

基于同位镀膜技术的茶叶及其浸出物中铅含量的测定

池森炳,杨新安,张王兵

(安徽工业大学 化学化工学院,安徽 马鞍山 243032)

摘要:以铋膜修饰玻碳电极为工作电极,采用差分脉冲溶出伏安法对茶叶及茶叶浸出物中微量 Pb^{2+} 进行分析。结果表明, Pb^{2+} 在 $5\sim 300\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与峰电流呈良好的线性关系,检出限为 $0.39\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,相对标准偏差为 1.98% ($n=11$),线性方程为 $I_p=0.023\ 6\rho(Pb^{2+})-0.098\ 4$,相关系数 $r=0.999\ 2$,茶叶样品中铅含量为 $0.53\sim 2.98\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,加标回收率为 $91.5\%\sim 113.5\%$;茶叶浸出物中未检出铅,加标回收率在 $93.6\%\sim 99.5\%$ 。

关键词:铋膜电极;差分脉冲溶出伏安法;铅

中图分类号:O 657 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-7872.2017.02.009

Determination of Lead Content in Tea and its Extract Based on the Technique of Situ-plate Bismuth Film

CHI Miaobing, YANG Xinan, ZHANG Wangbing

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: Bismuth film modified glassy carbon electrode was used for working electrode to determine trace Pb^{2+} in the tea and water extraction by differential pulse stripping voltammetry (DPSV). The results showed that there was a good linear relationship between peak current and concentration of Pb^{2+} in the range of $5\sim 300\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the regression equation was $I_p=0.023\ 6\rho(Pb^{2+})-0.098\ 4$, and the detection limit was $0.39\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, RSD ($n=11$) was 1.98% and correlation coefficient r was $0.999\ 2$. The rang of Pb^{2+} contents in tea was $0.53\sim 2.98\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The standard addition recovery for Pb^{2+} in tea and its extraction ranged from $91.5\%\sim 113.5\%$ and $93.6\%\sim 99.5\%$, respectively.

Key words: bismuth film electrode; differential pulse stripping voltammetry; lead

茶树在我国分布广泛,并形成了如西湖龙井、黄山毛峰等地域特色的茶叶品牌。茶叶品质与茶树生长的自然环境如土壤、水系、空气等因素相密切,某些有害物质如重金属铅等,也极有可能通过根系进入植物体内并富集^[1]。我国食品卫生标准规定茶叶中铅含量^[2]不得超过 $5\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,世界卫生组织(WHO)^[3]也提示每周允许摄入铅含量不得超过 $0.025\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此对于茶叶及其浸出物中铅含量的分析与检测有其重要意义。

目前检测铅常用方法主要包括电化学法^[4]、原子吸收光谱法^[5]、电感耦合等离子体发射光谱法^[6]以及分光光度法^[7]及氢化物发生原子荧光光谱法^[8]等。相对而言电化学法不仅具有设备简单、操作方便,同时结合修饰电极溶出伏安法等系列技术,更能显著提升对重金属离子的检测灵敏度^[9]。本文利用同位镀膜技术,并结合差分脉冲溶出伏安法对不同产地茶叶以及茶叶浸出物中铅含量进行分析。

收稿日期:2016-04-26

项目基金:安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A099)

作者简介:池森炳(1991—),女,上海人,硕士生,研究方向为金属元素检测。

通信作者:张王兵(1980—),男,安徽肥东人,博士,教授,研究方向为金属元素检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电化学工作站(上海辰华仪器有限公司,8428);电子分析天平(北京赛多利斯天平有限公司,BS124S);MDS-10高通量微波消解仪(上海新仪微波化学科技公司)。准确称取0.011 g氧化铅,加入 $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸5 mL,溶解后用去离子水定容至100 mL,得 $0.100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 标准储备液,使用时采用逐级稀释的方式。准确称取0.022 g五水硝酸铋,溶于适量 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中,定容至250 mL,得 $0.020 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ 储备液。实验所用盐酸、硫酸、硝酸均为优级纯,其余试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。实验所用玻璃器皿均用王水浸泡洗涤,再用去离子水彻底洗净并晾干。

