

双硫脲修饰丝网印刷电极同时检测茶汤中的 Cu(II) 和 Pb(II)

余丽, 叶永康, 徐后传

(合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要: 在乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (0.1 mol/L, pH 5.0) 中, 利用双硫脲修饰丝网印刷电极阳极溶出伏安法分别于 -0.18 V、-0.76 V 阳极溶出峰同时测定重金属离子 Cu²⁺ 和 Pb²⁺。通过优化测定条件, 得到最佳参数为: 双硫脲修饰量 3 μg、pH 5.0、富集电位 -1.1 V、富集时间 210 s。在此条件下, Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 浓度分别在 1.0×10⁻¹⁰~1.0×10⁻⁵ mol/L、1.0×10⁻¹⁰~1.0×10⁻⁶ mol/L 范围内与峰电流呈良好的线性关系 (R_{Cu}=0.9991, R_{Pb}=0.9934), 检测限分别为 0.35×10⁻¹⁰ mol/L、0.41×10⁻¹⁰ mol/L。该方法简单、快速、灵敏, 可用于检测茶汤中的 Cu²⁺ 和 Pb²⁺。

关键词: 丝网印刷电极; 双硫脲; 阳极溶出伏安法; Cu(II); Pb(II)

文章编号: 1673-9078(2013)7-1734-1736

Simultaneous Detection of Copper and Lead ions Using Dithizone Modified Screen-printed Electrode

YU Li, YE Yong-kang, XU Hou-chuan

(School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The contaminant metal copper and lead ions were determined simultaneously using dithizone modified screen-printed electrode (SPE) by anodic stripping voltammetry (ASV) in the HAc-NaAc buffer solution (0.1 mol/L, pH 5.0). Copper and lead ions had sensitive anodic stripping peak at -0.18 V and -0.76 V, respectively. The optimum parameters by optimizing the conditions of the detecting method were as follows, dithizone modification quantity 3 μg, pH 5.0, electrodeposition potential -1.1 V and electrodeposition time 210 s. Under the optimum conditions, a good linear relationship was obtained between the concentration of Cu²⁺ and Pb²⁺ ranged in 1.0×10⁻¹⁰~1.0×10⁻⁵ mol/L and 1.0×10⁻¹⁰~1.0×10⁻⁶ mol/L, respectively, with stripping peak current (R_{Cu} = 0.9991, R_{Pb} = 0.9934). The detection limits for Cu²⁺ and Pb²⁺ were 0.35×10⁻¹⁰ mol/L and 0.41×10⁻¹⁰ mol/L, respectively. The method was simple, fast and sensitive for the determination of Cu and Pb in tea.

Key words: screen-printed electrode; dithizone; anodic stripping voltammetry; copper; lead

重金属是指比重大于 4 或 5 的金属, 食品重金属污染是目前食品安全重点关注问题之一, 人体若摄入过量的重金属对正常生理产生伤害。铜和铅都是最常见的重金属, 引起的中毒事件时有发生, 铜和铅的检测是许多食品检测的重要指标, 因此对铜和铅测定方法的研究越来越重视。目前铜和铅含量分析方法有很多, 如原子吸收光谱法^[1-3]、紫外分光光度法^[4]、电感耦合等离子体质谱法^[5-6]、原子荧光光谱法^[7], 这些检测方法有些使用的仪器昂贵, 有些方法检测操作比较繁琐、选择性不高、检测成本偏高、耗时长, 而电化学方法^[8-13]具有方便、快速、准确、灵敏度高、经济和检测范围广等优点, 已成为目前检测重金属的主要方法, 但是将络合剂修饰在廉价的丝网印刷电极表面,

收稿日期: 2013-02-27

作者简介: 余丽, 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品质量与安全

同时测定铜和铅的报道还比较少^[14]。本文通过修饰在丝网印刷电极上的双硫脲能与重金属形成络合物, 富集后在负电位下还原, 然后利用阳极溶出伏安法同时检测痕量的铜和铅离子, 该方法对实际茶汤样品中的铜和铅离子进行检测, 得到满意的结果。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂

