

表面活性剂增敏差分脉冲阳极溶 出伏安法测定食品中痕量镉

周心怡 刘杰 张添

(食品科学与工程系)

摘要 实验证明:一定条件下,玻碳汞膜电极作为工作电极,有适量CTAB的存在,用D.P.A.S.V.法测痕量金属镉的增敏效果可达10倍以上。此法已成功应用于测定食品中的痕量镉。

主题词 阳极溶出伏安法;表面活性剂/玻碳电极;增敏作用

0 前言

镉在所有的食品金属污染物中是最严重的一种。1973年FAO/WHO所确定的17种最优研究的食品污染物,镉仅次于黄曲霉素和砷之后。镉由于生物链的作用而残留于生物体之中,人体若长期吸收,会导致肾脏及骨骼产生严重疾病。我国1984年制订的食品卫生标准^[3]中,镉允许量为:大米 $\leq 0.2\text{ppm}$ 、蔬菜、蛋 $\leq 0.05\text{ppm}$,肉、鱼 $\leq 0.1\text{ppm}$ 。在环境污染日益严重的今天,食品中的镉的测定就受到人们的重视。

常用镉的分析方法是原子吸收分光光度法和比色法。原子吸收法操作简便,灵敏度高,但受实验室条件限制。比色法仪器简单,但灵敏度、准确度不够,操作手续繁琐。脉冲极谱阳极溶出伏安法以其高灵敏度、高准确性、快速分析的特点在痕量金属分析上取得重要地位。

表面活性物质对极谱分析的影响,人们已进行了大量的研究^[1,2,4]。近年来发现一些表面活性物质对D.P.A.S.V.法测定某些金属有增敏作用,其中以季胺盐表面活性剂对铅、镉等的测定尤为明显,于是有人探讨了采用悬汞电极测定上述金属的条件^[2]。但迄今为止,尚未见到用玻碳汞膜电极为工作电极,在表面活性剂存在下用D.P.A.S.V.法测定食品中痕量金属的报道。为此,本文探索了一系列适合于玻碳汞膜电极的D.P.A.S.V.法测镉的条件,使CTAB对ppb级浓度镉的溶出峰增敏达10倍以上,超出了同等条件下用悬汞电极进行测定的增敏倍数^[1]。并在0到100ppb镉浓度范围内有良好线性关系。用该方法测定食品中痕量镉,操作简便、快速,准确度较好,变异系数在2.3~7.8%范围内,回收率在91~113%范围内,说明该法可成为测定食品中痕量镉的有效手段。

1 仪器和试剂

本文1989年8月24日收到。

食品分析专业84级郭津立,85级孟祥友参加本课题的部分实验工作。

(1) F—78型脉冲极谱仪 复旦大学科教仪器厂

(2) 614—B₂ 3KVA电子交流稳压器 苏州东风电器厂

(3) LZ₃—104型X—Y函数记录仪 上海大华仪表厂

(4) 三电极体系 工作电极——玻碳电极; 对极——铂片电极; 参比电极——Ag/AgCl 电极

电极的处理

工作电极 将电极的玻碳端面用氧化铬在鹿皮上抛光到呈镜面光洁度, 然后浸泡在乙醇——氨溶液中, 最后用高纯水洗净, 晾干。每次测定完毕均反向清洗 6 min, 以保证电极的重现性。

参比电极的内参比液 1mol/l KCl 需要经常更新。

(5) 氮气 经过分子筛、硅胶净化, 流量由转子流量计控制。

(6) 镉标准溶液 精密称取 1.0000g 光谱纯镉溶于 20ml 6mol/l HNO₃ 中, 转移到 1000ml 容量瓶中, 以水定容到刻度, 混匀, 贮于聚乙烯瓶中, 此溶液作为 1000ppm 贮备液备用。使用前用 1% HNO₃ 逐级稀释到需要的浓度。