1.2 电化学系统与测量方法

以玻碳电极(GCE)、饱和甘汞电极(SCE)和铂丝组成三电极电化学测量系统。在电化学测量前用 Al_2O_3 粉将GCE抛光至镜面,然后依次在无水乙醇和去离子水中各超声2 min,并清洗干净。检测时将上述三电极浸入含有 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 的氯化铵混合溶液中,在一定富集电位下进行同位镀铋,再在 $-1.6 \sim -0.6 \text{ V}$ 时进行差分脉冲伏安扫描,记录阳极溶出曲线。测量完成后,于 -0.3 V 保持30 s,使铋膜电极得到活化,即可实现重复使用。

为了比较,文中还制备了聚苯胺修饰电极(PANI/GCE)和金修饰电极(Au/GCE)。其中PANI/GCE是通过将打磨后的玻碳电极放入苯胺-盐酸混合液的三电极系统,调节一定电压进行恒电位电解获得的;Au/GCE是通过将打磨过的玻碳电极置于金溶胶中,以一定的电位电沉积而得。

1.3 样品采集与处理

购置西湖龙井、碧螺春、六安瓜片、黄山毛峰、铁观音和武夷岩茶等茶叶,用研钵磨碎待用。准确称取上述6种茶叶各1.000 g于聚四氟乙烯罐中,加入10 mL HNO_3 和1 mL H_2O_2 ,并置于低温电热板上加热直至样品基本溶解,取下待冷却至室温后将上述罐体放入消解仪中,按表1设置的消解程序进行微波消解。消解结束后再进行低温赶酸,直至剩余溶液1 mL左右。最后将残留物定量转移至25 mL容量瓶中,并加入0.20 mL $0.020 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ 溶液,1.25 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铵溶液,用去离子水定容,进行茶叶中铅含量分析,并做空白。

准确称取事先用研钵磨碎的1.000 g 6种茶叶于200 mL烧杯中,加入煮沸的蒸馏水100 mL,浸泡15 min后,取10 mL样品溶液于25 mL比色管中,再加入0.20 mL $0.020 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ 溶液,1.25 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铵溶液,用去离子水定容,进行茶叶浸出物中铅含量分析,并做试剂空白对照。

2 实验结果与讨论

2.1 不同修饰物的选择

以 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铵为支持电解质,电富集电位为1 V,电位增量是0.01 V,脉冲幅度是0.1 V,脉冲间隔是0.5 s,电富集时间300 s的测定条件下,对 $250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 在不同修饰物修饰玻碳电极上的溶出特性进行考察,如图1所示。由图1可知,在Bi/GCE电极上 Pb^{2+} 于 -0.65 V 处有一强溶出峰,且峰形较好,溶出峰峰值电流大约为 $47 \mu\text{A}$ 。相比于不修饰的GCE(出峰位置为 -0.59 V)而言,响应信号提升了3倍左右;和PANI/GCE相比(出峰位置为 -0.72 V),信号更是提高了5倍以上。这一现象归因于在一定的电积电位下,铋离子会与 Pb^{2+} 结合生成类似于汞齐的合金^[10],从而促使 Pb^{2+} 在铋膜电极

