈线性的。

确定电积时间的最佳条件为 2min，图上线性通过原点，斜率好。如电积时间超过 2min 时会出现线性的空白峰电流增高。

电积时间与峰电电流的线性关系可见图 4。

### 4. 离子浓度与峰电流的关系

测定条件

电积电位： $-0.3\text{V}$  (静止电积)

电积时间：2 min 静止时间：30S

扫描电位： $-0.3\text{V}$  到  $+1.1\text{V}$

增益：1，衰减：0.2

X 量程： $100\text{mV/cm}$ ， $Y_1$  量程： $0.5\text{V/cm}$

溶液总体积为  $15.00\text{ml}$ 。

$\text{As}^{3+}$ 浓度 (ppb)	25	50	100	150	200	250	300	350	400
峰电流 (mm)	8	17	32	50	65.5	84	101	117	133

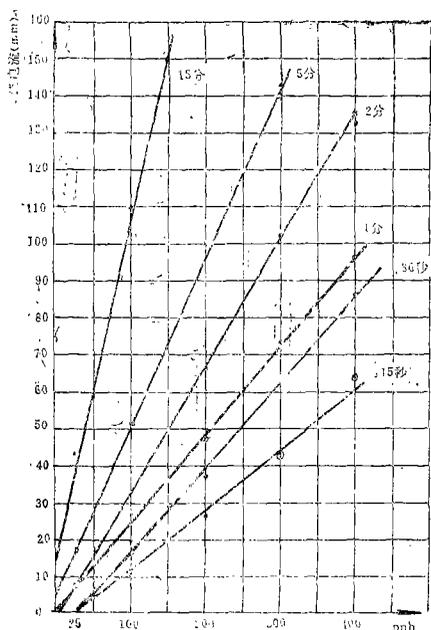


图4 电积时间与峰电流的线性关系

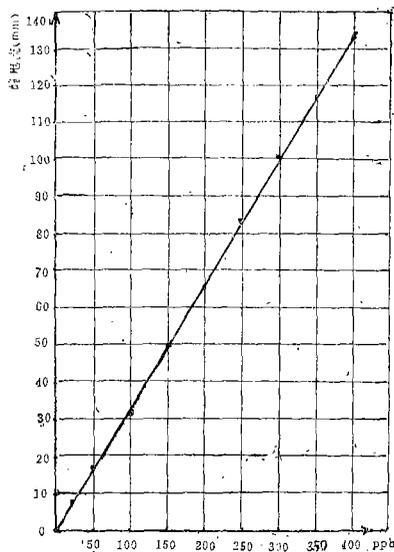


图5 离子浓度与峰电流的关系

实验结果,  $As^{3+}$  浓度与峰电流表示的高度基本是呈线性的。(图5)

### 5. 干扰元素与峰电流的关系

当  $As^{3+}$  标准浓度为 100ppb 的 2mol/l HCl 底液总体积为 15.00ml, 分别加入  $Cu^{2+}$  0.1mg/l 和  $Bi^{3+}$  0.1mg/l 时, 在同电位上溶出峰电流比标准  $As^{3+}$  100ppb 的峰电流要高。

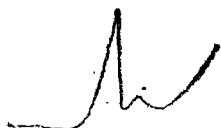


图6  $As^{3+}$  的峰电流



$As^{3+}$  中加入  $Cu^{2+}$  离子的峰电流

为了掩蔽铜离子的干扰, 曾分别加入不同的掩蔽剂(如三乙醇胺、硫脲、水杨酸……等), 但试验都失败, 最后决定采用还原蒸馏法来分离干扰元素。

### 6. 标准砷的回收率试验

取标准砷溶液一定量, 经硝化后, 蒸馏液的回收率可达 99—109% 之间

根据以上性能试验, 测定条件应选择:  $As^{3+}$  的测定浓度范围为 25—400ppb (如测定  $As^{3+}$  浓度过大, 可稀释溶液浓度的倍数)。

电积电位(静止): -0.3V 电积时间: 2min

静止时间: 30S 扫描电位: -0.3—+1.1V

增益: 1 衰减: 0.2

X 量程: 10cmV/cm  $Y_1$  量程: 0.5V/cm

标准 As <sup>3+</sup> 液		峰电流(mm)		平均值(mm)	标准回收率(%)
25ppb 标准 As <sup>3+</sup> 2mol/l 底液 HCl 15.00ml	标准液	11.0		11.0	109
	标准 硝化 蒸馏 液	1	11.0	12.0	
		2	13.5		
		3	11.0		
		4	13.5		
5	11.0				
200ppb 标准 As <sup>3+</sup> 2mol/l HCl 底液 15.00ml	标准液	66.0		66.0	105
	标准 硝化 蒸馏 液	1	72.0	69.3	
		2	72.0		
		3	64.0		
4	—				
300ppb 标准 As <sup>3+</sup> 2mol/l HCl 底液 15.00ml	标准液	100		100	98.7
	标准 蒸馏 液	1	93.0	98.7	
		2	110.0		
		3	93.0		

