

# 同位镀铋方波溶出伏安法检测蜂蜜中的痕量铅

吴小娟, 蔡健荣\*, 韩恩, 周立娜, 陈铭枫

(江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** **目的** 采用同位镀铋方波溶出伏安法检测蜂蜜中的痕量铅。 **方法** 采用铋膜电极替代传统的汞膜电极, 并结合方波溶出伏安法和电极同位镀铋膜法, 实现对蜂蜜中痕量铅的快速检测。 **结果** 优化了底液, pH, 铋浓度, 沉积电位和沉积时间五项最佳实验条件参数。铅在铋膜电极上可得到灵敏的溶出峰, 其溶出电位为  $-0.580\text{ V}$ 。在优化的实验条件下, 该方法检测铅的线性范围为  $5\sim 100\ \mu\text{g/L}$  ( $r=0.9965$ ), 检测限低达  $0.630\ \mu\text{g/L}$ 。实验结果与石墨炉原子吸收法结果相比无显著性差异。 **结论** 该研究为蜂蜜等食品中铅的快速、高灵敏检测提供了新的手段。

**关键词:** 电化学; 同位镀铋; 溶出伏安法; 铅; 蜂蜜

## Determination of trace lead in honey with *in-situ* bismuth film electrode by square wave stripping voltammetry

WU Xiao-Juan, CAI Jian-Rong\*, HAN En, ZHOU Li-Na, CHEN Ming-Feng

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine the trace lead in honey with *in-situ* bismuth film electrode by square wave stripping voltammetry. **Methods** Using glassy carbon electrode *in-situ* plated in bismuth (III), replacing in traditional mercury(II), the trace lead in honey was rapidly detected by square wave stripping voltammetry method. **Results** Several factors were optimized, including buffer solutions, pH, the concentration of  $\text{Bi}^{3+}$ , plating potential and plating time. Sensitive stripping peak of lead was obtained at the potential of  $-0.580\text{ V}$  in the bismuth film electrode. Under the optimized analytical condition, the stripping peak currents were changed linearly with the concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  over range from  $5\sim 100\ \mu\text{g/L}$  ( $r=0.9965$ ) with a detection limit of  $0.630\ \mu\text{g/L}$ . The result was in accordance with that of graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). **Conclusion** The established method is rapid and accurate in detecting trace lead in honey.

**KEY WORDS:** electrochemistry; *in-situ* plating bismuth film; stripping voltammetry; lead; honey

铅在食品中普遍存在并可长期蓄积, 具有神经毒性, 过量摄入会严重危害人体健康。国内外对食品中的铅含量都有严格规定, 是食品卫生检验的重要指标之一<sup>[1]</sup>。目前, 检测铅含量常用的仪器分析方法有火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、ICP原子发射光谱法、原子荧光光谱法等<sup>[2-5]</sup>。这些方法虽然测量精度高, 但检测成本高、污染大、耗时长, 不

能满足高时效性要求。

电化学溶出分析法由于仪器简便、快速、灵敏度高、易于实现微型化等优点, 广泛应用于痕量重金属离子的测定。目前, 电化学工作电极主要是汞膜电极, 但是由于汞有很强的毒性, 迫切需要开发一种对环境友好、具有相同效果的材料。近年来研究人员研究了多种新型电极, 如金属微电极、化学修饰电极以及

基金项目: 国家自然科学基金项目(30771243)

\*通讯作者: 蔡健荣, 教授, 博士生导师, 主要从事食品、农产品快速检测技术、收获机器人技术研究。E-mail: Jrcai@ujss.edu.cn

生物传感器等<sup>[6-8]</sup>。2000年, Wang等<sup>[9]</sup>研究了铋膜修饰电极进行重金属的溶出伏安法测定, 引起了分析工作者的广泛关注。铋可以和重金属形成类似于汞齐的合金, 所形成的铋膜电极对溶解氧不敏感, 有较高的灵敏度和较宽的工作电位, 现广泛应用于医药卫生方面<sup>[10-11]</sup>。另外, 方波伏安法作为一种新型的极谱分析方法, 具有灵敏度高、分辨能力强、前极化电流小等特点, 特别适合复杂体系中某种特定元素的测定, 而且不受体系颜色、浑浊度的影响<sup>[12]</sup>。

