

## 补充讲义 1:

### 实验 2 阳极溶出法测定头发中的锌

#### 一、目的

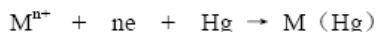
通过对头发中的金属元素锌的测定,掌握头发样品的湿法消化方法或者干法灰化处理方  
法,以及阳极溶出法的原理和测定方法。同时熟练掌握电极及电化学工作站的原理及使用方  
法。

#### 二、实验原理

阳极溶出法(又称溶出伏安法)是在经典极谱法的基础上发展起来的,由于它方法简  
便,且能使测定的灵敏度提高 2~4 个数量级,因此得到了广泛的应用。目前约有 30 多种金  
属元素能用阳极溶出伏安法来进行测定,浓度测定的检测限在  $10^{-7} \sim 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

阳极溶出伏安法分两个过程,首先将溶液中的金属离子在汞电极上还原浓缩,然后对  
其进行阳极氧化使其氧化溶解。通过氧化电位可进行定性分析;同时还可从该过程通过的电  
流和电量选择性地对溶液中的金属离子进行定量分析。

**1、电解富集** 这是一个恒电位阴极沉积过程。对工作电极施加一个比较负的恒定电位,  
通常该电位设定在比要测定的金属离子的还原极谱分析曲线的半波电位负约 0.2V,使被测  
离子在此电位下还原成原子并富集(浓缩)在电极上。通常是以悬汞或汞膜电极作为工作电  
极,还原后的金属在电极上形成汞齐。即



这是一个阴极还原过程。为提高富集效率,在电解过程中一般应搅拌电解液。富集效率还与  
电解时间有关,由于电解电流随时间的延长将迅速降低,要完全富集耗时太长,因此一般都  
采用固定电解时间的方法。

**2、阳极溶出** 这是一个阳极溶出过程,即:通过对工作电极施加信号使其电极电位从  
负电位向正方向扫描。此时,前电解富集过程中浓缩在汞电极中的金属原子被氧化成离子回  
到溶液中,即:



溶出时通过工作电极的电流迅速上升,由于汞电  
极中被富集的金属元素浓度随氧化过程的进行而迅速  
降低,因此得到峰形曲线(见图 2-1)。在这一过程中,  
有多种施加电位的方式,采用匀速变化来施加电位的  
溶出法就叫做线性扫描溶出伏安法。

此过程的溶出电流,在一定条件下,可以与电极  
上汞齐中的金属元素浓度成正比。对于汞膜电极其关  
系式为,

$$i_p = 6.92 \times 10^5 n^2 D_0^{2/3} \omega^{1/2} \eta^{-1/6} A \nu c_0 t$$

式中  $i_p$  为溶出峰电流;  $n$  为溶出时电极反应的电子转移数;  $D_0$  为金属在汞齐中的扩散系数;  
 $\omega$  为富集搅拌时的角频率;  $\eta$  为溶液的黏度;  $A$  为汞膜的表面积;  $\nu$  为溶出时的电位扫描速  
度;  $c_0$  为溶液中金属离子的原始浓度;  $t$  为电解富集时间。从式中可知峰电流与电位扫描速  
度成正比。当实验条件不变时,上式可简化为:

$$i_p = k c_0$$

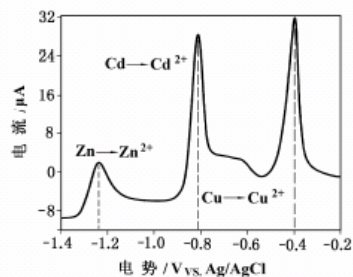


图 2-1 溶出伏安图

以此作为定量分析基础。

锌是人体的必需元素，在体内有着重要的生理功能及营养作用，它参与形成多种聚合酶，直接影响核酸及蛋白质的合成。由于发样易采集保存，不易变质等优点，常通过测定头发中的锌含量，以反映机体营养状况及一些病理变化。人发中的锌含量的正常值波动范围甚宽，约为 99~450  $\mu\text{g/g}$ ，且个体差异亦大，实际上头发中的锌含量还受多种因素，如地域、季节、饮食、年龄、性别、发色、生长速度和采样部位等的影响。对于它的实用评价，意见颇不一致。所以用作反映体内锌的浓度状况，或以此作为对某种疾病的诊断参考，应取慎重态度。

