

铋膜电极方波溶出伏安法测定痕量 Pb Cd *

公维磊¹ 王长芹¹ 杨金玲¹ 张雪文² 辛化雷³

(¹ 济宁医学院医学检验学系; ² 济宁医学院公共卫生学院; ³ 济宁医学院医学检验学系学生, 山东 济宁 272067)

摘要 **目的** 考察并优化同位镀铋膜测定 Pb、Cd 的条件。**方法** 采用方波溶出伏安法, 以铋膜电极作为电极测定食品中微量 Pb、Cd。**结果** Pb、Cd 在铋膜电极上可得到灵敏的溶出峰, Pb、Cd 的溶出电位分别为 0.50V 和 0.77V。当电沉积时间为 180s 时, Pb、Cd 的检出限分别达 1.10 μ g/L 和 2.0 μ g/L, RSD 分别为 3.5% 和 2.5%, Pb、Cd 在 0~100 μ g/L 出现良好的线性关系($r \geq 0.99$)。**结论** 利用本方法测定了样品中 Pb 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, 同时使用铋膜电极可避免使用汞膜电极带来的环境污染。

关键词 铋膜电极; 方波溶出伏安法; 铅; 镉

中图分类号: R155.6 **文献标志码**: A **文章编号**: 1000-9760(2011)02-040-04

In-situ plating bismuth film on glass carbon electrode for the determination of lead and cadmium by square wave stripping voltammetry

GONG Wei-lei, WANG Chang-qin, YANG Jin-ling, et al

(Medical Laboratory Department, Jining Medical University, Jining 272067, China)

Abstract: Objective The experiment conditions of the determination of lead and cadmium by bismuth film-plated electrode were investigated and optimized. **Methods** Bismuth film-plated glass-carbon electrode was prepared by in-situ plating for the determination of trace lead in food by square wave stripping voltammetry. **Results** Sensitive stripping peak of lead and cadmium was obtained at the potential of -0.50V and -0.77V. Following a 180 s preconcentration, the oxidation peak currents changed linearly with the concentration of Pb²⁺ and Cd²⁺ over the range from 0 μ g/L to 100 μ g/L ($r \geq 0.99$), and the detection limits of lead and cadmium were 1.1 μ g/L and 2.0 μ g/L respectively. RSD were 3.5% and 2.5% respectively. **Conclusion** The bismuth film-plated electrode was applied to the determination of Pb in preserved egg. Compared with Graphite furnace atomic absorption spectrometry, the concordance of results was satisfactory.

Key words: Bismuth film-plated electrode; Square wave stripping voltammetry; Lead; Cadmium

电化学溶出分析法广泛应用于痕量重金属离子的测定, 其工作电极主要为汞膜电极^[1,2]。

由于汞具有很高的毒性, 近年来许多科研工作者致力于研究新型电极代替汞电极, 如金属微电极^[3]、化学修饰电极^[4]以及生物传感器^[5]等。2000 年, Joseph Wang 等研究了铋膜修饰玻碳电极对重金属离子的溶出伏安法测定, 引起了分析工作者的极大兴趣。铋的毒性极低, 可以和许多重金属形成类似于汞齐的合金; 而且铋膜电极具有较宽的工作电位, 对溶解氧不敏感, 溶出峰分离好^[6]。铋膜电

极有 3 种修饰方法: 预镀铋膜法^[7]; 同位镀铋膜法; 基于铋及其化合物对电极基体的修饰方法^[8]。本文采用同位镀铋膜法修饰玻碳电极, 溶出伏安法测定, 探讨了对 Pb²⁺、Cd²⁺ 同时测定的条件, 系统研究了同位镀铋膜法制得的铋膜电极的性能, 并利用铋膜电极对食品中的 Pb 进行了测定, 灵敏度可以达到食品卫生标准的要求, 具有较高的准确度和精密度。而且同位镀铋膜电极的铋膜沉积过程和被测重金属离子的富集过程是同时进行的, 操作较为简便。

1 材料与方法

* 济宁医学院 2008 年青科学基金资助项目

1.1 仪器及试剂

LK2005A 型电化学分析站(天津市兰力科化学电子高科技有限公司);KQ-50B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);pHS-25 数显 pH 计(上海精密科学仪器有限公司);HAN GPING FA2104 电子天平(上海天平仪器厂);玻碳电极($d=2\text{ mm}$)、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(成都超纯科技有限公司),微量移液器(大龙医疗设备有限公司),烧杯,量筒,容量瓶,试剂瓶, Al_2O_3 ($0.05\text{ }\mu\text{m}$)研磨剂,电极抛光布(CH Instruments, Inc)。

Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 标准储备液(20 mg/L)、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (天津市光复精细化工研究所); 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液; HNO_3 ; HClO_4 (优级纯); H_2SO_4 ; HCl ;实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 玻碳电极预处理 用 Al_2O_3 ($0.05\text{ }\mu\text{m}$)悬浊液在抛光布上抛光玻碳电极,用去离子水超声清洗 2 次,每次 2 min。

1.2.2 同位镀铋膜修饰玻碳电极方波溶出伏安法测定 同位镀铋膜电极的铋膜电沉积过程和重金属离子的富集过程是同时进行的。将抛光的玻碳电极作为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂片电极为辅助电极,组成三电极系统,放入含有一定浓度 Bi^{3+} 及 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液($\text{pH } 4.5$)中,在 -1.4 V 搅拌富集 180 s,静止 10 s 后,进行方波伏安扫描($-0.9\sim-0.3\text{ V}$),测定 Pb、Cd 的溶出峰电位及峰电流。

1.2.3 电极清洗 测定完成后将电极置于 $+0.3\text{ V}$ 电位下,搅拌,保持 30 s,清洗玻碳电极表面,以去除电极表面杂质。

2 结果

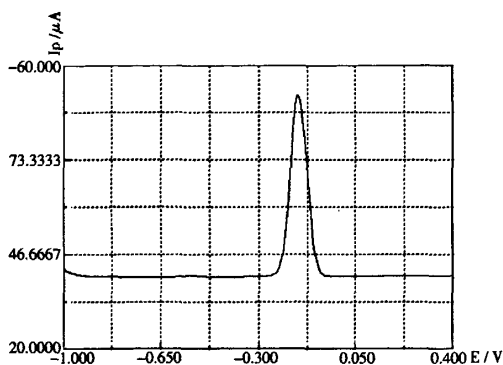
2.1 Bi^{3+} 在玻碳电极表面的沉积

在同位镀铋膜中,以玻碳电极为基底电极,底液中只加入一定量 Bi^{3+} ,然后进行方波伏安扫描,图 1 为 Bi^{3+} 在玻碳电极表面的方波溶出伏安图,发现 Bi^{3+} 在 -0.15 V 处出现良好的溶出峰,表明 Bi^{3+} 在玻碳电极表面沉积良好。

2.2 同位镀铋膜法 Bi^{3+} 浓度的影响

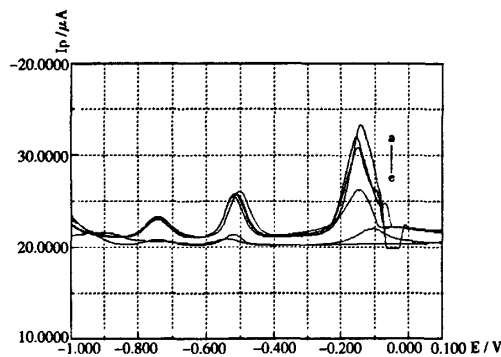
在同位镀铋膜法中, Bi^{3+} 直接加入到样品底液中,Bi 同待测离子一同沉积到电极表面。图 1 为玻碳电极在含有不同浓度 Bi^{3+} 及 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} 、

Cd^{2+} 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液($\text{pH } 4.5$)中的方波溶出伏安图。由图 2 可见,Pb、Cd 分别在 -0.50 V 、 -0.77 V 处出现峰形良好的溶出峰,而且随 Bi^{3+} 浓度升高,Pb、Cd 峰电流逐渐增大, Bi^{3+} 浓度高于 $5 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 时,Pb、Cd 峰电流基本达到最大,本实验选取的 Bi^{3+} 浓度为 $5 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 。



富集电位: -1.4 V ;富集时间: 180 s;初始电位: -1.4 V ;
终止电位: 0.3 V ;电位增量: 0.004 V ;
方波频率: 25.00 s ;方波幅度: 0.025 s 。

图 1 Bi^{3+} 在玻碳电极表面的方波溶出伏安图



a $1.25 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$, b $6 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$,
c $5 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$, d $1.25 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$,
e 0 mol/L . Pb、Cd 浓度为 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 其他条件同图 1。

