

溶出伏安法测定蔬菜中的铊

张 平¹, 姚 焱², 汪珍春², 陈永亨^{1,*}

(1. 广州大学环境科学系, 广东 广州 510006 2. 广州大学生物工程系, 广东 广州 510006)

摘 要 在0.025mol/L醋酸-0.025mol/L醋酸钠缓冲介质中加入EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid), 以差示脉冲阳极溶出伏安法测定蔬菜中的铊。铊浓度在 $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ mg/L 范围有良好的线性关系, 检出限为 1.0×10^{-4} mg/L, 回收率为 97.0%~104%。对部分蔬菜的测定结果表明, 铊污染土壤上种植蔬菜中铊含量显著高于空白土壤上种植的蔬菜。

关键词: 蔬菜; 铊; 差示脉冲阳极溶出伏安法; 测定

Study on Determination of Thallium in Vegetables by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

ZHANG Ping¹, YAO Yan², WANG Zhen-chun², CHEN Yong-heng^{1,*}

(1. Department of Environmental Science, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

2. Department of Bioengineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The determination of thallium in vegetables by differential pulse anodic stripping voltammetry with 0.025mol/L NaAc-0.025HAc buffer solution with EDTA was studied. The contents of thallium in the range of $5.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ mg/L has a good linear relationship and the detection limit is 1.0×10^{-4} mg/L. Using the method to determine some vegetables, the results showed that the thallium contents of vegetables in thallium pollution soil is apparently higher than that in blank soil.

Key words: vegetable; thallium; differential pulse anodic stripping voltammetry; determination

中图分类号: 0657.14

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)02-0227-02

铊是毒害重金属元素, 对哺乳动物的毒性高于汞、镉、铅^[1]。由于铊在应用上不如汞、镉、铅那样广泛, 所以毒性不为世人所熟知, 其潜在的危害长期以来未引起足够的重视。事实上, 铊可通过食物链进入人体, 逐步积累, 引发人群慢性铊中毒事件, 铊已成为对环境及人体健康产生影响的重金属元素^[2]。据报道^[3], 在我国贵州一个叫回龙村的山村里出现的一种奇怪病症, 患者最明显的特征就是在一个星期内头发全部掉光, 在 40 年里, 先后有 700 多人患此病症, 60 多人死亡, 现已查明系铊中毒。随着工业发展, 特别是通过冶炼金属矿石、采矿、水泥生产和以煤炭为主的矿物燃烧, 大量的铊释放进入环境。如一些矿区土壤中铊含量达 40~124mg/kg, 以黄铁矿渣为原料的水泥厂附近铊含量达 21mg/kg。这表明土壤中铊含量呈现明显升高的趋势。进入人体的铊主要由蔬菜摄入, 因此, 测定蔬菜中的铊有助于全面评价蔬菜食品的安全性。

铊的测定可考虑用原子吸收光谱法, 对于石墨炉部分, 虽能测定, 但操作繁琐; 对于火焰部分, 由于

灵敏度差, 必需预富集, 也不容易做到^[4]。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 能满足测定要求^[5], 但是成本非常高, 不适合于常规分析。所以建立一种现实可行的食品中的铊测定方法非常有必要。本文尝试用溶出伏安法测定蔬菜中的铊。

1 材料与方法

1.1 试剂

支持电解质由 0.25mol/L NaCl、0.025mol/L 乙酸和 0.025mol/L 乙酸钠组成; 10mg/L 铊标准溶液; 10mg/L 铅标准溶液; 1mg/L 镉标准溶液; 100mg/L EDTA 溶液; 所用试剂均为优级纯; 水为双蒸水。

1.2 仪器方法

铊的测定在瑞士万通公司的 757 极谱仪上完成, 采用差示脉冲方式, 工作电极为悬汞电极。测量时加入 10ml 双蒸水和 10ml 支持电解质于测量池, 再加入 100 μ l EDTA 溶液和适量铊标准溶液。插入电极, 通氮气除氧 5min, 在搅拌速度为 2000r/min, -0.8V 下富集 120s,

收稿日期: 2006-01-17

*通讯作者

基金项目: 国家自然科学基金项目(20477007); 中国博士后基金项目(2003034455); 广州市属高校科技计划项目(62066); 广州联合基金项目(U0633001)

作者简介: 张平(1971-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为仪器分析。

表1 无机离子在汞电极上的半峰电位(Ag-AgCl 参比电极, 乙酸盐缓冲介质)^[6]

Table 1 Half-wave voltage of inorganic ions on mercury electrode

无机离子	Tl ⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺
电位(V)	-0.44	-0.47	0.63	-0.05	N R	-0.25	-1.20	-1.09	N R	N R	-0.02/-0.24

注: N R 表示没有峰。

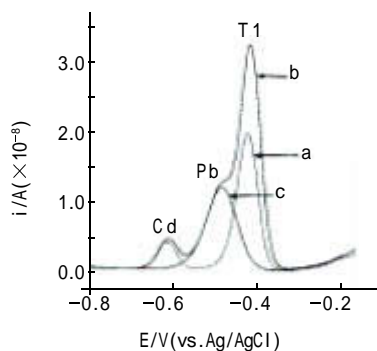
静置 20s, 以 50mV/s 的扫描速度在 -0.8~-0.1V 间溶出, 电位差振幅为 50mV。