表1 微波消解程序

Tab. 1 Program of microwave digestion

步骤	功率/W	温度/°C	时间/min
1	400~1 600	120	6
2	400~1 600	150	3
3	400~1 600	190	8

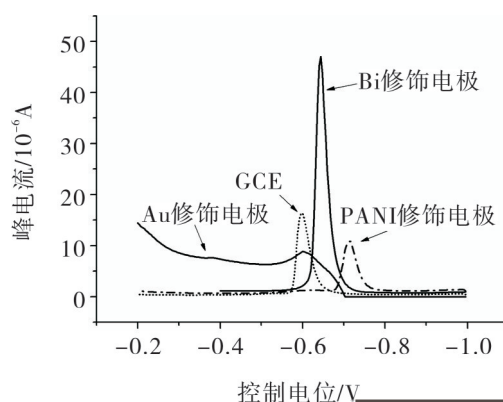


图1 修饰电极的选择

Fig. 1 Selection of modified electrodes

上的富集,从而大幅度提升了方法灵敏度以及信号响应值。据此,实验选择Bi/GCE为工作电极。

2.2 电化学参数优化

2.2.1 富集电位

在电解池中以 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化铵为支持电解质,电位增量是 0.01 V ,脉冲幅度是 0.1 V ,脉冲间隔是 0.5 s ,电富集时间是 300 s ,铅标准溶液 $250 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,考察 $-1.6 \sim -0.6 \text{ V}$ 范围内不同富集电位 (potential) 对 Pb^{2+} 溶出峰电流的影响,结果如图 2(a)。纵坐标 Pb^{2+} 的溶出峰电流随富集电位的正移,呈现出先缓慢增加后急速下降的趋势。由于相对较正的电位下,H的放电更为明显,故不利于Pb在电极表面的沉积,致使峰电流减小^[11]。因此,实验中选取 -1.2 V 为富集电位。

2.2.2 富集时间

在固定支持电解质,铅标准溶液浓度及富集电位情况下,考察富集时间 $0 \sim 450 \text{ s}$ 范围内对 Pb^{2+} 的溶出峰电流的影响,结果如图 2(b)。从图 2(b)中可看出,富集时间为 300 s 时 Pb^{2+} 的溶出峰电流达到最大而后保持稳定,说明此时沉积已接近饱和,再增加富集时间对峰电流影响不大^[12]。因此,实验中选取 300 s 为富集时间。

2.2.3 脉冲幅度

其他条件固定不变,选取脉冲幅度为 $0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15 \text{ V}$,探讨脉冲幅度对 Pb^{2+} 的溶出峰电流的影响,结果如图 2(c)。当脉冲幅度为 0.10 V 时,此时 Pb^{2+} 的溶出峰电流为 $58 \text{ } \mu\text{A}$,相比 0.05 V 时提高了近 30%。因此,实验中选择 0.10 V 为最佳脉冲幅度。

2.2.4 Bi^{3+} 溶液质量浓度

考察 $0 \sim 320 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内 Bi^{3+} 不同质量浓度对 Pb^{2+} 溶出峰电流的影响,结果如图 2(d)。当 Bi^{3+} 质量浓度从 0 增加至 $160 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pb^{2+} 的溶出峰电流从 $15 \text{ } \mu\text{A}$ 增加到 $57 \text{ } \mu\text{A}$;再增加 Bi^{3+} 质量浓度时,溶出电流则快速下降。当 Bi^{3+} 质量浓度过低,可能致使形成的铋膜不够致密,不利于Pb的沉积;而当 Bi^{3+} 质量浓度过高,铋膜变厚则会阻碍Pb的溶出^[13]。据此,实验中选择 Bi^{3+} 质量浓度为 $160 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

