

线扫阳极溶出伏安法 测食品包装品和食品容器中 Pb、Cd

(淮阴师范学院化学系, 淮安 223001) 宋远志 钱琴红

摘要 采用线扫阳极溶出伏安法同时测定食品包装品和食品容器中 Pb、Cd, 用 4% HAc 浸泡容器和包装品, 在 0.70 mol/L HAc—0.05 mol/L KNO₃ 底液中测定 Pb、Cd, Pb、Cd 加标回收率为 91.0%~109.0%、94.0%~108.3%, 测定精密密度 RSD% 分别为 0.03%~5.56%、0.26%~4.82%。Pb、Cd 的线性范围为 0.05~1.40 mg/L。

关键词 线扫阳极溶出伏安法 食品包装品 食品容器 Pb、Cd

Abstract Determination of plumbeous and cadmium in the wrapping and food container were studied by linear sweep anodic stripping voltammetry. Pb、Cd in the wrapping and food container in 4% (V/V) HAc were soaked and determined in 0.70 mol/L HAc—0.05 mol/L KNO₃ solution. The percent recoveries (P%) and precisions (RSD%) of Pb、Cd were 91.0%~109.0%、94.2%~108.3% and 0.03%~5.56%、0.26%~4.82%. The linear range of Pb、Cd were 0.05~1.40 mg/L.

Key words linear sweep anodic stripping voltammetry; wrapping; food container; Pb、Cd

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2002)08-0077-03

食品包装品及食品容器的生产过程中, 常常易混入重金属, 因此国家有关部门对食品包装品和容器中的 Pb、Cd 作了严格规定, 并制定了相应的标准分析方法, 样品处理一般以 4% (V/V) HAc 浸泡溶出的 Pb 和 Cd 的含量来衡量污染程度, 测定的方法常采用原子吸收法、比色法测定^[1]。比色法操作繁琐, 引入的试剂较多, 易造成污染, 而用原子吸收法测, 仪器昂贵, 分析成本高, 基层单位不易推广; 采用伏安法溶出分析法, 仪器价廉, 操作方便, 分析成本低, 且可同时测定, 具有推广价值; 采用电化学方法测定 Pb、Cd 的报道较多^[2-4], 一般采用电位溶出伏安法, 选择的底液为稀酸或稀盐, 采用的工作电极有银基汞

膜电极、悬汞电极和玻碳汞膜电极, 玻碳汞膜电极制作方便, 重现性好。本文采用线扫阳极溶出伏安法, 玻璃汞膜电极在 0.70 mol/L HA—0.05 mol/L KNO₃ 底液中, 测定包装品和食品容器中 Pb、Cd, 获得了满意的分析效果。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

0.05 μmγ-氧化铝电极抛光粉、Microcloth 抛光布 上海辰华仪器公司提供。

镉标准溶液 称取光谱纯的 Cd 粉 1.0000 g, 加 20 ml 优级纯浓 HNO₃ 溶解后, 用亚沸蒸馏水定溶至 1 L 容量瓶中, 此液 1 ml 含 Cd 1 mg;

铅标准溶液 称取 0.1598 g 优级纯的 Pb(NO₃)₂, 加 1 ml 优级纯浓硝酸, 用亚沸蒸馏水定溶至 100 ml 容量瓶中, 此液 1 ml 含 Pb 1 mg;

50 g/L Hg²⁺: 称取 Hg (NO₃)₂ 8.2 g, 用 0.60 mol/L HNO₃ 定容至 100 ml。1 mol/L KNO₃(分析纯) 0.1 mol/L KCl(分析纯) 4%(V/V)HAc;

亚沸石英蒸馏水。

JP-303 型极谱分析仪 成都分析仪器厂; 恒温磁力搅拌器, PHS-3D 型 pH 计, 玻碳电极 (Φ3 mm), 饱和甘汞电极, 铂电极, 10 μl 微量注射器。