蜂蜜在生产及加工中可能会铅污染, 根据国家卫生标准<sup>[13]</sup>, 蜂蜜中铅的含量不能超过1 mg/kg。因此, 本文基于同位铋修饰玻碳电极, 采用方波阳极溶出伏安法, 实现了对蜂蜜样品中的痕量铅的快速检测。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器公司); AA240GTA120 石墨炉原子吸收光谱仪(美国瓦里安科技有限公司); MDS-2002A 微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司)。

铅标准储备液: 称取0.1598 g 硝酸铅(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 用稀硝酸定容到100 mL, 得到1 g/L  $Pb^{2+}$ 标准储备液。使用时再稀释到浓度为10 mg/L  $Pb^{2+}$ 溶液。

$Bi^{3+}$ 储备液: 称取0.0580 g 五水硝酸铋(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 用稀盐酸定容至250 mL, 得到100 mg/L  $Bi^{3+}$ 储备液。使用时再稀释到浓度为5 mg/L  $Bi^{3+}$ 溶液。

$Hg^{2+}$ 储备液: 称取0.1618 g 硝酸汞(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 用稀盐酸定容至100 mL, 得到1 g/L  $Hg^{2+}$ 储备液。使用时再稀释到浓度为5 mg/L  $Hg^{2+}$ 溶液。

硝酸、盐酸、氯化钾、过氧化氢、醋酸缓冲溶液、柠檬酸缓冲溶液、无水乙醇。所有试剂均为分析纯, 实验用水为双蒸水。蜂蜜样品(荆条蜜, 洋槐蜜, 枸杞蜜)购于镇江市胡老三蜜坊。

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1:5)浸泡过夜, 使用前用水反复冲洗, 最后用双蒸水冲洗干净, 晾干备用。

### 1.2 电化学检测

玻碳电极(直径3 mm)为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。将玻碳电极在金相

砂纸上打磨, 依次在1.0、0.3、0.05  $\mu m$ 的 $Al_2O_3$ 悬浊液上抛光成镜面; 再依次在双蒸水、1 mol/L 盐酸、无水乙醇、双蒸水中分别超声洗涤5 min。实验时三电极插入含 $Bi^{3+}$ 和 $Pb^{2+}$ 的醋酸缓冲溶液中, 在未除氧的情况下, 搅拌并在-0.9 V的恒电位下沉积180 s, 停止搅拌, 静置30 s, 然后方波伏安法正向扫描, 电位范围: -0.9~0 V, 电位增量: 0.005 V, 振幅: 0.025 V, 频率: 15 Hz, 记录伏安图。所有实验均在25  $^{\circ}C$ 下进行。

### 1.3 样品预处理

称取蜂蜜样品0.5 g, 置于聚四氟乙烯溶样杯中, 加6 mL 硝酸, 于电热套中180  $^{\circ}C$ 进行预消解, 待黄烟散尽, 冷却, 补加2 mL 硝酸和1 mL 双氧水, 装罐置于微波消解仪内进行微波消解。消解完毕后, 180  $^{\circ}C$ 除酸30 min左右, 冷却后用底液冲洗溶样杯, 定容到25 mL。

### 1.4 石墨炉原子吸收光谱法检测

按照GB 5009.12-2010方法用石墨炉原子吸收光谱法对上述蜂蜜样品进行检测。检测条件如下: 波长283.3 nm, 狭缝0.2~1.0 nm, 灯电流5~7 mA, 干燥温度120  $^{\circ}C$ , 20 s; 灰化温度450  $^{\circ}C$ , 持续15~20 s, 原子化温度1700~2300  $^{\circ}C$ , 持续4~5 s, 背景校正为氘灯。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测条件的优化

#### 2.1.1 电极的选择

在0.2 mol/L pH为4.5的醋酸缓冲溶液中, 固定50  $\mu g/L$ 的铅标准溶液, 比较了 $Pb^{2+}$ 在裸玻碳电极, 同位铋汞膜电极, 同位铋膜电极上的溶出峰, 其中 $Bi^{3+}$ 和 $Hg^{2+}$ 浓度均为400  $\mu g/L$ 。实验结果表明,  $Pb^{2+}$ 在同位铋膜电极上的阳极溶出峰更灵敏、稳定性好, 操作简单方便。

#### 2.1.2 支持电解质的选择

本研究选择0.1 mol/L HCl, 0.1 mol/L KCl, 0.1 mol/L 醋酸缓冲溶液(pH=4.5), 0.1 mol/L 柠檬酸缓冲溶液(pH=4.5)以及0.2 mol/L 醋酸缓冲溶液(pH=4.5)作为支持电解质溶液。结果发现, 固定50  $\mu g/L$ 的铅标准溶液, 400  $\mu g/L$ 的 $Bi^{3+}$ 在0.2 mol/L 醋酸缓冲溶液(pH=4.5)中所得到的峰形最尖锐, 峰电流最大, 而且背景电流相对较小。

