

食品中铅的微分脉冲极谱阳极溶出伏安法测定的研究

——皮蛋中铅离子的测定

天津市环境保护科学研究所 陈自强

摘要

皮蛋经加压消解后，在季胺盐表面活性剂CTAB 存在下用微分脉冲极谱阳极溶出伏安法对其所含有毒有害元素铅等加以测定。本方法的灵敏度、回收率及对数个样品测定结果切实可行。该方法安全、简便、快速、节约时间、费用低廉是目前作为检测有毒有害元素铅等行之有效的方法之一，并为季胺盐表面活性剂用于微分脉冲极谱阳极溶出伏安法作了进一步的探索且取得可喜的结果。

前言

在制作皮蛋过程中为了保持其色泽、外观和风味往往加入一定量金生粉（一氧化铅 Pb-O）。经过一系列化学变化的金生粉缓慢溶解后，迁转移入蛋壳、蛋体之中，铅是食品中有毒有害严加监测的元素，有一定的卫生标准^[1]。铅能抑制血红蛋白合成过程中酶体系致使叶啉代谢发生障碍，引起铅中毒。特别是脑中的铅对脑体葡萄糖代谢过程有明显的抑制作用产生弥漫性脑损伤，导致人体生理功能下降。进入消化道的铅在体内被肝脏转化成三乙基铅后毒性增加。铅在人体内蓄积生物半衰期约为1462天。当人体摄入量大于排出量时，体内长期有过量铅的蓄积，必然会对人体正常生理功能产生影响，甚至引起某些病理变化^[2,3,4]。

本文选用加压消解法处理样品后，在季胺盐表面活性剂CTAB 存在下用微分脉冲极谱阳极溶出伏安法(D. P. A. S. V.) 测定皮蛋中铅的含量，同时灵敏度、回收率及样品分析结果表

明该方法安全、简便、快速、费用低廉。目前对此法报导尚不多见，并为季胺盐表面活性剂用于微分脉冲阳极溶出伏安法作了进一步的探索且取得可喜的结果。成为检测有毒有害元素行之有效的手段之一，必将充分显示出它的优越性。

皮蛋中铅含量的测定常用的方法是双硫腙比色法，此法不仅手续繁琐且测定结果不太准。又因皮蛋的消解液中含有大量有机物质，其中有些具有络合作用，有些具有表面活性剂的作用，这些物质常常吸附于电极表面致使阳极溶出(A. S. V.) 无法进行即金属阳极溶出峰部份或完全被抑制。在我们研究了《季胺盐表面活性剂对微分脉冲极谱阳极溶出伏安法的影响及其机制探讨》^[5]发现了季胺盐表面活性剂十六烷基三甲基溴化胺(CTAB) 等不仅不会对D. P. A. S. V. 过程有抑制作用反而有增敏作用及克服其他表面活性剂作用。使用后响应很好，重现性极佳。先后进行了“用微分脉冲阳极溶出伏安法对酱油、食醋中铅的化学形态的研究”^[6]“用导数脉冲阳极溶出伏安法测定白酒、果酒中铅的含量”* 及“季胺盐表面活性剂存在下用 D. P. A. S. V. 测定海水中的镉”** 研究之后，在此基础上改进方法又成功地完成了《用 CTAB 配合微分脉冲极谱阳极溶出伏安法

