

阳极溶出伏安法 同时测定高盐调味品中铅镉

彭静¹, 贺与平^{2,*}

(1.昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650093;

2.昆明理工大学分析测试研究中心, 云南昆明 650093)

摘要:采用湿法消解结合阳极溶出伏安法对沾水辣、酱油和鱼露等高盐调味品中铅镉的测定进行了方法研究。探索了仪器条件、电解质及其用量、高盐对铅镉的影响,并对酸类型及酸度的干扰、共存离子干扰进行了实验。铅、镉工作曲线的线性范围分别为 $2\sim 50$ 、 $1\sim 20$ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,相关系数分别为0.9999和1.0000,仪器检出限为铅 0.043 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、镉 0.029 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,方法检出限为铅 2.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、镉 1.43 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。该方法测定实际样品中铅、镉含量的精密度分别为 $1.11\%\sim 4.66\%$ 、 $0.69\%\sim 5.34\%$,加标回收率分别为 $93.9\%\sim 109.9\%$ 、 $94.7\%\sim 107.5\%$ 。结果表明方法简便、灵敏,具有较好的选择性和可靠性。

关键词:湿法消解,溶出伏安法,调味品,铅,镉

Determination of lead and cadmium in high salt condiment via anodic stripping voltammetry

PENG Jing¹, HE Yu-ping^{2,*}

(1.School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology Kunming 650093, China;

2.Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology Kunming 650093, China)

Abstract: A method was studied for determination of lead and cadmium in high salt condiment, such as dampened spicy, soy sauce and fish sauce, by the combination of wet digestion and stripping voltammetry. The impact of the instrument conditions, the type and amount of electrolyte and high salt on lead and cadmium was investigated, and the experiment was made on the disturbance of acid type and acidity as well as other coexisting ions. The linear range of the working curves of Pb and Cd are $2\sim 50$ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1\sim 20$ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively, the correlation coefficient were 0.9999 and 1.0000, and their instrument detection limits were 0.043 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and 0.029 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, their method detection limits were Pb 2.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Cd 1.43 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. The content of lead and cadmium about actual sample was determined by this method, the precisions are respectively $1.11\%\sim 4.66\%$, $0.69\%\sim 5.34\%$. The recovery rate were respectively $93.9\%\sim 109.9\%$, $94.7\%\sim 107.5\%$. The result reveals that this was a simple, fast and higher sensitivity method which had a good selection and excellent reliability.

Key words: wet digestion; stripping voltammetry; condiment; lead; cadmium

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)07-0274-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.07.044

铅和镉为具有蓄积性、对人体有毒有害的重金属元素,通过食物链进入人体,可在人体中蓄积,造成危害^[1-2]。目前,各国对食品中的铅镉做了严格限量规定,我国食品卫生标准规定:调味品(食用盐和香辛料类除外)中铅含量 ≤ 1.0 mg/kg,镉含量 ≤ 0.1 mg/kg;食用盐中铅含量 ≤ 2.0 mg/kg,镉含量 ≤ 0.5 mg/kg;香辛料类中铅含量 ≤ 3.0 mg/kg。

目前在含高盐食品的铅镉测定中,因基体干扰

较复杂,测定难度较大。国家标准规定食品中镉含量测定方法主要有石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)^[3];铅含量测定方法除了GF-AAS,还有萃取火焰原子吸收光谱法(F-AAS)、氢化物原子荧光光谱法(HG-AFS)和二硫腈比色法等^[4]。GF-AAS测定含高盐样品中的铅镉,背景吸收干扰严重,需加合适的基体改进剂并仔细优化升温程序,比较耗时;F-AAS要经过复杂的萃取过程,易产生实验误差且

收稿日期: 2015-10-14

作者简介: 彭静(1990-),女,在读硕士研究生,研究方向:食品分析, E-mail: 603580773@qq.com。

*通讯作者: 贺与平(1965-),男,学士,高级工程师,研究方向:光谱分析与方法研究, E-mail: 1500472254@qq.com。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51304094);科技计划项目(14051592);云南省教育厅基金面上项目(2103Y326)。

灵敏度低^[5]；二硫脲比色法使用试剂多,操作繁琐,灵敏度低;HG-AFS灵敏度虽高,但对酸度控制有严格要求。测定食品中铅和镉还有采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[6-9]。ICP-AES灵敏度低于阳极溶出伏安法,ICP-MS虽然具有极高的灵敏度与较宽的线性范围,但它在测定高盐食品时易出现积盐现象,从而使灵敏度降低。

