

同位镀汞阳极溶出伏安法测定牛奶中镉、铅、铜

朱浩嘉, 潘道东*, 顾愿愿, 李建龙, 赵紫微, 丁琳
(宁波大学海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 建立阳极溶出伏安法同时快速测定牛奶中的镉、铅和铜元素的方法。利用同位镀汞阳极溶出伏安法对牛奶样品中镉、铅和铜元素含量进行同时测定, 并对测试条件进行优化。镉、铅和铜元素峰电位分别为-0.70、-0.52、-0.08 V; 线性范围分别为0.1~40、1~80、0.5~100 $\mu\text{g/L}$; 检测限为0.06、0.3、0.1 $\mu\text{g/L}$ 。采用该方法测定了牛奶样品中的镉、铅和铜含量, 加标回收率分别为99.57%、101.3%、98.00%, 相对标准偏差($n=5$)分别为4.0%、2.9%、2.7%, 将测定结果与原子吸收光谱法检测结果对比, 两者无显著性差异($P>0.05$)。结果表明该方法快速、简单、准确, 可用于牛奶中镉、铅和铜元素的同时检测。

关键词: 阳极溶出伏安法; 牛奶; 镉; 铅; 铜

Determination of Cadmium, Lead and Copper in Milk by Hg-Plated Anodic Stripping Voltammetry

ZHU Hao-jia, PAN Dao-dong*, GU Yuan-yuan, LI Jian-long, ZHAO Zi-wei, DING Lin
(School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of cadmium, lead and copper in milk was established using Hg-plated anodic stripping voltammetry. Under optimized test conditions, the peak potentials of cadmium, lead and copper were -0.70, -0.52 and -0.08 V, respectively. The linear domain ranges were 0.1–40, 1–80 and 0.5–100 $\mu\text{g/L}$, respectively, and the limits of detection were 0.06, 0.3 and 0.1 $\mu\text{g/L}$, respectively. The spiked recoveries of cadmium, lead and copper were 99.57%, 101.3% and 98.00%, respectively, with RSDs ($n = 5$) of 4.0%, 2.9% and 2.7%, respectively. There was no significant difference ($P > 0.05$) between the results from simultaneous anodic stripping voltammetry and atomic absorption spectroscopy (AAS). This voltammetric method has the advantages of rapidity, simplicity and accuracy, and can be used for the simultaneous determination of cadmium, lead and copper in milk.

Key words: anodic stripping voltammetry; milk; cadmium; lead; copper

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)08-0121-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201408023

牛奶中富含蛋白质、脂肪、乳糖、维生素等多种营养成分, 能满足人体多方面的营养需要, 是人们重要的日常营养食品之一。近年来, 由于环境和人为因素的影响, 使牛奶以及奶制品受到了不同程度的重金属污染。长期食用重金属含量超标的牛奶, 会严重影响人体健康, 尤其对老年人和儿童的危害更大^[1]。

镉、铅是严重污染环境, 危害人类健康的有毒重金属元素; 铜虽是人体必需元素, 但过量摄入会危害身体健康, 如阻碍铁、锌的吸收, 引发脑功能衰退等, 所以对牛奶中镉、铅、铜含量的检测十分必要^[2]。目前对食品中重金属的测定, 比较常见的方法有原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法、分光光度法等^[3-5]。但原子吸

收法的检测限还不够低, 标准工作曲线的线性范围窄, 电感耦合等离子体发射光谱法仪器昂贵, 易受污染, 限制了其在实际检测中的应用^[6-7]。

阳极溶出伏安(anodic stripping voltammetry, ASV)法是一种具有高灵敏度、选择性和多元素同时分析的电化学分析方法, 仪器结构简单、成本低、便于推广、应用范围广, 在分析领域中显示出很大的潜力和优越性^[8-11], 已经广泛应用于水体检测^[12-14]、药物成分分析^[15-17]以及食品分析^[18-20]等方面。如严金龙等^[21]通过ASV法测定了食醋中的铜铅镉元素的含量, 当铜、铅和镉金属离子的含量为0.05~3.00 mg/L之间时, 线性关系好, 可用于对食醋的检测。路纯明等^[22]使用同位镀

收稿日期: 2013-05-15

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAK08B01); 宁波市创新团队项目(2012B82017);

宁波市人事局人才基金项目(ZX2012000380)

作者简介: 朱浩嘉(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全检测。E-mail: zjxjzhuhaojia@163.com