* 陈自强，“用导数脉冲阳极溶出伏安法对白酒、果酒中铅离子化学形态的研究及测定”一文将于《发酵学报》刊物上发表。

** 陈自强，“季胺盐表面活性剂存在下用 D. P. A. S. V. 测定海水中的镉”一文将于《海洋通报》刊物上发表。

对皮蛋中铅的含量进行了测定。

实验部分

一、主要实验仪器与电极

(一) N—101型脉冲极谱仪，南开大学化学系环保专业教研室。

(二) 81—2型恒温磁力搅拌器：上海市上海县曹行公社农机厂。

(三) YXQ—G01—280手提式高压蒸汽消毒器：北京市朝阳区将台医疗器械厂。

(四) 614—C₂型5KVA电子交流稳压器：苏州市东风电器厂。

(五) PHS—2型酸度计：中国上海第二分析仪器厂。

(六) 27型电导仪：中国天津分析仪器厂。

(七) 康氏电动振荡机：北京通县城关医疗器械厂。

(八) 悬汞电极(HMDE)：自制^[5]。

(九) 216型银电极：上海电光器件厂。

(十) 212型饱和甘溴电极：上海电光器件厂。

二、试剂部份：

(一) 十六烷基三甲基溴化胺(CTAB)：分析纯。

(二) 铅粉：光谱纯。

(三) 硝酸钠：优级纯。

(四) 氯化钠：优级纯。

(五) 双氧水：优级纯。

(六) 硝酸：优级纯。

(七) 氮气：高纯度钢瓶气，纯度>99.99% N₂(体积百分数)。

(八) 汞：优级纯。

(九) 无离子水：将市售蒸馏水经过阳离子床、阴离子床树脂处理，再进行蒸馏后，用电导仪测定其阻值。

(十) 铅的标准溶液：100微克/毫升称取0.1000克光谱纯的金属铅，用15毫升浓硝酸、5毫升双氧水溶解后移入1升容量瓶中，用无离子水稀释至刻度，摇匀。使用前用2%的硝酸逐级稀释至需要的标准系列。

三、实验内容：

(1) 加压消解样品：

分别取五份各0.5克均匀的皮蛋样品，至于五个洗净干燥备用耐温50毫升的烧杯中，并在各自烧杯中加入2毫升双氧水，3毫升无离子水，并缓慢加入5毫升浓硝酸加盖直径为5厘米的表面皿后，放进盛有已经烧开的无离子水高压灭菌器中，温度控制于145°C保持20分钟，待缓慢冷却后，取出烧杯，烧杯中溶液呈现黑褐色，再加入0.5毫升浓硝酸轻轻搅拌除尽硫离子*，以防在实验过程中残余的硫离子扩散影响干扰实验^[7-10]。

(2) 铅于悬汞电极上的溶出电流：

取无离子水45毫升，加入0.01N的氯化钠4毫升和0.01N的氢氧化钠1毫升溶液作为支持电解质，通入高纯氮气10分钟用以充分除氧。然后在氮气保护及电磁搅拌，控制电压下电解富集5分钟，随后放置1分钟，再使电压从-10伏向-0.15伏阳极化进行扫描移动并记录下铅的溶出峰。然后加入定量配制的铅标准溶液进行比较。铅于电极上阳极溶出峰电流(i_P)与其铅离子(Pb)标准溶液浓度两者之间在上述条件之下呈现良好的线性关系。 $i_P = K(C)$ 式中： i_P 为溶出峰高单位厘米表示。

$[e]$ 为铅离子浓度单位用P. P. M. 表示。

如图2所示。另金属的阳极溶出峰电流(i_P)还与富集的时间，富集电位等有关。随其富集时间(t)增长而增高，随其富集电位之减低而增高。因此在整个实验程过中必须严格控制，在整个实验中其各个参考数要保持一致。

(3) 试剂的本底实验：

分别取0.1N硝酸钠；0.1N氯化钠；0.1N硝酸；和0.1N双氧水各5毫升用无离子水分别定容50毫升按其(2)进行试剂本底实验。如图III所示。在实验过程中由于使用试剂的纯度较高，故试剂经历多次实验(n=4)空白实验铅离子均未检出。

* 有关“微分脉冲极谱阴极溶出伏安法测定皮蛋中的硫离子”将另文发表。

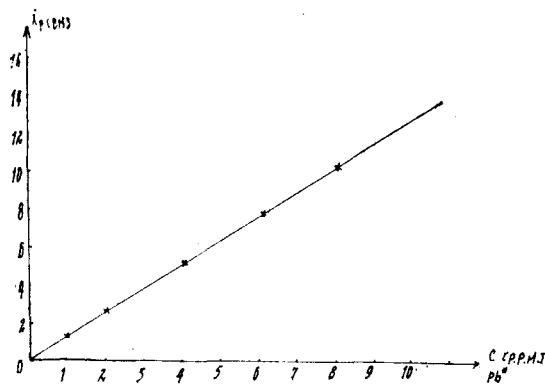


图 II. 铅于悬汞电极上溶出峰电流和浓度关系图。
支持电解质: 0.01N 氯化钠——0.01N 氢氧化钠。
仪器参数: 扫描方向: 正; 脉冲高度: 40mV; 阶梯高度: 1mV;
起始电位: -1.0V; 极化脉冲周期: 0.5sec; I_c 衰减时间:
20ms;
工作方式: 导数; 敏感度: 1×10^{-7} (A); 三电极系统; 平滑器: “4”。