### 三、测定方法

#### 1. 样品的干燥与研磨

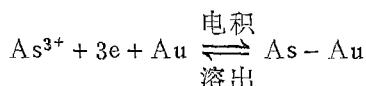
将河、海产品用水洗净,再用量蒸水冲洗、淋干、切碎,置湿样于结晶皿,放入烘箱内,在108℃时鼓风脱水、烘干,研磨成粉备用。

#### 2. 样品硝化与还原蒸馏

在30ml石英电解杯中准确称取0.1g样品,加入2.0ml浓硫酸和0.5ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>液,在电热板上加热进行硝化,如发现硝化液有黑色碳粒,应继续滴加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>液进行氧化,使黑色消失溶液透明,进一步回流硝化,温度应控制在180—200℃以下,直至冒 SO<sub>3</sub> 白烟,冷却,将硝化液转移入蒸馏管中,并用7ml浓盐酸洗涤电解杯,洗涤液也转移入蒸馏管。管中加入15% TiCl<sub>3</sub> 溶液2.0ml,装好蒸馏管,将出气导管插入盛有5.0ml二次重蒸水的电解杯中,吸收杯外浸入冰浴烧杯,然后将蒸馏管浸入油浴烧杯,先通入氮气2min,再加热蒸馏,在120℃收集蒸馏液10min,蒸馏液稀释定容至15ml。

#### 3. 样品蒸馏液的测定

将以上定容蒸馏液插入金电极、铂电极和参比电极的三系统电极,由于 As<sup>3+</sup> 在金电极上电积形成金属互化物<sup>[4]</sup>,其反应式为:



用 SVA-2 型伏安仪, 预置电积电位  $-0.3\text{V}$  ( $1\text{mol/l}$  KCl Ag/AgCl) 静止电积  $2\text{min}$ , 静止  $30\text{S}$ , 以  $0.5\text{V/cm}$  扫描速度开始溶出扫描。记录阳极溶出峰的峰高。

#### 4. 空白试剂峰电流的扣除

在蒸馏管中移入已硝化发烟的浓硫酸液 (未加  $\text{As}^{3+}$  离子), 加入浓盐酸  $7.0\text{ml}$  和  $15\%$   $\text{TiCl}_3$  溶液  $2.0\text{ml}$ , 封闭加热蒸馏管, 用以上相同方法在冰浴中接收蒸馏液, 用重蒸水定容蒸馏液, 以三电极系统测定空白试剂中  $\text{As}^{3+}$  的阳极溶出峰的峰高。

定量计算时, 样品中  $\text{As}^{3+}$  的峰电流的峰高应扣除空白试剂中  $\text{As}^{3+}$  峰电流的峰高。

## 四、结果和讨论

用标准溶液加入法测得样品中含  $\text{As}^{3+}$  量的结果如下:

准确称取处理粉样  $0.1000\text{g}$

样品名称	测定次数	峰电流 (mm)	峰电流平均值 (V)	砷含量 (ppm)
田螺	1	5.0	5.5	4.1
	2	6.0		
	3	6.0		
	4	5.0		
河虾	1	2.5	2.4	1.9
	2	2.5		
	3	2.3		
泥鳅	1	0	0	未检出
	2	0		
	3	0		
试剂空白		0	0	未检出

为了提高实验的准确性, 减少误差, 必须注意以下几点:

- 1) 蒸馏装置的导管应采用聚四氟乙烯管, 不能使用橡皮管, 防止硫与砷的作用;
- 2) 金电极表面的光洁度与响应值的灵敏度对实验有很大的影响, 应及时注意对电极表面的处理。

### 致 谢

承邳家祺教授、林义祥副教授和冯强生高级工程师的热心帮助, 特此致谢

### 参 考 文 献

- [1] 日本食品工业学会食品分析編集委员会编; 《食品分析方法》, (上册)四川科学技术

出版社, 1986

[2] 张佛珍、邓家祺, 《化学世界》, 1982, NO. 1, P. 9

[3] 邓家祺、陈晓明、何佩鑫, 《化学学报》, 1980VOL38, NO5

[4] T. T. GORSUCH 《Recovery for Analysis of Trace Element》, Vol84, March, 1959

[5] 邓家祺、林义祥编, 《溶出伏安法在环境、医学、食品上的应用》, 人民卫生出版社, 1986

87036

火焰原子吸收法快速测定矿泉水中10种元素《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第4期

主题词 火焰;原子光谱;测定;矿泉水

摘要 本文提出用原子吸收法快速测定矿泉水中10种元素含量的方法,对元素间的相互干扰进行了探讨。本法具有快速,简单可靠,样品无需特殊处理等特点。10种元素测定回收率在96—102%,变异系数为0.96—10.0%。