铜、铅离子标准储备溶液: 金属铜、金属铅 (高纯试剂 99.99%, 天津市光复精细化工研究所) 分次加入 6 mol/L 硝酸溶解, 并用二次蒸馏水定容成 0.1 mol/L 储备液, 其它浓度由储备液稀释; 双硫脲 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液: 由三氯甲烷溶液配制成 1 g/L; 其他试剂均为分析纯试剂, 实验所用水

为二次蒸馏水。

1.1.2 主要仪器

CHI660D 电化学工作站；石英亚沸高纯水蒸馏器；磁力搅拌器。

1.2 实验方法

1.2.1 修饰电极的制备

1.2.1.1 丝网印刷电极预处理

用 0.05 mol/L H_2SO_4 溶液浸泡丝网印刷电极，在电位 -0.5~1.1 V 范围内 CV 扫描至电化学信号稳定，用二次蒸馏水洗净。

1.2.1.2 双硫脲修饰丝网印刷电极

用微量移液枪取 3 μL 双硫脲三氯甲烷溶液滴在丝网印刷电极表面上，室温条件下自然挥发有机溶剂，制备好的修饰电极置于 4 $^\circ\text{C}$ 冰箱里保存。

1.2.2 双硫脲修饰量的优化

选取 1、2、3、4、5 μL 的 1 g/L 双硫脲三氯甲烷溶液修饰到丝网印刷电极表面，选择最优的双硫脲修饰量。

1.2.3 pH 值的优化

选择不同 pH 的 0.1 mol/L 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，pH 分别为 3.0 至 6.0，选择最优的 pH。

1.2.4 富集电位的优化

选择富集电位分别为 -0.5~1.3 V，确定最优的富集电位。

1.2.5 富集时间的优化

富集时间分别为 30 至 270 s，选择最优的富集时间。

1.2.6 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的定量检测

在最优的检测条件下，阳极溶出伏安法检测 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量，根据溶出峰电流和浓度制作标准曲线。

1.2.7 干扰实验

分别配制 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 等重金属离子储备液。在检测 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的最优化条件下分别加入相应的干扰离子进行检测。

1.2.8 样品制备

取 5.00 g 茶叶，用 100 mL 二次水近沸冲泡，在室温条件下自然冷却，每 10 min 用玻璃棒搅拌 1 min，分别在 10 min、20 min、30 min、60 min、90 min 时取 1.0 mL 过滤的茶汤溶液，以 0.1 mol/L 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液定容至 10.0 mL，阳极溶出伏安法检测 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量。

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在修饰电极上的阳极溶出伏安行为

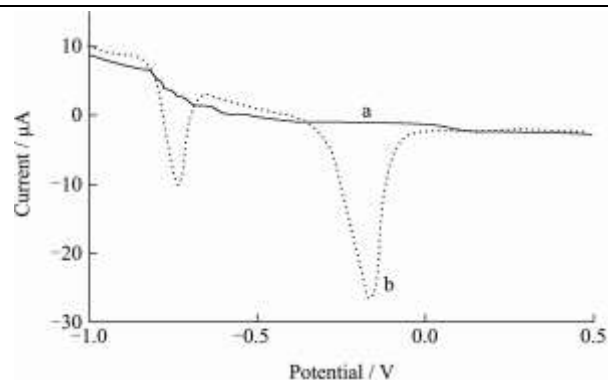


图 1 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 在丝网印刷电极上的阳极溶出伏安曲线

Fig.1 Anodic stripping voltammetry of Cu^{2+} and Pb^{2+} at SPCE

注：a：裸电极；b：双硫脲修饰丝网印刷电极；条件：富集时间：210 s；富集电位：-1.1 V；pH 5.0 0.1 mol/L 乙酸-乙酸钠缓冲溶液。

如图 1， Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在裸电极上无明显的峰电流出现（曲线 a），丝网印刷电极经过修饰， Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 分别在 -0.18 V、-0.76 V 处有良好的阳极溶出峰（曲线 b）。 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在裸电极上只存在电化学键合作用，电极对于重金属的富集和溶出能力很弱，而修饰电极除了电化学键合作用，还有化学键合作用，能大大提高电极的比表面积，产生溶出峰电流。

