

# 双硫腙/多壁碳纳米管修饰电极差分脉冲溶出伏安法测定猪肝和猪肾中的镉(Ⅱ)

杨 玫, 刘佳明, 包晓天, 马美萍\*, 葛利云, 陈玲玲

(温州医科大学 环境与公共卫生学院, 温州 325035)

**摘 要:** 采用双硫腙/多壁碳纳米管修饰电极差分脉冲溶出伏安法测定猪肝和猪肾中镉(Ⅱ)的含量。优化的试验条件如下:①  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸-乙酸钠缓冲溶液(底液)的 pH 为 6.0;② 双硫腙的用量为  $3 \mu\text{L}$ ;③ 多壁碳纳米管的用量为  $10 \mu\text{L}$ ;④ 沉积时间为 300 s;⑤ 沉积电位为  $-1.2 \text{ V}$ ;⑥ 平衡时间为 40 s。镉(Ⅱ)在一定的浓度范围内与其峰电流呈线性关系,方法的检出限( $3S/N$ )为  $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法应用于猪肝和猪肾样品的分析,测定值与石墨炉原子吸收光谱法测定值相符,方法的回收率在 94.0%~108%之间。

**关键词:** 差分脉冲溶出伏安法;猪肝;猪肾;镉(Ⅱ);双硫腙;多壁碳纳米管

中图分类号: O657.14

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2015)03-0365-04

## Differential Pulse Stripping Voltammetric Determination of Cadmium(Ⅱ) in Liver and Kidney with Dithizone/Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Electrode

YANG Mei, LIU Jia-ming, BAO Xiao-tian, MA Mei-ping\*, GE Li-yun, CHEN Ling-ling

(School of Environmental Science and Public Health, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China)

**Abstract:** Differential pulse stripping voltammetry was applied to the determination of cadmium(Ⅱ) in liver and kidney using dithizone/multi-walled carbon nanotubes modified electrode. The optimized conditions were as follows: ① pH of  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HOAc-NaOAc buffer solution(base solution): 6.0; ② amount of dithizone:  $3 \mu\text{L}$ ; ③ amount of multi-walled carbon nanotubes:  $10 \mu\text{L}$ ; ④ time of deposition: 300 s; ⑤ potential of deposition:  $-1.2 \text{ V}$ ; ⑥ time of equilibration: 40 s. The linear relationship between the peak currents and the concentration of cadmium(Ⅱ) was kept in definite ranges, with detection limit of  $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . The proposed method was used for the measurement of liver and kidney samples, giving results in consistency with the values obtained by GFAAS with recovery rates in the range of 94.0%—108%.

**Keywords:** Differential pulse stripping voltammetry; Liver; Kidney; Cadmium(Ⅱ); Dithizone; Multi-walled carbon nanotubes

收稿日期: 2014-01-25

**基金项目:** 国家级大学生创新创业训练计划项目(201210343006);浙江省自然科学基金项目(LY13D010006);浙江省医药卫生一般研究计划(2012KYB124);温州市科技计划项目(Y20130228);浙江省大学生科技创新项目(2014R413036)

**作者简介:** 杨 玫(1994—),女,甘肃秦安人,研究方向为电化学分析。

\* 联系人。E-mail: ireane@163.com

镉是一种对人体有害的重金属元素,具有蓄积性和多亲和性,人体摄入  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  镉就会引起急性中毒,在几分钟内导致恶心、呕吐、头痛,严重时可发生腹泻、休克。目前,对于浙江省部分地区食品中镉离子污染水平研究表明浙江海产品、猪肾受镉污染较重,其中最高值可达  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,超标率达到 35.4%<sup>[1]</sup>。因此,建立一种灵敏、快速的镉检测方法具有非常重要的意义。

目前,测定重金属元素常规的检测方法有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法及溶出伏安法等<sup>[2-6]</sup>。溶出伏安法由于具有仪器简单、灵敏度高、分析成本低等优点,在金属元素检测方面得到了广泛应用。溶出伏安法的工作电极是汞膜电极,汞是有毒的重金属元素,经常使用容易污染环境。因此很多人正在研究用新电极如电化学修饰电极等代替汞膜电极<sup>[7-10]</sup>。双硫脲能与重金属离子形成螯合物,达到富集镉离子的目的。多壁碳纳米管(MWCNT)又能促进电子的传递并增大电极的表面。因此,用这两种物质修饰电极,能够更加快捷、方便、准确地测定样品中的痕量镉离子。