阳极溶出伏安法是常用的痕量元素检测方法之一^[10-12],它常用于电解液^[13-14]和中药^[15-17]中的痕量重金属元素测定。已有阳极溶出伏安法用于蔬菜中铅镉测定^[18-19]和食盐中铅元素两种方法对比测定的报道^[20],但尚未见用于同时测定高盐调味品中铅镉的报道。阳极溶出伏安法需要依靠盐分环境作为电解质从而产生电流,避免了其他仪器分析方法在高盐环境下基体干扰严重的问题,铅镉的峰电位接近,但能很好分开,互不干扰,适合在阳极溶出伏安法中同时测定。本文研究了采用湿法消解结合阳极溶出伏安法对沾水辣、酱油和鱼露等高盐固液态调味品中铅镉测定的方法,所建立的方法简便、灵敏度高,具有较好的选择性和可靠性,满足高盐调味品中铅镉的同时测定。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

铅、镉标准溶液(1 mg/mL) 国家标准物质中心;硝酸、盐酸、高氯酸 均为优级纯;氯化钾(3 mol/L) 瑞士万通中国有限公司;水 18.3 M Ω 去离子水;沾水辣1号、沾水辣2号和酱油1号、酱油2号以及鱼露 某超市。

瑞士万通 797VA Computrace 极谱仪(AE:Pt, WE:MME 多功能电极, RE:Ag/AgCl/3 mol/L KCl) 瑞士万通中国有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器测定条件 采用悬汞电极,确定铅、镉同时测定的最佳仪器条件为:先向底液瓶中通5 min 高纯氮气以除去溶液中的氧气,富集电位-0.9 V,考虑出峰的稳定性和时间长短的合适性,确定富集时间180 s,平衡时间20 s,脱氧时间300 s,进样体积20 mL,反应体积20 mL,起始电位-0.70 V,终止电位-0.1 V。

1.2.2 标准溶液的配制与曲线绘制 用1% HNO₃将铅镉标液稀释至合适浓度的储备液,再将储备液配制成相应浓度,满足在电解池中使铅标准溶液系列为0.00,2.00,5.00,10.00,20.00,50.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;镉为0.00,1.00,2.00,5.00,10.00,20.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。建立电流强度与铅镉浓度的线性方程。

1.2.3 样品处理 准确称取1 g 试样于100 mL 锥形瓶中,加入10 mL 硝酸、2 mL 高氯酸,放置4 h后置于电炉上加热消化,若溶液变棕黑色,补加硝酸2 mL,直至冒白烟,消化成无色透明或略带黄色,剩约1 mL,用水冲洗杯壁,加入0.5 mL 盐酸和几滴硝酸,加热至微沸,冷却后,将溶液转移并定容至50 mL 待测。同时做空白实验。

1.2.4 铅镉电流强度测定 移取20 mL 水于电解池中,加入0.1 mL 3 mol/L KCl,加入铅镉标准溶液使池内的浓度分别为铅10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,镉2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,按1.2.1 仪器条件测定铅镉电流强度。

2 结果与分析

2.1 电解质的选择

2.1.1 电解质种类的选择 若不往底液中加入电解质,基线很高且铅镉不能正常出峰,影响测定。将电解质KCl和KI进行对比实验,结果表明:KI对镉峰无影响但会使铅峰右边基线偏高,影响测定;而加入KCl基线下降且平稳,铅镉能正常出峰且峰形较好,所以选择KCl做底液的电解质。

2.1.2 电解质用量的选择 按1.2.4 改变KCl用量,依次加入0.01~2 mL 3 mol/L KCl,随着KCl加入量的增多,镉峰高不增加,铅峰高一直增加,对KCl浓度与铅电流强度进行线性回归, $R^2 = 0.9213$,铅峰增高与KCl中含铅有关,见图1、图2。加入KCl量太少不好控制,太多造成浪费,选择KCl电解质的量为0.1 mL 3 mol/L。