#### 2.1.3 pH的选择

由于 $Bi^{3+}$ 在碱性条件下会水解, 所以溶液必须

呈酸性。以 0.2 mol/L 醋酸缓冲溶液为底液, 固定 50  $\mu\text{g/L}$  的铅标准溶液,  $\text{Bi}^{3+}$  浓度为 400  $\mu\text{g/L}$ , pH 从 3~6 变化, 结果如图 1 所示, 在 pH 为 3~5 时, 溶出峰电流逐渐增大, 并达到最大值, pH 再增大时, 峰电流减小。故选择支持电解质溶液 pH=5。

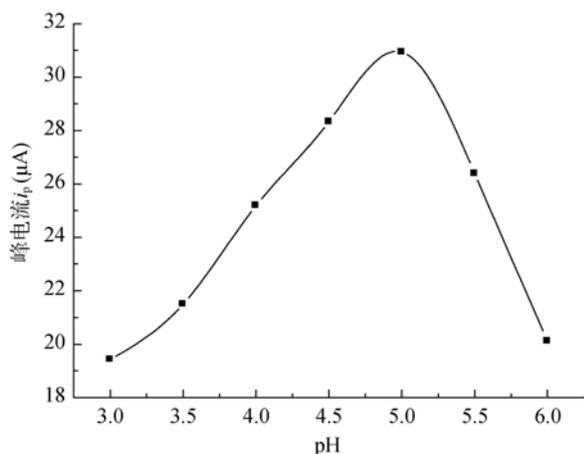


图 1 pH 对峰电流的影响

Fig.1 Effects of pH on the peak current

#### 2.1.4 铋浓度的选择

实验中固定铅标准溶液的浓度为 50  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  浓度范围为 0~600  $\mu\text{g/L}$ , 结果如图 2 所示。结果表明, 当  $\text{Bi}^{3+}$  浓度在 0~200  $\mu\text{g/L}$  逐渐增大时, 铅的溶出峰电流也逐渐增大, 但继续增加  $\text{Bi}^{3+}$  浓度, 铅的溶出峰电流却减小并趋近于平稳。这说明铋膜太厚, 反而阻碍了铅的沉积和溶出, 故选取最佳镀铋液浓度为 200  $\mu\text{g/L}$ 。

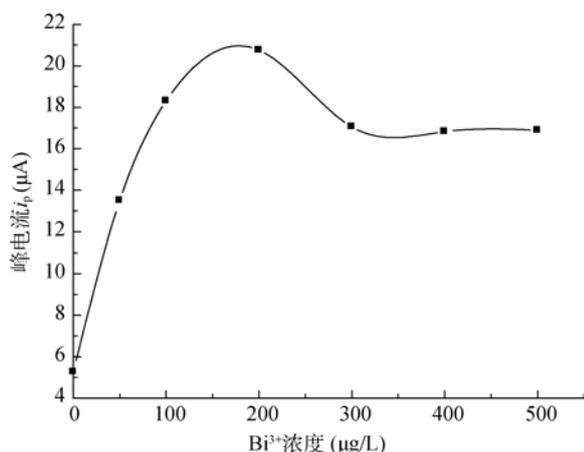


图 2  $\text{Bi}^{3+}$  浓度对峰电流的影响

Fig. 2 Effects of the concentration of  $\text{Bi}^{3+}$  on the peak current

#### 2.1.5 沉积电位的选择

沉积电位在 -1.3~-0.7 V 范围内, 对应溶出峰电

流如图 3 所示。沉积电位较低时, 会沉积许多对铅有干扰的离子, 导致铅的溶出峰不稳定。故根据实验结果得到最佳的沉积电位是 -0.9 V。此时峰电流最大, 电极响应效果最佳。

