

发锰的微分电位溶出分析法研究

孙世义 董保林 郭宋宣 王红剑 袁红枫 耿清生 郑志才

长期吸入较高浓度的锰烟及锰尘,可引起锰中毒。国家对其在空气、尿、发中的含量有严格规定。目前测定锰的方法有原子吸收光谱法、磷酸—高碘酸钾法、甲醛肟法、流动电位溶出法和还原电位溶出法。本文采用同位镀汞膜电极微分电位溶出法对发样中锰的测定方法进行了研究。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

MP-1型微分电位溶出仪(山东电讯七厂),玻碳电极、饱和KCl甘汞电极、铂电极、MCP-IT极谱工作台(山东电讯七厂)。锰标准贮备液:1mg/ml,用时稀至100 μ g/ml;硝酸汞溶液:0.01M;H₃BO₄-NaOH:0.2M H₃BO₄中加入1M NaOH,调pH=8.2。

1.2 测定方法

1.2.1 试液测定仪器条件: E_上=-1.8V, E_下=-1.3V, E_r=-1.8V, T_s=60s, T_c=90s, 灵敏度20。

1.2.2 样品测定:发样经5%海鸥洗涤剂浸泡后,用水冲洗5~6次,再用去离子水洗3~4次,在105℃烘箱内烘干。将处理后的发样剪成4~5mm左右,称取发样0.1g于50ml锥形瓶中,加硝化混合酸(硝酸:高氯酸=4:1)3ml,放在电热板上加热消解至大量白烟冒出时,加入30% H₂O₂ 1ml,蒸发至干,冷却后沿瓶壁加入3ml去离子水,冲洗瓶壁上残留的高氯酸,加热蒸干,冷却后,取H₃BO₄-NaOH溶液19.4ml,加入0.6ml 0.01M Hg(NO₃)₂,适量锰标准,放入用沾有乙醇水溶液(1+1)的滤纸抛光后的电极,测定溶出曲线,记录峰高。

2 结果与讨论

2.1 锰的微分电位溶出图

在上述测定条件下,记录-1.3~-1.8V段溶出曲线,在-1.6V处出现锰的溶出峰。

2.2 汞膜的影响

由于富集电位较负,电极表面容易出现气泡,预镀汞膜测定的重现性差、灵敏度低。本文采用同位镀汞,重现性较好,且灵敏度高。

2.3 硝酸汞用量的选择

底液中Hg(NO₃)₂浓度过低,溶出峰瘦高,且重现性差;Hg(NO₃)₂浓度过高,溶出峰高降低,灵敏度较低。通过对加入0.2、0.4、0.6、0.8ml 0.01M Hg(NO₃)₂进行比较,0.6ml时,溶出速度适中,且重现性好。

2.4 富集电位的选择

试验表明,随着富集电位负移,溶出峰高增加,富集电位超过-1.85V时,电极表面出现气泡,影响重现性,因此富集电位

选择-1.8V。

2.5 富集时间的选择

随着富集时间的延长,峰高增加,但富集时间延长到一定时间时,峰高增加缓慢,本文选择富集时间为90s。

2.6 线性关系和检出限

试验表明:在0~125 μ g/L浓度范围内,溶出峰高与浓度呈高度线性,相关系数 $r=0.9996$,回归方程为 $y=0.073x+0.014$ 。选择Tc150s灵敏度5,可测至1ng/ml(20ml样品)。

2.7 精密度试验

取20ml中含0.5、1.0和2.0 μ g浓度的试液,各做6次平行测定,结果相对标准偏差分别为5.7%、1.8%和3.6%。

2.8 回收率测定

称取0.1g已知含量的发样,加入不同量的标准,硝化处理后进行测定(同1.2.2),结果见表1。

表1 回收率测定结果

本底值	加入量	测定值	回收率(%)
0.822	0.30	1.109	95.7
0.851	0.50	1.341	98.0
0.813	1.00	1.764	95.1

2.9 干扰实验

于1 μ g试液中加入干扰物进行干扰实验,结果50倍的Fe²⁺、Fe³⁺、Ag⁺、Ca²⁺、Cr³⁺,100倍的Na⁺、K⁺、NH₄⁺、NO₃⁻、Cu²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺对测定无干扰。

3 分析应用

3.1 发锰的测定

用此法对28名电焊工发样中锰含量进行测定。结果为0.71~12.96 μ g/g。

3.2 空气样品的测定

将采样后的微孔滤膜放入50ml烧杯中,加入3ml(1+9)高氯酸-硝酸混合酸,在电热板上消解,蒸干后沿杯壁加入1ml水,再加热至干,进行测定。用此法测定空气样品34个,其测定结果为0.01~0.63mg/m³。

本研究表明:采用同位镀汞膜微分电位溶出法测定发锰具有准确、快速、较高的灵敏度和良好的线性,抗干扰能力强,操作简便、易于掌握,同时可用于空气样品锰的测定,适合在基层单位推广应用。

(收稿:1999-01-13 修回:1999-05-04)

作者单位:467000 平顶山市职业病防治所(孙世义、董保林、郭宋宣、王红剑、袁红枫),郑州市环境保护局(耿清生),郑州铁路公安局(郑志才)