

阳极溶出伏安法测定食品中痕量镉和铅*

刘以娥

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 采用汞膜玻碳电极阳极溶出伏安法测定墨鱼干、大米和西红柿中的痕量镉和铅。样品先于 500℃ 灰化, 继用少量 1:1 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 消解, 不经任何分离, 可直接进行测定, Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的浓度分别低至 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时仍能检出。

关键词 阳极溶出伏安法, 镉, 铅

分类号 O 657. 14

镉和铅对人体健康的危害大, 是经常要测定的重金属元素。目前, 痕量铅和镉的测定常用原子吸收法^[1,2]。但是, 由于仪器昂贵, 限制了它的推广应用。阳极溶出伏安法具有灵敏度高, 仪器结构简单等特点, 因此已广泛地应用于水、食品、医学、日用品、纯金属、人体组织和环境试样中痕量铅和镉的测定^[3~9]。本文把食品试样消解后, 不经任何分离, 直接以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 为底液, 玻碳电极同位镀汞为工作电极, 采用二次导数阳极溶出伏安法成功地测定了墨鱼干、大米和西红柿中的痕量镉和铅。

1 实验部分

1.1 仪器

(1) 79-1 型伏安分析仪 (济南无线电四厂)。

(2) LZ₃-104 型函数记录仪 (上海大华仪表厂)。

(3) 三电极系统: 工作电极为 $\varnothing 3 \text{ mm}$ 的玻碳棒状电极 (北京人工晶体研究所制)。测定前先用粗砂纸磨光, 再用 5#, 6# 金相砂纸磨成镜面, 然后依次用无水乙醇、二次蒸馏水超声洗涤干净。参比电极为 232 型饱和 KCl 甘汞电极, 对电极为 213 型铂丝电极。

(4) 电解池: 50 mL 烧杯, 磁力搅拌器。

1.2 试剂

(1) Cd^{2+} , Pb^{2+} 标准溶液: 按常法配制成 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的贮备液, 使用时按需要稀释之。

(2) 试剂均为分析纯, 蒸馏水为二次蒸馏水。

1.3 实验步骤

取一定量的标准溶液置于 50 mL 电解池中, 加入适当量的 Hg^{2+} 溶液和底液, 用蒸馏水稀释至 50 mL, 在定速搅拌下于一定电位下富集 1.5 min 后, 静止 30 s, 立即以 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

* 本文 1993-06-03 收到; 福建省自然科学基金资助项目

的扫描速率扫描至 0.0 V (SCE, 下同), 记录二次导数阳极溶出伏安曲线, 然后在 0.0 V 溶出 1 min , 再进行下一次测定。

2 结果与讨论

2.1 底液的选择

根据以上实验步骤, 在 -1.2 V 的富集电位下, 分别以 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 , KCl , NH_4Cl , $\text{NaAc-NH}_4\text{Cl}$, KCl-HCl , HCl , HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KI 和 NH_4Cl ($0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)-柠檬酸 ($0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)-抗坏血酸 ($0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 体系等为底液, 测定 Pb 和 Cd 的阳极溶出伏安曲线。结果表明, 在 KCl 底液中 Pb 和 Cd 分别在 -0.43 V 和 -0.64 V 处有灵敏度高、峰形好的溶出峰, 故本实验选择 KCl 溶液作为底液。KCl 浓度对 Pb, Cd 溶出峰高的影响如图 1 所示。可见, KCl 的浓度对 Cd^{2+} 的峰高影响不大, 在 $0.06\sim 0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶出峰最高且恒定, 而对 Pb^{2+} 的峰高影响较大, 在 KCl 的浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 Pb^{2+} 的峰最高。本实验采用 KCl 的浓度为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

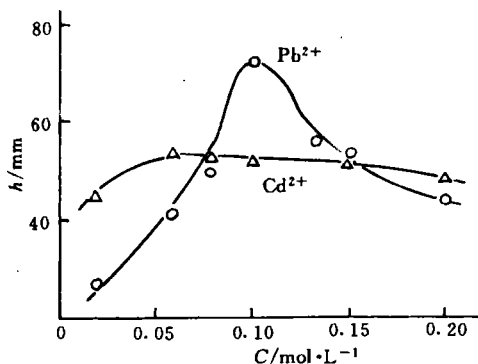


图 1 KCl 浓度对峰高的影响

富集电位 -1.2 V ; 富集时间 1.5 min ; $\text{pH}=2.0$;
 $[\text{Pb}^{2+}]=40.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Cd}^{2+}]=4.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[\text{Hg}^{2+}]=1.5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 扫速 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

