

文章编号: 1005—8893 (2006) 01—0028—03

差分脉冲溶出伏安法测定茶叶中的痕量铅

汪 晖, 金凤明, 杨 扬, 王文昌, 陈智栋

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 提出了一种测定茶叶中痕量铅的新方法。在 0.1 mol/L HCl 底液中, 以银基汞膜电极为工作电极, 采用差分脉冲溶出伏安法测定了茶叶中的铅含量, 并优化了实验条件。结果表明, 铅的峰电流与其质量浓度在 0.1~15 $\mu\text{g/mL}$ 范围内有良好线性关系, 回归方程为 $I=80.46C+6.794$ (I : μA , C : $\mu\text{g/mL}$), 相关系数 $R=0.9978$, 最低检出限为 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。用国家标准茶叶对此方法的准确性进行了验证, 测定结果与标准值相符。该方法简单、快速, 测定干扰小, 灵敏度高, 用于茶叶中痕量铅的测定, 结果满意。

关键词: 差分脉冲溶出伏安法; 茶叶; 汞膜电极; 铅

中图分类号: Q 946.91

文献标识码: A

Determination of Trace Lead in Tea by Differential Pulse Stripping Voltammetry

WANG Hui, JIN Feng-ming, YANG Yang, WANG Wen-chang, CHEN Zhi-dong

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: A new method of determination of trace lead in tea has been developed. The content of lead was determined in 0.1 mol/L HCl by differential pulse stripping voltammetry using thin film mercury on silver electrode as working electrode, and optimized the experiment conditions. The results showed that the peak current is well-proportioned to the concentration of lead in the range of 0.1—15 $\mu\text{g/mL}$, the regression equation is $I=80.46C+6.794$ (I : μA , C : $\mu\text{g/mL}$), the correlation coefficient is 0.9978, and the detection limit is 0.01 $\mu\text{g/mL}$. The veracity of this method was validated by determination of the standard tea, and the content of lead is in good agreement with the standard value. The new method introduced is simple and convenient with high sensitivity and little interference. It can be adapted to the determination of trace lead in tea with satisfactory results.

Key words: differential pulse stripping voltammetry; tea; mercury film electrode; lead

铅是一种对人体有毒的重金属元素, 在体内的半衰期可达 5 年之久, 可在体内积累, 对人体神经系统、血液和血管有毒害作用, 并对血红素合成的酶促过程有抑制作用^[1]。我国茶叶卫生标准^[2]和农

业部绿色食品(茶叶)标准^[3]中规定了茶叶中铅的含量 $\leq 2 \mu\text{g/g}$ 。目前茶叶中铅的主要分析方法有: 双硫脲比色法、火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、氢化物发生—原子荧光光谱法^[4]和电

收稿日期: 2005—09—29

基金项目: 常州市科技局项目资助(2003019)

作者简介: 汪晖(1981—), 男, 山东德州人, 硕士研究生。

感耦合等离子体发射光谱法^[5,6]。双硫脲比色法操作繁琐,其他方法虽然测定简单,但仪器昂贵。以电化学方法测定茶叶中的铅已有报道^[7,8],但多采用玻碳电极镀汞,此电极的修饰比较烦琐,不易在茶园中推广应用。本实验以银基汞膜电极为工作电极,采用差分脉冲溶出伏安法测定茶叶中的铅含量,该方法操作简单,灵敏度高,测定结果准确可靠,能满足茶叶测定的需要。

1 实验

1.1 仪器与电极

LK98BII型微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司),实验采用三电极系统:工作电极为银基汞膜电极,其制作参照文献[9],平时该电极浸在0.1 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — NH_4Cl 溶液中待用。参比电极采用 $\text{Ag} | \text{AgCl}$ 电极,对电极为铂丝电极。

1.2 试剂

国家一级标准茶叶(GBW07605,地矿部物化探研究所),铅标准溶液(GSB G 62071—90 1 000 $\mu\text{g/mL}$,含10%硝酸,国家钢铁材料测试中心),盐酸、硫酸、硝酸、高氯酸、过氧化氢及金属汞均为分析纯,实验用水为去离子水。