作者: 吴保承

87037

金电极阳极溶出伏安法测定河产品中微量砷《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第4期

主题词 砷;微量分析;金属电极;阳极溶出伏安法/淡水鱼

摘要 采用金电极阳极溶出伏安法测定食品中微量砷,以还原蒸馏法分离干扰离子,在静止溶液中富集  $As^{3+}$ ,此法测定范围可从25—400ppb。用本法分析水质、饮料、植物油、河产品中微量砷的砷可得到满意结果。

作者: 余槐、李永贞、蒋雄图

87038

摆动从动杆盘状凸轮机构的运动设计——同时考虑许用压力角和最小曲率半径优化的设计《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第4期

主题词 凸轮机构;最佳化设计;压力角

摘要 本文对摆动从动杆盘状凸轮机构的最大压力角和最小曲率半径问题进行了详细的讨论。根据优化原理,同时考虑许用压力角和最小曲率半径,对摆动从动杆盘状凸轮机构进行了最优化设计。在仅给出摆杆运动规律、摆杆最大摆角和相应凸轮转角的情况下,直接确定凸轮的最小基圆半径、摆杆长度和摆杆初始位置角。

作者: 吕庸厚、周榴明

87039

输送链的结构与齿形探讨《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第4期

主题词 链;输送链;变节距;定节距;“包络—轨迹”法修正齿形

摘要 本文讨论了链传动中克服和消除多边形效应的新途径。利用包络原理,求出平动时链传动的齿形。传动中链节距和链节齿在啮合点一道旋转,实现变节距或定节距传动。并提出了用“包络—轨迹”对平动齿形进行修正,传动中链节体的前较链沿圆弧运动,后较链作平动,完全消除链传动中的多边形效应。最后提出了对结构设计产生影响的几种啮合情况。

作者: 杜康宁

87038

**THE KINEMATICS OPTIMAL DESIGN OF RADIAL CAM MECHANISM with SWINGING ROLLER FOLLOWER —OPTIMAL DESIGN in CONSIDERATION OF BOTH the PERMITTED PRESSURE ANGLE and MINIMAL RADIUS of CURVATURE**《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.4, 1987

**SUBJECTWORDS** Cam mechanisms; Optimization; Pressure angles  
**ABSTRACT** In this paper, the pressure angle and minimal radius of curvature of cam mechanism with swinging roller follower are discussed in details. According to the principle of optimization and considering the permitted pressure angle and minimal radius of curvature at the same time, the kinematics optimal design of radial cam mechanism with swinging roller follower is completed. When given the motion and maximal swinging angle of follower, and the corresponding rotation angle of cam, the minimal prime circle radius of cam, and the length and initial position angle of follower can be determined directly.

Author: Leu Yonghou Zhou Linming

87036

**RAPID DETERMINATION OF TEN KINDS OF ELEMENTS in MINERAL WATER by FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY**《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.4, 1987

**SUBJECTWORDS** Flame; Atomic absorption spectrum; Determination; Mineral spring

**ABSTRACT** A method of rapid determination of the amount of ten kinds of elements in mineral water by flame atomic absorption spectrometry is introduced. The interferences among elements are studied. Rapidity, simplicity and reliability are the characteristics of this method. And also samples were not treated specifically. The determination recoveries of the ten elements are 96—102%. The coefficients of variation are 0.96—10.0%.

Author: Wu Baocheng

87039

**AN APPROACH to the STRUCTURE and TOOTH SHAPE of TRANSPORT CHAIN**《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.4, 1987

**SUBJECTWORDS** Chain; Transport chain; Non-constant pitch; Constant pitch; Correction of tooth profile by "envelope—path" method  
**ABSTRACT** A new approach to overcome and eliminate the polygon effect in chain drives is discussed in this paper. Tooth shape of chain drive in parallel motion is determined by the envelope theory. Sprocket and chain turn together on the last point of their line of action to realize chain transmission with constant pitch or with non-constant pitch. The article puts forward a new method, "envelope—path" method, to correct the tooth shape mentioned. During the chain transmission the former joint moves along circular arc, the latter has a parallel motion in order to eliminate fully the polygon effect of chain drives. Finally the article introduces several circumstances which affect the design of chain drives.

Author: Du Kangning

87037

**MEASURING MICRO-ARSENIC in RIVER PRODUCTS by GOLD ELECTRODE ANODE STRIPPING VOLTAMMETRY**《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.4, 1987

**SUBJECTWORDS** Micro-Arsenic; Gold electrode; Anode stripping voltammetry; River products

**ABSTRACT** This paper discusses how to use the Gold Electrode Anode Stripping Voltammetry for measuring Micro-Arsenic in the food, and offers the method for separating the disturbing ions by reducing and distilling and collecting arsenic(III) in standstill solution. It has been proved that the reproducibility of the data obtained by the Gold Electrode is in the range of measurement from 25 to 400 ppb. A satisfactory result has been achieved by using the method for analysing the Micro-Arsenic in water, beverage, plant oil, as well as river products.

Author: Yu Hual Li Yongzhen Jiang Xiongtu