*通信作者: 潘道东(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为畜产品加工及质量控制技术。E-mail: daodongpan@163.com

汞脉冲溶出伏安法对香烟中镉元素含量进行了测定, 线性范围为 $3.56 \times 10^{-8} \sim 1.07 \times 10^{-6}$ mol/L, 检测限为 8.90×10^{-9} mol/L。但是使用同位镀汞阳极溶出伏安法同时测定牛奶中镉、铅、铜3种元素, 目前国内尚未见报道。采用同位镀汞的方法同时测定牛奶中镉、铅、铜的含量, 可以有效克服预镀汞膜大量使用汞液造成的二次污染, 同时还可以减少操作过程。此方法简便、快速、准确, 灵敏度高, 可以实现对牛奶样品中镉、铅、铜的同时测定。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

鲜牛奶 市购; 1 mg/mL 镉、铅、铜标准液 国家标准物质中心; HgCl_2 、HAc、NaAc、 HClO_4 、 HNO_3 上海国药有限公司; HAc-NaAc缓冲溶液 (pH 4.5): 32 g NaAc溶于水中, 加6 mol/L HAc 68 mL, 稀释至500 mL。所用试剂均为分析纯, 水为重蒸馏水。

CHI10308电化学工作站 (三电极系统: 玻碳电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝电极为辅助电极) 上海辰华仪器公司。实验中使用的玻璃仪器均在 HNO_3 (1+1) 溶液中浸泡过夜后使用。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

准确移取5.00 mL牛奶样品于高温消化管内, 加入5.00 mL HNO_3 和2.00 mL HClO_4 , 再加入一粒玻璃珠, 管口放歪嘴漏斗, 静置24 h, 置电炉上加热至红色气体散尽, 取下冷却, 然后继续加热至冒浓白烟, 冷却至室温, 加入少量重蒸馏水, 消化至样品变为澄清液体后取出冷却, 加10%的 HNO_3 溶液定容至50 mL, 摇匀待测^[23]。

1.2.2 电极预处理

将玻碳电极依次用乙醇 (1+1)、硝酸 (1+1)、去离子水分别超声5 min, 再依次用1.0、0.3、0.05 μm 粒径的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末反复打磨至镜面, 每次换不同粒径 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末前, 将打磨布和电极用去离子水冲洗干净, 最后用氮气将电极吹干备用。以打磨好的电极作为工作电极, 置于0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 接通三电极系统, 在-1.0~1.0 V电位间进行循环扫描极化处理, 直至循环伏安曲线稳定。

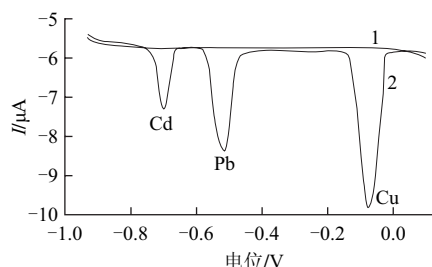
1.2.3 测定方法

取适量镉、铅、铜标准溶液于电解池中, 加入HAc-NaAc缓冲溶液 (pH 4.5) 5 mL, HgCl_2 溶液5 mL, 重蒸馏水稀释至20 mL, 通入高纯 N_2 10 min以除氧。静止10 s后, 置入电极, 开动电机旋转工作电极, 在-1.0 V处富集, 富集240 s后停止旋转工作电极, 静置10 s。控制方波频率30 Hz、电位增量4 mV、方波幅度25 mV, 采用方

波伏安法从-1.0 V反向扫描至0.10 V, 记录扫描曲线, 于-0.08、-0.52、-0.70 V处分别记录铜、铅、镉离子的溶出峰。

2 结果与分析

2.1 底液选择



1. HAc-NaAc缓冲溶液; 2. HAc-NaAc缓冲溶液+10 $\mu\text{g/L}$ 的镉、铅和铜。

图1 镉、铅和铜的阳极溶出伏安曲线

Fig.1 Anodic stripping voltammetry curves of cadmium, lead and copper

本实验分别以稀硝酸、 KCl-HCl 、 KCl 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 、HAc-NaAc为底液进行实验, 结果发现, 以HAc-NaAc缓冲溶液 (pH 4.5) 为底液, 所得到的阳极溶出伏安曲线基线平稳, 镉、铅和铜的溶出峰可以清楚分开且均具有良好峰形, 见图1。而且HAc-NaAc缓冲溶液对酸化的样品具有较好的pH值调节能力。本实验选择HAc-NaAc缓冲溶液 (pH 4.5) 作为底液。

