

# 微波消解-Nafion 修饰电极溶出伏安法 测定海带中的铅含量

李 静<sup>1</sup>, 李红波<sup>1,2,\*</sup>, 范大和<sup>1</sup>, 王 伟<sup>1</sup>, 胡效亚<sup>2</sup>

(1.盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051; 2.扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

**摘 要:** 建立一种基于微波消解-Nafion 修饰电极溶出伏安法用于检测海带中的铅离子。铅离子在 $-0.62\text{V}$ 处出现了清晰的氧化峰。对 Nafion 的浓度、缓冲液的 pH 值、富集电位、富集时间及可能存在的干扰物质进行考察。铅离子在 $6.0\sim 16.0\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性关系, 线性相关性系数为 0.9984, 检出限为 $0.04\mu\text{g/L}$ 。结果表明, 该传感器在过量的干扰离子存在条件下, 表现出超灵敏性和有效性。

**关键词:** 微波消解; 溶出伏安法; Nafion; 修饰电极; 铅

## Microwave Digestion Followed by Stripping Voltammetric Determination of Lead in Kelp Using Nafion Modified Electrode

LI Jing<sup>1</sup>, LI Hong-bo<sup>1,2,\*</sup>, FAN Da-he<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, HU Xiao-ya<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Biology Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

**Abstract:** A stripping voltammetry method to determine lead in kelp was developed on a nafion modified electrode after microwave digestion. The oxidation peak of lead was well defined at  $-0.62\text{V}$ . The influence factors nafion concentration, buffer pH, deposition potential, accumulation time and potential interferences were investigated. The sensor used exhibited linear behavior in the range of  $6.0$  to  $16.0\mu\text{g/L}$  (0.9984 correlation coefficient) with a detection limit of  $0.04\mu\text{g/L}$ . In addition, this sensor was ultrasensitive and effective even in the presence of several excess potential interfering ions.

**Key words:** microwave digestion; stripping voltammetry; nafion; modified electrode; lead

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)10-0107-03

海带中含有丰富的优质蛋白、氨基酸、维生素和人体必需的磷、镁、钠、钾、钙、碘、铁、硅、锰、锌等矿物质。随着科学技术的发展, 海带食品的开发引起了人们的广泛重视。但是, 由于环境污染的不断加重, 海水受到铅等重金属污染, 在海带中积累、富集, 产生食物链浓缩, 当人们食用了这些高浓度的产品时, 将在人体内蓄积, 继而危害人类的健康。欧盟、美国和日本等发达国家对于藻类食品中铅等重金属有明确的限量要求, 我国于 2005 年也出台了针对海带等藻类的食品卫生标准<sup>[1]</sup>。目前, 检测铅含量的方法主要有原子吸收光谱法<sup>[2-6]</sup>、原子发射光谱法<sup>[7-10]</sup>、原子荧光

光谱法<sup>[11-12]</sup>以及电化学法<sup>[13-18]</sup>等, 但是已报道的光谱检测方法具有耗时长、仪器昂贵、灵敏度较低等特点。目前报道的电化学方法中主要以铋膜等材料修饰电极测定重金属离子, 而 Nafion 用于电极修饰材料测定重金属离子的文献却鲜有报道。本实验采用微波消解-Nafion 修饰电极溶出伏安法在优化的实验条件下测定海带中的铅含量。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

收稿日期: 2010-08-19

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(20875081; 21075107); 盐城工学院自然科学基金项目(XKY2009009; XKY2009010); 盐城市科技项目(YK2009032)

作者简介: 李静(1978—), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为重金属离子检测。E-mail: hnzklhz@yahoo.com.cn

\* 通信作者: 李红波(1979—), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为食品电化学检测。E-mail: lhbchem@163.com

鳞片石墨和 Nafion 上海国药试剂有限公司; 100mg/L 的  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  等离子都由对应的盐配制, 使用之前再用缓冲溶液稀释至所需浓度; 0.1mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液; 其余试剂均为分析纯; 实验用水均为二次蒸馏水。

CHI760D 电化学分析仪(三电极体系: 工作电极为 Nafion 修饰碳糊电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 对电极为铂丝电极) 上海辰华仪器有限公司; KQ118 型超声波清洗器 中国昆山市超声仪器有限公司; pH5-25 精密 pH 计 中国上海雷磁仪器厂。