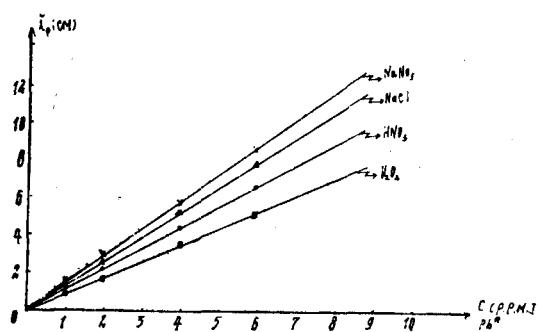


图 III. 铅标准溶液加尺法测定各试剂本底实验值
支持电解质: (1) 0.1N 硝酸钠溶液; (2) 0.1N 氯化钠溶液;
(3) 0.1N 硝酸溶液; (4) 0.0N 双氧水溶液;
仪器参数: 同图 II 所述。

(4) 季胺盐表面活性剂 CTAB 对脉冲极谱阳极溶出的增敏作用:

有关《季胺盐表面活性剂 CTAB 对脉冲极谱阳极溶出伏安法的影响及机制的探讨》已有报导^[6], 现在季胺盐表面活性剂 CTAB 存在下配合 D. P. A. S. V 法测定铅的结果如图 IV 所示, 可以看出在同一铅离子浓度下, 有无季胺盐表面活性剂 CTAB 等对铅的阳极溶出峰高不一样, 前者溶出峰电流 (i_P) 高度大于后者溶出峰电流 (i'_P) 高度。正因如此利用这点特性, 在测定过程中加入季胺盐表面活性剂的原因所在。

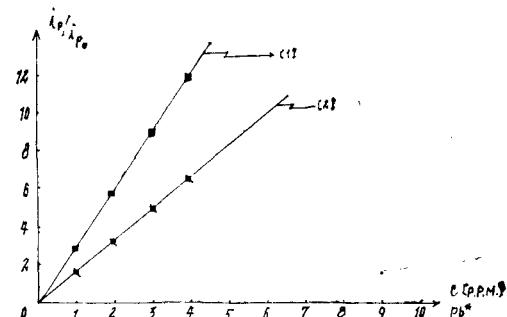


图 IV. 季胺盐表面活性剂 (CTAB) 对铅的阳极溶出的影响。
支持电解质: 0.1N 硝酸钠;
仪器参数: 同图 II 所述。
[1] 表示有季胺盐表面活性剂 CTAB 铅的阳极溶出峰。
[2] 表示无季胺盐表面活性剂 CTAB 铅的阳极溶出峰。
 i_P 表示季胺盐表面活性剂 CTAB 浓度为零时峰电流高度。

(5) 样品的测定:

取其高压消解后的样品 5 份同(1)所述, 分别加入 0.01 N 氯化钠 2 毫升作为支持电解质, 并加季胺盐表面活性剂 CTAB 使其含量 100 ppm 作为增敏剂, 加入 0.01 N 硝酸溶液 20 毫升, 再添加铅标准溶液使其分别含铅标准溶液 0.20; 0.40; 0.80; 1.20; 1.40 ppm, 最后用无离子水定容至刻度, 充分摇匀后通氮除氧, 电解富集, 静置后如(2)所述, 上机记录下铅的阳极溶出峰电流 (i_P) 与铅标准溶液浓度之间关系, 并重复两次实验, 作图外推求其结果如图 1 所示 4.5 PPM 或再换算成 mg/g 形式即为皮蛋(蛋清, 蛋黄混合物)中铅的含量。

(6) 皮蛋中不同部位壳、膜、清、黄铅离子含量的测定:

取其市售皮蛋一枚, 将泥皮剥净后, 按其皮蛋的壳、膜、清、黄四个部分采集。蛋壳, 清、黄各取 1.0 克, 蛋膜 0.3 克。并将上述四个样品分别装入有不同标志的耐温烧杯中, 如(1)中步骤加以消解后, 按(2)进行 D. P. A. S. V. 法加以测定, 其结果如表 I 所示。

(7) 同一皮蛋回收率、精密度实验及不同皮蛋样品分析结果:

取皮蛋一枚处理干净后, 取蛋清、蛋黄混合物 0.5 克如(1)处理后按(5)进行测定其回收率和精密度由表 II 给出。

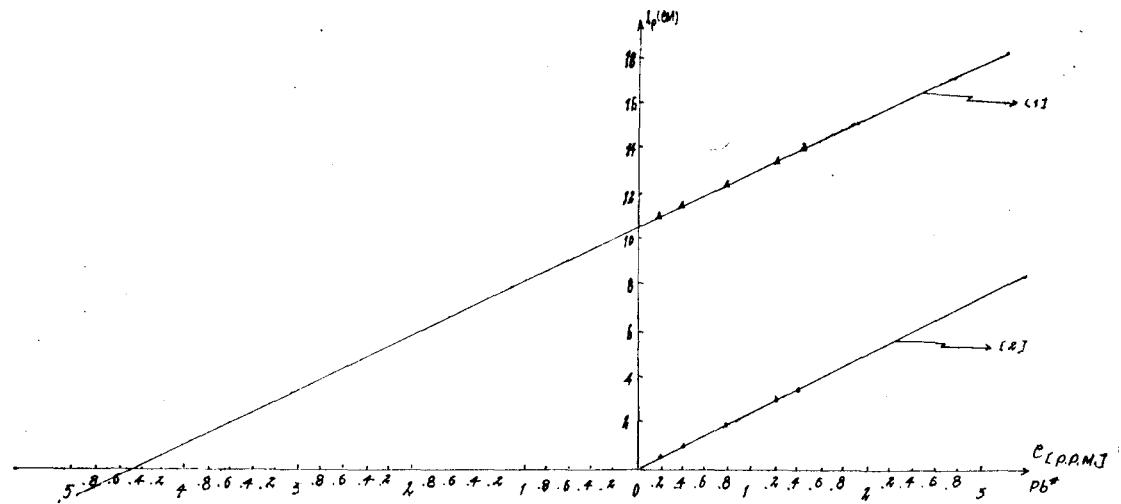


图 V：在季胺盐表面活性剂 CTAB 存在下用微分脉冲极谱阳极溶出伏安法对皮蛋消解液铅的含量的测定。

支持电解质：0.01N 氯化钠——0.01N 硝酸。

仪器参数：同图 II 所述。

[1] 皮蛋消解液曲线。

[2] 铅标准溶液曲线。

部位 编 号	市售皮蛋不同部位(壳、膜、清、黄)铅含量 PPM.		
	1#	2#	3#
蛋壳	87	100	92
蛋膜	200	198	210
蛋清	14	19	21
蛋黄	12	10	13

取市售皮蛋数枚处理干净后，取其蛋清、蛋黄混合物 0.5 克如(1)处理后按(5)进行测定其回收率和样品分析结果由表 III 给出。

实验结果和讨论

1) 加压消解或称封闭弹消解、高压釜消解等，在密闭的容器内用酸或碱进行湿法加压消解。它克服了敞口湿法消解的一些缺点如易受环境和容器的污染，对有机物的破坏较快，同时避免过渡炭化而造成损失。随着新兴合成材料的进展，特别是 PTFE 的出现为其在消解试样的应用，开辟了广阔的天地。

2) 皮蛋样品消解液待冷却后要进一步加入硝酸除去。因皮蛋腌制过程会有硫离子产生，在阳极溶出伏安法选用悬汞电极金属汞与其硫

样品分 析次数 编号	原样品 含铅量	外加铅量	测得值	准确度 (%)(CH)	回收率 (%)	市售同一批蛋中铅的回收率精度实验结果 PPM.	
						±X	±X ²
1.	4.5	5.0	13.2	9.4	99	-0.11	0.0121
2.	"	"	13.3	9.5	100	-0.01	0.0001
"	"	"	13.3	9.5	100	-0.01	0.0001
"	"	"	12.6	9.0	95	-0.51	0.2601
"	"	"	14.0	10.0	105	+0.49	0.2401
"	"	"	12.7	9.1	96	-0.41	0.1681
"	"	"	12.9	9.2	97	-0.31	0.0961
"	"	"	13.7	9.8	103	+0.29	0.0841
"	"	"	13.3	9.5	100	-0.01	0.0001
"	"	"	13.6	9.7	102	+0.19	0.0361
"	"	"	14.0	10.0	105	+0.49	0.2401
						$\bar{X} = 9.51$	$\sum \Delta X / 131$

$$S = \sqrt{\frac{\sum \Delta X^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{1.1391}{11-1}} = \sqrt{0.11391} = \pm 0.3375$$

$$\text{偏差 \%} = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{0.3375}{9.51} \times 100\% = 0.03548 \times 100\% \\ = 3.35\%$$