本实验用阳极溶出法测定头发中的锌。先将头发在高氯酸-硝酸体系中加热消化，或者通过马弗炉高温灰化处理，然后在氨-醋酸铵体系中测定，获得溶出峰。并采用连续标准加入法进行定量，同时用空白液进行校准。

### 三、 仪器和试剂

CHI821 型电化学分析系统	工作电极（玻碳汞膜）或悬汞电极
参比电极（银-氯化银）	辅助电极（铂丝）
$\alpha$ -氧化铝（0.3 $\mu\text{m}$ , CH Instruments, Inc.）	
容量瓶 50 mL 2 个	量筒 10 mL 1 个
吸量管 0.5 mL 1 支    20 mL 1 支	烧杯 50 mL 2 个
硝酸；高氯酸；锌离子标准溶液： $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
底液： $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水 + $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵溶液（pH 9~9.6）	

### 四、 实验步骤

#### 1、 头发样品的前处理

(1) 发样的准备 先用 1% 中性洗涤剂溶液在搅拌下洗涤 10 分钟，以除去表面的油脂污染物，随即用蒸馏水冲洗至无泡沫；再用 95% 乙醇浸泡 2~3 分钟，取出发样在室温下干燥后，用不锈钢剪剪成 2~3 毫米长，备用。

(2) 发样的消化（必须带防护眼镜和手套，并在通风橱中小心操作!）：准确称取发样 1g 左右于 50 mL 烧杯中，分别在装有发样和空白的 50 mL 烧杯中加入 15 mL 混合酸（1 份高氯酸 + 5 份硝酸）；将烧杯加盖表面皿，然后置于电炉的石棉网上，在适当的温度下使溶液保持微沸回流状态约 1 小时，此时应随时调节电炉的温度（注意：切勿使温度过高！）；当溶液呈现几乎无色透明（或者颜色不再变淡）时，可微开表面皿，继续加热直至样品溶液变成白色湿盐状（无液体的痕迹），从电炉上取下冷却后加入底液约 30 mL，并用 pH 试纸测试溶液，应呈碱性（pH 9~9.6，注意：若 pH 值不到 9，则用氨水调节之），将溶液转移至 50 mL 容量瓶中并定容（注意：用底液润洗转移、定容）。在发样消化过程中同时做一份空白，操作与发样的消化完全一样。（注：化学西楼实验的同学采用该法）

(3) 发样的干法灰化：准确称取洗净、干燥的发样 0.5 g 左右于坩埚中，将坩埚置于马弗炉中，设定相关程序（见马弗炉使用说明面板，在仪器旁边），550  $^{\circ}\text{C}$  灰化 1 小时左右，冷却后，加入底液约 20 mL 溶解并定量转移至 50 mL 容量瓶中，用底液定容。空白实验直接取用底液测定。（注：化学楼实验的同学采用该法）

#### 2、 汞膜电极的制备

(1) 打开仪器和计算机的电源开关，预热 5 分钟。

(2) 玻璃态石墨电极（简称玻碳电极）的处理：取少量  $\alpha$ -氧化铝（0.3  $\mu\text{m}$ ）于麂皮上，加少量水使成糊状，将玻碳电极在糊状  $\alpha$ -氧化铝上打磨约 2 min，注意要保持电极垂直于麂皮。打磨好后，用蒸馏水洗去电极上残留的氧化铝。将电极置于蒸馏水中，超声约 2 min。

