

阳极溶出伏安法测定饮用水中镉、铅、铜、砷

段玉林¹, 张少梅², 温 韬³, 刘珈伶^{4*}

(1. 广西壮族自治区食品药品审评查验中心, 南宁 530028; 2. 广西壮族自治区环境监测中心站,
3. 广西壮族自治区产品质量检验研究院, 南宁 530000; 4. 南宁 530000 广西-东盟食品检验检测中心, 南宁 530022)

摘 要: 目的 建立阳极溶出伏安法快速测定饮用水中镉、铅、铜、砷含量的检测方法。**方法** 采用微波消解处理水样, 以玻碳电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为对电极测定其溶出电流, 采用外标法定量。**结果** 在浓度为 0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内, Cd、Pb、Cu、As 线性关系良好, 方法检出限为 0.00004~0.001 mg/L, 加标回收率在 98.10%~100.35% 间。实际样品测定精密度小于 2%。**结论** 该方法稳定、快速、灵敏度高、准确度高, 是一种高效的检测痕量重金属离子的方法。

关键词: 阳极溶出伏安法; 饮用水; 镉; 铅; 铜; 砷

Determination of cadmium, lead, copper and arsenic in drinking water by anodic stripping voltammetry

DUAN Yu-Lin¹, ZHANG Shao-Mei², WEN Tao³, LIU Jia-Ling^{4*}

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Food and Drug Review And Inspection Center, Nanning 530028, China;
2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Environmental Monitoring Center Station, Nanning 530000, China; 3. Guangxi Zhuang Autonomous Region Institute of Product Quality Inspection, Nanning 530000, China;
4. Guangxi-ASEAN Food Inspection Center, Nanning 530022, China)

ABSTRACT: Objective To establish a rapid method for the determination of cadmium, lead, copper and arsenic in drinking water by anodic stripping voltammetry. **Methods** The samples were treated by microwave digestion. The glassy carbon electrode was used as a working electrode, with Ag-AgCl reference electrode and Pt counter electrode, for the determination of the currents. The external standard method was used for quantitative. **Results** In the concentration range of 0.1–10 g/L, the linear relationship of Cd, Pb, Cu and As was good. The detection limit of the method was 0.00004–0.001 mg/L, and the recovery rate of standard addition was 98.15%–100.35%. The accuracy of the actual sample was less than 2%. **Conclusion** This method is stable, rapid, sensitive and reliable, which is an efficient method for detecting trace heavy metal.

KEY WORDS: anodic stripping voltammetry; drinking water; cadmium; lead; copper; arsenic

1 引 言

近年来, 人们的生活水平显著提高, 对水质的检测标

准要求更严格。但随着经济社会和工业快速发展, 环境污染对健康危害和经济社会的负面影响较大。饮用水中的重金属元素由于其高毒性、持久性和生物累积性而被认为是

项目基金: 广西地方标准项目 (2018-0329)

Fund: Supported by the Guangxi Local Standards Project (2018-0329)

*通讯作者: 刘珈伶, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 80266582@qq.com

*Corresponding author: LIU JIA-Ling, Associate Senior Technologist, Guangxi-ASEAN Food Inspection Center, No.9, Qinghu Road, Qingxiu District, Nanning 530022, China. E-mail: 80266582@qq.com

对生命体最具有危险性的污染物质^[1-3]。重金属污染物质通过食物链进入人体, 镉、铅等无法自行降解的重金属长期积累, 威胁人体健康, 长期食用受污染的食物或水体将影响人体免疫力, 造成人体内维生素和营养元素的缺乏^[4,5]。GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》^[6], 规定了我国生活饮用水卫生质量指标, 其中包括了镉、铅、铜、砷等饮用水常见重金属污染物的限量指标^[7]。我国大部分地区饮用水中的重金属元素存在不同程度的污染, 即使在饮用水中浓度很低, 长期的低剂量暴露也会对人体健康产生危害。