## 1.2 方法

### 1.2.1 海带样品的处理

称取捣碎样品 0.5g 于 100mL 聚四氟乙烯消化罐中, 加入 5.0mL 浓  $\text{HNO}_3$  浸泡 1h 后, 再加入 2.0mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 安装好微波消解装置, 按表 1 所列微波消解程序消解样品, 冷却后取出消化液, 用二次蒸馏水定容到 10mL 容量瓶中, 待测定。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

步骤	1	2	3	4	5
功率/W	250	0	250	450	650
保持时间/min	2	2	5	5	5

### 1.2.2 Nafion 修饰电极的制备

鳞片石墨粉与石蜡油以质量比 2:1 充分搅匀后涂抹在裹着绝缘层的碳棒的一端, 碳棒的另一端连接导线, 通过更换碳棒表面的石墨浸蜡来实现电极表面的更新; 制备好的碳糊电极表面滴涂质量分数 5% 的 Nafion 2 $\mu\text{L}$ , 晾干后便成 Nafion 修饰电极(nafion modified CPE)。

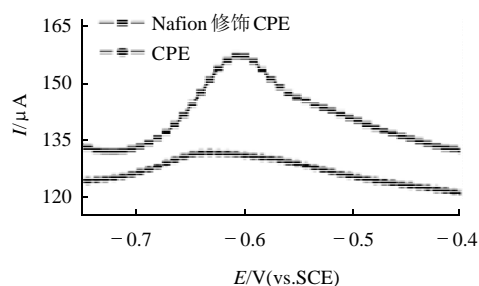
### 1.2.3 方波溶出伏安法

在  $-0.75 \sim -0.30\text{V}$  区间内, 在 pH4.5 的 0.1mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液中, 300s 富集时间优化条件下对稀释后的  $\text{Pb}^{2+}$  作方波溶出伏安测试, 其工作条件为振幅 0.05V、频率 50Hz、电位增量 0.008V。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{Pb}^{2+}$ 在不同电极上的电化学行为

10.0 $\mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  在 0.1mol/L pH4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液中研究不同电极上的方波阳极溶出伏安行。从图 1 可以看出, 比起 CPE,  $\text{Pb}^{2+}$  在 Nafion 修饰 CPE 上的氧化电位发生了正移且电流有明显地增大, 这说明 Nafion 能够通过离子交换使得更多的被测离子集中在电极表面, 同时因为 Nafion 的绝缘性能使得电子传递速率减小, 电位正移<sup>[19]</sup>。



条件: 10.0 $\mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  在 0.1mol/L pH4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液中, 富集电位和时间分别是  $-1.2\text{V}$  和 60s。图 2 同。

图 1 不同电极上的方波阳极溶出伏安曲线

Fig.1 Square-wave anodic stripping voltammograms of 10.0  $\mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  in 0.1 mol/L sodium acetate buffer solution (pH 4.5) on different electrodes

### 2.2 Nafion 质量分数的优化

Nafion 能起电极增敏作用, 但是并非质量分数越大越好。因此, 不同质量分数(0.2%~0.8%)的 Nafion 对峰电流的影响进行研究。结果表明, 随着质量比加大, 峰电流呈增大趋势, 直到 0.5% 时, 峰电流达到最大, 大于 0.5% 时峰电流呈衰减趋势。因此选择 Nafion 最佳质量分数为 0.5% 的。

### 2.3 pH 值的优化

缓冲溶液不同的 pH 值(3.6~5.3)对峰电流的影响进行考察。实验结果表明, pH4.5 时峰电流最大。pH < 4.5 时的弱峰电流可以解释为, 此时溶液中有更多的氢离子跟铅离子竞争, 从而影响铅离子到达电极表面; 而 pH > 4.5 时的弱峰电流可以解释为, 此时缓冲溶液中更多的钠离子跟铅离子竞争, 从而影响铅离子到达电极表面以及随着 pH 值的增大, 铅离子发生了水解。因此, pH4.5 被选为最佳 pH 值。