以 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 为底液, 其他条件

同上, 测定了 pH 值对 Pb, Cd 溶出峰高的影响如图 2 所示。由图 2 可知, Cd 在 pH 值 $1.0\sim 4.0$ 时, 溶出峰较高, 且 pH 值对峰高影响不大。pH 值对 Pb 的溶出峰高影响较大, 且在 $\text{pH}=2.0$ 左右, Pb 的溶出峰最高。所以, 本实验选用 pH 为 2.0 的 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液作为底液。

2.2 Hg^{2+} 浓度对峰高的影响

以 pH 为 2.0 的 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液为底液, Hg^{2+} 浓度对峰高的影响如图 3。可见, Hg^{2+} 浓度在 $5.0\times 10^{-5}\sim 2.0\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, Pb 和 Cd 的溶出峰较高且基本不变。本实验选用 Hg 的浓度为 $1.5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 富集电位对溶出峰高的影响

以含有 $1.5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Hg^{2+} pH 为 2.0 的 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液作底液, 其他条件同上, 电位对溶出峰高的影响如图 4 所示。实验表明, 富集电位在 $-1.1\sim -1.3\text{ V}$ 之间, Cd^{2+} 的溶出峰最高且恒定, 而在 $-0.7\sim -1.4\text{ V}$ 之间, Pb 的溶出峰高不变。因此, 本实验选择 -1.2 V 为富集电位。

2.4 峰高与预电解时间和溶出清洗时间的关系

实验条件同上, 改变预电解时间, 实验结果表明, 预电解时间在 $1\sim 5\text{ min}$ 之间, Cd^{2+} , Pb^{2+} 的峰高与时间有良好的线性关系。本实验采用预电解时间为 2 min 时, 已能完全满足测

定的要求.

富集电位固定在 -1.2 V , 富集时间为 2 min , 溶出清洗电位固定在 0.0 V , 测定了溶出时间对电极清洗的影响. 结果表明, 溶出时间为 1 min 已达到完全清洗电极的目的.

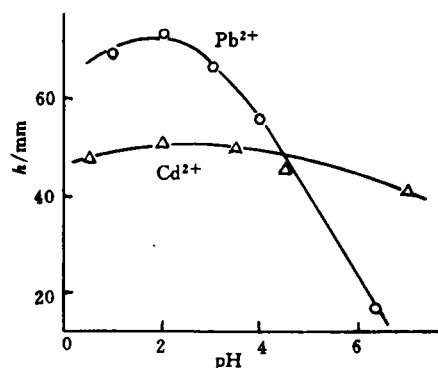


图2 底液的 pH 对峰高的影响

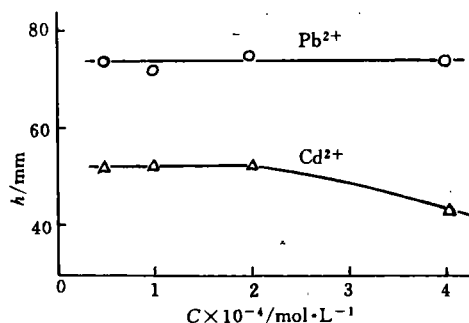


图3 Hg^{2+} 浓度对峰高的影响

2.5 溶出峰高与浓度的关系

实验条件同上, 测定了不同浓度的 Cd^{2+} , Pb^{2+} 对其溶出峰高的影响, 其结果如图 5 所示. 可见 Cd^{2+} 在 $0 \sim 14.0\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Pb^{2+} 在 $0 \sim 80.0\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, 峰高与被测离子浓度呈良好线性关系.