(7) 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 分析纯

(8) 硝酸钠 分析纯

(9) 氯化钠 分析纯

(10) 硝酸 优级纯

(11) 硝酸汞 分析纯

(12) 氢氧化钠 分析纯

本实验除特殊说明外, 溶液皆由高纯水配制。所有玻璃器皿均放入 1:1 HNO₃(v/v) 中浸泡过夜, 用高纯水冲洗干净, 晾干。

2 实验装置和操作步骤

实验装置见图 1。

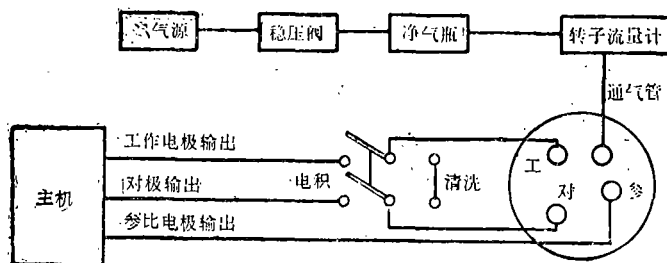


图1 实验装置

配制由一定浓度的支持电解质、汞离子和CTAB组成的电解液。取 10.0ml 电解液于电解杯中, 通氮除氧, 将开关打向“电积”, 此时工作电极和对极与极谱仪主体接通即开始电解富集, 在一定预置电位下通氮电积一定时间后, 停止通氮 30s, 然后以一定扫描速度开始扫描, 记录其溶出峰电位和峰高。最后将开关打向“清洗”, 清洗 6 min 后即可重复实验。

镉溶出峰形如图2, 溶出峰电位为 -0.63V [VS. Ag/AgCl 电极(1mol/l KCl)].

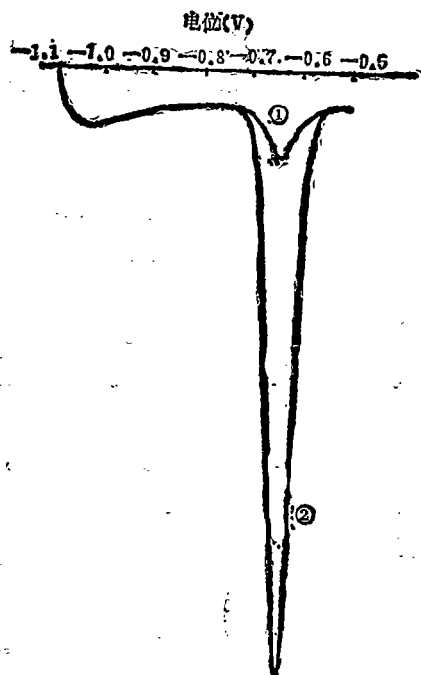


图2 镉溶出峰形图

10ppb Cd^{2+} 0.01mol/l NaNO_3 $4 \times 10^{-5}\text{mol/l}$ Hg^{2+} $\text{pH } 4.9 \pm 0.1$
 ①无CTAB存在, ② 5ppb CTAB $X = 100\text{mv/格}$ $Y = 50\text{mv/格}$

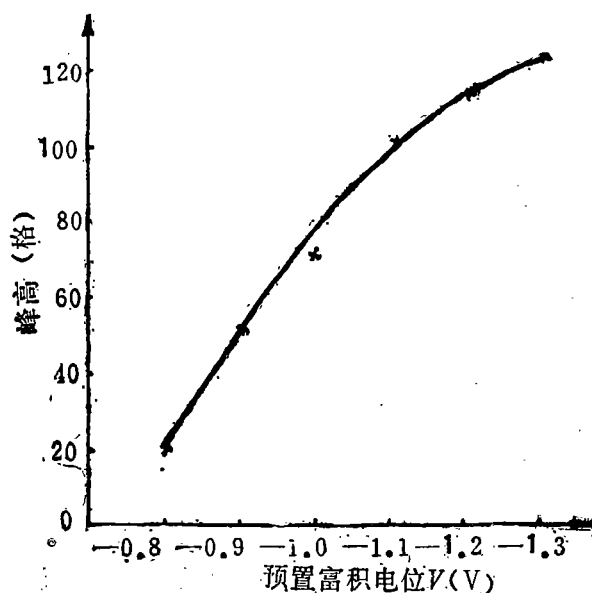


图3 预富积电位的选择

(10ppb Cd^{2+} $4 \times 10^{-5}\text{mol/l}$ Hg^{2+} 0.01mol/l NaNO_3 $\text{pH } 5.0$)