水中镉、铅、铜、砷含量较高时, 会导致哺乳类、爬行类动物的胚胎发育畸形^[8]。镉、铅、铜、砷等重金属是水质是否受到污染的一个重要指标, 其常用测定方法有分光光度法(ultraviolet visible, UV-Vis)^[9]、原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)^[9-11]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)^[9,12,13]及电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[9,14,15], 这类方法检测仪器价格昂贵, 前处理复杂, 人员素质要求高, 某些方法不能同时测定多种元素, 对于中小企业应用难度大。阳极溶出伏安法具有灵敏度高、分辨率好、可同时测定多种元素、价格低廉、操作简便等优点^[16]。本文采用阳极溶出伏安法测定生活饮用水中镉、铅、铜、砷等重金属, 以期为企业部门提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料、试剂与仪器

本研究选取管网末梢水(简称末梢水)水样进行重金属元素检测和分析。

冰醋酸、硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 过氧化氢(含量 30%, 西陇化工股份有限公司); 醋酸铵(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 氯化汞(分析纯, 贵州省铜仁化学试剂厂); 盐酸(分析纯, 广东光华科技股份有限公司); 实验用水为 Milli-Q 纯水仪制备的超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm)。

铝、砷、镉、铜、铁、锰、铅、硒、锌、钠、钾混合标准溶液: 各含量以 100 μg/mL 计, 基体 1 mol/L 硝酸(北京北纳创联生物技术研究院)。

Multiwave GO 微波消解仪[奥地利安东帕(中国)有限公司]; HM3000-便携式重金属现场测定仪(Trace20 公司生产, 工作电极为玻碳电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂电极为对电极); FA1004 十万分之一分析天平(上海光学仪器厂)。

2.2 实验方法

2.2.1 检出限

仪器检出限(instrument detection limit, IDL)和方法检

出限(method detection limit, MDL)分别按式 1、式 2 计算。

$$IDL = 3S_b/b \quad (1)$$

式中, S_b 为连续测试标准空白 11 次的标准偏差; b 为斜率。

$$MDL = \frac{\text{仪器检出限} \times \text{稀释倍数}}{\text{取样量} \times 1000} \quad (2)$$

2.2.2 试剂配制

醋酸-醋酸铵缓冲溶液(1 mol/L): 称取 38.5410 g 醋酸铵溶于 400 mL 水中, 加入醋酸调节 pH 值至 5.0, 用水定容至 500 mL。

氯化汞溶液(0.01 mol/L): 称取 13.5760 g 氯化汞溶于适量水, 用水定容至 500 mL。

2.2.3 标准溶液配制

准确吸取混合标准溶液 1 mL 于 100 mL 的容量瓶中, 加入适量水, 再加入 1 mL 硝酸, 以水稀释定容至 100 mL, 制得各元素浓度为 1000 μg/L 的混合标准工作溶液。将混合标准工作溶液用水依次稀释为含待测金属为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/L 的标准测定溶液, 依次取各浓度标准溶液 20.0 mL 后加入 1.0 mL 醋酸-醋酸铵缓冲溶液和 1.0 mL 氯化汞溶液, 临用新配, 同时做标准空白。

2.2.4 样品前处理

按 GB/T 5750.2-2006^[17]中相关要求采集和保存末梢水, 移取 1.0 mL 水样于微波消解罐中, 加入硝酸 4~5 mL, 再加入过氧化氢 1~2 mL, 旋紧盖子后置于微波消解仪中进行消解, 待冷却至室温后, 打开消解罐, 于电热板上(130 °C左右)赶酸至 1 mL 左右, 用水洗涤消解罐 3~4 次, 洗液合并于 50 mL 容量瓶中, 用水定容至刻度。取溶液 20 mL, 加入 1 mL 醋酸-醋酸铵缓冲溶液和 1 mL 氯化汞溶液待用, 同时做样品空白。

2.2.5 仪器条件

(1) 微波消解条件

程序升温: 10 min; 保持温度: 180 °C, 持续时间: 10 min; 冷却时间: 5 min。

(2) 电化学分析仪条件

电流倍率: 0.5; 预电解时间: 1.5 min; 富集时间: 150 s; 解脱清洗时间: 2 min。

3 结果与分析

3.1 样品前处理及消化用酸的选择

样品分析的关键很大程度上依赖于样品前处理, 可以直接决定分析结果的准确性, 当前消化最完全、最彻底的处理方法是微波消解, 但在消解时产生大量的氮氧化物气体, 消解罐压力增加较快, 存在着一定的安全隐患; 而干法处理过程中, 对于易挥发性元素损失比较大; 湿法处理, 在样品批次不多、时间允许的情况下, 采用湿法处理较实用。

