

实验技术与方法

铟膜修饰电极差分脉冲溶出伏安法测定食品中痕量铅、镉

公维磊, 杨金玲, 王长芹

(济宁医学院, 山东 济宁 272067)

摘要:目的 考察并优化同位镀铟膜电极差分脉冲溶出伏安法测定铅、镉的条件。方法 采用差分脉冲溶出伏安法,以铟膜修饰金电极作为工作电极测定食品中痕量铅、镉离子。结果 铅、镉在铟膜电极上可得到灵敏的溶出峰,铅、镉的溶出电位分别为 0.58 V (E_{pb}) 和 0.81 V (E_{cd})。当电沉积时间为 180 s 时,铅、镉的检出限分别为 1.95 和 2.10 $\mu\text{g/L}$, RSD 分别为 1.14% 和 0.95%,铅、镉溶出峰电流同 0 ~ 100 $\mu\text{g/L}$ 铅、镉离子呈良好的线性关系 ($r \geq 0.997$)。结论 利用本方法测定了食品样品中铅、镉的含量,并与石墨炉原子吸收分光光度法做了对比,结果令人满意,同时使用铟膜修饰电极可避免使用汞膜电极带来的环境污染。

关键词: 同位镀铟膜; 金电极; 差分脉冲溶出伏安法; 铅; 镉; 食品污染物; 食品安全

中图分类号: O657.1 文献标识码: B 文章编号: 1004-8456(2011)06-0524-04

In-situ plating antimony film on gold electrode for the determination of lead and cadmium by differential pulse stripping voltammetry

Gong Weilei, Yang Jinling, Wang Changqin

(Jining Medical College, Shandong Jining 272067, China)

Abstract: Objective To investigate and optimize the experiment conditions of determining lead and cadmium with antimony film-plated electrode. **Methods** Antimony film-plated gold electrode was prepared by in-situ plating for the determination of trace lead and cadmium by differential pulse stripping voltammetry. **Results** Lead and cadmium displayed well defined peaks in the antimony film-plated electrode by differential pulse stripping voltammetry; and the stripping potential were 0.58 V and 0.81 V for lead and cadmium respectively. Following a 180 s preconcentration, the oxidation peak currents changed linearly with the concentration of lead and cadmium over the range from 0 to 100 $\mu\text{g/L}$ ($r \geq 0.99$), and the detection limits of lead and cadmium were 1.95 and 2.10 $\mu\text{g/L}$, RSD were 1.14% and 0.95% respectively. **Conclusion** The antimony film-plated electrode was applied to the determination of lead and cadmium in food samples. Comparing with Graphite furnace atomic absorption spectrometry, the concordance of results was satisfactory. Environmental pollution could be avoided by using the antimony film-plated electrode instead of mercury film electrode.

Key words: In-situ plating antimony film electrode; gold electrode; differential pulse stripping voltammetry; lead; cadmium; food contaminants; food safety

阳极溶出伏安法广泛应用于环境或食品中重金属离子的测定^[1-2],常用的工作电极为汞电极^[3-4]。鉴于汞的毒性较高,近年来出现了较多新型环保电极用于替代汞电极,如 ACBK 固体石蜡碳糊修饰电极^[5]、双硫脲修饰玻碳电极^[6]、铟膜修饰电极^[7-8]等化学修饰电极以及生物传感器^[9]。2007 年, Hocevar 等^[10]首次在玻碳电极表面修饰铟膜并用于铅、镉等的溶出分析。铟是铊的同族元素,其毒性较低,而且铟膜电极较铊膜电极具有更

宽的工作电位,铅、镉溶出峰分离良好。实验采用同位镀铟膜法修饰金电极,差分脉冲溶出伏安法同时测定 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} ,并对食品中的铅、镉进行了测定。该方法具有较高的准确度和精密度,而且检出限低,操作较为简便。

1 材料与方 法

1.1 仪器及试剂

LK2005A 型电化学分析仪; KQ-50B 型超声波清洗器; pH S-25 数显 pH 计; HANGPING FA2104 电子天平; 金电极 ($d = 2 \text{ mm}$)、参比电极 (Ag/AgCl 电极, CH Instruments, Inc)、辅助电极 (铂片电极); 自动超纯水机,微量移液器, Al_2O_3 (0.05 μm) 研磨剂,