本工作采用双硫脲/多壁碳纳米管修饰玻碳电极差分脉冲溶出伏安法测定猪肝和肾中的痕量镉(II)。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

WFX-110A 型石墨炉原子吸收光谱仪;MDS-6 型微波消解仪;CHI-650 C 型电化学工作站;三电极体系:玻碳电极或修饰电极为工作电极,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。

双硫脲标准溶液:  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

镉(II)标准储备液:  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,称取氯化镉 0.458 3 g,用水溶解并定容至 250 mL。使用时用水稀释至所需质量浓度。

所用试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

### 1.2 修饰电极的制备

玻碳电极依次用 0.3, 0.05  $\mu\text{m}$  的三氧化铝粉末进行抛光。抛光后所得电极依次用乙醇、水超声清洗。将把电极置于  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸溶液中,在电位  $-0.3 \sim 1.5 \text{ V}$  范围内进行循环伏安扫描,得到稳定的循环伏安图。

将 MWCNT 5 mg 分散至  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  十二烷基苯磺酸钠溶液 5 mL 中,超声分散得到均匀的多壁碳纳米管黑色悬浮液。移取多壁碳纳米管黑色悬浮液 10  $\mu\text{L}$  滴涂于已处理的玻碳电极表面,用红外灯烘干,待电极表面干燥后,再移取双硫脲溶液 3  $\mu\text{L}$  滴涂于其表面,待溶剂挥发后即制成双硫脲/多壁碳纳米管修饰电极。

### 1.3 试验方法

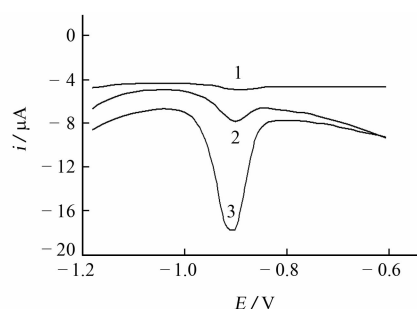
采用三电极检测装置,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝电极为对电极,修饰电极为工作电

极。置于 10 mL 含一定浓度镉(II)的 pH 6.0 的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸-乙酸钠缓冲液中,在  $-1.2 \text{ V}$  搅拌富集 300 s,静止 40 s 后,进行差分脉冲伏安扫描( $-1.2 \sim -0.2 \text{ V}$ ),测定镉(II)的溶出峰电流。每次测定后需要对电极进行预处理,在电位  $-0.3 \text{ V}$  处清洗 100 s,将镉(II)完全溶出,以备下一次使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镉(II)的溶出伏安曲线

试验考察了  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镉(II)分别在裸玻碳电极、多壁碳纳米管修饰电极和双硫脲/多壁碳纳米管修饰电极上的溶出伏安曲线,见图 1。



1—裸电极;2—多壁碳纳米管修饰电极;  
3—双硫脲/多壁碳纳米管修饰电极

图 1  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镉(II)在不同电极上的溶出伏安图  
Fig. 1 Stripping voltammograms of  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Cd(II) at different modified electrodes

由图 1 可知:在相同条件下,镉(II)在裸玻碳电极上溶出峰不明显,MWCNT 修饰后增加了电极的表面积,且其具有较强的催化性能和电子传输能力,故 MWCNT 修饰电极溶出峰电流明显增大。双硫脲是一种良好的螯合剂,在  $-1.2 \text{ V}$  富集时,镉(II)首先与双硫脲形成螯合物,并吸附于修饰电极表面,然后螯合物中的镉(II)被还原为单质镉;由  $-1.2 \sim -0.6 \text{ V}$  的扫描过程中,单质镉又被氧化成镉(II)。结合双硫脲和多壁碳纳米管优势,双硫脲/MWCNT 修饰电极在  $-0.9 \text{ V}$  处出现一灵敏氧化峰。因此该修饰电极能够很好地用于镉(II)的测定。