消解试剂通常采用 HClO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 等强氧化性酸及 H_2O_2 等,但消解体系中含有 Cl、S 元素时,会产生较多的 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 、 $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ 、 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}$ 、 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ 等多原子离子,在吸附过程对 V、Se、Zn 等元素的测定产生影响,因此选用 HNO_3 - H_2O_2 体系进行消解,该体系只含有 O、N 和 H 这 3 种元素,不会引入新的多原子离子干扰,经不同的实验表明,在 HNO_3 - H_2O_2 体系下设置恰当的微波消解条件,多数样品都能得到较充分的分解。

3.2 分析方法评价

3.2.1 线性回归方程和检出限

测定系列标准溶液,每个浓度测定 3 次,以浓度为纵坐标,以电流强度为横坐标绘制标准工作曲线,在质量浓度为 0.1~10 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数 r 均到达 0.999 以上。各组分的线性回归方程、相关系数和检出限如表 1 所示。

3.2.2 回收率实验

4 份水样分别准确吸取 1 mL 于 4 个微波消解罐中,分

别取 1000 $\mu\text{g/L}$ 混合标准工作液各 1.00 mL,加入,按样品同法处理,最终定容至 50 mL。平行测定 6 次,回收率结果如表 2 所示。

由表 2 可得回收率范围在 98.10%~100.35%内,相对标准偏差 RSD 为 0.2%~1.4%。采用本法测定生活饮用水中 Cd、Pb、Cu、As 含量的回收率较高,说明使用本法检测结果可靠。

3.2.3 精密度实验

取同一水样按本法处理,连续测定 6 次,获得精密度实验结果如表 3 所示。

由表 3 可见,同一样品平行测定 6 次的相对标准偏差 RSD 均小于 2.0%,采用本法测定生活饮用水中 Cd、Pb、Cu、As 含量的精密度较高,说明使用该方法所得检测结果准确可靠,重现性高。

3.3 样品测定

从同一实验室不同区域多个终端水龙头中采集末梢水,按本法进行检测,检验结果如表 4 所示。

表 1 线性回归方程、相关系数(r)及检出限
Table 1 Regression equation, correlation coefficient (r) and limit of detection

元素	回归方程	r	IDL/ $(\mu\text{g/L})$	MDL/ (mg/L)
Cd	$Y=1738.1275X+18.5200$	0.9997	0.00077	0.00004
Pb	$Y=20521.0101X+3052.6533$	0.9996	0.0077	0.0004
Cu	$Y=16555.9099X+898.9533$	0.9994	0.0052	0.0006
As	$Y=737.0810X+60.6100$	0.9999	0.010	0.001

表 2 回收率实验($n=6$)
Table 2 Recoveries of analysis method ($n=6$)

元素	原始含量/ $(\mu\text{g/L})$	添加标准物/ $(\mu\text{g/L})$	测定值/ $(\mu\text{g/L})$	平均回收率/%	RSD/%
Cd	3.20, 1.80, 2.60, 8.70	20.0	23.21, 21.65, 22.43, 28.46	100.05, 99.25, 99.15, 98.80	1.0, 0.5, 1.4, 0.8
Pb	2.23, 1.37, 21.09, 14.32	20.0	22.12, 20.99, 41.03, 34.14	99.45, 98.10, 99.70, 99.10	1.1, 0.2, 0.7, 0.5
Cu	2.04, 14.71, 3.64, 7.83	20.0	21.67, 34.52, 23.71, 27.65	98.15, 99.05, 100.35, 99.10	0.8, 0.7, 0.7, 0.7
As	1.08, 0.65, 4.97, 16.22	20.0	20.93, 20.52, 24.89, 36.05	99.25, 99.35, 99.6, 99.15	0.3, 0.6, 0.9, 1.0