2 结果与分析

2.1 实验条件选择

铊易溶于汞, 可在几乎所有电解质中电化学法测定, 但测定存在干扰。表 1 所示为重要无机离子的半峰电位。可以看出, 在乙酸盐缓冲溶液中主要是铅和镉存在干扰。由于 EDTA 与多数离子配合, 而不与 Tl⁺ 配合, 实验采用加入 EDTA 配合剂抑制铅和镉的干扰^[7]。由于 EDTA 配合易受酸度影响, 当酸度较大时, EDTA 与铅、镉不能有效配合, 致使铅和镉出峰, 对测定产生干扰。实验表明, 在 0.025mol/L 醋酸-0.025mol/L 醋酸钠缓冲溶液(pH4.7)中 EDTA 可掩蔽铅、镉。

依次加入 50μl 铅、镉和铊标准溶液, 记录各伏安图; 然后再加入 100μl EDTA, 记录伏安图, 所得结果如图 1 所示。在选择条件下加入 EDTA 与铅、镉配合, 峰电位负移, 铊峰显示, 从而测定溶液中的铊。以 1.0×10⁻³mg/L 的 Tl⁺ 标准溶液做干扰实验, 结果表明, 10⁻⁴ 倍的 Pb²⁺、Cd²⁺ 不存在干扰。



a. Pb²⁺ + Cd²⁺; b. Pb²⁺ + Cd²⁺ + Tl⁺; c. Pb²⁺ + Cd²⁺ + Tl⁺ + EDTA。

图1 在 EDTA 存在下, 铊的伏安图

Fig.1 Differential pulse anodic stripping voltammograms of Tl⁺ with EDTA

2.2 工作曲线及方法灵敏度

含铊浓度在 5.0×10⁻⁴~1.0×10⁻¹mg/L 范围内峰电流与浓度呈良好线性关系, 相关系数 r=0.9991, 检测限为 1.0×10⁻⁴mg/L。在选定实验条件下, 对 1.0×10⁻³mg/L Tl⁺ 进行 6 次平行测定, 其相对标准偏差为 3.2%。在 1.0×10⁻³mg/L 含铊试样中加入铊标准液做回收率实验, 回收率在 97.0%~104%。

2.3 样品分析

蔬菜样品采自模拟污染土壤(土壤中铊含量为 50mg/kg)和空白土壤(无污染土壤), 将样品洗净、风干, 再 65℃ 烘干, 干样粉碎, 准确称取 1g 试样, 采用硝酸-高氯酸法^[8]消化。测定结果如表 2 所示。

表2 样品中铊的测定结果(干重, 单位: mg/kg)

Table 2 Determination results of samples(dry weight, mg/kg)

土况	莲花白	大白菜	莴苣叶	莴苣茎	茄子
铊污染土壤	12.3	7.35	6.87	4.63	2.53
空白土壤	0.12	0.06	0.04	0.03	0.02

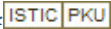
结果表明, 铊污染土壤种植蔬菜中含铊量显著高出无污染土种植蔬菜。

参考文献:

- [1] ZITKO V. Toxicity and pollution potential of thallium[J]. The Science of the Total Environment, 1975(4): 185-192.
- [2] 胡永生. 铊对人体健康及环境影响的评价[J]. 国外医学: 医学地理分册, 1999, 20(4): 153-156.
- [3] 专家破解鬼剃头怪病之谜[EB/OL]. <http://world.yynet.com/view.jsp?oid=4725056>, 2005.
- [4] 杨春霞, 陈永亨. 铊的分离富集技术[J]. 分析测试学报, 2002, 21(3): 94-99.
- [5] 王耐芬, 解清. ICP-MS检测铊中毒事件中的痕量铊[J]. 质谱学报, 2001, 22(3): 43-46.
- [7] CISZEWSKI A. Determination of thallium in bismuth by differential pulse anodic stripping voltammetry without preliminary separation[J]. Talanta, 1985, 32(11): 1051-1054.
- [8] 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 71-76.

中国期刊方阵双效期刊

溶出伏安法测定蔬菜中的铊

作者: [张平](#), [姚焱](#), [汪珍春](#), [陈永亨](#), [ZHANG Ping](#), [YAO Yan](#), [WANG Zhen-chun](#), [CHEN Yong-heng](#)
作者单位: [张平, 陈永亨, ZHANG Ping, CHEN Yong-heng \(广州大学环境科学系, 广东, 广州, 510006\)](#), [姚焱, 汪珍春, YAO Yan, WANG Zhen-chun \(广州大学生物工程系, 广东, 广州, 510006\)](#)
刊名: [食品科学](#) 
英文刊名: [FOOD SCIENCE](#)
年, 卷(期): 2007, 28 (2)
被引用次数: 2次

参考文献(7条)

1. [专家破解鬼剃头怪病之谜](#) 2005
2. [胡永生 铊对人体健康及环境影响的评价](#) 1999 (04)
3. [ZITKO V Toxicity and pollution potential of thallium](#) 1975 (04)
4. [王叔淳 食品卫生检验技术手册](#) 1994
5. [CISZEWSKI A Determination of thallium in bismuth by differential pulse anodic stripping voltammetry without preliminary separation](#) [外文期刊] 1985 (11)
6. [王耐芬; 解清 ICP-MS检测铊中毒事件中的痕量铊](#) [期刊论文] - [质谱学报](#) 2001 (03)
7. [杨春霞; 陈永亨 铊的分离富集技术](#) [期刊论文] - [分析测试学报](#) 2002 (03)

引证文献(2条)

1. [汪珍春, 姚焱, 蔡冬霞, 张平, 陈永亨 水体中铊对泥鳅外周血红细胞的遗传毒性](#) [期刊论文] - [生态环境学报](#) 2009 (2)
2. [姚焱, 陈永亨, 王春霖, 齐剑英, 张平, 王许诺 ICP-MS测定水稻中的铊等重金属及铊污染水稻安全评价](#) [期刊论文] - [食品科学](#) 2008 (7)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_spkx200702056.aspx