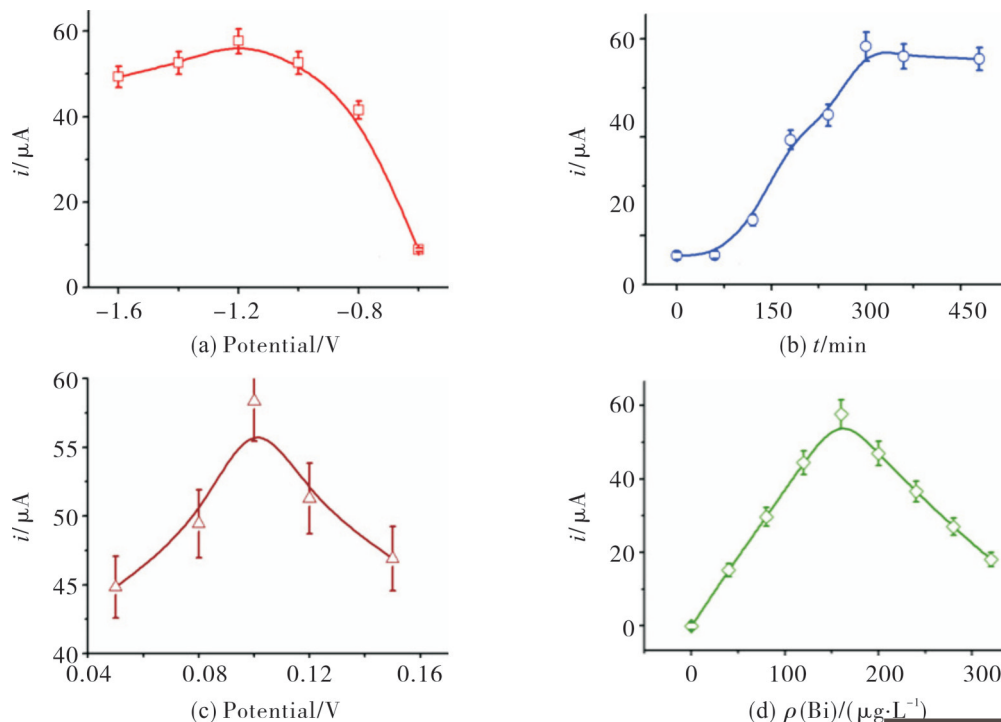


图2 检测条件的优化

Fig. 2 Optimization of determination conditions

2.2.5 介质的选择

采用差分脉冲溶出伏安法,分别测试 Pb^{2+} 在浓度范围为 $0.01 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{HNO}_3, \text{HCOOH}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{KCl}, \text{NH}_4\text{Cl}$ 及 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 等 6 种电解质中的溶出情况,结果如图 3。 Pb^{2+} 在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 介质中溶出电流最大不超过 $4 \text{ } \mu\text{A}$,而在 NH_4Cl 中则能达到近 $60 \text{ } \mu\text{A}$,故实验中选择 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 作为电介质。

