铋膜电极微分电位溶出法测定酒中铅和锌

董良飞¹, 高云涛², 胥义能²

(1. 云南财贸学院南区, 云南 昆明 650221; 2. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031)

摘要: 以镀铋膜电极代替汞膜电极为工作电极进行同位镀铋微分电位溶出分析, 依据溶出峰电流(dt/dE)与被测离子浓度成正比的关系进行定量。结果表明, 在 HAc-NaAc 介质中, 铅、锌可在镀铋膜电极上得到灵敏的微分电位溶出峰, 峰电位分别为 -0.55 V 和 -1.10 V, 检出限铅为 0.02 μg/25 mL, 锌为 0.03 μg/25 mL。该方法无污染, 灵敏、简便, 是一种快速绿色的分析方法。

关键词: 酒; 微分电位溶出; 铋膜电极; 铅; 锌

中图分类号: TS262.3; O657.1 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2006)07-0097-02

Determination of Pb and Zn in Wine by Using Bismuth-Film Electrode by Differential Potentiometric Stripping Analysis

DONG Liang-fei¹, GAO Yun-tao² and XU Yi-neng²

(1. Yun'nan University of Finance and Economics, Kunming, Yun'nan 650221; 2. School of Chemistry and Bio-Science, Yunnan Nationalities University, Kunming, Yun'nan 650031, China)

Abstract: Bismuth-film electrode, instead of mercury-film electrode, was used as work electrode for differential potentiometric stripping analysis. Pb and Zn could then be determined according to the positive correlations of stripping peak value (dt/dE) and the measured ions concentration. The results suggested that in HAc-NaAc buffer solution (pH4.4) the sensitive stripping peaks (dt/dE) of the ions were obtained (-0.55 V for Pb, -1.10 V for Zn) and the detection limits were 0.02 μg/25 mL for Pb and 0.03 μg/25 mL for Zn. The method had the advantages of high sensitivity, simple operation and rapid determination without pollution, and was a good choice in practice.

Key words: wine; differential potentiometric stripping; bismuth-film electrode; Pb; Zn

近年来由于类似“苏丹红一号”食品安全事件的不发生, 对食品分析提出了新的要求。微分电位溶出法是在溶出伏安法基础上发展起来的一种新的电化学方法^[1-2], 对铅等重金属灵敏度仅次于放射化学和中子活化, 且该方法可靠、快速简便、分析成本低, 样品不需消化或只需简单消化就可测定, 在食品分析中得到广泛的应用^[3-6], 但常规铅的微分电位溶出法需使用镀汞膜电极, 分析者接触有害的汞及高汞离子, 产生的废液也会污染环境。近年来报道了使用镀铋膜电极的伏安分析法^[7,8]。本文通过试验发现, 铅、锌可在铋膜玻璃碳电极上得到灵敏的微分电位溶出峰, 据此建立了同位镀铋膜电极微分电位溶出法测定酒中铅、锌的方法, 该方法准确、精密、灵敏, 操作简便, 结果较满意, 避免了使用传统汞膜电极带来的危害, 是一种快速绿色的测定酒中重金属的分析方法。

1 材料与仪器

1.1 主要仪器和试剂

MP-2型溶出分析仪, MCP-2T极谱工作台(山东电讯七厂); 三电极系统 玻碳镀铋膜电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对比电极)。

铅(Pb)、镉(Cd)标准溶液(山东电讯七厂提供): 均为 10 mg/L; Bi³⁺溶液: 300 mg/L (1.0 mol/L 硫酸介质); HAc-NaAc缓冲溶液: 0.2 mol/L, pH为4.5。

所用器皿使用前均用5%的HNO₃溶液浸泡过夜, 冲净、晾干备用; 所用试剂均为优质纯, 实验用水均为蒸馏水制得的亚沸蒸馏水。

电极预处理: 将玻碳电极用金相砂纸抛光, 然后依次用王水、氨水、无水乙醇、纯水洗涤, 安装好三电极系统。

1.2 实验方法

取一定量的铅(Pb)或镉(Cd)标准溶液于25 mL容量瓶中, 然后加入5.0 mL 0.2 mol/L HAc-NaAc缓冲溶液, 2.0 mL 无水乙醇, 用微型进样器加入10 μL 300

mg/L Bi³⁺ 溶液,用水稀释至刻度,转移至 25 mL 小烧杯中,安装好三电极系统,调节上限电位-1.25V,下限电位-0.30V,富集电位-1.25V,清洗电位 0.30 V,然后置入适当的静止时间,富集时间、清洗时间、灵敏度等,启动程序控制器,仪器自动完成电解、富集和溶出,测量溶出曲线(dt/dE ~ E),分别记录铅(-0.55V)及锌(-1.10V)溶出峰高,用微型进样器往测试液中加入 20 μL 铅()或锌()标准溶液 0.2 μg,测定加标后铅(-0.55 V)及锌(-1.10 V)的峰高,同时测定试剂空白,用标准加入法计算铅和锌的含量。

2 结果与分析

2.1 测定条件

本实验采用同位镀铋膜法。为了确定 Bi³⁺ 浓度对测定的影响,固定 Pb²⁺ 浓度为 0.1 mg/L,改变 Bi³⁺ 浓度,结果随着 Bi³⁺ 浓度增大,峰电流也增大。当溶液中 Bi³⁺ 浓度大于 0.25 mg/L 时,峰电流达最大并达到稳定。实验选择 Bi³⁺ 浓度为 0.30 mg/L。