收稿日期: 2011-05-03

基金项目: 济宁医学院青年科学基金项目课题

作者简介: 公维磊 男 讲师 研究方向为食品卫生检验 E-mail: gongweileiha@163.com

电极抛光布(CH Instruments, Inc)。

Pb²⁺标准储备液(1 000 mg/L,天津市光复精细化工研究所); Cd²⁺标准储备液(1 000 mg/L,天津市光复精细化工研究所); SbCl₃(分析纯,天津市光复精细化工研究所); HCl溶液(0.01 mol/L); HNO₃(分析纯)、HClO₄(优级纯); 实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 金电极预处理

用Al₂O₃悬浊液在抛光布上抛光金电极,超纯水超声清洗2次,每次2 min,然后将电极放在1 mmol/L K₃Fe(CN)₆+1 mol/L KNO₃溶液中,在0.1~0.4 V范围内进行循环伏安扫描(v=0.05 V/s),直至ΔE_p≤75 mV。

1.2.2 同位镀铈膜修饰金电极差分脉冲溶出伏安法测定

1.2.2.1 差分脉冲溶出测定

将金电极、Ag/AgCl电极参比电极、铂片电极组成三电极系统,置于20 ml含5×10⁻⁶ mol/L Sb³⁺、0~100 μg/L Pb²⁺、Cd²⁺的0.01 mol/L HCl溶液(pH2)中,在-1.2 V搅拌富集180 s,静止10 s后,进行溶出伏安扫描(-1.0~0 V),测定Pb²⁺、Cd²⁺的溶出电位及电流。

1.2.2.2 电极清洗

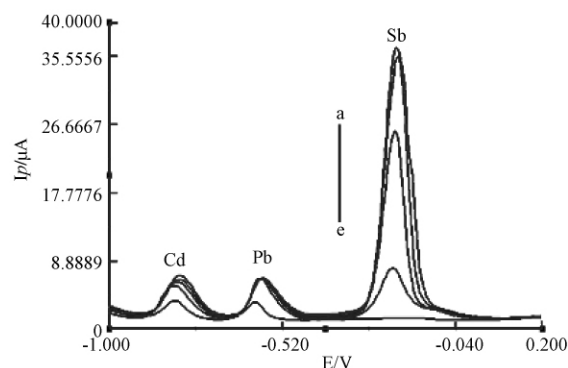
将铈膜修饰电极于+0.3 V电位下保持30 s并搅拌,清洗电极表面杂质。

2 结果

2.1 Sb³⁺浓度的影响

在同位镀铈膜法中,需将Sb³⁺加入到样品底液中,Sb³⁺同待测离子一同沉积到电极表面。在相同实验条件下,Sb³⁺浓度和镀膜时间决定了修饰铈膜的厚度,因此Sb³⁺浓度是影响同位镀铈膜电极性能的重要因素。一般来说,为避免饱和效应,Sb³⁺浓度要高于待测离子浓度^[11]。本实验采用金电极表面同位镀铈膜法制得铈膜修饰电极。图1为金电极在含有不同浓度Sb³⁺及50 μg/L Pb²⁺、Cd²⁺的0.01 mol/L HCl溶液(pH2)中的差分脉冲溶出伏安图。由图1可见,Pb、Cd的溶出峰电位分别为-0.58、-0.81 V,峰形良好,而且Pb、Cd峰电流随Sb³⁺浓度升高而逐渐增高,当Sb³⁺浓度高于2.5×10⁻⁶ mol/L时,Pb、Cd峰电流增高较小。实验选取的Sb³⁺浓度为5×10⁻⁶ mol/L。在同位镀铈膜法中,Sb³⁺直接加入到样品底液中,Sb同待测离子一同沉积到电极表面,简化了实验步骤。

2.2 富集时间和富集电位的影响



注: a. 5×10⁻⁶ mol/L, b. 3.75×10⁻⁶ mol/L, c. 2.5×10⁻⁶ mol/L, d. 1.25×10⁻⁶ mol/L, e. 0.25×10⁻⁶ mol/L; 富集电位(preconcentration potential): -1.2 V,富集时间(preconcentration time): 180 s,初始电位(initial E): -1.0 V,终止电位(final E): 0.3 V,电位增量(increase E): 0.004 V,脉冲幅度(amplitude): 0.1 V,脉冲宽度(pulse width): 0.06 s,脉冲间隔(sampling width): 0.02 s,静止时间(quiet time): 10 s [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = 50 μg/L。

