

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铅

周心怡 刘杰 张添

(食品科学与工程系)

摘要 在 0.1mol/L NaNO_3 和适量十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 介质中, 采用玻碳汞膜电极作为工作电极, 差分脉冲阳极溶出伏安法测定金属 Pb 的增敏效果可达 10 倍左右, 其溶出峰为 -0.47V (V. S. Ag/AgCl 1mol/L KCl), 线性范围为 $0\sim 100\text{ppb}$, 其准确度和回收率分别在 $4.6\%\sim 9.9\%$ 和 $92\%\sim 114\%$ 之间。

关键词 阳极溶出伏安法; 玻碳电极; 表面活性剂; 增敏作用

0 前 言

前文^[1]已报道了用表面活性剂增敏差分脉冲阳极溶出伏安法成功地测定了食品中的痕量 Cd。随后, 我们又对食品中痕量 Pb 的测定也作了研究, 发现在一定实验条件下, 玻碳汞膜电极作为工作电极, 季胺盐表面活性物质 CTAB 也能对 $\mu\text{g/L}$ 级浓度 Pb 的溶出峰增敏 10 倍左右, 并在 0 到 $100\mu\text{g/L}$ 级浓度范围内有良好线性关系。用该法测定了一些食品中的痕量 Pb, 操作简便、快速, 避免了比色分析中使用有毒掩蔽剂 KCN 所带来的污染。准确度较好, 变异系数在 $4.6\%\sim 9.9\%$ 范围内, 回收率在 $92\%\sim 114\%$ 范围内, 说明该法可为测定食品中痕量 Pb 的有效手段。

1. 仪器和试剂

1.1 仪器

1.1.1 F-78 型脉冲极谱仪 复旦大学科教仪器厂。

1.1.2 614-B₂ 型 3kV 电子交流稳压器 苏州东风电器厂。

1.1.3 LZ₃-104 型 x-y 函数记录仪 上海大华仪表厂。

1.1.4 三电极体系 工作电极 玻碳电极; 对电极 铂片电极; 参比电极 Ag/AgCl 电极。

收稿日期: 1991-11-05

1.1.5 电极的处理 工作电极:将电极的玻碳端面用 Cr_2O_3 在麂皮上抛光呈镜面光洁度,然后浸泡在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{NH}_3$ 溶液中,最后用高纯水洗净、晾干。每次测定完毕后,均反向清洗 6min,以保证电极的重现性。

参比电极的内参比液为 1mol/L KCl,需要经常更新。

1.1.6 PHS-2 型酸度计 上海雷磁分析仪器厂。

1.1.7 氮气 经过分子筛、硅胶净化,流量由转子流量计控制。

1.2 试剂

1.2.1 Pb 标准溶液 精密称取 0.1000g 光谱纯 Pb,溶于 20ml 6 mol/L HNO_3 中,转移到 100ml 容量瓶中,以水定容至刻度,摇匀,贮于聚乙烯瓶中,此溶液浓度为 1.0mg/ml,作贮备液备用。使用前,用 1% HNO_3 逐级稀释到需要的浓度。

1.2.2 CTAB 分析纯。

1.2.3 NaNO_3 分析纯。

1.2.4 HNO_3 分析纯。

1.2.5 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 分析纯。

1.2.6 NaOH 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 HNO_3 (V/V) 中浸泡过夜,用高纯水冲洗干净。

2 实验装置和操作步骤

实验装置见图 1。

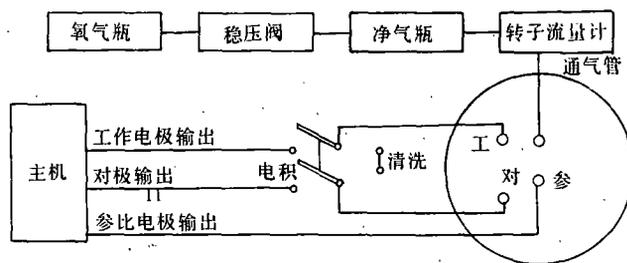


图 1 实验装置

配制由一定浓度的支持电解质, Hg^{2+} 离子和 CTAB 组成的电解液。取 10.0 ml 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反向扫描,记录其溶出峰电位和峰高。最后将开关打向“清洗”,清洗 6min 后,即可重复实

验。

Pb 溶出峰形如图 2。溶出峰电位为 -0.47V [V. S. $\text{Ag}/\text{AgCl}(1\text{mol/LKCl})$]。加入 CTAB 后,溶出峰电位略负移约 0.50mV 。