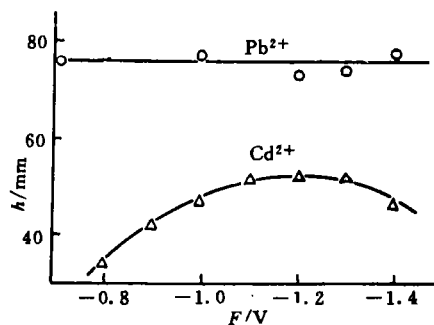


图4 富集电位对峰高的影响

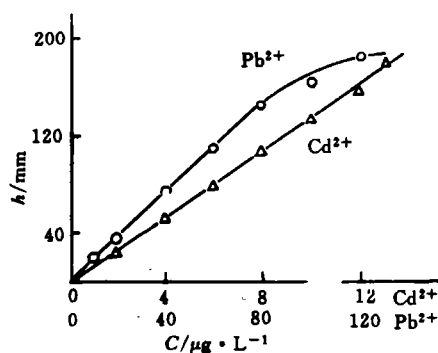


图5 峰高与 Cd^{2+} , Pb^{2+} 浓度的关系

把 79-1 型伏安仪的量程 y 置于 $100\text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 电流倍率置于 0.05 , 按实验步骤, 向底液中加入标准溶液, 使 Pb 和 Cd 浓度分别为 $0.20\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.10\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. 结果, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶出峰高分别增加了 6.0 mm , 3.5 mm . 可见, 即使在试液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度分别低至 $0.20\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.10\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 仍能测出.

2.6 共存离子的影响

墨鱼干、大米和西红柿经灼烧和用 HNO_3 加少量 H_2O_2 处理后, 有机物已完全分解除去, 剩下的是无机离子. 根据上述食品中可能共存的离子及其含量, 在含有 $0.25\text{ }\mu\text{g}\text{ Cd}^{2+}$ 和 Pb^{2+} 的 50 ml 溶液中, 加入 $\text{Ca}^{2+} 25.2\text{ mg}$, $\text{Ba}^{2+} 1.2\text{ mg}$, $\text{Mg}^{2+} 17.6\text{ mg}$, $\text{Na}^{+} 9.0\text{ mg}$, $\text{Fe}^{3+} 1.0\text{ mg}$, $\text{Al}^{3+} 50.0\text{ }\mu\text{g}$, $\text{Cu}^{2+} 50.0\text{ }\mu\text{g}$, $\text{Sb}^{3+} 1.0\text{ }\mu\text{g}$, $\text{As}^{3+} 1.0\text{ }\mu\text{g}$, $\text{F}^{-} 50.0\text{ }\mu\text{g}$, $\text{SO}_4^{2-} 70\text{ mg}$, PO_4^{3-}

50 μg , Mn^{2+} 5.0 μg , Cr^{3+} 2.5 μg , Ag^{+} 2.5 μg 等离子后,不干扰 Pb^{2+} , Cd^{2+} 的测定.

2.7 样品分析

2.7.1 样品的消解方法和试液的制备 把自然风干的墨鱼干去皮、洗净,用滤纸吸去表面水分. 墨鱼干、大米放在 100~105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘至恒重. 西红柿表面擦干净,切片捣碎. 分别准确称取定量的墨鱼干、大米和西红柿样品,置于瓷坩埚中. 加入 6% K_2SO_4 溶液 5.0 mL 作为助灰剂,在电炉上低温蒸干,移入高温炉中升温至 500 $^{\circ}\text{C}$,灼烧至完全灰化. 取出冷却后,加入 1:1 HNO_3 0.5 mL,用 5 mL 蒸馏水洗坩埚盖后在电炉上微热至残渣溶解. 定量转入 50 mL 烧杯中,在电炉上加热,滴加少量 30% H_2O_2 ,待溶液变为无色透明后,盖上表面皿,煮沸并蒸干. 取下冷却后,用 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸溶液($\text{pH}=2.0$)洗表面皿和烧杯壁,再蒸干,如此反复 2~3 次. 最后,用 pH 为 2.0 的稀盐酸溶液溶解残渣,并定量转入 50 mL 容量瓶中定容、摇匀.

2.7.2 测定步骤 准确移取上述适量试液置于 50 mL 容量瓶中,加入 KCl 和 Hg^{2+} 溶液(使稀释至 50 mL, KCl 浓度为 0.10 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Hg^{2+} 浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 pH 为 2.0 的稀盐酸溶液稀释至刻度,摇匀后全部转入 50 mL 电解池中. 然后按上述实验步骤,用标准加入法定量(Pb^{2+} 的测定结果须扣除 KCl 底液的空白值).

