

用二次微分电位溶出法测定蔬菜中痕量铅

李向力, 章建军, 朱海华 (河南省食品质量安全控制工程技术研究中心, 河南郑州 450002)

摘要 建立了二次微分电位溶出法测定蔬菜中铅含量的新方法, 优化了试验条件, 如 pH 值、电沉积电位、平衡电位等。结果表明, 铅的线性测定范围为 0~160 ng, 相关系数 $r=0.9999$, 铅的检出限为 0.59 ng/ml。该法测定蔬菜中铅含量的结果与石墨原子吸收法在 0.05 水平上无差异。

关键词 二次微分电位溶出法; 蔬菜; 铅

中图分类号 O675.13 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)11-03341-01

Determination of Trace Lead in Vegetables by Quadratic Differential Potentiometric Stripping Analysis

LI Xiang-li et al (Engineering Research Center of Food Quality Safety Control of Henan Province, Zhengzhou, Henan 450002)

Abstract A new method of detecting the trace lead in vegetables by quadratic differential potentiometric stripping was established. Experimental parameters were optimized such as pH values, accumulation potential and equilibrium potential. The peak data were linear with the concentration in the range from 0 ng to 160 ng. The detection limit was 0.59 ng/mL. Result of this method had no significant difference with that of GF-AAS.

Key words Quadratic differential potentiometric stripping analysis; Vegetables; Pb

目前用于蔬菜中重金属检测的方法有原子光谱法^[1-3]、电感耦合等离子体质谱法等^[4], 这些方法虽具有检出限低、灵敏、准确等优点, 但检测仪器价格昂贵, 操作繁琐, 要求检测人员具备一定的专业知识, 限制了其使用范围。因此, 研究检出限低、稳定准确、廉价实用的重金属分析方法, 对蔬菜的质量检测具有十分重要的作用。为此, 笔者对用二次微分电位溶出分析法来检测蔬菜中痕量铅进行了研究。

1 材料与方 法

1.1 材料 萝卜和韭菜, 购于郑州思达超市; 盐酸、硝酸、高氯酸为优级纯; 镀汞液、2.0 mg/L Pb²⁺标准液, 由郑州华芳科贸有限公司提供。

微量元素分析仪, HF-II 型, 由郑州华芳科贸有限公司生产; 三电极系统: 玻碳电极, 饱和甘汞电极, 铂电极; 磁力搅拌器, GSP-77-03, 由上海曹行无线电元件厂生产; 数字 pH 计, PHS-3C 型, 由上海雷磁仪器厂生产; 微量元素分析仪专用消化炉, 由郑州华芳科贸有限公司生产。

表 1 镀汞的仪器操作条件

	镀汞	测定 铅)
电沉积电位//V	-0.9	-1.1
电沉积时间//s	50	50
平衡电位//V	-0.8	-0.9
平衡时间//s	10	20
溶出上限电位//V	-0.6	-0.55
溶出下限电位//V	-0.3	-0.4
电极转速//r/min	2000	2000

1.2 方 法

1.2.1 玻碳电极预处理与镀汞。 将玻碳电极表面用 Al₂O₃ (200~300 目) 抛光粉旋转抛光, 直至电极表面显像出镜面, 最后分别在乙醇 (1+1)、硝酸 (1+1)、去离子水中清洗。

取镀汞液 3 ml 于 5 ml 烧杯中, 插入电极, 按表 1 镀汞。观察镀汞膜是否均匀完整, 若有缺陷, 用滤纸沾去离子水擦掉, 重新镀汞。

1.2.2 标准曲线的绘制。 连续加入 0、2、4、8 μl 浓度为 2.0 mg/L 的铅标准液, 每加 1 次标准液, 记录 1 次溶出峰值。以含

铅量为横坐标、峰值为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.3 试验条件的优化。 分别设 pH 值为 1.0~5.5, 电沉积电位为 -0.7~-1.5 V, 电沉积时间为 30~90 s, 平衡时间为 10~60 s, 观察不同条件下的峰值, 对不同条件进行优化。

1.2.4 样品测定结果及对比试验。 准确称取 1.000 g 试样, 置于 30 mm×90 mm 大口径试管中, 加入 5 ml 硝酸、1 ml 高氯酸, 放入微量元素分析仪专用消化炉中, 50 V 电压下加热, 至管中液体开始变棕色时, 调整电压至 100 V, 直至产白烟, 待管口白烟冒净后, 放冷。加入 20 ml 去离子水煮沸, 除去残余酸至产生白烟为止, 反复加水赶酸 2 次, 放冷, 转移至 10 ml 容量瓶中定容。每个样品做 6 个平行处理, 按表 1 条件对样品消化液进行测定, 并从工作曲线中求出样品中铅含量。