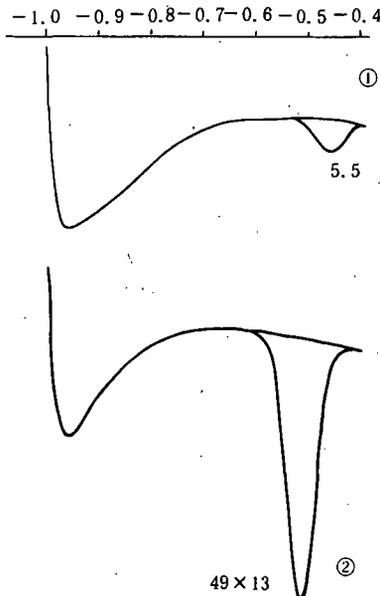


图 2 铅溶出峰形图

10 ppb Pb^{2+} , 0.1 mol/L NaNO_3 , $4 \times 10^{-5}\text{ mol/L Hg}^{2+}$, $\text{pH} 1.2 \pm 0.1$

①无 CTAB 存在 ② 200 ppm CTAB X 轴 100 mV/cm Y 轴 10 mV/cm

3 实验条件的选择

3.1 电解富积条件的选择

由图 2 可见,其溶出峰电位为 -0.47V ,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,测得溶出峰高与富积电位的关系,如图 3。

可见,预置富积电位负值越大,Pb 的溶出峰越高,而且到 -1.0V 以后,变化趋缓。故选用 -1.0V 为预置富积电位。

电积时间与溶出峰高关系如图 4。

由图 4 可见,随电积时间增加,Pb 的溶出峰逐渐增高,而超过 6min 后,增高趋势变平缓,电积时间过短,则测定准确性和重现性较差;电积时间过长,则浪费时间而对灵敏度贡献不大,故电积时间选取 6min 。

电解前应先通氮 10min 除氧,再持续通氮电解 6min ,没有出现明显的氧波干扰,电解时通氮还能起到搅拌溶液的作用,打破浓差扩散层。随氮气流流量增大,搅拌速度增大,Pb 的溶出峰也增高,当氮气流大于 80ml/min 后,峰高增大渐趋平缓,同时考虑到使用表面活性剂 CATB 后会产生气泡,若流量过大会导致气泡大量溢出而改变电解杯中电解液的体积,从而改变其浓度。故氮气流流量选用 80ml/min 为宜。

在通氮电解和扫描溶出之间,有 30s 的静止阶段,这时停止通氮。

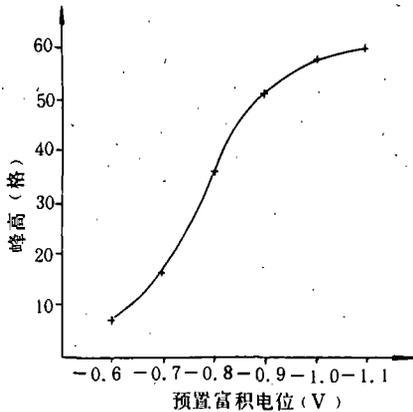


图3 预置富积电位的选择

10 ppb Pb^{2+} , $4 \times 10^{-5} mol/L Hg^{2+}$,
0.1 mol/L $NaNO_3$ pH1.2

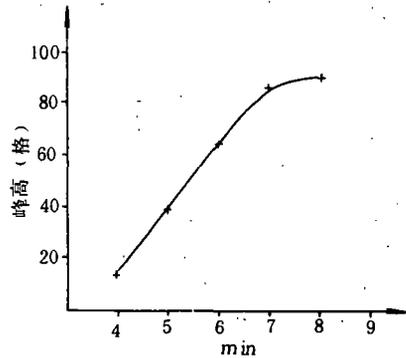


图4 电积时间的选择

10ppb Pb^{2+} , $4 \times 10^{-5} mol/L Hg^{2+}$,
0.1 mol/L $NaNO_3$ pH1.2

氮气流量与溶出峰高关系如图 5。

3.2 极谱条件的选择

采用差分脉冲工作方式:

