

· 监测技术 ·

Nafion 修饰汞膜电极微分脉冲阳极溶出伏安法 测定蔬菜中的铅

王志登^{1,2}, 孙汝东^{1*}

(1. 盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051;

2. 江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用 Nafion 修饰汞膜电极微分脉冲阳极溶出伏安法测定蔬菜中的铅, 选择 0.1 mol/L NH_4NO_3 作为支持电解质, 富集时间 420 s, 搅拌速度 300 r/min, Nafion 修饰体积 10 μL , 考察了共存离子的干扰。方法在 0.01 $\mu\text{g/L}$ ~ 14.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。铅酸电池厂附近蔬菜样品的测定结果与石墨炉原子吸收光谱法相吻合, 加标回收率为 89.5% ~ 106%。

关键词: 铅; Nafion; 汞膜电极; 微分脉冲阳极溶出伏安法; 蔬菜

中图分类号: O657.1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)01-0030-03

Determination of Lead in Vegetables by Differential Pulse Stripping Voltammetry on Nafion Modified Mercury Film Electrode

WANG Zhi-deng^{1,2}, SUN Ru-dong^{1*}

(1. Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China; 2. Institute of Chemistry and Chemical Engineer of Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: A new method based on Nafion modified mercury film electrode has been established for detection of Pb^{2+} in vegetables from the vicinity of lead-acid battery factory by differential pulse stripping voltammetry. The parameters of this method is 0.1 mol/L NH_4NO_3 as supporting electrolyte, accumulation time of 420 s, stirring rate of 300 r/min, the Nafion modified volume of 10 μL and interfering ions were investigated. It showed good linear relationship between peak current and Pb^{2+} in the range of 0.01 $\mu\text{g/L}$ to 14.0 $\mu\text{g/L}$. The detection limit was 0.2 $\mu\text{g/L}$. The vegetable sample measurement results using this method have good consistency with GFAAS, and the spiked recoveries ranged from 89.5% to 106%.

Key words: Lead; Nafion; Mercury film electrode; Stripping voltammetry; Vegetable

近年来铅酸电池行业发展迅速, 由于某些企业的环保措施不到位, 铅污染事件时有发生。这几年发生的多起铅污染事件中, 一半是由铅酸蓄电池企业引起^[1-2]。铅可以在植物体内聚积, 通过食物链在人体中不断富集, 严重影响人体健康, 轻者引起肠绞痛、贫血和肌肉瘫痪等病症, 严重时可发生脑病, 甚至导致死亡^[3-4]。因此, 对电池厂附近种植蔬菜中的铅定量分析很有必要。

《食品中污染物限量》(GB 2762-2005) 对食品中的铅含量作了严格要求^[5]。目前铅的测定主

要采用光谱法, 仪器价格较为昂贵。有诸多文献报道了汞膜同位测定样品中的重金属, 但汞膜的线性范围窄, 不如传统汞膜稳定, 实际应用受到了限制^[6]。Nafion(全氟化磺酸酯)是一种优良的阳离子交换剂, 排斥中性分子和阴离子, 阳离子只在 Nafion 膜与溶液间的界面上进行交换^[7]。今在汞

收稿日期: 2012-02-15; 修订日期: 2012-10-28

作者简介: 王志登(1985—), 男, 江苏盐城人, 在读硕士, 研究方向为电化学。

* 通讯作者: 孙汝东 E-mail: yczd01@126.com

膜电极上直接修饰 Nafion, 克服了电化学测定重现性差、电极使用寿命短等不足, 用于铅酸电池厂附近蔬菜中铅的测定, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

MP 5020 型电化学分析仪, 郑州世瑞思科技有限公司; SRD - 1 型电磁搅拌器, 盐城工学院制; PHSJ - 4A 型酸度计, 上海精密科学仪器有限公司; 微波消解仪, 上海屹尧仪器科技发展有限公司; 三电极系统: Nafion - 汞膜修饰电极为工作电极, 铂片电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极 (Saturated Calomel Electrode, SCE), 江苏江分电分析仪器有限公司。试验中所提及的电位均相对于 SCE。

Nafion (5%), 美国 Sigma-Aldrich 公司; 硝酸铅 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 试验用水为二次蒸馏水; 其他试剂均为分析纯。