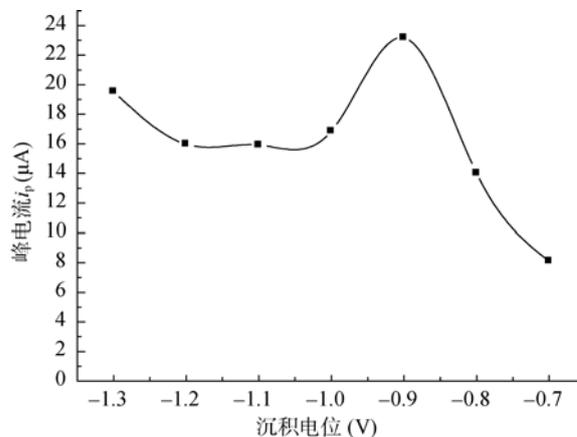


图 3 沉积电位对峰电流的影响

Fig. 3 Effects of plating potential on the peak current

#### 2.1.6 沉积时间的选择

图 4 是在搅拌条件下沉积时间(0~600 s)对铅的溶出峰电流的影响。随着沉积时间的增加, 铅的沉积量变大, 溶出峰电流更大, 且呈较好的线性关系。但是考虑到实验条件以及根据待测离子的浓度, 选择 180 s 为最佳沉积时间。

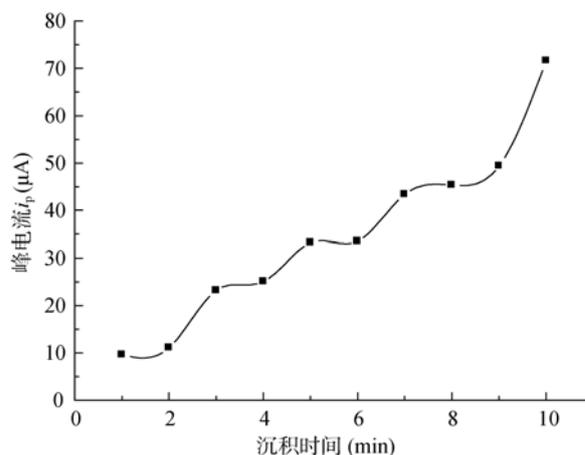


图 4 沉积时间对峰电流的影响

Fig. 4 Effects of plating time on the peak current

## 2.2 工作曲线

在优化的实验条件下, 分别对 5~100  $\mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液进行测定。铅溶出峰电流与  $\text{Pb}^{2+}$  浓度呈现良好的线性关系。其回归方程为:  $Y$  ( $\mu\text{A}$ ) =  $0.3483X$  ( $\mu\text{g/L}$ ) +  $0.1215$  ( $r=0.9965$ )。由 IUPAC 法得出检出限为:  $L=0.630$   $\mu\text{g/L}$  ( $n=21$ )。

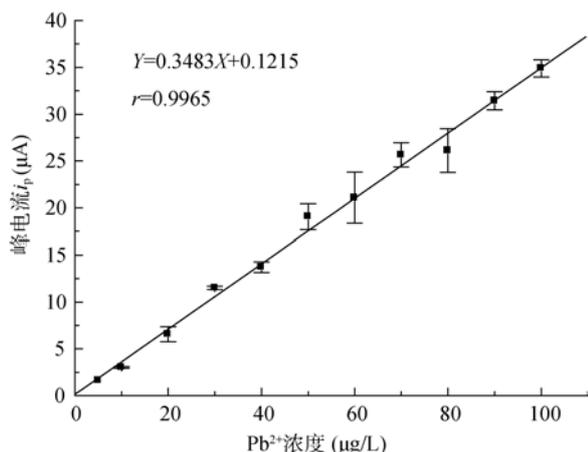
图5 Pb<sup>2+</sup>工作曲线

Fig. 5 Standard curve of lead ion

### 2.3 干扰实验

对 50 µg/L Pb<sup>2+</sup>溶液测定, 给定允许误差为 5%, 下列物质倍数共存时无干扰: Fe<sup>3+</sup>(100 倍)、Cl<sup>-</sup>(300 倍)、K<sup>+</sup>(200 倍)、Na<sup>+</sup>(100 倍)、CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(100 倍)( $n=5$ )。

### 2.4 样品测定与回收率实验

按照 1.3 的方法测定 3 种蜂蜜样品中铅含量。每个样本均作 3 次平行实验, 并取平均值, 其结果如表 1 所示。本法测定值与 GFAAS 测定值进行  $t$  检验比较, 自由度  $n-1=2$ , 取  $\alpha=0.05$ , 查得  $t$  值为 4.303,  $t$  的实验值为 -2.000,  $|t| < t(\alpha, f)$ , 故这两种方法测得的结果无显著性差异。

表 1 蜂蜜样品中铅的测定和回收率( $n=3$ )Table 1 Determination of lead and the recovery in honey samples( $n=3$ )