图1 同位镀铈膜法Sb³⁺浓度的影响

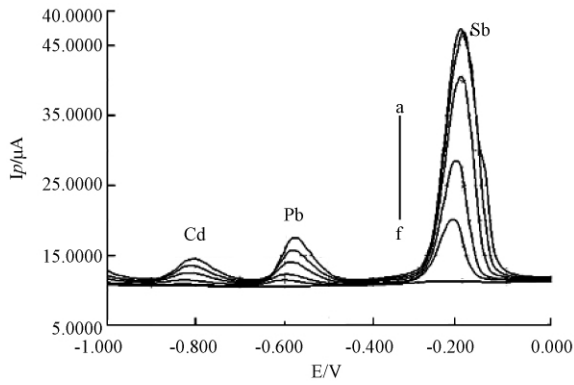
Figure 1 Stripping voltammograms for 50 μg/L Pb²⁺ and Cd²⁺ on *in-situ* antimony film-plated gold electrode using different concentrations of Sb³⁺

阳极溶出伏安法富集方式有全部电沉积和部分电沉积。前者分析灵敏度高,但分析速度慢;后者虽然灵敏度低,但可缩短分析时间。因此分析中多采用部分电沉积法^[11]。图2为在搅拌条件下富集时间(0~300 s)对Pb、Cd的溶出峰电流的影响。由图可见,Pb²⁺、Cd²⁺的溶出峰电流随富集时间的增长而增高。在样品测定中,可根据Pb、Cd含量选择合适的富集时间。

富集电位一般控制在比待测离子峰电位负0.2~0.4 V。富集电位离峰电位太近,电积电流不稳定,影响溶出电流的重现性。富集电位太负,则后放电物质尤其是H⁺可能放电析出,对测定产生干扰^[11]。富集电位对Pb、Cd的溶出峰电流的影响见图3。Cd的溶出峰电流随富集电位的负移逐渐增大;但富集电位对Pb的溶出峰电流影响较小,由图可见Pb的溶出峰电流从-1.2 V起便趋于稳定。实验选择的富集时间和富集电位分别为180 s和-1.2 V。

2.3 线性范围、检出限和重现性

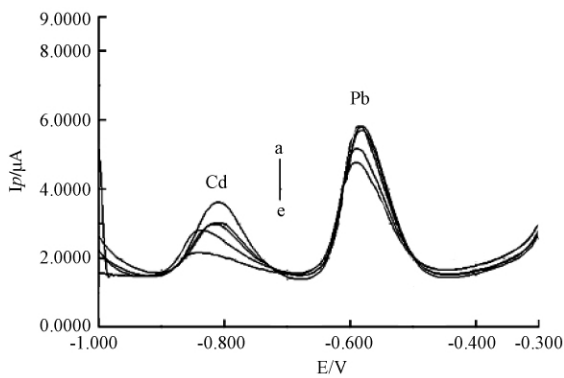
使用同位镀铈膜电极对不同浓度Pb²⁺、Cd²⁺进行差分脉冲溶出伏安法测定,研究了Pb²⁺、Cd²⁺浓度与溶出峰电流的关系。当富集时间为180 s时,Pb、Cd溶出峰电流与0~100 μg/L Pb²⁺、Cd²⁺呈较好的线性关系(见图4)。线性回归方程、回归系数、浓度范围及检出限(L=3Sb/S)见表1。同位镀铈膜电极进行5次测定,RSD分别为1.14%、0.95%。表明此电极对Pb²⁺、Cd²⁺同时测定具有较好的精密度。



注: a. 300 s , b. 180 s , c. 120 s , d. 60 s , e. 30 s , f. 0 s;
富集时间: 0 ~ 300 s , 富集电位: -1.2 V , 其他条件同图 1。

图 2 富集时间对 50 μg/L Pb²⁺、Cd²⁺ 差分脉冲溶出伏安法测定的影响

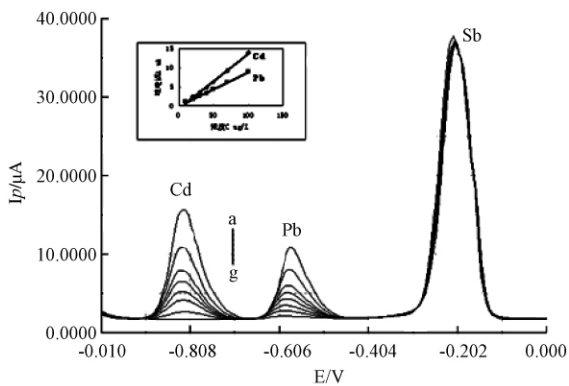
Figure 2 Effects of preconcentration time on stripping currents