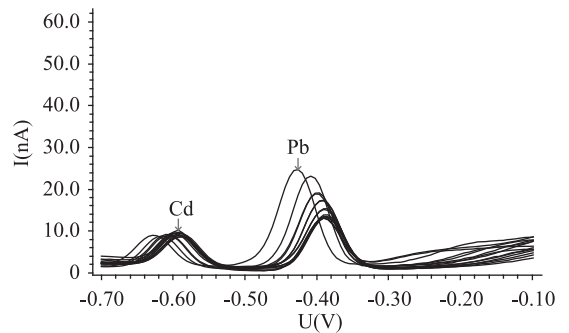


图1 铅镉的溶出伏安图

Fig.1 Stripping voltammograms of Pb and Cd

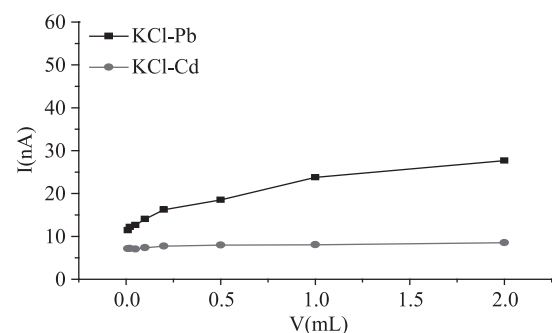


图2 KCl对Pb,Cd的影响

Fig.2 The influence of KCl on Pb and Cd

2.2 NaCl 浓度对铅镉的影响

按1.2.4 向底液中依次加入NaCl溶液,使电解池中NaCl的质量分数为0.25%~1.25%,测定铅镉。由图3、图4可知,随着NaCl浓度的增加,镉峰高不增加,铅峰高一直增加,对NaCl质量分数与铅电流强度进行线性回归, $R^2 = 0.9744$,铅峰增高与NaCl中含铅有关,样品按1.2.3 处理后所含盐分不会影响铅镉的测定。

2.3 酸类型及酸度的影响

按1.2.4 向底液中分别加入HCl、HNO₃、HClO₄、

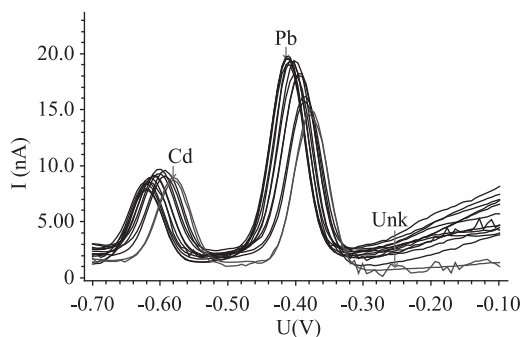


图3 铅镉的溶出伏安图

Fig.3 Stripping voltammograms of Pb and Cd

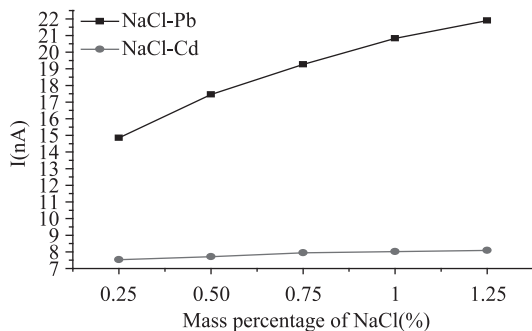


图4 NaCl对Pb,Cd的影响

Fig.4 The influence of NaCl on Pb and Cd

HAc-NaAc (pH5.0), 研究对铅镉峰的影响。结果表明这三种酸对铅的影响是 $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4$, 对镉的影响是 $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{HClO}_4$; 加 0.1~0.5 mL HCl、 HNO_3 、 HClO_4 不会对铅镉峰产生影响。HAc-NaAc (pH5.0) 分别在 HCl、 HNO_3 、 HClO_4 不同酸度的体系中加入不同体积都不影响体系中铅镉的测定, 为了尽量使样品体系简单化, 不添加 HAc-NaAc。

2.4 干扰实验

按 1.2.4 向底液中分别加入不同杂质元素, 研究其对铅镉的影响, 实验表明 5000 倍 (倍数都是指相对于底液中铅的浓度的倍数) 的 Fe^{3+} , 2000 倍的 Zn^{2+} , 1000 倍的 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} , 500 倍的 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} , 200 倍的 Mn^{2+} , 100 倍的 Al^{3+} , 60 倍的 Co^{2+} 、 Ni^{2+} , 10 倍的 Cr^{6+} 、 Bi^{3+} , 5 倍的 As^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Ge^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Ba^{2+} 对铅镉