样品	测定值 (µg/g)	平均值 (µg/g)	RSD (%)	GFAAS 结果 (µg/g)	加标量 (µg/g)	回收量 (µg/g)	回收率 (%)
荆条蜜	0.188	0.182±0.008	4.68	0.188	0.5	0.628	89.5
	0.172					0.642	
	0.185					0.618	
枸杞蜜	0.264	0.280±0.017	6.08	0.271	0.5	0.839	103.7
	0.279					0.699	
	0.298					0.859	
洋槐蜜	0.227	0.221±0.06	2.50	0.227	0.5	0.796	108.5
	0.218					0.827	
	0.217					0.666	

## 3 结论

研究表明, 同位镀铋方波阳极溶出伏安法, 对铅的检测既具有较为宽广的线性检测范围, 又表现出了较低的检测下限。与石墨炉原子吸收光谱法对比, 检测结果高度一致, 实现了蜂蜜中含铅量的快速测定。同位镀铋法简单方便, 铋膜电极性能稳定, 灵敏度高, 抗干扰能力强, 且无毒副作用, 在食品中重金属快速检测中能有效替代汞膜电极, 可逐渐向便携式发展, 具有重要的应用前景。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] Duran C, Gundogdu A, Bulut VN, *et al.* Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)[J]. J Hazard Mater, 2007, 146(1-2): 347-355.
- [3] Pohl P. Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries[J]. Trends Anal Chem, 2009, 28(1): 117-128.
- [4] Ioannidou MD, Zachariadis GA, Anthemidis AN, *et al.* Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Talanta, 2005, 65(1): 92-97.
- [5] Zhu ZL, Liu JX, Zhang SC, *et al.* Determination of Se, Pb, and Sb by atomic fluorescence spectrometry using a new flameless, dielectric barrier discharge atomizer[J]. Spectrochim Acta Part B, 2008, 63(3): 431-436.
- [6] Sanna G, Pilo MI, Piuca PC, *et al.* Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes[J]. Anal Chim Acta, 2000, 415(1-2): 165-173.
- [7] Li YH, Liu XY, Zeng XD, *et al.* Simultaneous determination of ultra-trace lead and cadmium at a hydroxyapatite-modified carbon ionic liquid electrode by square-wave stripping voltammetry[J]. Sensor Actuat B Chem 2009, 139(2): 604-610.
- [8] Babkina SS, Ulakhovich NN. Amperometric biosensor based on denatured DNA for the study of heavy metals complexing with DNA and their determination in biological, water and food samples[J]. Bioelectrochemistry, 2004, 63(1-2): 261-265.
- [9] Wang J, Lu JM, Hocesvar SB, *et al.* Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry[J]. Anal Chem,

2000, 72(14): 3218-3222.

- [10] 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.
- [11] 李建平, 彭图治, 张雪军. 铋膜电极电位溶出伏安法测定痕量铅、镉、锌[J]. 分析化学, 2002, 30(9): 1092-1095.
- [12] Alghamdi AH. Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis[J]. Arab J Chem, 2010, 3 (1) : 1-7.
- [13] GB 14963-2003, 蜂蜜卫生标准[S].

(责任编辑: 张宏梁)

## 作者简介



吴小娟, 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事无损检测方向。

E-mail: xiaojuan\_wu@sina.cn



蔡健荣, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品无损检测技术、收获机器人技术研究。

E-mail: jrcai@ujs.edu.cn

---

## “应对食品安全突发事件的管理实践”专题约稿

近年来, 食品安全得到了国家越来越多的重视, 《中华人民共和国食品安全法》也于 2009 年颁布。但我国的食品安全问题仍较严重。2011 年出现的“染色”馒头、“瘦肉精”、“金黄色葡萄球菌”, 2012 年出现的立顿茶等多个食品安全事件, 引起了公众对食品安全问题的恐慌。在食品安全事件发生时, 亟需相关部门迅速作出反应, 用正确的知识引导公众, 并及时对违法、违规行为作出相应的处罚。

鉴于此, 本刊特别策划了“应对食品安全突发事件的管理实践”专题, 围绕食品安全突发事件发生时的应对措施、发生后的控制、相关的经验总结等问题展开讨论, 计划在 2013 年出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在 2012 年 12 月 31 日前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表专题论文。

### 投稿方式:

网站: [www.chinafoodj.com](http://www.chinafoodj.com)

Email: [tougao@chinafoodj.com](mailto:tougao@chinafoodj.com)

《食品安全质量检测学报》编辑部