3 实验条件的选择

3.1 电解富积条件选择

由图2可见,其溶出峰电位为 -0.63V ,而预置富积电位的选择必须比溶出峰电位更负。在其它条件不变情况下,改变预置富积电位,测得溶出峰与富积电位关系如图3。

可见,预置富积电位负值越大,镉的阳极溶出峰越高,而到 -1.1V 后变化趋缓。故本实验选用 -1.1V 为预置富积电位。

电积时间与溶出峰高关系如图4。

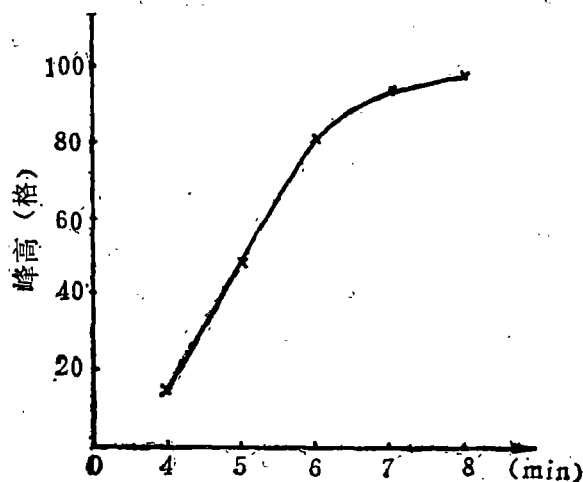


图4 电积时间的选择

(10ppb Cd^{2+} 0.01mol/l NaNO_3 $4 \times 10^{-5} \text{mol/l Hg}^{2+}$ $\text{pH } 5.0$)

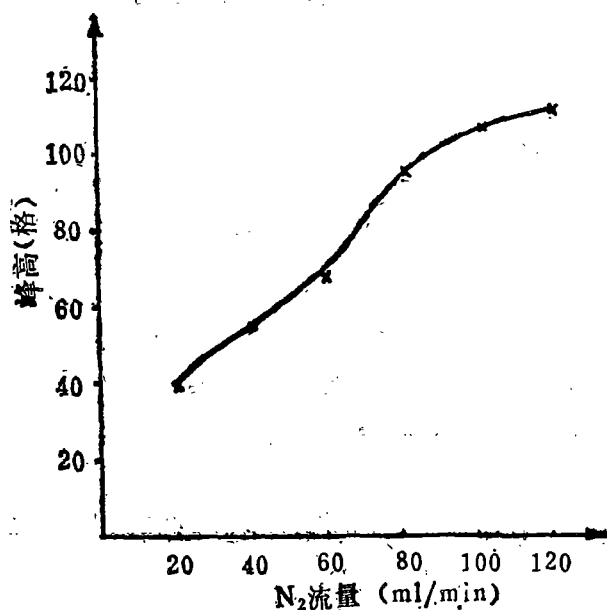


图5 氮气流量选择

(10ppb Cd^{2+} 0.01mol/l NaNO_3 $4 \times 10^{-5} \text{mol/l Hg}^{2+}$ $\text{pH } 5.0$)

由图可见, 随电积时间增大, 镉的溶出峰逐渐增高, 而超过 6 min 后, 增高趋势变平缓。电积时间过短, 则测定准确性和重现性差; 电积时间过长, 则浪费时间而对灵敏度贡献不大, 故电积时间取 6 min。

电解前先通氮气 10 min 除氧, 再持续通氮电解 6 min, 没有出现明显的氧波干扰, 电解时通氮主要起搅拌溶液的作用。氮气流量与溶出峰高关系如图 5。随氮气流量增大, 搅拌速度增大, 镉的溶出峰也增大, 当氮气流速大于 80 ml/min 后, 峰高增大平缓。同时考虑到采用表面活性剂 CTAB 后, 会产生气泡, 若流量过大会导致大量气泡溢出而改变电解杯中溶液的体积, 从而改变其浓度。故氮气流量选用 80 ml/min 为宜。

在通氮电解和扫描溶出之间, 有 30 s 的静止阶段, 这时停止通氮。

3.2 极谱条件的选择

采用差分脉冲工作方式, 脉冲周期定为 2 s, 以满足溶出分析的需要。

改变脉冲振幅进行测定, 由峰形看出, 随着脉冲振幅增大, 溶出峰的峰高增大, 但峰形也变宽, 使分辨率降低, 为保证一定的分辨率, 选用能达到较高灵敏度的 50 mV 作脉冲振幅。