### 2.4 富集电位和富集时间的优化

先固定富集时间为 60s, 改变富集电位( $-0.8 \sim -1.4\text{V}$ )。结果表明, 富集电位从  $-0.8\text{V}$  增大到  $-1.2\text{V}$  时, 峰电流逐渐增大, 在  $-1.2\text{V}$  时达到最大; 大于  $-1.2\text{V}$  时, 峰电流减小。因此可以认为, 更负的电位有助于富集; 小于  $-1.2\text{V}$  时, 峰电流亦减小, 可以解释为此时电极表面有大量的氢气泡生成, 影响铅离子在电极表面的富集。固定富集电位为  $-1.2\text{V}$ , 考察不同的富集时间(60~420s), 结果表明, 随着富集时间的延长, 峰电流随着增大, 当达到 300s 时, 峰电流增幅很小, 说明电极表面几乎达到饱和状态。因此,  $-1.2\text{V}$  和 300s 被选为最佳富集电位和富集时间。

### 2.5 修饰电极的寿命及重现性

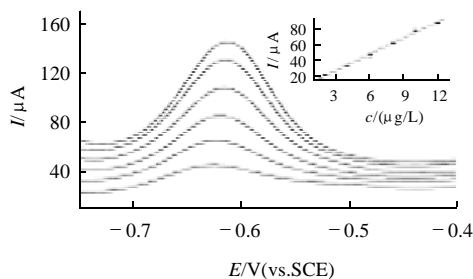
为了验证该修饰电极的可行性, 电极寿命及其重现性也得到了研究。同一修饰电极搁置一个月后再用来测定等浓度的铅离子标准溶液, 其电流值下降 4.1%, 可

见该电极的寿命能满足测试的需要;分别更换碳棒上的石墨浸蜡10次并分别滴涂Nafion,然后测定同浓度的铅离子标准溶液,结果表明,测得的电流值相差不超过4.5%,表明该修饰电极重现性良好。

## 2.6 方波阳极溶出伏安法测定海带中的铅离子

### 2.6.1 线性范围和检出限

在优化的实验条件下,应用方波阳极溶出伏安法对 $Pb^{2+}$ 进行测定。图为不同质量浓度的 $Pb^{2+}$ 在修饰电极上的溶出伏安曲线,角图描述了 $Pb^{2+}$ 质量浓度与峰电流的线性关系。 $Pb^{2+}$ 的峰电流 $I_p$ 与其质量浓度在 $6.0 \sim 16.0 \mu g/L$ 范围内呈良好的线性关系,线性方程为 $I_p/\mu A = 6.03 + 7.04c/(\mu g/L)$ ,  $r = 0.9984$ ;检出限为 $0.04 \mu g/L$ ,比石墨炉原子吸收光谱法<sup>[4]</sup>报道的检出限低两个数量级。对含有 $12.0 \mu g/L$   $Pb^{2+}$ 的缓冲液,连续9次测定,相对标准偏差(RSD)为3.52%,表明该检测方法重现性好。



角图为峰电流随铅离子质量浓度变化的线性关系。  
电位增量8 mV, 振幅50 mV, 频率50 Hz。

图2 不同质量浓度铅离子在优化条件下的方波阳极溶出伏安曲线  
Fig.2 Square-wave anodic stripping voltammograms and calibration curve of  $Pb^{2+}$  in 0.1 mol/L sodium acetate buffer solution (pH 4.5) on Nafion modified CPE under optimized conditions

### 2.6.2 干扰实验

研究了200倍浓度的 $NH_4^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $SCN^-$ 、 $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $I^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 和 $NO_3^-$ 等对 $10 \mu g/L$   $Pb^{2+}$ 在修饰电极上方波阳极溶出伏安法测定的影响,结果表明, $Cu^{2+}$ 对 $Pb^{2+}$ 测定的干扰较大,其余离子影响较小。 $Cu^{2+}$ 的影响可能是由于在富集过程中与 $Pb^{2+}$ 在电极上形成混合层,改变了电极的性能,从而影响了 $Pb^{2+}$ 的测定。

### 2.6.3 样品的测定及回收率实验

表2 海带中铅离子的回收率  
Table 2 Recoveries of  $Pb^{2+}$  from spiked kelp

样号	测量值/ $\mu g/L$	加入量/ $\mu g/L$	检出量/ $\mu g/L$	回收率/%
1	6.121	1.0	7.083	96.2
2	6.121	2.0	8.262	107.1
3	6.121	4.0	10.205	102.1