2.2 双硫脲最适修饰量及 pH 的影响

双硫脲修饰剂量为 3 μg 时， Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的峰电流最大，为最适修饰量。双硫脲修饰量过多，电极表面修饰膜变厚会降低修饰电极的导电性能，不仅阻碍了溶液中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 向电极表面的传质扩散，而且妨碍了它们与电极之间的电子交换，导致峰电流反而下降。

0.1 mol/L 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 pH 为 5.0 时， Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的溶出峰电流最大。

2.3 富集电位和富集时间的确定

富集电位越负，溶液中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 在丝网印刷电极表面还原越完全，导致溶出峰电流增加，富集电位过大时，由于背景电流增大，会导致其他物质在电极表面还原从而干扰 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的测定， Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的溶出峰电流都在 -1.1 V 左右时最大，并趋向平衡，可选择 -1.1 V 为最适富集电位。

富集时间对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的阳极溶出峰有显著的影响，富集时间过短富集过程不完全，富集时间过长也会影响 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的在电极表面富集电化学信号的响应。 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的溶出峰电流在 210 s 后趋向平衡，电极表面的吸附达到饱和状态，所以最适富集时间为 210 s。

2.4 Cu 和 Pb 的标准曲线

如图 2 可知 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的浓度与溶出峰电流线性相

关。图 A): Cu^{2+} 的线性回归方程为 $I_{Cu} (\mu A) = 16.802 + 1.4827 \lg C (mol/L)$, R_{Cu} 为 0.9991, 线性范围 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-5} mol/L$, 检测限为 $0.35 \times 10^{-10} mol/L$; 图 B): Pb^{2+} 的线性回归方程为 $I_{Pb} (\mu A) = 10.702 + 0.8602 \lg C (mol/L)$, R_{Pb} 为 0.9934, 线性范围 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-6} mol/L$, 检测限为 $0.41 \times 10^{-10} mol/L$ 。

取 5 片修饰电极, 同一浓度的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的溶出峰电流值相对标准偏差分别为 8.94%、7.41%, 可见修饰电极的重复性较好。

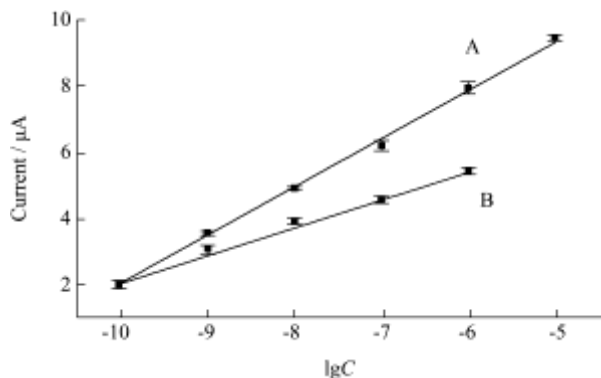


图 2 Cu^{2+} (A)、 Pb^{2+} (B) 的溶出峰电流与浓度的关系曲线

Fig.2 The curve of stripping peak current and the concentration of Cu^{2+} (A) and Pb^{2+} (B)

2.5 干扰实验

表 1 修饰丝网印刷电极检测 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 时其它离子干扰情况

Table 1 The interference of other ions to Cu^{2+} and Pb^{2+} using modified screen-printed electrode

干扰离子	干扰离子浓度倍数	溶出峰电流变化率/%	
		Cu^{2+}	Pb^{2+}
Hg^{2+}	10	5.627	7.114
Cd^{2+}	50	-4.276	-5.248
Zn^{2+}	100	-4.567	-3.836
	200	-5.833	-5.714
Sn^{2+}	50	-4.273	-4.684
	100	-5.296	-6.832
Fe^{3+}	300	-4.198	-5.743
	500	-5.493	-7.785
Ca^{2+}	800	-4.073	-5.661
	1000	-5.265	-7.149

一般金属离子因其可能与双硫脲作用, 与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 竞争双硫脲, 导致电流的测定结果偏低。由表 1 可知, 在控制相对偏差在 5% 的条件下, 一般金属离子对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 干扰不大; 而 Hg^{2+} 在修饰丝网印刷电极表面容易被还原为零价汞, 导致 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 更易还原形成汞齐, 汞齐的电化学活性强于 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} , 会使 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 溶出峰电流值升高。