2.2 底液pH值的影响

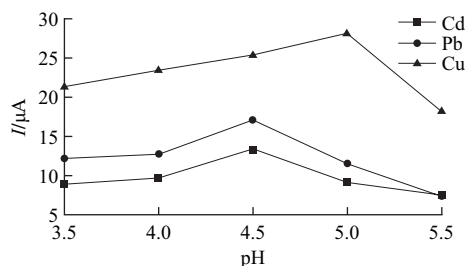


图2 pH值对峰电流的影响

Fig.2 Effect of pH on peak current

由图2可以看出, 镉、铅和铜的峰电流随着底液pH值的变化而变化, pH值在3.5~4.5范围, 镉、铅和铜的峰电流随着pH值的增大而增加, pH值大于4.5, 铅和镉的峰电流开始有明显下降趋势, pH值大于5.0时, 铜的峰电流明显下降。实验还发现pH值过高, 易出现氢波干扰, 影响测定结果。因此实验选用pH值为4.5的HAc-NaAc缓冲液为底液。

2.3 汞液浓度的影响

由图3可以看出, 汞液浓度会影响铜、铅和镉的峰电流大小, 当汞液浓度由 1×10^{-6} mol/L增加到 1×10^{-3} mol/L,

铜、铅和镉离子的峰电流都随之增大,但随着汞液浓度增大,易在电极上产生气泡,使体系的酸度发生变化,降低检测效果,同时对环境污染也加大。因此选择汞液浓度 1×10^{-4} mol/L。

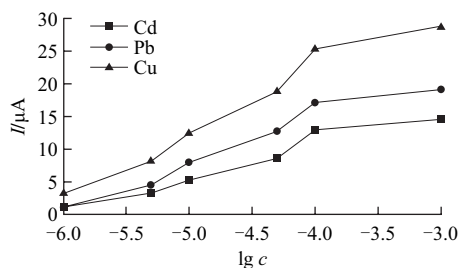


图3 汞液浓度对峰电流的影响

Fig.3 Effect of mercury concentration on peak current

2.4 富集条件的选择

2.4.1 富集电位对峰电流的影响

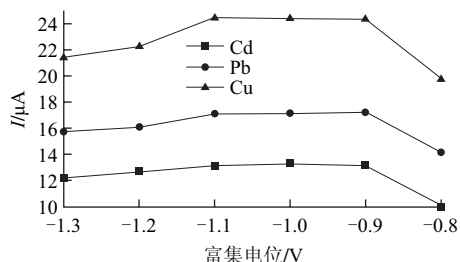


图4 富集电位对峰电流的影响

Fig.4 Effect of deposition potential on peak current

由图4可知,富集电位 $-1.3 \sim -0.9$ V范围内,铜、铅和镉的溶出峰电流基本保持恒定,电位超过 -0.5 V则观察不到溶出峰;富集电位大于 -0.9 V,峰电流则随电位的增大而降低,可能是由于生成的汞齐还原不充分造成的;富集电位太低,则电极表面易产生析氢反应,影响金属在电极表面沉积,降低检测灵敏度。因此实验选用 -1.0 V为富集电位。

2.4.2 富集时间对峰电流的影响

由图5可见,富集时间在 $60 \sim 420$ s范围时,铜、铅和镉峰电流均随富集时间延长而增大。但是实验采用的是同位镀汞,随着富集时间的延长,富集量增加,

汞膜厚度也增加,长时间富集会汞膜发生渗透作用^[24],实验重复性变差,同时富集时间过长会使小体系中待测离子浓度改变而且延长了实验时间。因此富集时间选用 240 s。

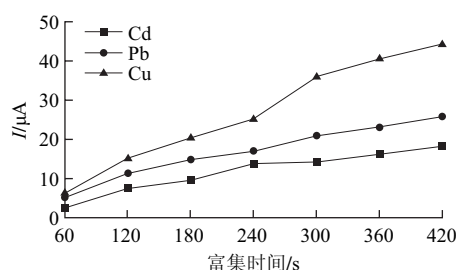


图5 富集时间对峰电流的影响

Fig.5 Effect of deposition time on peak current

2.5 仪器参数的选择

实验中发现,方波频率 $10 \sim 40$ Hz、电位增量 $1 \sim 7$ mV、方波幅度 $10 \sim 60$ mV,随着方波频率、电位增量和方波幅度的增大,铜、铅和镉的峰电流基本保持恒定,但铜、铅和镉的半峰宽增大,峰变得不对称,峰形明显变差,影响检测效果。因此本实验选择方波频率 30 Hz、电位增量 4 mV、方波幅度 25 mV。