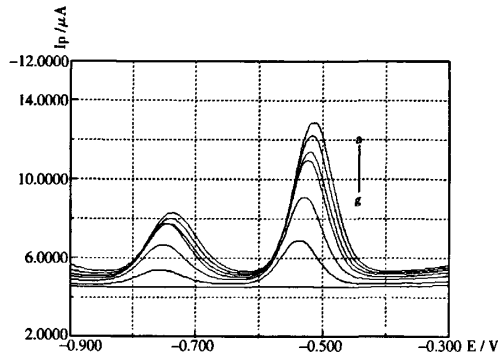
图 2 同位镀铋膜法 Bi^{3+} 浓度的影响

2.3 富集时间和富集电位的影响

图 3 为在搅拌条件下富集时间($0\sim360\text{ s}$)对 Pb、Cd 的溶出峰电流的影响。随富集时间的增加, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的富集量增大,溶出峰电流增高,且呈较好的线性关系。样品测定中,可根据待测离子的浓度选择合适的富集时间。

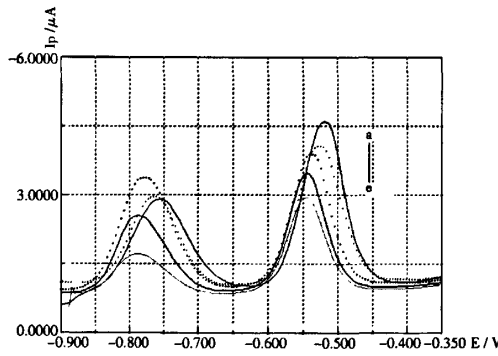
富集电位对 Pb、Cd 的溶出峰电流的影响见图

4. 随富集电位的负移, Pb、Cd 的溶出峰电流逐渐增大, 当达到-1.4 V 时, Pb 的溶出峰电流达到最大。因此实验选择富集时间和富集电位分别为 180 s, -1.4 V。



富集时间为 0~360s, 其他条件同图 1

图 3 富集时间对溶出伏安法测定的影响

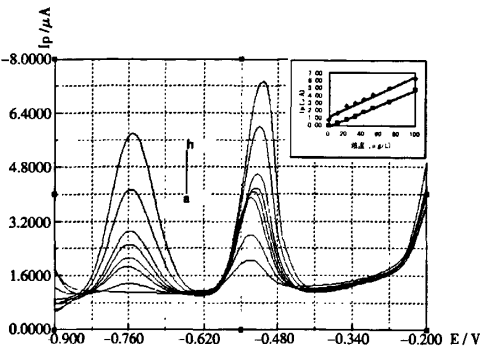


a. -1.4 V, b. -1.6 V, c. -1.2 V, d. -1.0 V, e. -0.9 V。其它条件同图 1。

图 4 富集电位对溶出伏安法测定的影响

2.4 线性范围、检出限和重现性

同位镀铋膜电极为工作电极, 对不同浓度的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 同时进行方波溶出伏安法测定, 研究了 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度与溶出峰电流的关系。在上述实验条件下, 富集时间为 180 s 时, 同位镀铋膜电极的 Pb、Cd 溶出峰电流与 0~100 $\mu g/L Pb^{2+}$ 、 Cd^{2+} 的方波溶出伏安图(见图 5), Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的检出限分别为 1.1 $\mu g/L$ 和 2.0 $\mu g/L$ 。由于每次测定后可方便地将铋膜溶解更新, 因此, 能保证各次测定的重现性。同位镀铋膜电极进行 10 测定, $RSD < 5\%$ 。表明这种电极对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 测定有较好的重现性。



a: 0 $\mu g/L$; b: 10 $\mu g/L$; c: 20 $\mu g/L$; d: 30 $\mu g/L$; e: 40 $\mu g/L$; f: 50 $\mu g/L$; g: 70 $\mu g/L$; h: 100 $\mu g/L$ 。其它条件同图 1

图 5 同位铋膜电极 0~100 $\mu g/L Pb^{2+}$ 、 Cd^{2+} 的方波溶出伏安图

表 1 Pb、Cd 的标准曲线、线性范围及检出限

元素	标准曲线	r	线性范围 ($\mu g/L$)	检出限 ($\mu g/L$)
Pb	$I_p = 0.051c + 1.213$	0.986	0~100	1.1
Cd	$I_p = 0.048c - 0.141$	0.997	0~100	2.0

2.5 样品测定

准确称取市售松花蛋样品 1.00~3.00g 于锥形瓶中, 加 10ml 硝酸+高氯酸(4+1), 加盖浸泡过夜后于电炉上消解, 直至消化液略带黄色, 放冷后用水或 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液洗入 25ml 容量瓶中并定容, 混匀备用; 同时做试剂空白。在优化的实验条件下, 用标准加入法测定了市售松花蛋中的 Pb 含量, 并与石墨炉原子吸收分光光度法进行比较, 结果见表 2。由表看出, 本实验方法与石墨炉原子吸收法所测结果基本一致, 证明本实验方法准确可靠。

表 2 松花蛋中 Pb 的含量(n=4)