(3) 将已抛光洗净的玻碳电极浸入含  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$  和  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HgNO}_3$ , pH 为 2 的溶液中, 仪器的研究电极线(绿色)接玻碳电极, 参比电极(白色)和辅助电极线(红色)同时接铂丝电极。

(4) 双击电脑桌面上的 CHI 图标, 打开 CHI 电化学工作站软件; 在工具栏里选中“实验技术”图标(或者在 Setup 下拉式菜单中选中“Technique...”), 此时屏幕上显示一系列实验技术的菜单, 选中“Amperometric  $i-t$  Curve (电流~时间曲线法)”; 然后在工具栏里选中“参数设定”图标(或者在 Setup 下拉式菜单中选中“Parameters...”), 此时屏幕上显示出需设定参数的对话框:

- ◆ 初始电势 (Init E): 设为  $-1.0 \text{ V}$ ;
- ◆ 采样间隔 (Sample Interval):  $0.1 \text{ s}$ ;
- ◆ 电解时间 (Runing Time)  $300 \text{ s}$ ;
- ◆ 静止时间 (Quiet Time)  $0 \text{ s}$ ;
- ◆ 电解时显示的框图数 (Scales during Run) 3 或者 1;
- ◆ 电流灵敏度 (Sensitivity)  $1\text{e-}6 \text{ A/V}$ 。

至此参数已设定完毕, 点击“OK”键; 然后点击工具栏中的“运行键”, 此时仪器开始运行, 屏幕上将同时出现三个不同电流坐标的“电流~时间”运行框图(显示当时的工作状况和电流随时间的变化曲线), 在屏幕左下方同时显示电解时间、电流值和电量值。300 秒后电解结束, 应及时记录电量值。根据法拉第电解定律, 同时已知金属汞的密度和玻碳电极的面积(直径为 2 毫米)则可得到汞膜电极的厚度。

(5) 小心取出已镀好汞膜的电极, 冲洗干净后浸入蒸馏水中待用。

### 3、用标准加入法测定发样中的锌

(1) 准确移取 20.00 mL 空白溶液于干净的电解池中, 高纯氮除氧。

(2) 蒸馏水分别冲洗研究电极、参比电极和辅助电极(注意: 玻碳汞膜电极的表面不要与其它物品接触, 以免损坏电极的表面), 擦干后将其放入电解池中, 并按图 2-2 分别接好测量线路(红色夹子接辅助电极; 绿色接研究电极; 白色接参比电极)。

(4) 在工具栏里选中“实验技术”图标(或者在 Setup 下拉式菜单中选中“Technique...”), 此时屏幕上显示一系列实验技术的菜单, 选中“Linear Sweep Voltammetry (线性电位扫描法)”; 然后在工具栏里选中“参数设定”图标(或者在 Setup 下拉式菜单中选中“Parameters...”), 此时屏幕上显示出需设定参数的对话框:

- ◆ 初始电势(Init E): 设为  $-1.45 \text{ 伏}$ ;
- ◆ 终止电势(Final E):  $-0.2 \text{ 伏}$ ;
- ◆ 扫描速率(Scan Rate):  $0.01 \text{ 伏/秒}$ ;
- ◆ 采样间隔(Sample Interval):  $0.001 \text{ 伏}$ ;
- ◆ 电解富集时间(Quiet Time):  $120 \text{ 秒}$ ;
- ◆ 电流灵敏度(Sensitivity):  $2\text{e-}5 \text{ 安培}$ 。

至此参数已设定完毕, 点击“OK”键; 然后点击工具栏中的“运行键”, 此时仪器开始运行, 屏幕上即时显示电解富集时间值(即在初始电势下电解富集), 120 秒后显示当时的工作状况和电流随电势的变化曲线。扫描结束后点击下拉式菜单“Graphics”中的“Graph Options”, 填上所用的参比电极及必要的注解, 然后点击“Graphics”下的“Present Data Plot”显示完整的实验结果。给实验结果取文件名, 保存在 C 盘的 CHI\学生实验\……中。