2.6 样品测定及加标回收

表 2 茶汤中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量

Table 2 Concentrations of Cu^{2+} and Pb^{2+} in tea infusion

样品	不同冲泡时间茶汤中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量/(mg/kg)				
	10 min	20 min	30 min	60 min	90 min
1	0.11	0.03	0.17	0.06	0.21
2	0.06	0.09	0.11	0.13	0.16
3	0.13	0.04	0.21	0.09	0.24

茶汤中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 含量的检测结果如表 2, 茶汤中 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的溶出量与茶叶浸泡时间有关, 浸泡 30 min 左右时 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的含量最大。一般质量茶叶通过冲泡, 铜和铅在茶汤中的浸出率很低, 大部分仍然留在茶叶中, 饮茶者通过茶汤吸收铜和铅含量极少, 不会影响到身体健康。

对已知浓度的样品中加标回收, Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 加标回收率分别为 94.7~102.5%、96.5~100.9%, 表明双硫脲修饰丝网印刷电极阳极溶出伏安法同时检测 Cu 和 Pb 有较好的准确性。

3 结论

本文利用双硫脲修饰丝网印刷电极, 双硫脲作为金属络合试剂, 在一定还原电位下吸附、富集溶液中痕量铜、铅离子, 然后其灵敏的阳极溶出伏安曲线在不同电位下给出相应的溶出峰, 峰电流与离子浓度的常用对数呈良好的线性关系。该方法可同时测定 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} , 传感器制作过程简单、价廉、响应快速、灵敏, 并用于检测实际茶汤样品中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} , 得到满意的结果。

参考文献

- [1] 夏道宗, 于新芬. 罐头食品中微量重金属的快速测定[J]. 现代食品科技, 2005, 21(2): 163-165, 160
- [2] 罗晓薇. 火焰原子吸收光谱法测定茶叶中铅铜[J]. 现代仪器, 2004, 3: 30-32
- [3] 李玲辉, 边静, 赵永强. 氢化物-发生原子吸收光谱法测定食品中铅、镉、汞[J]. 理化检验, 2011, 47: 1430-1435
- [4] 何国利, 张运陶, 何震. 分光光度法同时测定土壤中的铅、锌、镍、铜[J]. 西华师范大学学报, 2007, 28(2): 210-214
- [5] 彭寨玉, 杜二青, 徐淑暖, 等. 电感耦合等离子体质谱法直接测定酱油中铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(11): 2275-2276
- [6] 余优军, 吕飞, 杨培玉, 等. 微波消解 ICP-MS 法同时测定凉茶中的六种重金属元素[J]. 现代食品科, 2012, 28(11): 1603-1605
- [7] 黄树贵. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品中铅[J]. 现代仪器, 2008, 5: 71-72

- [8] Dalibor S, Goran R, Jelena M, et al. Determination of Copper in Water by Anodic Stripping Voltammetry Using Cu-DPABA-NA/GCE Modified Electrode [J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, 6: 5617-5625
- [9] Helena M Carapuca, Sandra C C Monterroso, Luciana S Rocha, et al. Simultaneous determination of copper and lead in seawater using optimised thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media [J]. *Talanta*, 2004, 64: 566-569
- [10] Jemmla M Trindade, Lorena C Martiniano, Vivia R A Goncalves, et al. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn^{2+} , Cu^{+2} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} in gasoline [J]. *Fuel*, 2012, 91: 26-32
- [11] S C C Monterroso, H M Carapuca, J E J Simão, et al. Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2004, 503: 203-212
- [12] Qijin Wan, Fen Yu, Lina Zhu, et al. Bucky-gel coated glassy carbon electrodes, for voltammetric detection of femtomolar leveled lead ions [J]. *Talanta*, 2010, 82: 1820-1825
- [13] Kevin C Honeychurch, John P Hart. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2003, 22: 456-469
- [14] 黄文胜,杨春海,张升辉.双硫脲修饰玻碳电极阳极溶出伏安法测定痕量镉和铅[J].*分析化学*2002,30:1367-137