1.3 茶样处理

称取经80℃烘干并磨细的茶样5.0 g于100 mL凯氏瓶中,加6 mL浓 H_2SO_4 ,缓慢滴加10 mL浓 HNO_3 ,待反应缓慢后补加6 mL,转移至电炉上加热消解,火力逐渐加大。样品炭化完全后,稍冷,5 mL浓 HNO_3 和3 mL的 HClO_4 ,继续加热至溶液呈浅黄色时加0.5 mL浓 HNO_3 和0.5 mL HClO_4 ,再加热至溶液呈清亮透明,冷却,加10 mL水稀释,加入1 mL 30% H_2O_2 ,煮沸片刻,加30 mL水稀释,冷却至室温后过滤到100 mL的容量瓶中,定容。

1.4 实验方法

在电解池中加入适量的铅标准溶液,将三电极插入电解池,采用差分脉冲溶出伏安法测定,参数设置如下:初始电位和电沉积电位均为-0.6 V,终止电位为-0.2 V,电位增量为0.01 V,脉冲幅度为0.1 V,脉冲宽度为1.0 s,脉冲间隔为

0.2 s,电沉积时间为120 s,平衡时间为10 s。每次实验时,溶液要通氮除氧10 min。实验均在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下进行,对茶样的实际样品测定时,采用标准加入法。

2 结果与讨论

2.1 底液的选择

分别以0.1 mol/L的 KCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HCl 为底液,发现铅在 HCl 中峰电流最大,而且峰型尖锐,基线平稳,所以本实验选择0.1 mol/L HCl 作为测定底液。

2.2 富集电位的影响

考察了富集电位对铅的溶出峰电流的影响,对于1 $\mu\text{g/mL}$ 的铅离子,富集电位在-0.9~-0.5 V之间时(扫描终止电位为-0.2 V),发现-0.6 V处的富集电位的溶出峰电流要比-0.5 V处的溶出峰电流大很多,而富集电位更负时,容易带来其他金属离子的干扰,所以本实验选择了富集电位为-0.6 V。

2.3 富集时间的影响

考察了在0.1 mol/L HCl 中,富集电位为-0.6 V时,富集时间对1 $\mu\text{g/mL}$ 铅离子的峰电流的影响,如图1所示,从20 s到120 s之间,峰电流随富集时间的增加而增加,120 s以后趋于平缓,表明吸附达到饱和,所以本实验选择富集时间为120 s。

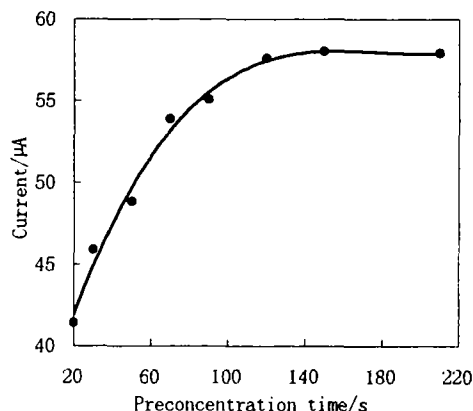


图1 富集时间对1 $\mu\text{g/mL}$ Pb^{2+} 峰电流的影响

Fig. 1 Effect of preconcentration time on the peak current of 1 $\mu\text{g/mL}$ Pb^{2+}

2.4 线性范围和检出限

铅的溶出峰电流与其质量浓度在0.1~15 $\mu\text{g/}$

mL 的范围内呈良好的线性关系, 回归方程是 $I = 80.46C + 6.794$ (I : μA , C : $\mu g/mL$), 相关系数为 $R = 0.9978$ 。最低检出限为 $0.01 \mu g/mL$ 。