对海带样品微波消解后取其清液,用本法对其进行

测定;为了验证本方法的可行性,进一步地做了回收率实验(表2)。结果表明,回收效果良好,本方法可以用来测定海带的 $Pb^{2+}$ 。

## 3 结 论

运用微波消解海带,避免了其中大量蛋白质、氨基酸、维生素等物质对电化学法测定 $Pb^{2+}$ 的影响;方波阳极溶出伏安法测定海带中 $Pb^{2+}$ 含量具有试样用量少、灵敏度高、检出限低、反应速度快、稳定性好和操作简单等特点;为海带中 $Pb^{2+}$ 的超痕量检测提供了一种新方法。

## 参考文献:

- [1] 庞艳华,王玉萍,薛大方,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定海洋藻类食品中铅、镉含量[J].分析试验室,2010,29(1):200-202.
- [2] JURADO J M, MARTÍN M J, PABLOS F. Direct determination of copper, lead and cadmium in aniseed spirits by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Food Chem, 2007, 101(3): 1296-1304.
- [3] 郭金英,李丽,刘开永,等.石墨炉原子吸收光谱直接进样法测定红葡萄酒中铅[J].食品科学,2009,30(18):233-236.
- [4] 王天顺,杨玉霞,朱俊杰,等.微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定食糖中的铅[J].广西农业科学,2009,40(8):1034-1035.
- [5] 陈学泽,梁静.预富集-氢化物发生原子吸收光谱法测定饮料中的痕量铅[J].分析测试学报,2006,25(5):118-120.
- [6] 胡林水,何连军,郑珩.微波消化-石墨炉原子吸收法测定银杏叶提取物中铅的含量[J].中成药,2006,28(3):434-436.
- [7] 王云美,王元忠,赵自仙,等.大花红景天中镉和铅的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定[J].时珍国医国药,2010,21(5):1062-1063.
- [8] 王云美,王元忠,张仲凯.氢化物发生-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定中药大花红景天中痕量铅[J].理化检验:化学分册,2010,46(6):666-668.
- [9] 张金生,董媛,李丽华.微波等离子体炬原子发射光谱法测定葡萄酒中的铅[J].食品与发酵工业,2005,31(9):85-87.
- [10] 黄志勇,杨妙峰,陈艳红,等.茶叶和蔬菜中铅的同位素稀释电感耦合等离子体质谱的测定[J].分析试验室,2005,24(6):65-68.
- [11] 杨定清,周娅,谢永红,等.氢化物原子荧光光谱法测定发酵辣椒制品中铅[J].光谱实验室,2010,27(3):1178-1180.
- [12] 刘菊香.微波消解-氢化物原子荧光法在食醋铅测定中的应用研究[J].中国调味品,2009,34(10):73-75.
- [13] 公维磊,杜晓燕,王舒然,等.预镀铂膜修饰铂电极差分脉冲溶出伏安法测定痕量铅、镉[J].分析化学,2008,36(2):177-181.
- [14] LI Yonghong, LIU Xiaoying, ZENG Xiandong, et al. Simultaneous determination of ultra-trace lead and cadmium at a hydroxyapatite-modified carbon ionic liquid electrode by square-wave stripping voltammetry[J]. Sens Actuators B, 2009, 139(2): 604-610.
- [15] SHAMS E, BABAEI A, SOLTANINEZHAD M. Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of Morin[J]. Anal Chim Acta, 2004, 501(1): 119-124.
- [16] KADARA R O, TOTHILL I E. Resolving the copper interference effect on the stripping chronopotentiometric response of lead(II) obtained at bismuth film screen-printed electrode[J]. Talanta, 2005, 66(5): 1089-1093.
- [17] XU He, ZENG Lingping, HUANG Dekun, et al. A nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: an alternative to mercury-based electrodes[J]. Food Chem, 2008, 109(4): 834-839.
- [18] HU Zhongmin, SELISKAR C J, HEINEMAN W R. PAN-incorporated Nafion-modified spectroscopic graphite electrodes for voltammetric stripping determination of lead[J]. Anal Chim Acta, 1998, 369(1/2): 93-101.
- [19] TORMA F, KÁDÁR M, TÓTH K, et al. Nafion/2,2-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry[J]. Anal Chim Acta, 2008, 619(2): 173-182.