的测定不产生干扰 (对铅镉峰产生干扰均指影响铅镉正常出峰或使峰高改变达到 $\pm 5\%$ 以上)。

2.5 标准曲线

按 1.2.2 配制的标准系列溶液, 测定电流强度建立与铅镉浓度的线性方程, 结果表明: 铅、镉的质量浓度分别在 $2\sim 50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1\sim 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与其峰电流强度呈线性关系。铅的线性方程为 $y(\text{nA}) = 4.2301x(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) + 0.4968$, $R^2 = 0.9999$ 。镉的线性方程为 $y(\text{nA}) = 7.1503x(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) - 0.4774$, $R^2 = 1.0000$ 。

2.6 检出限

用空白溶液 (20 mL 高纯水 + 0.1 mL 3 mol/L KCl) 连续测定待测元素 11 次, 计算标准偏差, 以标准偏差的 3 倍除以工作曲线斜率为待测元素的仪器检出限 (D.L)。铅的 $\text{SD} = 0.061$, $K = 4.2301$, $\text{D.L}_{\text{Pb}} = 0.043 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 镉的 $\text{SD} = 0.068$, $K = 7.1503$, $\text{D.L}_{\text{Cd}} = 0.029 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。称取 1 g 样品, 前处理后定容至 50 mL, 方法检出限为: 铅 $2.17 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、镉 $1.43 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.7 方法学考察

2.7.1 精密度实验 准确称取两种沾水辣样品 1 g, 按 1.2.3 处理, 同时测定 6 个平行样, 计算铅、镉的相对标准偏差 (RSD), RSD 在 4.15%~5.34%; 酱油和鱼露中铅镉未检出, 准确称取两种酱油和鱼露样品 1 g, 在消解前加入一定量的铅镉标准溶液, 同一份溶液连续测定 7 次, 铅和镉的 RSD 在 0.69%~4.66% 之间, 表明该方法具有良好的精密度, 结果详见表 1。

2.7.2 回收率实验 分别对沾水辣、酱油、鱼露进行加标回收实验, 铅、镉回收率在 93.9%~109.9% 之间, 铅、镉均具有良好的回收率, 结果详见表 2。

3 结论

本文研究了采用湿法消解结合阳极溶出伏安法对沾水辣、酱油和鱼露等高盐调味品中的铅镉同时测定的方法, 方法检出限铅为 $2.17 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、镉 $1.43 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 铅、镉工作曲线的线性范围分别为 $2\sim 50$ 、 $1\sim 20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 该方法简便、灵敏度高, 能有效避免高盐分基体干扰等特点。该方法测定实际样品中铅镉含量的精密度在 0.69%~5.34%, 加标回收率在 93.9%~109.9%, 精密度和回收率的结果表明, 完全满足高盐调味品中铅镉元素的同时测定。

表1 精密度实验

Table 1 Precision test

样品	元素	测定值 (mg/kg)							平均值	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
沾水 1	Pb	0.116	0.120	0.126	0.118	0.127	0.128	/	0.123	4.15
	Cd	0.196	0.206	0.189	0.203	0.211	0.220	/	0.204	5.34
沾水 2	Pb	0.150	0.162	0.166	0.151	0.152	0.163	/	0.157	4.59
	Cd	0.157	0.142	0.162	0.149	0.150	0.149	/	0.152	4.61
酱油 1	Pb	0.103	0.092	0.102	0.106	0.104	0.105	0.106	0.103	4.66
	Cd	0.228	0.220	0.226	0.231	0.230	0.233	0.233	0.229	2.10
酱油 2	Pb	0.143	0.144	0.150	0.151	0.154	0.147	0.145	0.148	2.70
	Cd	0.221	0.221	0.224	0.225	0.228	0.227	0.224	0.224	1.16
鱼露	Pb	0.190	0.189	0.190	0.188	0.185	0.192	0.190	0.189	1.11
	Cd	0.233	0.233	0.234	0.232	0.231	0.236	0.234	0.233	0.69