1.2 Nafion 修饰汞膜电极制备

微铂球电极镀银蘸汞得到银基汞膜电极, 洗净并常温晾干; 微量进样器吸取用乙醇稀释的 0.01% Nafion 溶液, 在汞膜上均匀铺开, 自然晾干; 用完洗净, 置于二次蒸馏水中密封, 供再次使用。

1.3 样品前处理

称取蔬菜样品 1 g 于微波消解罐中, 加入浓硝酸 10 mL, 放置 0.5 h, 再加入 5 mL 过氧化氢, 加盖。按微波消解仪操作步骤, 将样品消解 10 min 后取出冷却至室温, 用氨水调节 pH 值至 6, 再用二次蒸馏水定容于 50 mL 容量瓶中。

1.4 微分脉冲阳极溶出伏安法参数设定

电位扫描范围为 $-0.70\text{ V} \sim -0.20\text{ V}$; 富集电位 -0.75 V ; 静置电位 -0.6 V ; 清洗电位 -0.1 V ; 静置时间 20 s; 清洗时间 30 s; 脉冲振幅 80 mV; 脉冲周期 0.1 s; 记录 -0.396 V 处的氧化峰电流。

2 结果与讨论

2.1 试验条件优化

2.1.1 支持电解质的选择

支持电解质在电化学分析中具有重要的作用。为此, 考察了 0.1 mol/L HCl、0.1 mol/L HAc - NaAc (pH 值 = 5.0)、0.1 mol/L NH_4NO_3 、0.1 mol/L Na_2SO_4 、0.1 mol/L KCl 等 5 种支持电解

质。试验结果表明, Cl^- 对电极寿命有影响^[8]; NH_4^+ 可以与 Pb^{2+} 形成络合物, 溶出峰稳定, 且与铜、镉特征溶出峰区分明显, 基线比较平稳。因此, 该试验选择 0.1 mol/L NH_4NO_3 作为支持电解质。

2.1.2 富集时间的选择

在一般情况下, 认为溶出峰电流随时间增加而增大。但不同体系的 Pb^{2+} 含量不同, 应选择适当的富集时间, 以保证灵敏度, 缩短测试时间。富集时间与峰电流 (I_p) 的关系见图 1。

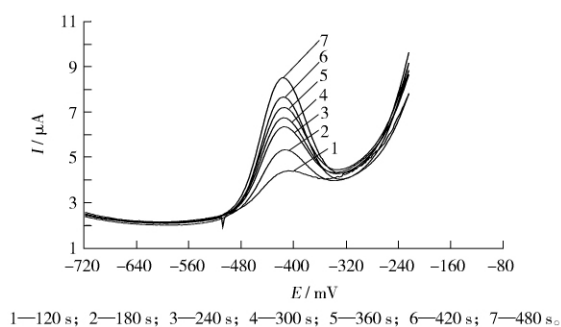


图 1 富集时间与峰电流的关系

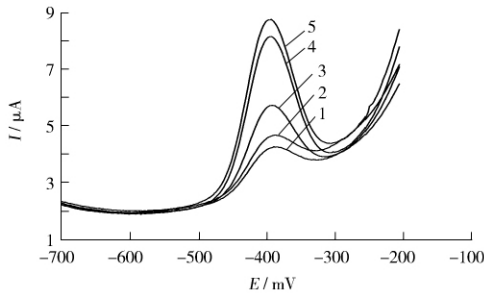
Fig. 1 Relation between accumulation time and peak current

由图 1 可见, 当富集时间在 120 s ~ 480 s 之间时, 随着时间增加, 溶出峰电流也成正比增加, 溶出峰电位稳定; 富集时间过长, 峰电流增加缓慢, 背景电流增加较快, 不利于检测; 当富集时间为 420 s 时, 峰形较好, 溶出峰电流较大, 可以满足检测要求。因此, 该试验选择富集时间为 420 s。

2.1.3 搅拌速度的选择

在预富集过程中, 搅拌是影响溶出峰电流的重要因素之一^[9]。若体系保持静止, 电极上的电还原反应单一依靠 Pb^{2+} 的缓慢扩散, 富集电流会随时间迅速下降。为了提高富集效率, 可以利用搅拌对流, 将 Pb^{2+} 传递到电极表面。搅拌速度与峰电流的关系见图 2。

由图 2 可见, 随着搅拌速度加快, 峰电流逐渐由 4 μA 增加到 8.3 μA 。 $I_{P(400\text{ r/min})}$ 较 $I_{P(300\text{ r/min})}$ 低 0.3 μA , 可能是由于搅拌速度太快, 导致大量空气气泡融入, 吸附在电极上, 进而影响 Pb^{2+} 粒子在电极表面的富集。因此, 适宜的搅拌速度应以不产生明显涡流为准。综合考虑以上因素, 该试验选择搅拌速度为 300 r/min。



1—0 r/min; 2—100 r/min; 3—200 r/min; 4—400 r/min; 5—300 r/min.