1.3 试样测定 按表 1 仪器条件进行测定, 记录峰值, 用标准曲线法计算铅含量。

2 结果与分析

2.1 底液 pH 值的选择 随着溶液 pH 值降低, 峰值呈现增大的趋势。溶液 pH 值在 3.5~5.5, 峰值低, 且峰形变异; pH 值在 2.5~3.5, 峰值呈迅速增加趋势, 且不稳定; pH 值在 1.0~2.5, 峰值比较稳定。因此, 二次微分电位溶出法检测铅的适宜 pH 值是 1.0~2.5。

2.2 电沉积电位的选择 峰值随电位的增加呈先增加后平衡的趋势, 其中从 -0.7~-1.1 V 峰值不断增长, 从 -1.1~-1.5 V 峰值变化平稳。因此, 电沉积电位取 -1.1 V 比较合适。

2.3 电沉积时间的选择 峰值随电沉积时间的延长呈增加的趋势, 其中从 30~60 s 峰值增长较快, 从 60~90 s 峰值增长较缓。根据试液中铅含量选择适宜的电沉积时间为 60 s。

2.4 平衡时间的选择 峰值随平衡时间的延长呈增长的趋势, 其中 20 s 之前, 峰值上升较快, 20 s 之后, 峰值上升变缓。因此, 根据试液中铅含量选择适宜的平衡时间为 20 s。

2.5 分析方法的线性范围和检出限 含铅量在 0~160 ng 范围内, 峰高与浓度呈现良好的线性关系, 回归方程为 $Y=29+57.0075X$, 相关系数 $r=0.9999$ 。取铅底液 3 ml, 平行测定 20 次, 计算其平均值和标准差, 以 3 倍的空白标准差计算, 方法检出限为 0.59 ng/ml。

作者简介 李向力 (1979-), 男, 河南孟州人, 硕士, 工程师, 从事食品安全专业相关研究工作。E-mail: lx1791001@sina.com。

收稿日期 2007-01-12

(下转第 3372 页)

(上接第 3341 页)

2.6 分析方法的精密度 向 3 ml 底液中准确加入铅标准液 (2.0 mg/L) 20 μ l, 连续测定 11 次, 相对标准偏差为 2.1 %。

2.7 分析方法的准确度 向 3 ml 底液中准确加入铅标准液 (2.0 mg/L) 20、30、40 μ l, 记录检测值, 重复 6 次, 回收率 98.5 %~101.0 %。

2.8 干扰试验 相对误差为 ± 5 % 时测定浓度为 3 μ g/L 铅, 100 倍的 Cd^{2+} 、 Al^{3+} , 500 倍的 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} , 1 000 倍的 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Bi^{3+} , 10 000 倍的 Na^{+} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 不干扰。

2.9 样品测定结果及对比试验 由表 2 可知, 样品中铅含

表 2 蔬菜样品中铅含量的测定结果 (n=6)

样品	二次微分电位溶出法			石墨炉原子吸收法	
	平均含量 mg/kg	RSD %	回收率 %	平均含量 mg/kg	RSD %
萝卜	0.033	5.0	98.9~104.0	0.034	4.3
韭菜	0.050	4.7	97.1~100.3	0.051	5.6

量与原子吸收法测得的结果相比在 0.05 水平上无差异。样品重复测定的相对标准偏差为 4.7 %~5.0 %, 加标回收率为 97.1 %~104.0 %。

3 结论与讨论

探讨了二次微分电位溶出法测定蔬菜中铅含量的可行性, 优化了试验条件如底液 pH 值、电沉积电位、平衡电位等。该法测定铅时, 检出限低, 检测蔬菜中铅含量的结果与石墨原子吸收法结果相比在 0.05 水平上无差异。

参考文献

- [1] 宋慧坚. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中铅和镉[J]. 光谱实验室, 2005, 22(4): 124-126.
- [2] 丁凤兰, 陈建文, 周荣荣, 等. 蔬菜中痕量铅的原子荧光测定法[J]. 职业与健康, 2006, 9(1): 30-31.
- [3] 周敏, 彭凤仙, 王安群. TOA-MIBK 萃取火焰原子吸收法同时测定土壤及蔬菜中铅镉[J]. 四川环境, 2005, 3(1): 48-50.
- [4] 黄志勇, 杨妙峰, 陈艳红, 等. 茶叶和蔬菜中铅的同位素稀释电感耦合等离子体质谱的测定[J]. 分析实验室, 2005, 6(1): 69-72.