(5) 根据图中显示的数据记录溶出曲线的峰电位( $E_p$ )、峰电流( $i_p$ )和峰面积( $A_k$ )。仪器没

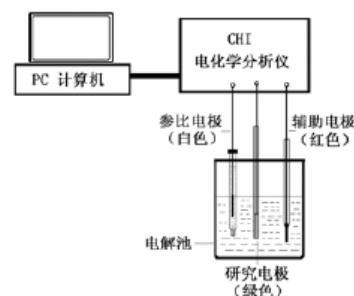


图 2-2 测量线路示意图

有自动给出以上数据时，需点击 Manual Results(⏏)进行手动积分。

(6) 在上述测量溶液中加入 0.50 mL 锌的标准溶液 ( $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，将溶液搅拌均匀后就在上述测量的界面进行测量。

(7) 继续加入 0.50 mL 锌的标准溶液，重复上述的测量步骤，共四次。

(8) 五条实验曲线测定完毕后，清洗电极和电解池。

(9) 准确移取 20.00 mL 试样溶液于干净的电解池中，高纯氮除氧，然后按照上述的测量步骤，同样测定五条曲线。

### 五、数据处理

(1) 打开一个实验结果，在 Graphics 菜单下点击 Overlay Plots...，同时选中另四个数据文件，使五条曲线重叠，将计算机的打印格式设为“横向”并打印。同样再打印空白溶液五条叠加的实验曲线。（或者将 2 张图都复制到一个 word 文档中打印。）

(2) 分别用峰电流和峰面积对样品中所加入的金属离子的标准溶液体积(浓度)作图(如图 2-3 所示，注意：应对浓度应进行体积校正)，通过各点画一条直线外推至零电流处，由横轴上的截距（扣除空白值）根据关系式

$$c_x = -\frac{V'_x c_s}{V_x}$$

计算出未知样中的金属离子浓度，并计算出头发样品中的锌含量。上式中  $c_x$  为待测组分的浓度， $V_x$  为待测组分的体积， $c_s$  为加入标准溶液的浓度， $V'_x$  为图 2-3 中直线外推至与横轴相交的数值。

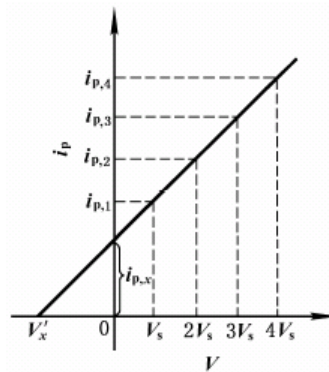


图 2-3 多次标准加入法图解

### 六、思考题

- 1、汞膜电极和悬汞电极各有哪些特点？得到的溶出伏安图有何差异？
- 2、观察头发样在消化过程中的变化，可能的原因？
- 3、为什么溶出曲线呈峰形？
- 4、标准加入法中如何修正加入标准溶液后体积改变的影响因素？

### 七、实验拓展

同时测定头发中锌、镉、铅和铜的含量。

提示：头发样在消化后，溶液的 pH 应如何考虑？选择工作电极、制定实验方案和设计实验步骤时，应考虑由于锌与铜之间易生成金属间化合物，使锌的溶出峰下降，铜的溶出峰上升。当汞存在时，锌、铜分别与其生成汞齐，而再生成金属间化合物。

可参考资料[3]或查阅网上资料。然后与教师讨论后再进行实验。

### 参考文献

- [1] J. A. 迪安主编，常文保等 译校，分析化学手册，北京：科学出版社，2003
- [2] Kh. Z. Brainia, Film stripping voltammetry. *Talanta*, 1971, **18**: 513
- [3] 邓家祺，林义祥编著，溶出伏安法在环境·医学·食品上的应用，北京：人民卫生出版社，1986

庄继华老师修订