扫描速度决定了溶出峰峰形的好坏, 扫描速度越慢, 信噪比越高, 峰形越窄, 也有利于达到一定分辨率, 但分析时间亦相应增大。本实验主要从峰形优劣考虑, 兼顾时间, 故选择扫描速度为 5 mV/s。在此条件下, 与镉溶出峰电位最近的铅峰对镉溶出峰形的干扰可不予考虑。

3.3 支持电解质的选择

根据电解杯体积, 选取 10.0 ml 为电解液体积。

玻碳电极在含有 4×10^{-5} mol/l 汞离子的电解液中采用同位涂汞技术, 应用良好。

分别取 0.1 mol/l NaNO_3 、0.01 mol/l NaNO_3 和 0.1 mol/l NaCl 作支持电解质, 在上述电积和极谱条件下, 分别测定不同浓度镉溶出峰峰高, 如表 1。

表 1 支持电解质的选择

Cd 浓度 (ppb)		0	0.1	1	10
峰高(格)	0.1 mol/l NaNO_3	0	2	20	80
	0.01 mol/l NaNO_3	0	1.5	14	125
	0.1 mol/l NaCl	0	1	10	105

$X = 100 \text{ mV/格}$ $Y = 10 \text{ mV/格}$

可见, 三种支持电解质的空白试验镉离子均未检出。在镉离子浓度在 10 ppb 以下采用 0.01 mol/l NaNO_3 作支持电解质较为合适。

3.4 电解液和温度对峰高的影响

分别调节不同 pH 的含 10 ppb 镉的电解液进行测定, 峰高随 pH 变化而变, 如图 6、7。

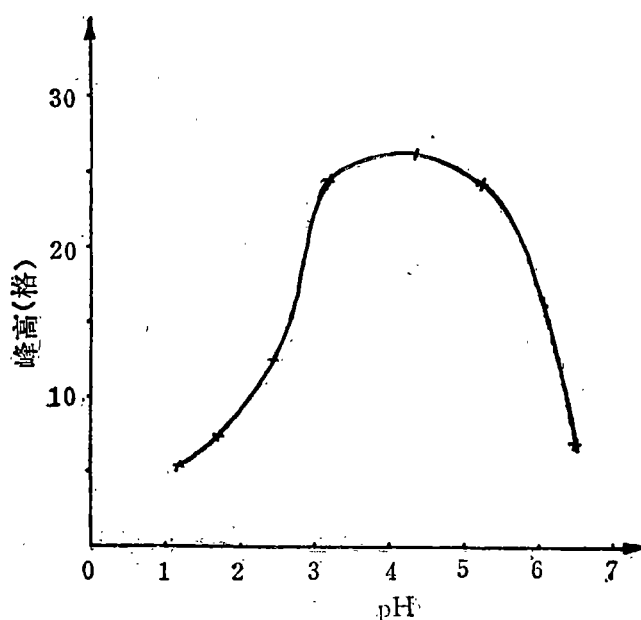


图6 电解液pH对峰高的影响(无CTAB存在时)

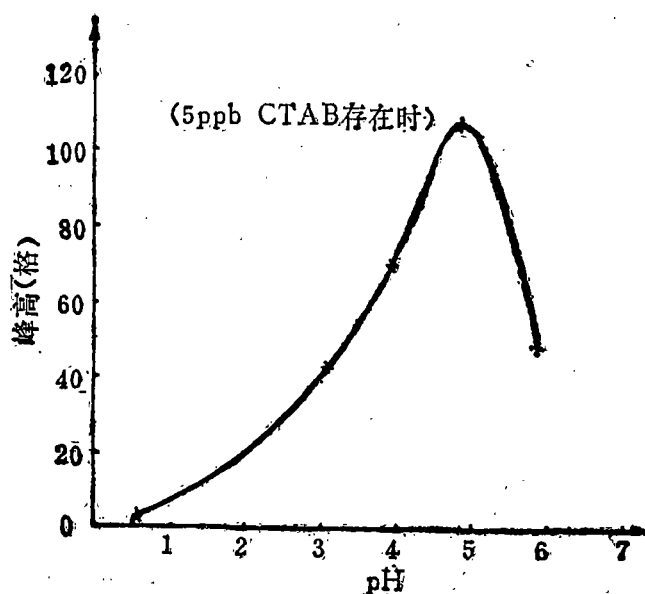


图7 电解液pH对峰高的影响(5ppbCTAB存在)