试验发现按文献^[5,6]配制的镀铋液 0.1 mol/L H₂SO₄ 非常不稳定,导致测定精密度较差,原因在于 Bi³⁺ 有强烈的水解作用,将 Bi³⁺ 溶液配制在 1.0 mol/L 硫酸介质中,测定的精密性及灵敏性均得到显著改善,实验使用高浓度 Bi³⁺ 溶液,并用微型进样器移取 Bi³⁺ 溶液,避免了因移入较多的强酸性溶液对测定酸度的影响。

本文使用 HAc- NaAc 缓冲溶液,得到的溶出峰形较好,灵敏度较高。溶液的 pH 对测定的灵敏度有较大影响,pH=4.0 时灵敏度最高,若 pH>4.7 或 pH<4 时则测定的灵敏度明显下降。pH 对测定的精密度也有较大影响,pH 较大及较小时相对标准偏差 RSD) 都较大,以 pH 为 4.6 时精密度最好,可能的原因在于较低的 pH 时 H₂ 在电极表面的析出破坏了铋膜,是在较高的 pH 时 Bi³⁺ 强烈水解的结果。结合 pH 对测定灵敏度及精密度的影响,最终选定的 pH 值为 4.4。

在上述条件下铅离子的峰电位为-0.55 V, 锌为-1.10 V,较汞膜电极略有正移;峰高铋膜电极略低于汞膜电极,说明铋膜电极可以取代汞膜电极。

取仪器灵敏度 S=5,电解时间为 5 min,用铅()或铋()标准溶液进行测定,对应峰高 2 格的铅()为 0.02 μg,铋()含量为 0.03 μg,故本法检出限为铅() 0.02 μg/25 mL,铋()为 0.03 μg/25 mL。

2.2 干扰考察

对于 0.2 μg 铅()或铋(),相对误差为 ±5%,下列量的离子不干扰:大量的 Na⁺,K⁺;5 倍量的 Cd²⁺,Cu²⁺,Zn²⁺,50 倍量的 Fe³⁺,Mn²⁺;100 倍量的 Al³⁺,Ca²⁺,Cl⁻;稀土金属元素及贵金属元素在生物材料中含量极微,因此未予考察。

2.3 标准曲线法及标准加入法的比较

对同样的酒样分别使用标准曲线法及标准加入法

进行 21 次平行测定,计算相对标准偏差 RSD,铅()、锌()标准曲线法的 RSD (%) 分别为:17.2~41.0,12.9~44.4;铅()、铋()标准加入法 RSD(%) 分别为:1.8~6.2,2.4~5.7;表明标准曲线法精密度较差,标准加入法精密度较高,可满足分析要求,实验选择标准加入法计算分析结果。

3 样品测定结果

酒样的处理方法:取市售白酒样 2.0 mL 置于 50 mL 烧杯中,加入 0.2 mL 1:1 的 HCl 酸化 5 min,滴加 1 滴 1% 甲基红,以 1:1 氨水调至溶液由红变黄 pH 约为 4.0,加入 5.0 mL pH 为 4.5 的 0.2 mol/L HAc- NaAc 缓冲溶液,用二次蒸馏水稀释至 25 mL,浸入已准备好的三电极,按 1.2.1 测定铅和锌含量。

在 pH4.4,电解时间为 60~300 s 时,取各种酒样用本法进行测定,并进行加标回收试验,结果见表 1。

表 1 样品分析结果 (n=5)

样品	元素	$\bar{x}$	RSD (%)	其他方法*	加标量	测得总量	回收率 (%)
白酒	Pb	0.17	2.7	0.15	0.2	0.36	97
	Zn	0.21	2.2	0.24	0.2	0.40	98.5
薏米酒	Pb	0.24	3.3	0.22	0.05	0.28	96
	Zn	0.32	5.1	0.29	0.2	0.52	99
红葡萄酒	Pb	0.054	4.6	0.45	0.2	0.27	106
	Zn	0.4	3.2	1.04	1	1.39	99.2
啤酒	Pb	0.12	5.7	0.11	0.2	0.33	104.0
	Zn	0.22	3.3	0.38	0.2	0.41	97.5

从表 1 可看出,样品的测定结果有较好的精密度,RSD (%) 在 1.1~6.3 之间,并与石墨炉原子吸收法(GFASS, Pb)、火焰原子吸收法(FASS 法, Zn) 结果相符,回收率 (%) 在 95.0~106.0 之间,说明本文的方法具有一定的可靠性。

参考文献:

- [1] Anderson L, Jagner D, Josefson M. Potentiometric stripping analysis[J]. Anal Chim Acta, 1976, 83:19-26.
- [2] 胡章记,张杰,董丽丽.微分电位溶出法测定白酒中微量铅[J].理化检验(化学分册),2004,40(3):143-147.
- [3] 袁智能,黎拒难,聂洪勇,等.食品中铜、铅、锡的微分电位溶出法同时测定[J].分析测试学报,2000,19(2):39-41.
- [4] 孙勤枢,侯士峰,陈钟道,等.电位溶出法同时测定水质和生物样品中的铜、铅、镉、锌、铁、锰[J].分析化学,1994,22(5):488-491.
- [5] 但德忠,阮静纯.微分电位溶出法连续测定饮料中的铜铅镉锌[J].分析试验室,2000,19(2):27-29.
- [6] 张文德,赵瑞林.乳化剂 OP 存在下微分电位溶出法同时测定铅铜的研究[J].分析试验室,1998,17(5):45-46.
- [7] Josph Wang, Jianmin Lu, Samo B. et al. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes[J]. Anal Chim Acta, 2001, 434(1):19-26.
- [8] 李建平,彭图治,张雪君.铋膜电极溶出法测定痕量铅、镉、锌[J].分析化学,2002, 9:1092-1094.