图 2 搅拌速度与峰电流的关系

Fig. 2 Relation between stirring rate and peak current

2.1.4 Nafion 修饰体积优化

试验发现,在 Nafion 修饰的电极表面可以观察到微小的“皱纹”,这是由于乙醇溶剂在自然挥发的过程中伴随着表面张力的变化。将修饰好的电极浸泡在溶液中,这些细小裂纹就会自然消失,不影响测定的精确度。Nafion 修饰体积对铅溶出峰电流的影响见图 3。由图 3 可见,随着 Nafion 修饰体积增大,膜的厚度增加,其富集交换点位增多,峰电流也相应增大;当 Nafion 体积超过 10 μL 后,膜变厚,电极内阻增大,Pb²⁺ 与电极之间的电子交换受到阻碍,导致峰电流下降。因此,该试验选择 Nafion 修饰体积为 10 μL。

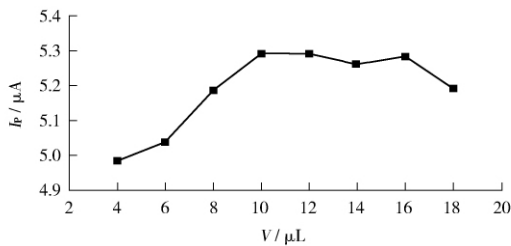


图 3 Nafion 修饰体积与峰电流的关系

Fig. 3 Relation between Nafion volume and peak current

2.1.5 干扰试验

试验发现,铅标准溶液在通入氮气除氧和不除氧两种条件下的测试结果一致,这是因为 Pb²⁺ 从汞膜电极上溶解是依靠工作电极的电位正向扫描来实现,溶液中的溶解氧对 Pb²⁺ 溶出峰电流没有影响。因此,在测定时不需要通入氮气除氧。

对于 2 μg/L 铅标准溶液,当相对误差 ≤ ±5% 时,下列离子(以倍数计)共存不产生干扰: Zn²⁺、Mn²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ (500 倍), Bi³⁺、Mg²⁺、Fe³⁺ (100

倍), Ca²⁺、Sn²⁺ (50 倍), Ni²⁺ (10 倍)。大量的 SO₄²⁻、F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺ 对测定也无干扰。

2.2 微分脉冲阳极溶出伏安法测定蔬菜中的铅

2.2.1 线性范围与方法检出限

在上述优化的试验条件下,应用微分脉冲阳极溶出伏安法测定不同质量浓度的 Pb²⁺,以峰电流(I_p, μA) 对应质量浓度(ρ) 绘制标准曲线。Pb²⁺ 在 0.01 μg/L ~ 14.0 μg/L 范围内线性关系良好,线性方程为 I_p = 0.001 21 + 0.038 2ρ, 相关系数为 0.999 2。

用外推法得到该方法的检出限为 0.2 μg/L, 实际样品检测限为 0.05 mg/kg。

不同质量浓度 Pb²⁺ (0 μg/L ~ 500 μg/L) 在 Nafion 修饰汞膜电极上的微分脉冲溶出伏安曲线见图 4。由图 4 可见, Pb²⁺ 溶出峰电流信号稳定, 峰形好, 有利于定量分析。

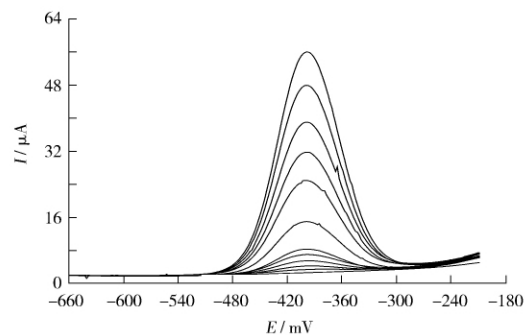


图 4 伏安曲线

Fig. 4 Voltammograms curve

2.2.2 蔬菜样品分析

采用标准加入法,平行测定铅酸电池厂附近 5 个品种的蔬菜样品(n = 6),并与石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)的测定值作比较,结果见表 1。