1.2 仪器工作参数

导数阶次: 1 阶; 量程范围 0~10×10⁴ nA; 扫描起始电位: -1000 mV; 扫描终止电位: -100 mV; 扫描速度: 100 mV/s; 原理电位: -1000 mV; 清洗电位: -100 mV; 富集电位: -1200 mV; 清洗时间 30 s, 富集时间 50 s, 静止时间 10 s; 三电极系统: 玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极; 磁力搅拌器速度: 600 r/min。

1.3 样品处理及操作步骤

1.3.1 玻碳电极的处理 将玻碳电极于 0.05 μmγAl₂O₃ 抛光粉反复摩擦至光亮, 然后在

收稿日期: 2002-03-15

作者简介: 宋远志 (1966-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 分析化学的基础研究和应用研究。

Microcloth 抛光布反复摩擦,再于乙醇滤纸上反复摩擦去除污迹,然后在干滤纸上抛光,用亚沸水冲洗,用滤纸吸干水插入电极接头中。在 0.1mol/L KCl 底液中,加入 20 μ l 镀汞液,按 1.2 仪器工作参数富集 300s,然后将杂质溶出。

1.3.2 样品处理 食品包装品和食品容器种类繁多,主要包括陶瓷食品容器、铝制品、搪瓷食品容器、橡胶制品、各种食品包装纸、树脂及树脂成型品、各种食品容器涂料。卫生部规定的国家标准处理方法,一般按每 cm² 加入 4% (v/v) HAc 浸泡,以浸泡溶液中 Pb、Cd 含量计,绝大部分样品的含量 Pb 规定小于 1mg/L, Cd 小于 0.5 mg/L^[5]。本文选择几种具有代表性的样品,参照卫生部规定的标准分析方法溶出样品中 Pb、Cd。

1.3.2.1 玻璃纸、餐巾纸和聚苯乙烯塑料 分别取玻璃纸、餐巾纸和聚苯乙烯塑料 100cm²,用 4% (v/v) HAc 200ml 浸泡 24h (不低于 20℃ 室温存放)。

1.3.2.2 聚乙烯一次性塑料杯、纸杯和搪瓷杯 取 4% (V/V) HAc 加至容器 2/3~4/5 为准,于 60℃ 水浴保温 2h,并按下式修正测量值。

$$B = \frac{AV}{2S}$$

式中 S 为浸泡液接触容器的表面积 (cm²); A 为实验值 (mg/L); V 为浸泡液的用量 (ml); B 为修正值 (mg/L)。

1.4 测定

取 4% (V/V) HAc 9.50ml,加入 0.50ml 1mol/L KNO₃,构成空白溶液,其中含 0.70 mol/L HAc—0.05mol/L KCl,先测定空白底液的 Pb、Cd 溶出峰电流 i₀,再取样品处理液 9.50ml,加入 0.50ml 1mol/L KNO₃ 为样品测定液,测定其 Pb、Cd 的溶出峰电流为 i₁,再于样品液中加入 0.50~7 μ g 的 Cd 和 Pb,测定 Pb、Cd 的溶出峰为 i₂,以 c 为横坐标,(i₂-i₁-i₀) 为纵坐标作标准曲线,以 (i₁-i₀) 的峰电流在工作曲线上查出测定样品的含量。

2 结果与讨论

2.1 分析底液的选择

由于食品包装品和容器中 Pb、Cd 的溶出是用 4% (V/V) HAc 浸出,故底液中需加入 HAc 4% (V/V),HAc 加入标准 Pb、Cd,其溶出峰不明显,本文取 9.50ml 4% (V/V) HAc,加入 1mol/L KCl 和 1mol/L KNO₃ 均可观察到 Pb、Cd 的溶出峰。因 KCl 底液含 Pb 量较多,故选 0.70mol/L HAc—0.05mol/L KNO₃ 为分析底液。按 1.2 仪器分析条件进行分析。

图中是 4% (V/V) HAc 0.70 mol/L HAc—0.05mol/L KNO₃ (pH=2.65) 及其加标 Pb、Cd 的溶出伏安图。Cd、Pb 分别于 -654mV—484mV (SCE) 左右产生溶出峰。