2.6 线性范围和检测限

配制系列不同质量浓度的镉、铅、铜标准溶液,在优化实验条件下,研究了镉、铅和铜的峰电流与质量浓度之间的关系,并平行测定 20 次空白溶液,得出铜、铅和镉的检测限,结果见表1。

表1 各元素的线性方程、相关系数、线性范围与检测限

Table 1 Linear equations, correlation coefficients, linear ranges and limits of detection of Cu, Pb and Cd

元素	线性方程	相关系数	线性范围/(μg/L)	检测限/(μg/L)
镉	$y=0.1175+0.1616x$	0.9977	0.1~40	0.06
铅	$y=1.136+0.1557x$	0.9971	1~80	0.30
铜	$y=1.7252+0.2233x$	0.9979	0.5~100	0.10

注: y 为峰电流/μA; x 为元素质量浓度/(μg/L)。

2.7 样品加标回收率

准确移取 5.00 mL牛奶样品,按1.2.1节方法处理样

表2 加标回收率实验结果

Table 2 Recoveries of Cd, Pb and Cu in spiked milk samples

序号	镉					铅					铜				
	样品值/(μg/L)	加标量/(μg/L)	测定值/(μg/L)	回收率/%	RSD/% (n=5)	样品值/(μg/L)	加标量/(μg/L)	测定值/(μg/L)	回收率/%	RSD/% (n=5)	样品值/(μg/L)	加标量/(μg/L)	测定值/(μg/L)	回收率/%	RSD/% (n=5)
1	2.913	1.500	4.317	96.70	3.2	11.43	10.00	20.89	95.28	2.7	26.29	10.00	35.74	98.91	3.4
2	2.667	2.000	4.761	103.5	2.5	11.16	15.00	26.36	101.8	3.7	24.97	15.00	40.12	100.6	3.6
3	2.766	2.500	5.405	105.0	3.3	11.78	20.00	32.23	103.8	2.6	26.37	20.00	45.43	96.44	2.9
4	2.879	3.000	5.767	96.11	2.1	11.34	25.00	36.92	104.9	3.1	25.71	25.00	49.96	97.08	2.9
5	2.931	3.500	6.329	96.52	3.6	10.91	30.00	40.98	100.6	3.6	25.98	30.00	55.19	96.96	2.9
均值				99.57					101.3					98.00	

品,加入一定质量浓度的铜铅镉标准溶液,样品重复测定5次,结果见表2。结果显示镉、铅、铜测量结果相对标准偏差(RSD)均小于5%,镉的回收率范围为96%~105%,平均回收率为99.57%;铅的回收率范围为95%~105%,平均回收率为101.3%;铜的回收率范围为96%~101%,平均回收率为98.00%。

2.8 样品分析

准确移取5.00 mL牛奶样品,按1.2.1节方法对样品进行测定,样品重复测定5次,并与原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)的测定结果进行比较,结果见表3。利用 t 检验法进行显著性检验,发现本方法测定结果与AAS法测定结果无显著性差异($P>0.05$),RSD均小于5%。结果表明,本法灵敏度高、选择性和可靠性较好,可以用于牛奶中铜、铅、镉的同时快速分析。

表3 样品中的铜、铅、镉含量分析
Table 3 Comparative contents of Cu, Pb and Cd in milk samples determined by three different methods

元素	ASV法测定值/($\mu\text{g/L}$)	ASV法RSD/% ($n=5$)	AAS法测定值/($\mu\text{g/L}$)
镉	2.831	4.0	2.856
铅	11.32	2.9	11.33
铜	25.86	2.7	25.92