表 3 精密度测定($n=6$)
Table 3 Precision of analysis method ($n=6$)

元素	平均值/ $(\mu\text{g/L})$	RSD/%
Cd	14.34	0.9
Pb	2.74	1.4
Cu	8.69	0.5
As	21.26	0.5

GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准中》^[6]重金属 Cd、Pb、Cu、As 的限量值分别为: 0.005、0.01、1.0、0.01 mg/L 。

由表 4 可见,该区域内重金属 Cd、Pb、Cu、As 含量均低于国家标准限量,说明实验室的饮用水符合国家卫生要求。其中,经过净水系统处理后的生活饮用水未检出相关金属元素,说明净水系统对管网末梢水水质有所改善。

3.4 检测方法比对

分别用原子吸收光谱、电感耦合等离子体发射光谱和阳极溶出伏安法对同一样品进行测试,每种方法进样 3 次,取其平均值为最终检测结果,其检验结果如表 5 所示。

用不同的检测方法检测同一样品,检测数据显示阳极溶出伏安法数据稳定,同原子吸收、电感耦合等离子体

发射光谱法的数据偏差很小, 但原子吸收仪和电感耦合等离子体发射光谱仪的价格昂贵, 对于中小企业应用难度大, 采用阳极溶出伏安法测定水质中镉、铅、铜、砷等重金属, 样品前处理简单, 检测过程和操作简单, 节约了实验成本, 并且采用阳极溶出伏安法的检验周期短、重现性好、准确性高, 能够更客观及时地反映出水质中镉、铅、铜、砷等重金属的真实含量, 受实验人员技能熟练度的影响小, 能够更好地维护食品安全, 检验机构可节约大量检验资源。

表 4 实际样品检测结果
Table 4 Actual sample test results

样品编号	Cd /(mg/L)	Pb /(mg/L)	Cu /(mg/L)	As /(mg/L)
1	0.0005	未检出	未检出	0.0003
2	未检出	0.0011	未检出	未检出
3	未检出	未检出	0.0008	0.0012
4	0.0006	未检出	0.0018	0.0006
5	未检出	0.0009	0.0006	未检出
6	未检出	0.0025	0.0031	未检出
7	未检出	未检出	未检出	未检出
8	0.0008	未检出	未检出	0.0012
9	未检出	0.0017	未检出	0.0091
10	0.0032	未检出	0.0008	未检出
11	0.0015	未检出	0.0025	未检出
12	未检出	0.0016	0.0067	0.0052
13	0.0007	未检出	0.0044	0.0011
14	未检出	0.0070	未检出	未检出

表 5 检验结果比对
Table 5 Comparison of test results

检测方法	Cd /(μg/L)	Pb /(μg/L)	Cu /(μg/L)	As /(μg/L)
AAS	13.32	5.87	4.89	3.47
ICP-MS	13.28	5.79	4.84	3.49
阳极溶出伏安法	13.30	5.82	4.87	3.50

4 结 论

采用阳极法测定生活饮用水中的镉、铅、铜、砷等重金属元素的方法准确、稳定, 便于批量快速检测处理, 检测结果受外界影响较少, 可操作性强, 检验周期短, 便于应用推广, 可以为现场快速检测提供便利, 满足环境检测、食品安全等快速监管的需要。

参考文献

[1] Khan S, Shah IA, Muhammad S, *et al.* Arsenic and heavy metal concentrations in drinking water in pakistan and risk assessment: a case study [J]. *Human Ecol Risk Asses: Int J*, 2015, 21(4): 1020–1031.

[2] 韩嘉艺, 叶必雄, 张岚. 某市饮用水中 10 种污染物的健康风险评估[J]. *环境卫生学杂志*, 2019, 9(3): 203–209.

Han JY, Ye BX, Zhang L. Health risk assessment of 10 pollutants in a city's drinking water [J]. *J Environ Hyg*, 2019, 9(3): 203–209.

[3] Ikehata K, Jin Y, Maleky N, *et al.* Chapter 7: Heavy metal pollution in water resources in China—occurrences and public health implications [M]. *Heavy Metals Water: Presence, Removal Saf*, 2014.