表 1 蔬菜样品两种方法测定结果比较

Table 1 The comparative results by DPASV and GFAAS

样品	测定值 w/(mg · kg ⁻¹)		相对偏差/%
	该方法	GFAAS 法	
白菜	0.498	0.402	10.7
青菜	0.473	0.469	0.4
菠菜	1.43	1.48	-1.7
包菜	0.988	1.03	-2.1
芹菜	1.33	1.15	7.3

(下转第 36 页)

验 结果见表4。

表4 实际样品测定结果

Table 4 Detection results of actual samples

样品	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%
1	0.017	5.4	95.2
2	0.086	4.1	96.7

3 结语

探讨了水中单质磷标准测定方法中存在的问题,确定其测定目标组分应为单质磷中的黄磷;改用酸性高锰酸钾氧化体系,在满足氧化效率的同时,简化了操作步骤,去除了有机磷农药干扰;改用抗坏血酸为还原剂,将比色波长确定为710 nm,提高了分析灵敏度;水样用10 mL 甲苯一次萃取,在保证灵敏度的同时,提高了方法的抗干扰能力。该试验确定的水中黄磷测定的改进方法,能满足《地

(上接第32页)

由表1可见,该方法与石墨炉原子吸收光谱法的测定结果无明显差异。铅酸电池厂附近蔬菜中的铅含量高于国家标准限量值(0.1 mg/kg)^[5],局地蔬菜可能受到轻微污染。

2.2.3 加标回收试验

在优化的试验条件下,对包菜样品进行加标回收试验,结果见表2。

表2 加标回收试验结果

Table 2 The recovery results of lead by standard additions

加标量 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				测定均值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%
1.00	1.93	2.09	1.98	2.10	2.02	103
1.51	2.33	2.32	2.37	2.33	2.34	89.5
2.00	2.98	2.91	3.15	3.07	3.03	102
2.53	3.56	3.69	3.36	3.52	3.53	100
3.10	4.06	4.63	4.32	4.13	4.28	106

3 结语

建立了Nafion汞膜修饰电极微分脉冲阳极溶出伏安测定蔬菜中铅的新方法,电极连续使用一个月,性能稳定,测定结果与石墨炉原子吸收光谱法相吻合。此次送检的铅酸电池厂附近蔬菜中的铅含量高于国家标准限量值^[5],可能受到轻微污染。

表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《生活饮用水水质卫生规范》(卫法监发[2001]161号)对黄磷限值的要求。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. HJ 593-2010 水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法(暂行) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 243-244.
- [3] 唐访良, 朱文, 董伟民. 无水乙醇中元素磷的稳定性[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(4): 35.
- [4] 王学军, 王逸虹, 侯定远. 环境试样中黄磷的气相色谱测定[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(4): 28-29.
- [5] 国家环境保护局. GB/T 11893-1989 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [6] 张辉. 磷的钼蓝比色波长选择的研究[J]. 农业环境保护, 1991, 10(6): 244-247.

[参考文献]

- [1] 王金良, 孟良荣, 胡信国. 铅蓄电池产业链铅污染和铅资源分析——铅蓄电池用于电动汽车的可行性分析(3) [J]. 电池工业, 2011(4): 242-245.
- [2] 钱华. 环境铅污染来源及其对人体健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(6): 14-17.
- [3] 刘怀燕. 铅中毒对儿童健康的危害[J]. 云南医药, 2010, 31(3): 356-359.
- [4] 李敏, 林玉锁. 城市环境铅污染及其对人体健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 6-10.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2762-2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [6] BUCKOVÁ M, GRÜNDLER P, FLECHSIG G. Stripping voltammetric detection of daunomycin at a bismuth bulk electrode [J]. Electroanalysis, 2005(17): 440-444.
- [7] YAN X, PANG D, LU Z, et al. Electrochemical behavior of L-dopa at single-wall carbonnanotube-modified glassy carbon electrodes [J]. J Electroanal Chem, 2004(569): 47-52.
- [8] ARAGAY G, PUIG-FON A, CADEVALL M, et al. Surface characterizations of mercury-based electrodes with the resulting micro and nano amalgam wires and spheres formations may reveal both gained sensitivity and faced nonstability in heavy metal detection [J]. J. Phys. Chem. C, 2010, 114(19): 9049-9055.
- [9] WANG J. Derivative hydrodynamic modulation voltammetry [J]. Talanta, 1982(29): 805-808.