由图6可见, 在无CTAB存在时, pH在3.1~5.2范围内溶出峰高较大并且峰高随pH变化很小。当电解液中存在5ppbCTAB后, 当pH在4.9左右, 峰高达到最大, pH过大或过小均严重影响溶出峰高。

无CTAB存在时, 温度在15~35℃范围内, 对镉峰影响不大, 而在5ppb CTAB存在时随温度升高, 镉峰略有增高。如图8。

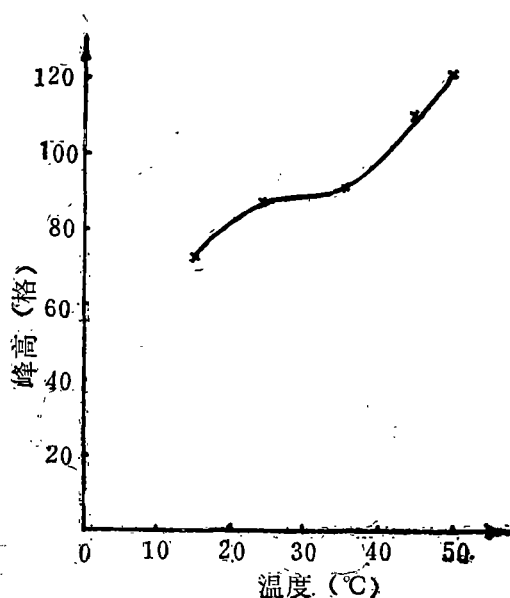


图8 温度对峰高的影响

(10ppb Cd^{2+} 0.01 mol/l NaNO_3 4×10^{-5} mol/l Hg^{2+} 5ppb CTAB pH 4.9 ± 0.1)

由实验可见, pH和温度均对本实验有影响, 故应保持实验条件的一致, 采用 pH = 4.9 ± 0.1 , 25°C作为工作条件。

3.5 CTAB 用量范围的选择及其增敏作用

表面活性剂CTAB的加入, 会对D.P.A.S.V法测镉有增敏作用, 其增敏机理仍在探索^[1]。但并非CTAB的浓度越高, 其增敏效果越好。加入不同浓度的CTAB, 测得10ppb 镉的溶出峰高变化如图9。

可见, CTAB的增敏效果与它的浓度有极大的关系, 当CTAB浓度为5ppb时, 增敏作用最大, 达10倍以上, 同时, 产生的气泡并不改变电解液体积, 从而保证测定的重现性。

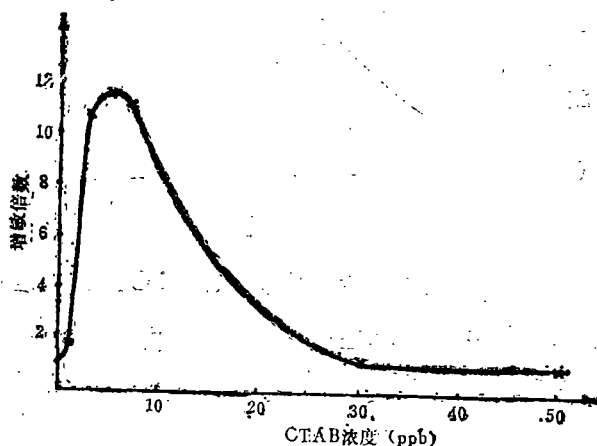


图9 CTAB浓度选择及增敏作用

(10ppb Cd^{2+} 0.01 mol/l NaNO_3 4×10^{-5} mol/l Hg^{2+} pH 4.9 ± 0.1)

4 标准曲线

4.1 最佳工作条件

综前所述,在表面活性剂CTAB存在下以玻碳汞膜电极为工作电极,以D.P.A.S.V法测镉条件为:

电解液体积 10.0ml

组成 0.01 mol/l NaNO_3 、 4×10^{-5} mol/l Hg^{2+} 、5ppb CTAB

pH值 4.9 ± 0.1 温度 25°C

电解液预通氮除氧 10min

氮气流量 80ml/min

预置富积电位 -1.1V [V.S Ag/AgCl (mol/lKCl)]