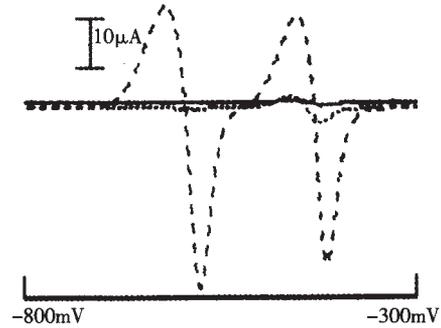


图 1 铅、镉的线扫阳极溶出伏安峰

.....0.70mol/L HAc+0.05mol/L KNO₃

--0.70mol/L HAc

--0.70mol/L HAc+0.05mol/L KNO₃+0.80mg/L Pb+0.80mg/L Cd

2.2 标准线性范围及其相关性

6 种样品测定的工作曲线回收方程和相关系数见表 1。

表 1 工作曲线的回收方程和相关系数

样品名称	曲线方程 (C = bi + a(mg/L))	相关系数 (r)
0.70mol/L HAc+	C _{Cd} = 0.5300i _{Cd} - 0.1371	0.9983
0.05mol/L KNO ₃ 底液	C _{Pb} = 0.2012i _{Pb} - 0.05667	0.9973
纸杯样品	C _{Cd} = 0.7754i _{Cd} - 0.1562	0.9955
	C _{Pb} = 0.3295i _{Pb} - 0.1350	0.9953
聚乙烯塑料杯	C _{Cd} = 0.7158i _{Cd} - 0.2142	0.99931
	C _{Pb} = 0.3357i _{Pb} - 0.0761	0.9990
聚丙烯塑料	C _{Cd} = 0.9213i _{Cd} - 0.1289	0.9949
	C _{Pb} = 0.4880i _{Pb} - 0.0763	0.9981
餐巾纸	C _{Cd} = 0.6482i _{Cd} - 0.1691	0.9948
	C _{Pb} = 0.2094i _{Pb} - 0.0950	0.9922
玻璃纸	C _{Cd} = 0.6442i _{Cd} - 0.1869	0.9963
	C _{Pb} = 0.2538i _{Pb} - 0.0444	0.9997
搪瓷杯	C _{Cd} = 0.6448i _{Cd} - 0.1941	0.9947
	C _{Pb} = 0.2426i _{Pb} - 0.0547	0.9968

从表中回收方程的斜率和截距可以看出,电极的制备、仪器漂移及其样品液中组成对工作曲线有所偏离,故不能采用在底液中的工作曲线直接测定样品组分的含量,而应采用在样品底液中标制备工作曲线,并且每测量一种样品都要做空白,以消除样品干扰组分和空白样品中 Pb、Cd 的影响。Pb、Cd 分别在 0.05~1.40mg/L 范围内呈线性,国家规定的超标值均在检测范围之内。

2.3 样品测量精密度及加标回收率

分别于 6 种样品液中标 2~14 μ g 的 Pb、Cd,每份样品连续测量 6 次,测定其样品加标回收率 (P%) 和精密度 (RSD%),结果见表 2。

从表 2 可知,Pb、Cd 的测定精密度 (RSD%) 分别为 0.003%~5.56%、0.26%~4.82%,Pb、Cd 的加标回收率 (P%) 分别为 91.0%~109.0%、94.0%~108.3%。样品中玻璃纸含铅量较高,为 0.20mg/L,聚乙烯塑料杯和搪瓷杯含量较低,Cd 未检出。

2.4 干扰实验

(下转第 81 页)

将反应产物中的寡糖全部水解为海藻糖和葡萄糖,海藻糖转化率在80%以上,同时使纯化更加容易,减少了反应废物的产生。再通过活性炭柱分离和浓缩结晶,可以得到海藻糖纯品。

参考文献

1 IQBAL S. BHANDAL, RANDAL M. HAUPTMANN, etc.. Trehalose as Cryoprotectant for the Freeze Preservation of Carrot and Tobacco Cells. *Plant Physiol.*, 1985, 78:430~432
 2 颜栋美,周青峰,等.海藻糖对载药脂质体保护作用的初步研究. *广西大学学报*,1998,23(12):393~396