2.7.3 测定结果和回收率 用本方法测定墨鱼干、大米、西红柿中镉和铅,其测得量 $x_{\text{测}}$,添加量 $x_{\text{加}}$,回收量 $x_{\text{回}}$,及镉、铅在样品中含量 $\omega_{\text{M}^{n+}}$ 见附表

附表 样品的测定值($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)和回收率,变异系数 CV ,回收率 $\eta_{\text{回}}$

样品	M ⁿ⁺	x _测	$\bar{x}_{\text{测}}$	CV/(%)	x _测	Σx _测	x _测	η _回 (%)	$\omega_{\text{M}^{n+}} \times 10^{-4}/(\%)$
墨 鱼 干	Cd ²⁺	1.34	1.46	4.1	4.00	5.54	4.08	102	1.10
		1.49			6.00	7.58	6.12	102	
		1.47			6.00	7.94	6.48	108	
		1.55			6.00	7.45	5.99	100	
	Pb ²⁺	4.26	4.61	8.5	30.00	37.70	33.10	110	2.80
		5.08			12.00	15.00	10.40	86	
		4.92			12.00	15.10	10.50	87	
		4.19			12.00	16.20	11.60	97	
		0.88			8.00	8.54	7.59	95	
	Cd ²⁺	1.10	0.95	11.0	4.00	5.22	4.27	106	0.03
0.86		6.00			6.52	5.57	93		
Pb ²⁺		15.60			15.80	10.0	40.00	58.80	
	18.10	40.00	52.40	36.60			92		
	13.70	20.00	37.70	21.90			110		
西 红 柿	Cd ²⁺	2.52	2.68		6.00	8.63	5.95	99	0.06
		2.82			4.00	6.90	4.22	105	
	Pb ²⁺	14.70	14.90		30.00	44.00	29.10	97	0.27
		15.00			60.00	73.20	58.30	97	

3 结论

本方法简便,快速,准确度和灵敏度高,精密度好,干扰少,不经分离可直接用于墨鱼干、大米和西红柿中痕量镉和铅的同时测定。我们将进一步探索本法在其他海产品、粮食、蔬菜、水果测定中的应用。

参 考 文 献

- 1 美国公共卫生学会联合委员会编. 空气采样与分析方法. 中国医学科学院卫生研究所译. 北京:人民卫生出版社, 1982. 10~15
- 2 尹仲潮. 火焰原子吸收法测定大气飘尘中痕量元素. 环境化学, 1983, 2(5): 40~44
- 3 邓家祺,林义祥. 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. 115~230
- 4 李晓林. 塑料浸取液中镉的阳极溶出伏安法测定. 化工环保, 1988, 8(5): 289~291
- 5 张佛珍,司徒佑,李兴全等. 镀镉废水中镉的阳极溶出伏安法测定. 上海环境科学, 1987, 6(11): 56~59
- 6 刘以娥,徐金瑞. 阳极溶出伏安法测定牙膏中的痕量铅. 日用化学工业, 1991, 5: 35~37
- 7 魏复兴,姚 鸣. 玻碳电极阳极溶出伏安法测定飘尘中痕量镉和铅. 环境与健康杂志, 1988, 5(3): 23~26
- 8 吴敦虎. 阳极溶出伏安法测定纯锌、铝中的铜、铅、镉. 化学世界, 1985, 26(1): 15~21
- 9 金文睿,温世祺,尤洪涛等. 悬汞电极溶出伏安法测定人发中的铜、铅、镉、锌. 分析化学, 1985, 13(4): 296~298

Determination of Trace Cadmium and Lead in Foods by Anodic Stripping Voltammetry

Liu Yi'e

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The method of anodic stripping voltammetry with a mercury-deposited glassy carbon electrode was applied to the determination of trace cadmium and trace lead in dried cuttle fish, rice, and tomato. After cineration at 500°C, the ashing sample was dissolved with a small amount of 1:1 HNO₃+H₂O₂. Without further separation, this solution may be used directly for determination. The method remained to be sensible for detecting trace cadmium and trace lead when their respective concentration in the sample was lowered to 0.1 μg · L⁻¹ and 0.2 μg · L⁻¹.

Keywords anodic stripping voltammetry, cadmium, lead