### 2.2 试验条件的选择

#### 2.2.1 底液

按试验条件测定并比较了镉(II)在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯化钾、乙酸-乙酸钠、氨水-氯化铵、磷酸盐缓冲溶液、柠檬酸-盐酸缓冲溶液等介质中的差分脉冲溶出伏安行为,结果发现镉(II)在乙酸-乙酸钠缓冲溶液中,灵敏度较高,受基体干扰少,峰形最好,峰电流

较大,试验选择  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙酸-乙酸钠缓冲溶液作为底液。

### 2.2.2 底液的酸度

试验考察了镉(II)在不同酸度的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中的溶出行为。结果表明:在 pH 为 3.0~6.0 时,随 pH 的增大,溶出峰电流逐渐变大,当 pH 达到 6.0 时,溶出峰电流基本上达到稳定,当 pH 大于 6.0 时,峰电流开始下降,且溶出峰的重现性变差。这可能是因为当溶液 pH 过高时,镉(II)在溶液中会发生水解效应,使得溶液中镉(II)的游离浓度下降,导致响应电流降低。若溶液 pH 过低,  $\text{H}^+$  在电极表面的吸附会降低电极表面所带负电荷,从而减少镉(II)的吸附,造成响应电流下降。试验选择乙酸-乙酸钠缓冲溶液 pH 为 6.0。

### 2.2.3 双硫脲修饰量

试验考察了双硫脲的用量为 1~5  $\mu\text{L}$  时对测定  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镉(II)的影响。结果表明:当双硫脲的用量在 1~3  $\mu\text{L}$  范围时,溶出峰电流较小,处于上升状态;用量大于 3  $\mu\text{L}$  后,溶出峰电流开始减小。试验选择双硫脲修饰量为 3  $\mu\text{L}$ 。

### 2.2.4 多壁碳纳米管修饰量

试验考察了 MWCNT 用量对测定  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镉(II)结果的影响。结果表明:随着 MWCNT 用量的增加,溶出峰的电流也随之增大,当 MWCNT 用量大于 10  $\mu\text{L}$  后,溶出峰达到一个平台,并开始缓慢下降。可能是当 MWCNT 用量增多时,电极表面的活性功能基团增多,且电极比表面积更大,使得镉(II)的吸附量增大,溶出峰电流增强。当进一步增加 MWCNT 用量时,电极修饰层厚度增加,反而阻止了镉(II)向电极表面的传质,致使电流下降。因此,试验选择多壁碳纳米管修饰量为 10  $\mu\text{L}$ 。

### 2.2.5 沉积时间、沉积电位和平衡时间

在 -1.0~-1.4 V 间进行试验,随着沉积电位向负值偏移,电流一直在增大,但是沉积电位过于偏向负值会引起其他物质的沉积,影响试验结果,因此,试验选择 -1.2 V。

试验考察了沉积时间对峰电流的影响,结果发现:镉(II)的溶出峰电流随富集时间的增加而增大,溶出峰高与富集时间在 100~300 s 范围内呈正相关关系。但是 300 s 之后,溶出峰的电流减小,表明镉(II)在电极表面富集 300 s 时即已趋于饱和。因此,试验选择富集时间为 300 s。

溶出伏安法中,平衡期是为了使电沉积物在修饰的膜内分布均匀,提高分析结果的重现性。对 10~50 s 平衡时间进行试验,考察了平衡时间与峰电流的关系。结果表明:随着平衡时间的增加,峰电流逐渐增大,当平衡时间大于 40 s 时,峰电流较稳定,考虑测定速率及出峰效果等因素,试验选择平衡时间为 40 s。

### 2.3 干扰试验

按试验方法对  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镉(II)标准溶液进行干扰测定,当相对误差在  $\pm 5\%$  范围时,下列离子对测定无干扰(以倍数计):  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  (1 000),  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  (500),  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  (100),  $\text{Cu}^{2+}$  (1)。  $\text{Cu}^{2+}$  的影响可能是由于在富集过程中与镉(II)在电极上形成混合层,改变了电极的性能,从而影响了镉(II)的测定。