3 结论

实验采用同位镀汞阳极溶出伏安法对牛奶中铜、铅和镉元素进行同时测定,对测试条件进行了优化。实验结果表明,在底液为HAc-NaAc缓冲溶液, pH 4.5、汞液浓度 $1\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 、富集电位 -1.0 V 、富集时间240 s、方波频率30 Hz、电位增量4 mV、方波幅度25 mV条件下,方法灵敏度高,线性范围宽,检测限低,镉、铅和铜的检测限分别为0.06、0.30、0.10 $\mu\text{g/L}$,样品加标平均回收率分别为99.57%、101.3%、98.00%,测定结果RSD均小于5%。分别使用ASV和AAS对样品进行测定,利用 t 检验法对测定结果进行显著性检验,发现两者之间无显著性差异($P>0.05$),结果表明该方法测得的铜、铅和镉元素含量准确、可靠。而且方法简单、快速,可用于对牛奶中镉、铅和铜元素含量的同时检测。

参考文献:

[1] 张萍,何振宇,梁高道.牛奶中铅和镉对人体健康风险的评价[J].食品科学,2007,28(7):417-419.
[2] 游勇,鞠荣.重金属对食品的污染及其危害[J].商品与质量:学术观察,2007(2):102-103.

[3] 李燕群.原子吸收光谱法在重金属铅镉分析中的应用进展[J].冶金分析,2008,28(6):33-41.
[4] 阮桂色.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J].中国无机分析化学,2011,15(4):15-18.
[5] 初晓娜,赵燕飞,穆阿丽,等.湿法消解-石墨炉原子吸收光谱法测定牛奶中铅含量[J].理化检验:化学分册,2012,48(10):1238-1239.
[6] 吕彩云.重金属检测方法研究综述[J].资源开发与市场,2008,24(10):887-890;898.
[7] 李万霞,郭璇华,冯佳和.紫外光解-微分脉冲阳极溶出伏安法测定牛奶及酸奶中铜铅含量[J].分析仪器,2008(4):35-39.
[8] BROWN R J C, MILTON M J T. Analytical techniques for trace element analysis: an overview[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2005, 24(3): 266-274.
[9] KEFALA G, ECONOMOU A, VOULGARPOULOS A, et al. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair[J]. Talanta, 2003, 61(5): 603-610.
[10] 赖榕,丘福保,徐镇耿,等.微波消解-溶出伏安法对食品中铜、铅、镉的同时测定[J].分析测试学报,2010,29(2):203-205.
[11] 高红艳,孙佳林,李宁.阳极溶出方波伏安法测自来水中的镉[J].伊犁师范学院学报:自然科学版,2008(2):31-33.
[12] ACHTERBERG E P, BRAUNGARDT C. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and *in situ* measurements of trace metal distributions in marine waters[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 400(1/3): 381-397.
[13] 于庆凯,李丹.阳极溶出伏安法同时测定海水中铜、铅、镉、锌[J].化学工程师,2009(10):25-27.
[14] DUINKER J C, KRAMER C J M. An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in river rhine and north sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry[J]. Marine Chemistry, 1977, 5(3): 207-228.
[15] 林晓华,王桂芬,王爽,等.微分脉冲阳极溶出伏安法测定氢溴酸右美沙芬[J].化学试剂,2010,32(3):235-238.
[16] VOLIKAKIS G J, EFSTATHIOU C E. Determination of rutin and other flavonoids by flowinjection/adsorptive stripping voltammetry using nujol-graphite and diphenylether-graphite paste electrodes[J]. Talanta, 2000, 51(4): 775-785.
[17] 梁贺升,陈少瑾,陈宜菲.溶出伏安法测定乌药中的铜铅镉[J].广东微量元素科学,2011,18(4):41-45.
[18] NAM R, SOMER G. A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry[J]. Food Chemistry, 2000, 69(3): 345-350.
[19] 龙蜀南,郭璇华,李万霞.溶出伏安分析法用于食品中微量元素的测定[J].现代仪器,2005(5):19-21;25.
[20] 宋春霞,刘二东.方波阳极溶出伏安法同时测定蔬菜中铜铅含量[J].化学工程师,2010(4):27-29.
[21] 严金龙,孙汝东.阳极溶出方波伏安法同时测定食醋中的铜、铅和镉[J].食品科学,2001,22(6):51-52.
[22] 路纯明,徐秋凉.同位镀汞膜脉冲溶出伏安法测定香烟和水中的微量镉[J].河南工业大学学报,2007(5):55-58.
[23] 周新华,袁慧,张璐,等.奶牛场的牛奶、饲料中铅污染的检测及分析报告[J].湖南饲料,2002(6):18-19;21.
[24] 龙蜀南,郭璇华,李万霞.同步镀汞微分脉冲阳极溶出伏安法测定水产品中铜铅镉[J].食品研究与开发,2006,27(2):120-123.