电积时间 6 min (最后静止30s)

极谱仪面板参数 工作方式 差分脉冲、脉冲振幅 50mv、脉冲周期 2 s、电流灵敏度 1×10^{-8} A/mv、衰减增益 1.0、补偿粗调 0、扫描速度 5mv/s。

记录仪灵敏度 X 100mv/格, Y 5mv/格。

4.2 重现性试验

在上述条件下,采用5ppb镉标准溶液连续测定10次,结果如表2。

可见,电极的重现性可满足痕量分析要求。

表2 重现性试验

次数(n)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
峰高(格)	31	33	32	34	32	33	34	34	33	34

$$\bar{X} = 33, \quad S = 1.1 \quad C.V\% = 3.2\%$$

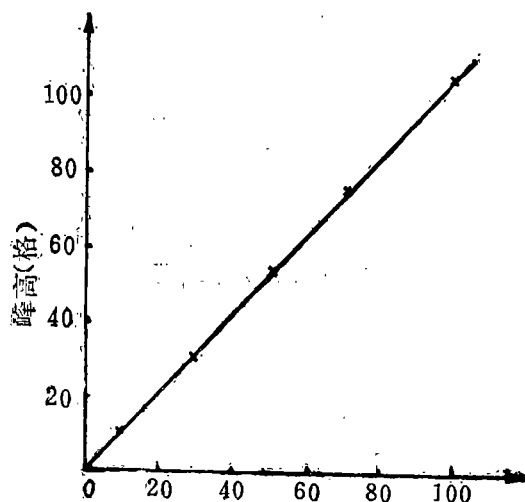


图10 镉标准曲线(0~10ppb) $r = 0.9999$

4.3 标准曲线

在上述条件下,作0~100 ppb镉的标准曲线,如图10、11。

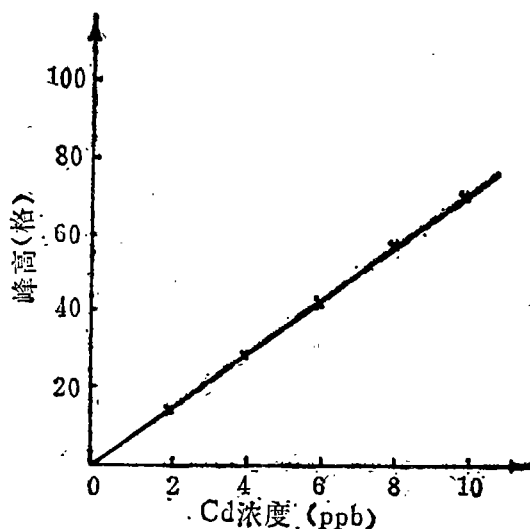


图11 镉标准曲线(0~100ppb) $r = 0.9993$

由标准曲线知道,其回归系数均在0.9990以上,说明本法在0~100ppb 镉浓度范围内有良好的线性关系。

5 样品测定

5.1 样品处理

采用干法消化 样品充分捣碎混匀。(鱼类去头、骨,贝类去壳)称取5~10 g 不等的匀样,置于30ml的瓷坩锅中,小火炭化至不冒烟,然后移入高温炉中,在550℃高温炭化16 h 取出坩锅,放冷后再加几滴浓硝酸,小火加热,不使干涸,反复处理,至残渣中无炭粒。待坩锅冷却后,用1% HNO_3 将坩锅中内容物溶解转移到10.0ml容量瓶中,定容至刻度。

5.2 测定

采用标准加入法定量 取10.0ml 电解液于电解杯中,测其空白,再加入消化后样液0.20ml,测定其样品峰高,再根据峰高加入一定量的镉标准液,测定样液和标液总的溶出峰高,通过以下公式定量。

$$C_x = \frac{C_s \cdot V_s \cdot h}{H \cdot (V + V_s) - h \cdot V}$$

式中

C_x ——电解杯中样液浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)

V ——电解杯中样液体积(ml)

C_s ——标准液浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)

V_s ——加镉标准液体积(ml)

h ——样液溶出峰高(格)

H ——样液加标准液后溶出峰高(格)