脉冲振幅 50mv

脉冲周期 2s

电流灵敏度 $5 \times 10^{-8} A/mv$

衰减增益 1.0

补偿粗调 0

扫描速度 5 mv/s

X-Y 函数记录仪 X 轴 100mv/cm Y 轴

10mv/cm

3.3 支持电解质的选择

根据电解杯体积,选取 10.0ml 为电解液体积。

玻碳电极在含有 $4 \times 10^{-5} mol/L Hg^{2+}$ 离子的电解液中,采用同位涂汞技术,应用良好。

经过比较,应用 0.1mol/L $NaNO_3$ 溶液作为支持电解质较好。对支持电解质的空白试验,铅离子未检出。

3.4 电解液 pH 和温度对峰高的影响

分别调节 10ppb Pb 浓度电解液的 pH 进行测定峰高随溶液 pH 的变化而变,如图 6 所

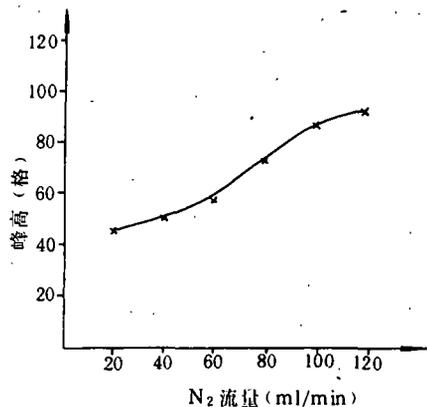


图5 氮气流量选择

10ppb Pb^{2+} , $4 \times 10^{-5} mol/L Hg^{2+}$,
0.1 mol/L $NaNO_3$ pH1.2

示。

由图 6 可见,当电解液有、无表面活性剂 CTAB 存在时,pH 在 1.0~1.2 范围内溶出峰高均较大。

无 CTAB 存在时,在 15~35℃ 温度范围内,对 Pb 峰影响不大;而有 CTAB 存在时,温度升高,Pb 峰略有增加,如图 7。

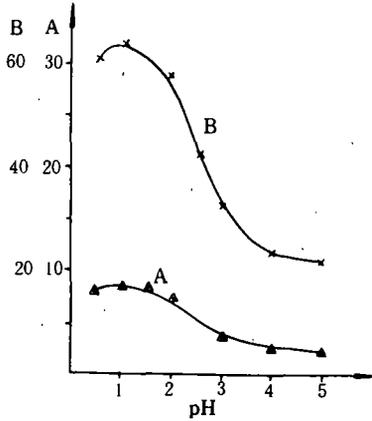


图 6 电解液 pH 对峰高的影响

A 无 CTAB 存在

B 200ppm CTAB 存在

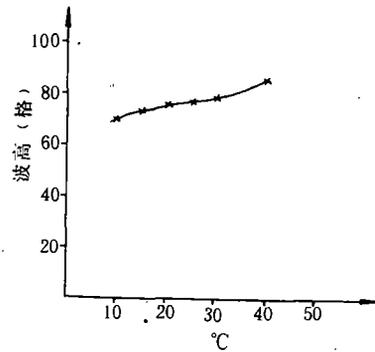


图 7 温度对峰高的影响

10ppb Pb²⁺, 4×10⁻⁵mol/L NaNO₃,

0.1mol/L NaNO₃ pH1.2, 200 ppm CTAB

由实验可见,pH 和温度均对 Pb 溶出峰有影响,故应保持实验一致,采用 pH1.2±0.1, 25℃ 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 法测定 Pb 有增敏作用,其增敏机理仍在探索。加入不同浓度的 CTAB,测得 10 ppb Pb 的溶出峰高变化,如图 8 所示。

可见,当 CTAB 为 200 ppm 时,增敏作用较大,达 10 倍左右。

3.6 重现性试验

综合所述最佳工作条件,采用 10ppb Pb 标准溶液连续测定 8 次,结果如表 1。

表 1 重现性试验

次数(n)	1	2	3	4	5	6	7	8
峰高(格)	63	63	64	62	64	65	63	64

$$\bar{x}=64 \quad s=1.1 \quad c.v.=1.7$$

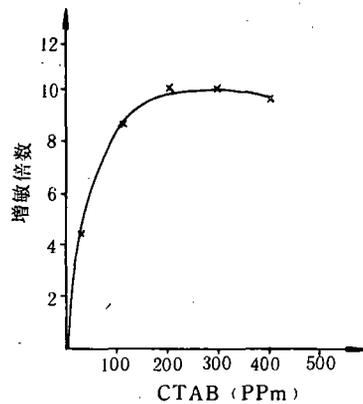


图 8 增敏效应

可见,电极的重现性可满足痕量分析的要求。

4 校准曲线

在上述工作条件下,作 0~100ppb Pb 浓度的标准曲线,如图 9.