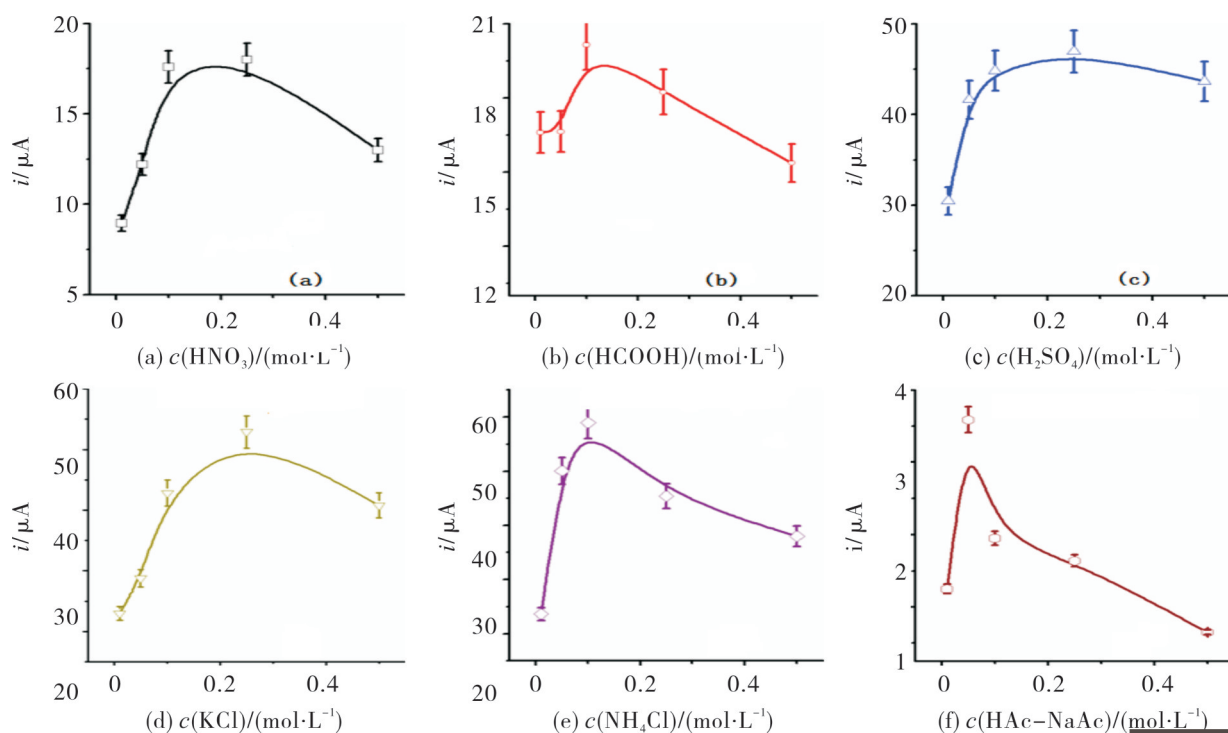


图3 介质的选择

Fig. 3 Selection of medium

2.3 干扰实验

在富集电位 -1.2 V 、富集时间 300 s 、脉冲幅度 0.10 V 、 Bi^{3+} 质量浓度为 $160\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NH}_4\text{Cl}$ 电介质的实验条件下,探究茶叶中常见共存离子对 $250\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Pb}^{2+}$ 的检测峰干扰情况。结果表明, $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Ba^{2+} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 和 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NO_3^- 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 及 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ag}^+$ 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子在控制相对偏差在5%以内,对差分脉冲溶出伏安法测定铅离子均无任何干扰。

2.4 标准曲线、检出限及精密度

配置系列质量浓度为 $5\sim 300\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 标准溶液,根据实验数据,以铅离子质量浓度为横坐标,对应的测定出的差分脉冲溶出伏安法峰电流为纵坐标(图4),拟合得线性方程为

$$I_p = 0.0236\rho(\text{Pb}^{2+}) - 0.0984 \quad (1)$$

其中: I_p 为 Pb^{2+} 峰电流, μA ; $\rho(\text{Pb}^{2+})$ 为Pb的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。相关线性系数 $r=0.9984$,检出限达到了 $0.39\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。使用同一铋膜电极对 $250\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pb^{2+} 溶液平行测定11次,相对标准偏差为1.98%。

2.5 样品分析及加标回收实验

利用同位镀铋膜技术对6种不同产地茶叶以及其浸出物中铅含量进行测定,结果如表2,3所示。茶叶样品中铅质量浓度在 $0.53\sim 2.98\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,加标回收率在 $91.5\%\sim 113.5\%$ 之间,茶叶浸出物中未检出铅,其加标回收率在 $93.6\%\sim 99.5\%$ 。由于测定样品时标准偏差较小,回收率相对较高,说明方法具有较好的准确度,可以用于实际样品中 Pb^{2+} 的测定。

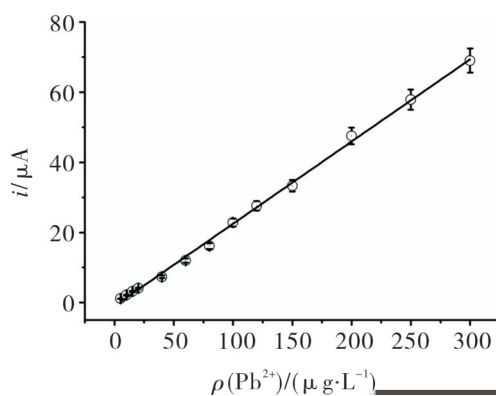


图4 不同质量浓度铅离子检测的标准曲线

Fig. 4 Standard curve of lead ion with different mass concentrations

表2 样品中铅总含量及加标回收实验结果

Tab. 2 Total content of Pb²⁺ in tea and results of standard addition recovery experiment