[4] 于天宇, 胡思雨. 水体重金属污染现状及治理方法概述[J]. *建筑与预算*, 2019, (6): 75–78.

Yu TY, Hu SY. The overview for the current status of heavy metal pollution in water and the treatment methods [J]. *Construct Budget*, 2019, (6): 75–78.

[5] Wang J, Chen C. The current status of heavy metal pollution and treatment technology development in China [J]. *Environ Technol Rev*, 2015, 4(1): 39–53.

[6] GB 5749–2006 生活饮用水卫生标准[S].

GB 5749–2006 Standards for drinking water quality [S].

[7] 彭宏熙, 李聪. 中国和美国、日本饮用水水质标准的比较探究[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(10): 26–31.

Peng HX, Li C. Comparative study of drinking water quality standards among China, the United States and Japan [J]. *China Water Waste Water*, 2018, 34(10): 26–31.

[8] 励建荣, 李学鹏, 王丽, 等. 贝类对重金属的吸收转运与累积规律研究进展[J]. *水产科学*, 2007, 26(1): 51–55.

Li JR, Li XP, Wang L, *et al.* Advances in uptake, transportation and bioaccumulation of heavy metal ions in bivalves [J]. *Fish Sci*, 2007, 26(1): 51–55.

[9] GB/T 5750. 6–2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标[S].

GB/T 5750. 6–2006 Standard examination methods for drinking water–Metal parameters [S].

[10] Jorhem L, Engman J. Determination of lead, cadmium, zinc, copper, and iron in foods by atomic absorption spectrometry after microwave digestion: NMKL¹ collaborative study [J]. *J AOAC Int*, 2019, 83(5): 1189–1203.

[11] Molognoni L, Vitali L, Ploêncio, *et al.* Determining the arsenic, cadmium, lead, copper and chromium contents by atomic absorption spectrometry in, *Pangasius*, fillets from Vietnam [J]. *J Sci Food Agric*, 2016, 96(9): 3109–3113.

[12] 朱振科, 陈建国, 金献忠, 等. 可溶性滤膜分离富集-电感耦合等离子体原子发射光谱法对水中痕量镉、铜、铅与锌的同时测定[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(6): 599–602.

Zhu ZK, Chen JG, Jin XZ, *et al.* Simultaneous determination of trace cadmium, copper, lead and zinc in water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration/separation by soluble membrane filter [J]. *J Instrum Anal*, 2010, 29(6): 599–602.

[13] Vermeiren K, Vandecasteele C, Dams R. Determination of trace amounts of cadmium, lead, copper and zinc in natural waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with thermospray nebulisation, after enrichment on Chelex-100 [J]. *Analyst*, 1990, 115(1):

17-22.

[14] 王小慧. 电感耦合等离子体质谱法测定海水中的铜铅锌镉铬锰镍砷[J]. 能源与环境, 2018, 151(6): 89-91.

Wang XH. Determination of copper, lead, zinc, cadmium, chromium, manganese, nickel and arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Energy Environ, 2018, 151(6): 89-91.

[15] Julshamn K, Maage A, Norli HS, *et al.* Determination of arsenic, cadmium, mercury, and lead in foods by pressure digestion and inductively coupled plasma/mass spectrometry: First action 2013. 06 [J]. J AOAC Int, 2013, 96(5): 1101-1102.

[16] 刀谓, 张霖琳, 滕恩江, 等. 阳极溶出伏安法水体镉污染快速测定方法研究[J]. 中国测试, 2015, (2): 44-47, 51.

Dao X, Zhang LL, Teng EJ, *et al.* Study and application in determination of cadmium by portable anodic stripping voltammetry [J]. China Meas Test, 2015, (2): 44-47, 51.

[17] GB/T 5750. 2-2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存[S].

GB/T 5750. 6-2006 Standard examination methods for drinking water-Metal

parameters [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



段玉林, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品及化工产品检测、审评查验。
E-mail: 574025037@qq.com



刘珈伶, 副主任技师, 主要研究方向为食品分析检测与质量标准研究。
E-mail: jialingliu6@163.com