5 样品测定

5.1 样品处理

5.1.1 固体样品 采用干法消化,样品充分捣散混匀,称取 5~10g 不等的均样,置于 50 ml 的瓷坩埚中,小火炭化至不冒烟,然后移入高温炉中,在 550℃ 高温炭化 12h,取出坩埚,放冷后再滴加几滴 HNO₃ 小火加热,不使干涸,反复处理至残渣中无炭粒,待坩埚冷却后,再用 1% HNO₃ 将坩埚中内容物溶解,并转移到 10ml 容量瓶中,定容至刻度。同时做空白试验。

5.1.2 液体样品 取样品 10 或 20ml 于 250ml 凯氏烧瓶中,加玻璃珠数粒,先用小火加热除去 C₂H₅OH,再加 HNO₃ 5~10ml,放置片刻后,缓缓加热,再慢慢滴加 H₂O₂ 2ml,再大火加热,溶

液应澄清无色。放冷,加 10ml 水煮沸近干,除去残余的 HNO₃,放冷后移入 25ml 容量瓶中,再用 1% 的 HNO₃ 溶液洗涤和定容。同时做空白试验。

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电解液空白,再定量加入消化后样液 0.20ml,测定其样品峰高 h_0 ,再根据峰高,加入一定量的 Pb 标准溶液,测定样液和标液总的溶出峰高 H ,通过以下公式定量:

$$C_x = \frac{C_s V_s (h - h_0)}{(H - h_0)(V + V_s) - (h - h_0)V}$$

同时做样品空白峰高 h_0 ,在计算时应扣去。

式中

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

V ——电解杯中电解液的体积(ml)

C_s ——铅标准液的浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)

V_s ——加铅标准液体积(ml)

h ——样液溶出峰高(格)

H ——样液加标准液后溶出峰高(格)

h_0 ——样品空白的峰高(格)

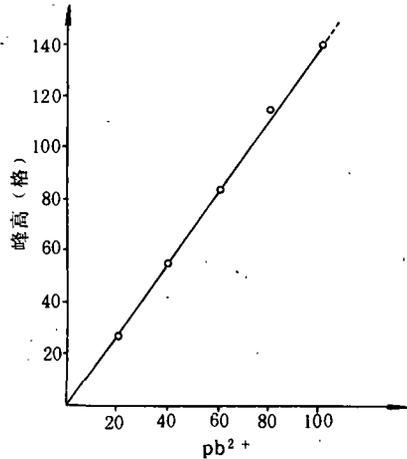


图9 铅标准曲线
0~100ppb $r=0.9995$

5.3 测定结果

表 2 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		
白酒	江苏	0.28	0.28	0.30	0.28	0.30	0.31	0.29	4.6
红葡萄酒	河南	0.32	0.35	0.36	0.37	0.36	0.36	0.35	6.2
白葡萄酒	河南	0.13	0.16	0.17	0.15	0.15	0.14	0.15	7.3
磷脂	常州	0.28	0.26	0.24	0.24	0.26	/	0.26	6.7
五香带鱼	江苏	0.25	0.23	0.22	0.21	0.23	0.22	0.23	4.8
鲜草菇	福建	0.14	0.12	0.11	0.11	0.13	0.12	0.12	9.9

6 回收率试验

回收率试验结果见表 3.

表 3 回收率

样 品	样品含量 Pb (μg)	加入量 Pb (μg)	回收率(%)						c. v. 变异系数 (%)
			1	2	3	4	5	平均值	
白酒	2.9	3.0	106	102	103	98	102	102	2.9
白葡萄酒	1.5	1.5	103	107	108	101	95	103	5.2
磷脂	2.6	2.5	113	94	103	109	98	103	7.8
五香带鱼	2.3	2.5	105	109	114	96	104	106	6.7
鲜草菇	1.2	1.0	97	108	92	105	96	100	6.7

由表 3 可见,回收率在 92%~114% 范围内。可见本法测定食品中痕量 Pb,灵敏度和精密度均符合痕量分析的要求。

致 谢

复旦大学化学系邓家祺教授提供了玻碳电极,使本实验能顺利进行,在此谨表谢意。

参 考 文 献

- 1 周心怡等. 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铅. 无锡轻工业学院学报, 1990; (1): 34
- 2 陈自强等. 环境化学, 1983; (2): 25

Determination of Trace Lead in Food by DPASV Using Surfactant (CTAB) as Enhancing Agent

Zhou Xinyi Liu Jie Zhang Tian

(Dept. of Food and Food Sci. Eng.)

Abstract Reports the differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) of trace lead on the mercury film deposited on a glass carbonelectrode in a medium of 0.1 mol/L NaNO_3 and surface-active agent CTAB. There occurs a stripping peak of Pb at -0.47V (V. S. Ag/AgCl 1 mol/L KCl). stripping peak of Pb at CTAB increased about by 10 times. A linear relationship between the peak height and concentration Pb in the range 0~100 ppb was observed. The precision and recovery of this method are within 4.6%~9.9% and 92%~114% respectively.

Key-words Anodic stripping voltammetried method; Glass carbon electrode; Surfactants; Enhanced action surfactants