离子发生化学反应生成 HgS ($K_{SP} = 1.6 \times 10^{-52}$) 扰，影响金属汞齐生成，因而硫离子必须除掉。

表Ⅲ 市售皮蛋中铅的回收实验和样品分析结果

序号	样品 原样品含 铅量	加入铅量	测得铅含量					回收率(%)					平均回收 率(%)
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
1	4.5	5	9.1	9.4	9.5	10.0	9.3	9.6	9.9	10.0	10.5	9.8	99.6
2	5.5	5	10.1	10.4	10.9	11.0	10.5	9.6	9.9	10.4	10.5	10.0	101
3	7.9	5	12.5	12.9	12.1	13.2	13.0	9.7	10.0	9.4	10.2	10.1	98.8
4	4.2	10	14.0	14.1	14.7	13.9	14.4	9.9	9.9	10.4	9.9	10.1	100.4
5	8.1	10	17.9	18.4	18.0	18.0	18.2	9.9	10.2	9.9	9.9	10.1	100

表Ⅳ 敞口封闭湿法消解比较一览表

内 容 项 目	湿 法 消 解	
	敞 口 烧 瓶	封 闭 加 压 容 器
优	1. 设备比较简单，在一般条件下即可进行实验。 2. 资金费用低廉。	1. 容器内温度较高有利于样品的消解。 2. 避免了氧化剂造成分析的误差。 3. 不受环境和容器的污染。 4. 省时消解完成。
占		
缺	1. 由于敞口温度较低，不易消解完全。 2. 受周围环境和容器的污染较严重。 3. 消解时间特别长，酸碱有一定危险性。	1. 所使用的材料的使用较高，光学玻璃，一般不易加工。 2. 如若用PTFE作衬里时，温度125℃，才能使样品分解出来。
占		

3) 皮蛋鲜美可口，食而不腻，因蛋白质在酸、碱性条件下发生水解生成氨基酸，氨基酸之中一种谷氨酸与配料中纯碱发生作用生成谷氨酸钠，故食用起来更为可口。

4) 本实验对皮蛋各部位铅含量进行了测定，由其表 I 可以看出铅的分布是蛋膜>蛋壳>蛋清>蛋黄，皮蛋中铅由外向内逐渐减少，蛋膜、蛋壳含铅相当之高，食用时必须把蛋膜、蛋壳除尽，还要注意防食用过多后铅危害机体。这结果和有关方面报导是一致的^[11]

5) 铅是人体之中非需要的有毒有害元素之一，它对形成皮蛋的固有风味与色泽方面有一定作用，可能由于铅在蛋白质及水解物流基等作用结果所致，对成熟度有一定作用。可否用与铅的性质相似，又可与蛋白质及水解产物疏基而作用的锌和铜来代替^[12]。锌是酶的激活

剂，是酶呈现活力不可少的因子，锌离子能激活肠磷酸酶及肝、肾过氧化氢酶，为胰岛素合成所必需。铜摄取量过低，可促进血胆固醇升高导致主动脉弹性减降。酪氨酸是能转变成黑色素的物质，而酪氨酸酶是由酶蛋白和铜离子相结合而成的，缺少铜离子就没有催化活性。(山西省×医院用硫酸铜治疗白癜风。)目前，冠心病增加不仅由食物铜低含量引起，而且还与铜锌比例相关。若用氧化锌、氧化铜来代替氧化铅制作皮蛋若可行，不仅保持皮蛋传统风味和特色则有益于身体，这有待于进一步实验进取求之。并建议生产单位目前设法在保持皮蛋风味前提下降降低金生粉的用量。

6) 如若用物理涂汞膜电极即 Ag/Ag·Hg/Hg 来代替悬汞电极进行实验，同样可以得到较好的结果，但要注意银基汞膜电极不使用时要将其浸没于无离子水中保持 Ag·Hg 银汞齐，外层汞膜不易与内层银丝相接触生成 Ag·Hg 银汞齐而消失。这样电极可使用十天左右，与有关方面报导一致^[13]。