表2 回收率实验
Table 2 Recovery test

样品	本底值($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		加标浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		测得浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		回收率(%)	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
沾水 1	2.406	3.914	2.00	2.00	4.445	6.034	102.0	106.0
			6.00	6.00	8.308	10.0998.4	103.0	
			10.00	10.00	12.61	14.20	102.0	102.9
沾水 2	3.146	3.030	2.00	2.00	5.208	4.924	103.1	94.7
			6.00	6.00	9.668	9.114	108.7	101.4
			10.00	10.00	13.59	12.78	104.4	97.5
酱油 1	-	-	2.00	2.00	2.138	2.075	106.9	103.8
			4.00	4.00	4.257	4.143	106.4	103.6
			6.00	6.00	5.775	6.157	96.3	102.6
酱油 2	-	-	2.00	2.00	1.878	1.974	93.9	98.7
			4.00	4.00	4.224	4.249	105.6	106.2
			6.00	6.00	6.594	6.344	109.9	105.7
鱼露	-	-	2.00	2.00	1.997	2.088	99.9	104.4
			4.00	4.00	4.021	4.182	100.5	104.6
			6.00	6.00	6.216	6.452	103.6	107.5

注:表中“-”表示未检出。

参考文献

- [1] Wei BG, Yang LS. A review of heavy metal contaminations in urban soils, road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94: 99-107.
- [2] Cheng Z, Man YB, Nie XP, et al. Trophic relationships and health risk assessments of trace metals in the aquaculture pond ecosystem of Pearl River Delta, China [J]. *Chemosphere*, 2012, 90(7): 2142-2148.
- [3] GB 5009.15-2014, 食品中锡的测定[S].
- [4] GB 5009.12-2010, 食品中铅的测定[S].
- [5] 张志, 莫晓玲. 氢化物发生-原子吸收光谱法测定酱油中的铅含量[J]. *中国调味品*, 2008, 9: 84-87.
- [6] 李敏, 连晓文, 姚敬, 等. 电感耦合等离子体-质谱法测定酱油中 12 种金属[J]. *中国食品卫生杂志*, 2012, 26(4): 344-347.
- [7] 汪晓冬. 微波消解-电感耦合等离子质谱法对 8 种市售酱油无机元素的分析[J]. *食品研究与开发*, 2010, 31(11): 159-161.
- [8] 余晓麟, 吴皓苗. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定鱼露中多种微量元素[J]. *公共卫生与预防医学*, 2012, 23(3): 99-100.
- [9] 李玉红, 魏永生. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定鸡精中微量元素和重金属[J]. *中国调味品*, 2014, 39(8): 96-98.
- [10] Ouyang RZ, Zhu ZQ, Tatum CE, et al. Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/singlewalled carbon nanotubes composite electrode[J]. *Journal*

of Electroanalytical Chemistry. 2011, 656(1/2): 78-84.

- [11] Torma F, Kadar M, Toth K, et al. Nafion(R)/2,2'-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry[J]. *Analytica Chimica Acta*. 2008, 619(2): 173-182.
- [12] Achterberg EP, Braungardt C. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 400(S1): 381-397.
- [13] 王燕凤, 张旭, 梁龙伟, 等. 阳极溶出伏安法同时测定锌电解液中微量镉和铅[J]. *矿冶*, 2012, 21(2): 111-114.
- [14] 李源, 任凤莲, 周恩荣, 等. 阳极溶出伏安法同时测定锌电解液中镉铜钴[J]. *冶金分析*, 2011, 31(10): 14-17.
- [15] 马政, 郭子英. 铋膜电极溶出伏安法测定苍耳子中锌的含量[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2009, 26: 5-8.
- [16] 刘雄, 林肖湘, 李红. 差分脉冲阳极溶出伏安法测定中药材样品中的铜铅镉[J]. *广州化工*, 2014, 42(6): 108-113.
- [17] 梁贺升, 陈少瑾, 陈宜菲. 溶出伏安法测定乌药中的铜铅镉[J]. *广东微量元素科学*, 2011, 18(4): 41-45.
- [18] 于铁力, 倪蕾, 王艳如, 等. 微分阳极溶出伏安法连续测定蔬菜中铜铅镉锌[J]. *微量元素与健康研究*, 1996, 13(4): 48-49.
- [19] 赖榕, 丘福保, 徐镇耿, 等. 微波消解-溶出伏安法对食品中铜、铅、镉的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(2): 203-206.
- [20] 徐爱平, 殷秋妙, 赵沛华, 等. 食盐中铅含量的测定方法研究[J]. *广东农业科学*, 2010, (10): 36-37.