样品	石墨炉原子分光光度法 ($\mu g/Kg$)	铋膜电极方波溶出伏安法 ($\mu g/Kg$)
松花蛋	52.15 ± 1.55	55.23 ± 2.34

3 讨论

环境中 80 余种金属元素可以通过食物和饮水摄入, 以及呼吸道吸入和皮肤接触等途径进入人体, 其中一些重金属元素在较低摄入量的情况下对人体即可产生明显的毒性作用, 如铅、镉、汞等。这些有毒重金属的污染会造成很大的危害。溶出伏安法由于仪器简单, 灵敏度高, 分析成本低而成为

重金属测定的推荐方法之一,其工作电极主要为各种汞电极。由于汞具有很高的毒性,汞电极的使用受到一定限制。铋膜电极是近年来出现的一种主要用于溶出伏安法的新型电极,其电极性能同汞膜电极类似,而且铋的毒性极低,是一种理想的“绿色环保”电极。

3.1 铋膜基体电极的选择

本实验选用玻碳电极作为基体电极,图 1 考察了 Bi^{3+} 在玻碳电极表面的电化学生成情况,在 -0.15V 处产生了一明显的 Bi 的氧化峰及较宽的工作电位,可见,玻碳电极是一种良好的铋沉积基底电极,其较宽的工作电位可用于重金属离子的阳极溶出伏安分析。

3.2 Bi^{3+} 浓度的影响

铋膜电极是在基体电极表面修饰一层铋膜而制得。铋膜修饰一般分为三类:预镀膜法、同位镀膜法和基于对电极基体的修饰。对于玻碳电极,一般采用预镀铋膜法和同位镀铋膜法。由于 Bi^{3+} 易被羟化,预镀铋膜法和同位镀铋膜法所用 Bi^{3+} 沉积溶液必须为酸性。在同位镀铋膜法中, Bi^{3+} 直接加入到样品底液中,Bi 同待测离子一同沉积到电极表面,简化了实验步骤。 Bi^{3+} 浓度也是影响同位镀铋膜电极性能的重要因素。一般来说,为避免饱和效应, Bi^{3+} 浓度要高于待测离子浓度 10 倍以上。在相同实验条件下, Bi^{3+} 浓度决定了修饰铋膜的厚度。本实验中,Pb、Cd 溶出峰随 Bi^{3+} 浓度升高逐渐增大, Bi^{3+} 浓度高于 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时,Pb、Cd 峰电流基本达到最大。考虑到溶出峰峰形和峰电流的大小,同位镀膜法选择 Bi^{3+} 浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。

3.3 富集时间和富集电位对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的测定

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。对于同位镀膜玻碳电极,在一定富集时间内,富集时间同 Pb、Cd 溶出峰电流都呈较好的线性关系。随富集时间的增加, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的富集量增大,溶出峰电流增高。在样品测定中,可根据待测离子的浓度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,影响融出电流的重现性。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。本实验在同位镀膜玻碳电极上对富集电位的影响进行了测定(见图 4)。随富集电位的负移,Pb、Cd 的溶出峰电流逐渐增大,当达到 -1.4 V 时,Pb 的溶出峰电流达到最大。因此实验选择富集电位 -1.4 V。

4 结论

利用同位镀铋膜玻碳电极方波溶出伏安法对松花蛋中的铅进行测定,获得了满意的结果。而且铋膜电极对环境无污染,代替汞膜电极用于食品或环境中痕量重金属的溶出分析,具有较高的应用价值。

参考文献:

- [1] A. Economou, P. R. Fielden. Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis [J]. Analyst, 2003, 128: 205.
- [2] A. Economou, P. R. Fielden. Applications, potentialities and limitations of adsorptive stripping analysis on mercury film electrodes [J]. Trends Ana Chem, 1997, 16(5): 286.
- [3] Stevan B. Saban, Robert B. Darling. Multi-element heavy metal ion sensors for aqueous solutions [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 61: 128-137.
- [4] Shuangyan Huan, Chenxu Jiao, Qi Shen, et al. Determination of heavy metal ions in mixed solution by imprinted SAMs [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4273.
- [5] Celine Chouteau, Sergei Dzyadevych, Claude Durrieu, Jean-Marc Chovelon. A bi-enzymatic whole cell conductometric biosensor for heavy metal ions and pesticides detection in water samples [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 21: 273.
- [6] J Wang, J Lu, SB Hocesvar, et al. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry [J]. Anal Chem, 2000, 72: 3218.
- [7] 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.
- [8] Samo B. Hocesvara, Ivan Svancara, Karel Vytrasa, Bozidar Ogorevc. Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51: 706.

(收稿日期 2010-10-05)