7) 用此法不仅对皮蛋中微量元素进行测定，还可以用来测定其它带有颜色的食品，岩石、钢铁等，从而为季胺盐表面活性剂 CTAB 存在下用 D.P.A.S.V. 法测定微量、痕量金属元素，用 D.P.C.S.V. 法测定非金属元素作出一个范例，打开一个新的应用途径，并可望其在微量元素测定中能占有较重要的地位。

8) 阳极溶出时在底液中加入一定量季胺盐

表面活性剂 CTAB 等，利用其增敏作用，用以克服其它有机物质及阴离子表面活性剂等物质对电极的干扰，从而强化了电极的抗干扰的能力，进而对微量、痕量金属元素加以检测。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部，《食品卫生检验方法》(理化部分)，技术标准出版社，22，(1979)。
- [2] 裴家奎、顾庆超，《元素和人》江苏科学技术出版社，74—79(1979)。
- [3] D.D.Hemphill, G.J.Marienfela, R.S.Reddy and J.O. Pierce, Arch. Environ. Health, 28: 190 (1974)。
- [4] 上海第一医学院主编，《环境卫生学》，人民卫生出版社，97—101(1981)。
- [5] 陈自强等，《环境化学》，Vol. 2, 25 (1983)。
- [6] 陈自强，《中国酿造》，Vol: 2, 25(1983)。
- [7] A.V.Eenbregen and E.Bruninn, Anal. Chem. Acta, 98, 405,(1978)。
- [8] 武田道夫、稻益猷二、富田辉雄、滨田盛承、腾浦洋，下关水产大学校杂志，23, 145—153, (1975)。
- [9] L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschopel, G. Toelg, Z. Anal. Chem., 260(3), 207(1973)
- [10] 池家祥，《地质地球化学》，第4期，9—18，(1977)。
- [11] 王阶标等，《食品科学》，第1期，61—63(1984)。
- [12] 中华人民共和国商品检验局，《皮蛋的加工与检验》，中央财政经济出版社，(1979)。
- [13] J. P. Riley et al' Analytica Chimica Acta, 130, 199—201, (1980)。

时髦饮料——汽酒和香槟的调查

重庆市卫生防疫站 欧阳章

我市地处长江上游，是世界著名的火炉之一。盛夏季节，酷暑难当，清凉饮料便成为老幼皆喜的解暑之物，尤以含低浓度酒精的饮料更是佳品。为此各种汽酒、香槟应运而生。我们对本市13个生产厂所产的24个品种进行了理化和微生物检验，现报导于下：

一、检验项目及结果：

1. 感官检验：

厂号	厂名	检品号	检品名	外观
1	重庆市长江农工商联	1	红玫瑰香槟	樱桃红色
	公司食品	2	可可香槟(奶油)	浅咖啡色
		3	广柑汁汽酒	淡黄橙色
		4	葡萄汽酒	浅橙色
2	重庆市井口饮料罐头厂	5	重庆香槟	浅咖啡色
		6	桑椹汽酒	樱桃红色
		7	柠檬汽酒	淡柠檬黄色

3	重庆市统井矿泉饮料厂	8	朱古力香槟	咖啡色
		9	矿泉柠檬汽酒	淡柠檬黄色
		10	御香槟	黄橙色
		11	巧克力矿泉香槟	浅咖啡色
4	重庆市北碚区东风饮料厂	12	柠檬汽酒	淡柠檬黄色
		13	广柑汽酒	黄橙色
5	重庆市饮料厂	14	芸香汽酒	无色
		15	巧克力香槟	浅咖啡色
6	重庆市饮料二厂	16	可可香槟	同上
		17	咖啡香槟	同上
7	重庆市缙云食品厂	18	柠檬汽酒	淡柠檬黄色
8	重庆市前进罐头厂	19	同上	同上
9	重庆市长寿县饮料厂	20	同上	同上
10	重庆市长寿湖食品厂	21	同上	同上
11	重庆市巴县冷制食品厂	22	同上	同上
12	重庆市江北区冰糕厂	23	北极汽酒	同上
13	重庆市广柑酒厂	24	小香槟	淡黄色