2.5 共存离子的干扰

考察了茶叶中含有的其他金属离子对铅测定的干扰, 富集电位为 $-0.6 V$ 时, 对于 $1 \mu g/mL$ 的 Pb^{2+} , K^+ 、 Na^+ , 100 倍的 Cu^{2+} , 500 倍的 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} , 50 倍的 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} , 600 倍的 Ni^{2+} , 200 倍的 Cd^{2+} 不干扰铅的测定。

2.6 方法准确度评价

为了检验该方法的准确度, 选用最优化条件, 对标准茶叶进行了 4 次测定, 测定结果分别为: 4.2 、 4.1 、 4.1 和 $3.9 \mu g/g$, 平均值为 $4.1 \mu g/g$, 与标准值 ($4.4 \pm 0.3 \mu g/g$) 相符, 说明本方法准确度较高。

2.7 茶样测定

用此方法测定了 6 种茶叶中的铅含量, 结果如表 1 所示。从表 1 可知该方法的标准偏差小于 7%,

表 1 茶叶样品测定结果 ($n=4$)

Table 1 Determination results of the tea ($n=4$)

茶叶样品名称	测定值/ ($\mu g/g$)	平均值/ ($\mu g/g$)	$D_{r,s}/\%$
溧阳翠柏 ¹⁾	5.48, 6.05, 5.30, 6.05	5.72	6.8
溧阳翠柏 ²⁾	1.15, 1.25, 1.08, 1.21	1.17	6.3
溧阳寿眉	1.24, 1.26, 1.04, 1.03	1.14	6.9
溧阳碧螺春	1.70, 1.75, 1.46, 1.43	1.59	6.3
金坛青峰	3.63, 3.41, 3.94, 3.41	3.60	6.9
金坛雀舌	1.57, 1.43, 1.57, 1.40	1.49	6.1

1) 为 2004 年 4 月中旬采集; 2) 为 2004 年 5 月下旬采集。

其测定偏差略大的原因可能是由于每份茶叶样品的前处理所造成的; 另外从测定得到的茶叶中的铅含

量结果来看, 有 2 种茶叶的铅含量超过茶叶卫生标准和农业部绿色食品 (茶叶) 标准规定的最高限量, 由此可见控制茶叶中重金属铅含量对于保护人体的身心健康是很重要的。

3 结 论

本实验以银基汞膜电极为工作电极, 采用差分脉冲溶出伏安法测定了茶叶中的铅含量, 由测定结果可知该方法有较高的准确度和较好的精密度, 而且操作简便、快速, 测定干扰小, 适于在中小型茶场推广应用。

参考文献:

- [1] 袁陈敏, 韩宗浩. 铅冶炼厂铅、镉污染大气及对人体健康的影响 [J]. 环境与健康杂志, 1990, 7 (3): 131.
- [2] GB 9679-88, 茶叶卫生标准 [S].
- [3] NY/T 288-2002, 绿色食品 茶叶 [S].
- [4] GB/T 5009.13-2003, 食品中铅的测定方法 [S].
- [5] 傅明, 陈新焕, 扬万彪. 微波消解 ICP-AES 法测定茶叶中铅、砷、铜、铁、锌、硒等 12 种元素的含量 [J]. 食品科学, 2001, 11 (22): 76-78.
- [6] Mierzwa J, Sun Y C, Chung Y T. Comparative Determination of Ba, Cu, Fe, Pb and Zn in Tea Leaves by Slurry Sampling Electrothermal Atomic Adsorption and Liquid Sampling Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry [J]. Talanta, 1998, 4: 1 263-1 270.
- [7] 张庭廷, 李蜀萍. 茶叶中微量铜、铅的连续测定 [J]. 中国公共卫生, 2001, 10 (22): 948.
- [8] 戴云, 赵祥梅. 微分电位溶出法同时测定茶叶中的铅和锰 [J]. 理化检验-化学分册, 2000, 12 (36): 562-563.
- [9] 彭国治, 王国顺. 分析化学手册 [M]. 第四分册. 北京: 化学工业出版社, 1999. 492.