3 温朗聪,袁杰利,等.冻干微生物与保护剂. *中国微生态学杂志*,1997,9(1):56
 4 陈炜,何秉旺.酶法合成海藻糖研究的新进展. *微生物学报*,1997,25(3):27~29
 5 陈炜,刘莉,等.芝田硫化叶菌麦芽寡糖基海藻糖合成酶基因在大肠杆菌中的克隆和表达. *微生物学报*,2000,40(1):57~61
 6 刘莉,陈炜,金城.芝田硫化叶菌新型 α -淀粉酶基因在大肠杆菌的克隆和表达. *微生物学报*,2000,40(3):324~326
 7 周坚,吴大鹏,程萍,戴秀玉.薄层层析法测定海藻糖. *微生物学报*,1997,24(2):125~127

(上接第 78 页)

表 2 样品加标回收率 (P%) 和精密度 (RSD%)

样品名称	样品测定值 (μg)		Pb、Cd 加标量 (μg)		测得量 (μg)		精密度 (RSD%)		回收率 (P%)	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
纸杯	0	0	2.00		1.87	1.95	5.56	4.11	93.5	97.5
			6.00		6.40	6.20	2.30	0.80	106.7	103.3
			10.00		10.15	10.18	2.34	0.89	101.5	101.8
			14.00		13.62	13.62	3.25	1.59	97.3	97.3
聚乙烯塑料杯	0.08	0	2.00		1.92	1.90	2.95	1.54	92.0	95.0
			6.00		6.20	6.40	1.72	1.26	102.2	106.7
			10.00		10.20	10.50	1.43	0.99	101.2	105.0
			14.00		13.79	13.29	0.87	0.65	97.93	94.9
餐巾纸	0	0	2.00		1.82	1.90	0.64	0.60	91.0	95.0
			6.00		6.28	6.40	1.20	1.57	104.7	106.7
			10.00		10.75	10.41	0.03	0.48	107.5	104.1
			14.00		13.30	13.49	0.59	0.26	95.0	96.4
聚丙烯	0	0	2.00		1.86	1.90	3.00	2.00	93.0	95.0
			6.00		6.24	6.50	1.73	1.85	104.0	108.3
			10.00		10.31	10.38	2.53	2.80	103.0	103.8
			14.00		14.85	13.51	4.12	2.83	106.1	96.5
玻璃纸	2.00	0	2.00		4.10	1.90	2.23	0.78	105.0	95.0
			6.00		8.47	6.44	0.80	2.73	107.8	107.3
			10.00		12.58	10.32	1.65	0.35	105.8	103.2
			14.00		16.14	13.59	4.55	0.71	101.0	97.1
搪瓷杯	0.25	0	2.00		2.38	2.05	4.09	4.82	109.0	102.5
			6.00		6.70	6.50	2.39	1.91	107.5	108.3
			10.00		11.07	10.62	1.07	0.64	108.2	106.2
			14.00		14.37	13.21	1.35	0.86	100.9	94.4

在 10ml 0.70 mol/L HAc-0.05mol/L KNO₃ 底液中,加入 6 μg Pb、Cd,以峰高 $\leq 5\%$ 作标准,加入大量 Na⁺、Zn²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Ba²⁺、Fe³⁺、NH⁴⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Hg²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、CO₃²⁻、SO₃²⁻、S₂O₃²⁻对测定无干扰, I⁻ (8) \ CrO₄²⁻ (3) \ S²⁻ (4) \ Mo⁶⁺ (5) \ Cu²⁺(5)对测定无干扰。

参考文献

1 中国预防医学科学院标准处编.食品卫生国家标准汇编.北京:中国标准出版社,1992

2 张文德. 电位溶出法同时测定镉铅的研究. *理化实验*, 2001,37(11):499
 3 孙勤枢,侯世峰,陈钟道,等.氧化电位溶出法测定水质和生物样品中铜、铅、镉、锌、锰. *分析化学*,1991,19(2):1408
 4 郭家文.电位溶出分析法测定饮用水中锌、镉、铅和铜. *分析化学*,1983,11(5),362
 5 高鹤鹤主编.食品卫生检验方法(理化部分)注解.北京:卫生部食品监督检验所,1987

一套《食品工业科技》在手

纵观食品工业发展全貌