注: a. -1.4 V , b. -1.3 V , c. -1.2 V , d. -1.1 V , e. -1.0 V;
其他条件同图 1。

图 3 富集电位对 50 μg/L Pb²⁺、Cd²⁺ 差分脉冲溶出伏安法测定的影响

Figure 3 Effects of preconcentration potential on stripping currents



注: a. 10 μg/L , b. 20 μg/L , c. 30 μg/L , d. 40 μg/L , e. 50 μg/L , f. 70 μg/L , g. 100 μg/L; 其他条件同图 1。

图 4 Pb²⁺、Cd²⁺ 的差分脉冲溶出伏安图

Figure 4 Voltammograms of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions and the calibration graphs

表 1 Pb²⁺、Cd²⁺ 的标准曲线、线性范围及检出限

Table 1 The regression equation , correlation coefficient , linear range and detection limits of Pb²⁺ and Cd²⁺

元素	标准曲线	r	线性范围 (μg/L)	检出限 (μg/ml)
Pb	Ip = 0.0886C - 0.3296	0.998	0 ~ 100	1.95
Cd	Ip = 0.1396C - 0.4530	0.997	0 ~ 100	2.10

2.4 干扰试验

考察了常见金属离子对 50 μg/L Pb²⁺、Cd²⁺ 在铈膜电极上差分脉冲溶出伏安法测定的影响。当允许相对标准偏差 ≤ 5% 时, 下列金属离子对测定结果无影响: 大量的 K⁺、Na⁺; 200 倍的 Mg²⁺、Fe³⁺、Mn²⁺、Al³⁺; 100 倍的 Ca²⁺、Zn²⁺、As³⁺、Cr⁶⁺; 50 倍的 Cu²⁺。当共存离子超出此范围时, 可采用标准加入法或内标法(使用 Ip(Pb,Cd)/Ip(Sb) 代替 Ip(Pb,Cd) 定量) 降低其干扰。

2.5 样品测定

样品为市售松花蛋、茉莉花茶、木耳、西芹, 采用 HNO₃ + HClO₄ (4 + 1) 湿法消化。在优化的实验条件下, 用标准加入法测定了食品样品中 Pb、Cd 的含量, 并与石墨炉原子吸收分光光度法进行了比较, 结果见表 2。由表 2 看出, 本实验方法与石墨炉原子吸收分光光度法所测结果较为一致, 证明本实验方法具有较高的准确度。

表 2 食品样品中 Pb²⁺、Cd²⁺ 的含量

Table 2 Determination results of Pb²⁺ and Cd²⁺ in food samples (μg/g n = 4)

样品	石墨炉原子吸收分光光度法		本法	
	Pb	Cd	Pb	Cd
松花蛋	22.1 ± 2.4	未检出	23.2 ± 3.7	未检出
茶叶	78.2 ± 3.8	15.6 ± 0.9	76.1 ± 6.5	16.8 ± 2.2
木耳	49.5 ± 3.5	26.2 ± 1.4	47.2 ± 4.1	28.3 ± 1.2
西芹	11.6 ± 0.7	未检出	12.1 ± 0.9	未检出

3 结论

实验研究了铈膜同位修饰金电极对 Pb²⁺、Cd²⁺ 的差分脉冲溶出伏安法测定条件, 并利用此电极对食品中的 Pb、Cd 进行了测定。实验结果表明, 该方法具有较高的准确度、精密度和较低的检出限, 而且铈膜修饰电极毒性小, 可代替汞电极用于食品中痕量 Pb、Cd 的测定。对于在不同基体电极表面修饰铈膜, 对不同金属离子的溶出伏安法测定尚有待进一步研究。

参考文献

[1] EC ONOMOUM A, FIELDEN P R. Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis [J]. Analyst 2003, 128: 205-213.