本实验 V 为10.2ml, 加入标准液体积 V_s 为2 μ l, 由于 $V_s < 1/100V$, 故本公式可近似简化为,

$$C_x = \frac{C_s \cdot V_s \cdot h}{(H - h) \cdot V}$$

取样量为 W g(5~10g范围), 样品经干法消化后定容到10.0ml, 再取0.20ml 消化样液于电解杯中测定, 故样品中镉浓度为:

$$C_{\text{样}} = \frac{C_x \cdot V}{W} \times \frac{10.0}{0.20} = \frac{50 \cdot C_s \cdot V_s \cdot h}{(H - h) \cdot W}$$

单位: $C_{\text{样}}$ 为 $\mu\text{g/g}(\text{ppm})$

C_s 为 $\mu\text{g/ml}$

V_s 为 ml

W 为 g

5.3 测定结果

表3 测定结果

样 品	产 地	测 定 份 数						平均含量 (ppm)	变异系数 (%)
		1	2	3	4	5	6		
鲜 草 菇	福 建	0.10	0.11	0.12	0.11	0.11	/	0.11	6.4
整 蘑 菇	江 苏	0.10	0.10	0.096	0.10	0.11	/	0.10	5.2
青 豆	广 东	0.084	0.087	0.086	0.082	0.084	/	0.085	2.3
金 针 菇	福 建	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	/	0.13	3.4
紫云英蜂蜜	上 海	0.14	0.12	0.14	0.12	0.12	0.13	0.13	7.6
醉 螺	江 苏	0.28	0.28	0.32	0.28	0.29	0.30	0.29	5.5
五 香 带 鱼	江 苏	0.21	0.25	0.21	0.23	0.25	0.23	0.23	7.8
凤 尾 鱼	江 苏	0.15	0.15	0.13	0.13	0.15	/	0.14	7.8

6 回收率试验

为了验证消化和测定结果的可靠性, 选用4种类型的样品作回收试验, 结果如表4。

- (1) 蔬菜类 鲜草菇
- (2) 高糖制品 紫云英蜂蜜
- (3) 高蛋白、脂肪样品 五香带鱼
- (4) 高蛋白贝类 醉螺

表4 回收率测定

样 品	样 品 含 Cd 量 (μg)	加入Cd量 (μg)	回 收 率 (%)						C.V. 变异系数 (%)
			1	2	3	4	5	平均值	
鲜 草 菇	1.1	1.0	110	106	94	98	96	101	6.8
紫云英蜂蜜	1.3	1.3	95	103	100	106	106	102	4.6
五 香 带 鱼	2.3	2.5	104	107	98	98	/	102	4.4
醉 螺	1.8	2.0	109	113	109	101	109	108	4.1

实验数据表明,回收率在94~113%范围内。可见本法测定食品中痕量镉,灵敏度和精密度符合痕量分析的要求,并且该法安全、快速、简便、可成为测定食品中痕量金属的有效手段之一。

致 谢

玻碳电极是由复旦大学化学系主任邓家祺教授提供,在此谨表示谢意。

参 考 文 献

- 1 陈自强等.环境化学,1983;(2):25
- 2 陈自强.食品科学,1985;(10):50
- 3 食品卫生国家标准汇编.中国标准出版社,1988;9
- 4 Paul Sagbere, Walter Lund Talanta, 1982;(29):457

Determination of Trace Cadmium in Food by D.P.A.S.V. Using Surfactant (CTAB) as Enhancing Agent

Zhou Xin yi Liu Jie Zhang Tian

(Dep.of Food Sci. & Eng.)

Abstract This paper reports the differential pulse anodic stripping voltammetry (D.P.A.S.V.) of trace cadmium on the mercury film deposited on a glass carbon electrode in a medium of 0.01mol/l NaNO_3 and surface-active agent CTAB. There occurs a stripping peak of Cd at -0.63 V(V.S. Ag/AgCl lmkcl), stripping peak of Cd at medium CTAB increased by 10 times. A linear relationship between the peak height and concentration Cd in the range 0~100ppb was observed. The precision and recovery of this method are within 2.3%~7.8%, and 94~113% respectively.

Subjectwords Anodic stripping voltammetried method; Surfactants/Glass carbon electrode; Enhanced action