

微分电位溶出分析法快速测定牛乳中汞

刘兆霖

(自贡市卫生防疫站,四川 自贡 643000)

汞是剧毒元素,国家卫生标准对牛乳等食品中汞含量有严格限量,^[1]其检测方法为冷原子吸收法,^[2]试样处理需控温,长时间消解,汞易蒸发损失。采用玻碳镀金电极微分电位溶出分析法测定牛乳中汞,试样处理简单快速,干扰小。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂 MP-1 型溶出分析仪三电极系统,山东电讯七厂;汞标准储备液 1 mg/mL,临用时稀释至 100 $\mu\text{g/mL}$;金储备液 1 mg/mL,临用时用 0.1 mol/L 盐酸稀释至 30 $\mu\text{g/mL}$;盐酸(AR); 1×10^{-5} mol/L 重铬酸钾溶液;二次重蒸水。

1.2 方法 玻碳电极镀金膜 将预处理后的玻碳电极置于 30 mL 30 $\mu\text{g/mL}$ 金溶液中镀金 3 次(上限电位 $E_{\text{上}} = -0.200\text{V}$,下限电位 $E_{\text{下}} = +0.500\text{V}$,富集电位 $E_{\text{c}} = -0.300\text{V}$,灵敏度 50,搅拌时间 $t_{\text{s}} = 90\text{ s}$,富集时间 $t_{\text{c}} = 120\text{ s}$)。重蒸水冲洗电极后供测定用。

试样测定 取 1.00 g 牛乳或 0.12 g 奶粉加重蒸水约 10 mL 于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 盐酸后置于电热板上加热 30 min(100 ± 10),冷却后加入 5 mL 1×10^{-5} mol/L 重铬酸钾溶液,用重蒸水加至 20 mL,用电位溶出法测定汞的峰高($E_{\text{上}} = -0.200\text{V}$, $E_{\text{下}} = +0.500\text{V}$, $E_{\text{c}} = -0.400\text{V}$, $t_{\text{s}} = 100\text{ s}$, $t_{\text{c}} = 130\text{ s}$,灵敏度 20)。标准加入法计算汞的含量。同时做试剂空白。

计算 $x = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_2} \times \frac{m_2}{m_1}$ 式中: x —试样含汞量,mg/kg; h_1 —空白汞峰高值; h_2 —试样测定液汞峰高值; h_3 —试样测定液加入汞标准液后汞峰高值; m_1 —测定用试样质量,g; m_2 —测定试样液中加入汞含量, μg 。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的选择

2.1.1 试样处理探讨 用硫酸、硝酸、硝酸—硫酸(4+1)、盐酸对试样进行前处理测定,试验结果为:用硫酸处理,其溶出电位正移,灵敏度较低;用硝酸处理,其溶出峰降低;用硝酸—硫酸混合液处理,其溶出峰低、背景干扰较大、重现性差;用盐酸处理试样,无论彻底消解还是酸化处理,测定灵敏度高,稳定性好。酸化处理与彻底消解相比,测定时有较小背景干扰,可通过仪器扣除背景。此时汞的溶出电位在 $+0.27\text{V}(\text{VS} \cdot \text{SCE})$,本法选用盐酸处理试样。

2.1.2 测定液中盐酸浓度 用含盐酸浓度(mol/L)为:1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 的测定液测定其汞峰高,结果表明:测定时测定液中含盐酸浓度在 2.5~3.5 mol/L 范围内汞峰稳定。本法选用 3 mol/L 盐酸。

2.1.3 测定液中重铬酸钾浓度 对试样液中含重铬酸钾浓度(mol/L)分别为 1×10^{-4} 、 1.5×10^{-4} 、 2.0×10^{-4} 、 2.5×10^{-4} 、 3.0×10^{-4} 、 3.5×10^{-4} 、 4.0×10^{-4} 进行 8 次重复测定,在此范围内随着重铬酸钾的增加,汞峰高逐步下降,考虑测定的灵敏度和精确度。本法选用重铬酸钾浓度 2.5×10^{-4} mol/L。