- [2] ECONOMOU A ,FIELDEN P R. Applications ,potentialities and limitations of adsorptive stripping analysis on mercury film electrodes[J]. Trends Anal Chem ,1997 ,16(5) :286-292.
- [3] OLIVEIRA M F ,SACZK A A ,OKUMURA L L , et al. Simultaneous determination of zinc ,copper ,lead and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode[J]. Anal Bioanal Chem 2004 ,380 (1) : 135-140.
- [4] BA BAEI A , SHAMS E , SAMADZADEH A. Simultaneous determination of copper ,bismuth and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of thymolphthalein[J]. Anal Sci , 2006 22:955-959.
- [5] 张海丽,叶永康,徐斌. 酸性铬蓝 K 固体石蜡碳糊修饰电极溶出伏安法测定痕量铅[J]. 分析化学 2000 28 (2) : 194-196.
- [6] 黄文胜,杨春海,张升辉. 双硫脲修饰玻碳电极阳极溶出伏安法测定痕量镉和铅[J]. 分析化学 2002 30 (11) : 1367-1370.
- [7] DU XIAOYAN ,GONG WEILEI ,ZHANG YUXUE ,et al. Bismuth film-modified gold electrodes for the determination of trace level of heavy metals in vegetables[J]. Sensor Lett 2007 5:572-577.
- [8] 公维磊,杜晓燕,王舒然,等. 预镀铋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.
- [9] BABKINA S S ,ULAKHOVICH N A. Complexing of heavy metals with DNA and new bioaffinity method of their determination based on amperometric DNA-based biosensor[J]. Anal Chem ,2005 , 77: 5678-5685.
- [10] HOCEVAR S B ,SVANCARA I ,OGOREVC B. Antimony film electrode for electrochemical stripping analysis[J]. Anal Chem , 2007 ,79: 8639-8643.
- [11] 公维磊,王长芹,杨金玲,等. 铋膜电极方波溶出伏安法测定痕量 Pb Cd[J]. 济宁医学院学报 2011 ,34 (1) : 40-43.

实验技术与方法

HPLC 同时测定调味料中非法添加多组分工业染料的方法研究

赵海燕,赵榕,李兵,陈忠辉,吴国华

(北京市疾病预防控制中心,北京 100013)

摘要:目的 建立了同时测定调味料中 15 种工业染料含量的 HPLC 方法。方法 采用 CAPCELL PAK C₁₈ MG (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 色谱柱,以硝基咪喃-乙腈-20 mmol/L 乙酸铵为流动相体系进行梯度洗脱,分别在波长为 450、530 和 600 nm 下检测。结果 方法的线性范围:2 ~ 50 μg/ml, $r \geq 0.99$ 。15 种工业染料的检出限为 0.05 ~ 0.53 mg/kg; 15 种组分的平均回收率 73.68% ~ 89.33%, 相对标准偏差 ($n = 6$) 0.8% ~ 8.1%。结论 本方法快速、准确、灵敏,可用于同时测定食品中 15 种非法添加的工业染料。

关键词:工业染料; 苏丹; 调味料; HPLC; 食品污染物; 食品安全

中图分类号: O657.72; X836 文献标识码: B 文章编号: 1004-8456(2011)06-0527-05

Methodology of simultaneous determination of illegally added industrial dye in condiments by HPLC

Zhao Haiyan, Zhao Rong, Li Bing, Chen Zhonghui, Wu Guohua

(Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China)

Abstract: Objective To determine 15 kinds of industrial dyes simultaneously in condiments with high performance liquid chromatography (HPLC). **Methods** Samples were separated on a CAPCELL PAK C₁₈ MG (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) chromatographic column and gradient eluted with nitrofurane-acetonitrile-20 mmol/L ammonium acetate and detected at 450, 530 and 600 nm. **Results** The calibration curve showed good linearity in the range of 2 ~ 50 μg/ml, and the correlation coefficients were better than 0.99. The limits of detection were in the range of 0.05 ~ 0.53 mg/kg. The recoveries of standard addition at three levels was 73.68% ~ 89.33% and the RSD ($n = 6$) was 0.8% ~ 8.1%. **Conclusion** The method was sensitive and accurate, it could be used for the detection of the 15 kinds of industrial dyes in condiments simultaneously.

Key words: Industrial dye; Sudan; Condiment; HPLC; food contaminants; food safety

收稿日期: 2011-04-27

基金项目: 北京市卫生局青年科学基金课题(QN-2007-16)

作者简介: 赵海燕,女,工程师,研究方向为食品安全检验 E-mail: zhaohy_yan@hotmail.com