### 2.4 标准曲线及检出限

在试验条件下分别测定不同浓度的镉(II)标准溶液的溶出峰电流。镉(II)的浓度分别在  $8.0 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-4} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $8.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-2} \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,溶出峰电流( $\mu\text{A}$ )与镉(II)浓度( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )呈线性关系,线性回归方程分别为  $i_{p1} = 14.24 c_1 - 1.1 \times 10^{-6}$ ,  $i_{p2} = 3.9 c_2 + 5.0 \times 10^{-5}$ , 相关系数分别为 0.996 0, 0.993 2。在沉积电位下富集 300 s,检出限(3S/N)为  $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.5 重现性试验

按试验方法分别对  $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  镉(II)重复测定 6 次,其相对标准偏差分别为 4.7%, 4.0%, 表明重复性较好,且镉(II)浓度越高重现性越好。

### 2.6 回收试验

称取切碎的新鲜猪肝和肾于聚四氟乙烯消解罐中,加入一定量硝酸以及过氧化氢静置 10~15 min 后移至微波消解系统进行消解。消解完全后,将样品溶液冷却,转入 50 mL 容量瓶中,定容,待测。同时做试剂空白试验。

采用标准加入法对新鲜猪肝和猪肾中镉含量进行测定,结果见表 1。

由表 1 可知:该修饰电极对样品的测定均具有良好的回收率,与 GFAAS 经  $t$  检验,无显著性差异 ( $P > 0.05$ ),说明该方法准确可靠,能够用于实际样品的检测。

本工作制备的双硫脲/多壁碳纳米管修饰电极

表 1 样品分析结果( $n=5$ )

Tab. 1 Analytical results of samples

样品	测定值 $c/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		加标量 $c/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	测定总量 $c/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%
	本法	GFAAS			
猪肝	1.80	1.68	0.8	2.63	104
			2.0	3.96	108
			6.0	8.10	105
猪肾	1.69	1.80	0.8	2.45	94
			2.0	3.76	103
			6.0	8.06	106

对镉(Ⅱ)的溶出伏安行为具有良好的催化性能,能用于痕量镉离子的检测。方法的检出限低,且常见的阳离子以及阴离子对镉(Ⅱ)的检测无明显干扰。该方法可用于猪肝和猪肾中镉含量的测定。

#### 参考文献:

[1] 龚大春,邹逸婷.猪肾中镉含量的检测[J].湖北农业科学,2007,46(5):835-836.  
 [2] 张维蔚,叶璐瑶,余超,等.2006—2011年广州市猪内脏铅、镉污染状况分析[J].中国食品卫生杂志,2013(1):76-79.  
 [3] CHATTOPADHYAY P, FISHER A S, HENON D N, et al. Matrix digestion of soil and sediment samples for extraction of lead, cadmium and antimony and their

direct determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic emission spectrometry [J]. Microchim Acta, 2004,144:277-283.

[4] 李志富,胡作林.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定面粉中铅和镉[J].理化检验-化学分册,2011,47(3):299-301.  
 [5] 赖榕,丘福保,徐镇耿,等.微波消解-溶出伏安法对食品中铜、铅、镉的同时测定[J].分析测试学报,2010,29(2):203-206.  
 [6] 李学章,贺与平,李维香.原子吸收法测定三七中的铜、镉和锂[J].光谱实验室,2004,21(4):818-820.  
 [7] 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(11):1367-1370.  
 [8] 马伟光,杨铁金.羧基化多壁碳纳米管-Nafion 修饰玻碳电极差分脉冲阳极伏安法测定痕量镉[J].理化检验-化学分册,2011,47(11):1343-1345.  
 [9] HAMID A, MOHAMMAD A T. Determination of cadmium(Ⅱ) using carbon paste electrode modified with a Cd-ion imprinted polymer[J]. Microchim Acta, 2012,178:53-60.  
 [10] LIU Min, FENG Yue-hua, WANG Guang-feng, et al. Determination of cadmium(Ⅱ) using glassy carbon electrodes modified with cupferron,  $\beta$ -naphthol, and multiwalled carbon nanotubes[J]. Microchim Acta, 2012,177:221-228.