2.1.4 汞的富集电位和时间 保持富集时间不变,将富集电位负移,峰高逐渐增大, -0.50V 时开始有氢气逸出,影响分析精密度,本法选用富集电位 $E_{\text{c}} = -0.400\text{V}$;保持富集电位不变,逐步增加富集时间 t_{c} ,汞峰高呈线性增加后基本不变。本法选用 $t_{\text{c}} = 130\text{ s}$ 。

2.2 共存离子干扰试验 将牛乳按本法处理或盐酸彻底消解处理后测定汞含量,实验发现前者有较轻背景干扰,经仪器扣背景后,同一试样两种处理方法测定结果基本一致,可推测牛乳中正常有机物经盐酸处理后干

扰较小,牛乳中常见无机离子对汞的测定干扰试验,结果为以下浓度不干扰汞的测定:每升牛乳中 Na^+ 2 000 mg、 K^+ 1 000 mg、 Ca^{2+} 300 mg、 As^{2+} 0.5 mg、 Mg^{2+} 100 mg、 Mn^{2+} 5 mg、 Sn^{2+} 2 mg、 Pb^{2+} 1 mg、 Zn^{2+} 2 mg、 Cu^{2+} 0.2mg。

2.3 线性范围 按上述测定条件,分别在测定液中逐渐增加汞的浓度,测定汞的峰高,回归处理知汞浓度在 1~300 $\mu\text{g/L}$ 之间与汞峰高基本呈线性($r=0.998$)。考虑到干扰等因素,本法最好采用标准加入法定量。

表 1 方法精密度试验结果($n=8$)

测定液汞浓度 mg/L		测定液汞峰峰高 格				平均汞峰峰高 格				RSD %
5.00	2.3	2.5	2.3	2.5	2.3	2.3	2.1	2.5	2.3	5.7
10.00	4.8	5.0	5.0	4.8	4.8	4.5	4.8	4.5	4.8	4.0
20.00	9.5	10.0	9.7	10.0	9.5	9.7	9.7	9.5	9.7	2.1

表 1。

表 2 试样加入汞测定其回收率结果($n=4$)

试样名称	加入汞量 mg/kg	测得汞含量 mg/kg	试样的回收率 %
牛乳	10.00	9.83	98.3
全脂奶粉	10.00	9.42	94.2
酸牛奶	10.00	10.23	102.3
果奶	10.00	9.65	96.5

2.5 试样加标回收率测定 在无汞牛乳中加入不同量汞,试样按本法处理后测定其汞含量,计算其回收率,见表 2。

2.6 方法比较 同一试样用本法和国家标准冷原子吸收法测定其汞含量,见表 3。经统计学成对资料 t 检验统计处理,两法之间无显著差异($t_1=0.308, P_1>0.05, t_2=1.278, P_2>0.05$)。

表 3 本方法与国家标准方法

(冷原子吸收法)对同一试样测定结果 mg/kg

试 样 名 称	本方法测定结果		冷原子吸收法 测 定 结 果
	酸化处理	彻底消解	
牛 奶	0.02	0.019	0.018
牛 奶	2.13	2.04	2.20
果 奶	0.003	0.001	0.00
果 奶	0.98	0.95	0.95
奶 粉	0.015	0.013	0.019
奶 粉	9.71	9.63	9.57
酸牛奶	0.005	0.003	0.001
酸牛奶	5.25	5.18	5.40

参考文献:

[1] 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家标准汇编(1) [M]. 北京:中国标准出版社,1992,82
[2] 食品卫生检验方法(理化部分) [S]. 1996—06—19

中图分类号:R155,O614.24⁺3,TS252.2 文献标识码:B 文章编号:1004—8456(2000)06—0016—02