样品	产地	$\rho(\text{Pb}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$			回收率/%
		样品中	加标量	加标后	
西湖龙井	浙江杭州	0.53	2	2.46	96.5
碧螺春	江苏太湖	1.51	2	3.78	113.5
六安瓜片	安徽六安	2.09	2	4.04	97.5
黄山毛峰	安徽黄山	1.96	2	3.88	96.0
铁观音	福建安溪	2.98	2	4.81	91.5
武夷岩茶	福建崇安	2.67	2	4.72	102.5

表3 样品浸出液中铅分析及加标回收实验结果

Tab. 3 Analysis of Pb²⁺ in extraction of tea and the result of standard addition recovery experiment

样品	产地	$\rho(\text{Pb}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$			回收率/%
		浸出物中	加标量	加标后	
西湖龙井	浙江杭州	0	10	9.47	94.7
碧螺春	江苏太湖	0	10	9.83	98.3
六安瓜片	安徽六安	0	10	9.36	93.6
黄山毛峰	安徽黄山	0	10	9.95	99.5
铁观音	福建安溪	0	10	9.62	96.2
武夷岩茶	福建崇安	0	10	9.74	97.4

3 结 论

1) 利用同位素镀铋膜-差分脉冲溶出伏安法对 Pb²⁺ 进行测定, 最佳条件为富集电位-1.2 V, 富集时间 300 s, Bi³⁺ 质量浓度为 160 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 0.1 mol·L⁻¹ NH₄Cl 作为电介质, 线性范围是 5~300 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 检出限为 0.39 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对标准偏差为 1.98%。

2) 分析的 6 种不同产地茶叶中均含不同程度的 Pb²⁺, 但均在我国食品安全规定以内; 茶叶浸出物中未检出铅离子, 表明饮茶不会摄入 Pb²⁺。

参考文献:

- [1] 贡有成. 对重金属及其污染和危害的浅识[C]//中国环境科学学会学术年会论文集. 昆明: [出版者不详], 2013:6229-6234.
- [2] 陈天金, 魏益民, 潘家荣. 食品中铅对人体危害的风险评估[J]. 中国食物与营养, 2007(2):15-18.
- [3] 黄芮, 陈子慧. 食品安全风险评估—危害特征描述[J]. 华南预防医学, 2013, 39(3):90-92.
- [4] 李培, 杨琰宁, 谢云飞, 等. 差分脉冲伏安法检测茶叶中痕量铅的研究[J]. 食品工业科技, 2015(23):301-305.
- [5] 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.
- [6] 罗磊, 付胜波, 肖洁, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含重晶石的银铅矿中的铅[J]. 岩矿测试, 2014, 33(2):203-207.
- [7] 何家洪, 徐强, 宋仲容, 等. 分光光度法测定铅(II)的研究进展[J]. 冶金分析, 2010, 30(3):34-44.
- [8] 邓森, 杨新安, 张王兵. 氢化物发生原子光谱法测量化妆品中的铅[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2013, 30(2):142-145.
- [9] WANG J, LU J M, HOCEVAR S B, et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(14): 3218-3222.
- [10] LEGEAI S, SOROPOGUI K, CRETINON M. Economic bismuth-film microsensor for anodic stripping analysis of trace heavy metals using differential pulse voltammetry[J]. Anal Bioanal Chem, 2005, 383:839-847.
- [11] 王磊, 张树焕, 刘嘉坤, 等. 铋膜修饰电极溶出伏-安法测定紫菜中的 Pb、Cd[J]. 应用天地, 2014, 33(5):86-88.
- [12] 李伟新. 铋膜电极吸附溶出伏安法测定铅的研究[J]. 广东化工, 2015, 42(6):51-52.
- [13] 吴淑芳, 梁玲, 徐茂田. 铋膜修饰电极溶出伏安法测定胞嘧啶[J]. 商丘师范学院学报, 2013, 29(12):53-56.

责任编辑: 丁吉海