

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520081151650

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

一些重金属离子的铋膜修饰电极
溶出伏安法检测的研究

Determination of some heavy metal ions by DSPV
using Bi modified electrodes

黄小丽

指导教师姓名: 陈 曦 教 授

专业名称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2011 年 06 月

论文答辩日期: 2011 年 06 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师的指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题(组)的研究成果，获得（ ）课题(组)经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	I
ABSTRACT	II
第一章 绪论	1
1.1 重金属污染概述	1
1.2 重金属元素对人体可能的危害	1
1.3 环境、食品中重金属元素分析方法	3
1.4 电分析化学在重金属元素检测中的研究与应用	5
1.4.1 极谱分析法	5
1.4.2 离子选择性电极法	7
1.4.3 溶出伏安法	7
1.5 重金属分析仪器的现状与进展	17
1.6 论文研究思路	17
参考文献	18
第二章 铋膜修饰电极的制备及 Fe(III) 的检测	25
2.1 引言	25
2.2 实验部分	27
2.2.1 试剂	27
2.2.2 仪器	27
2.2.3 实验步骤	28
2.3 结果与讨论	29
2.3.1 BiF/GCE 的电化学窗口	29
2.3.2 SEM 及 EDS 电极表征	30
2.3.3 溶解氧的影响	32
2.3.4 络合剂 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN) 作用	33
2.3.5 Fe(III)-PAN 还原峰	33
2.3.6 吸附时间和吸附电位的优化	34
2.3.7 线性范围	35

2.4 结论.....	36
参考文献.....	36
第三章 同位镀铋差分脉冲溶出伏安法检测茶叶及茶汤中的 铅、镉、锌.....	39
3.1 引言.....	39
3.2 实验部分.....	40
3.2.1 仪器.....	40
3.2.2 试剂.....	41
3.2.3 实验步骤.....	41
3.3 结果与讨论.....	43
3.3.1 检测方法的选择.....	43
3.3.2 玻碳电极与 BiFE 的比较.....	44
3.3.3 镀铋液浓度的选择.....	46
3.3.4 富集电位的影响.....	47
3.3.5 富集时间的影响.....	48
3.3.6 搅拌速度的影响.....	49
3.3.7 脉冲幅度的影响.....	50
3.3.8 电位增量的影响.....	51
3.3.9 工作曲线.....	51
3.3.10 干扰离子影响.....	52
3.4 茶叶样品中 Pb(II)、Cd(II)和 Zn(II)的检测.....	55
3.4.1 次氯酸钠的影响.....	55
3.4.2 样品分析.....	57
3.5 结论.....	59
参考文献.....	60
第四章 重金属快速分析仪的研制.....	62
4.1 引言.....	62
4.2 重金属快速分析仪的研制.....	62

4.2.1 重金属元素的测定原理.....	62
4.2.2 仪器组成及各部分的功能.....	63
4.2.3 测量步骤.....	64
4.2.4 样品的检测流程.....	66
4.2.5 精密度实验.....	67
4.2.6 仪器的回收率实验.....	68
4.2.7 仪器的主要特点.....	68
4.3 结论.....	69
参考文献.....	69
在学期间发表的论文.....	70
致 谢.....	71

Contents

Chinese abstract	I
Abstract	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Summary of heavy metals pollution	1
1.2 Probable effects of heavy metals for healthy	1
1.3 Analysis methods of heavy metals in food and environment	3
1.4 Application of electrochemical analysis on the heavy metal element detection	5
1.4.1 Polarographic analysis.....	5
1.4.2 Ion-selective electrode method.....	7
1.4.3 Stripping voltammetry.....	7
1.5 Status and progress of the instruments for heavy metals	17
1.6 Research consideration	17
References	18
Chapter II Preparation of bismuth film electrode and determination of Fe(III)	25
2.1 Introduction	25
2.2 Experimental	27
2.2.1 Materials.....	27
2.2.2 Instrumentation.....	27
2.2.3 Procedures.....	28
2.3 Results and discussion	29
2.3.1 Electrochemical window of BiF/GCE.....	29
2.3.2 Characterization of electrode with SEM and EDS.....	30
2.3.3 Effect of dissolved oxygen.....	32
2.3.4 1-(2- pyridylazo) -2-naphthol (PAN).....	33
2.3.5 Reduce peak of Fe(III)-PAN.....	33
2.3.6 Optimization of adsorption time and potential.....	34

2.3.7 Calibration curve.....	35
2.4 Conclusions	36
References	36
Chapter III Determination of trace metals in tea leaves and tea infusions by differential pulse stripping voltammetry using the bismuth electrode	39
3.1 Introduction	39
3.2 Experimental	40
3.2.1 Instrumentation.....	40
3.2.2 Materials.....	41
3.2.3 Procedures.....	41
3.3 Results and discussion	43
3.3.1 Choice of detection method.....	43
3.3.2 Electrochemical responses of bare GCE, BiFE.....	
3.3.3 Effect of the concentration of bismuth ion.....	46
3.3.4 Effect of the Preconcentration potential.....	47
3.3.5 Effect of the preconcentration time.....	48
3.3.6 Effect of the rotation speed.....	49
3.3.7 Effect of the pulse amplitude.....	50
3.3.8 Effect of the step increment.....	51
3.3.9 Calibration curve.....	51
3.3.10 Interference.....	52
3.4 Determination of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) in tea samples	55
3.4.1 Effect of NaClO.....	55
3.4.2 Sample analysis.....	57
3.5 Conclusions	59
References	60
Chapter IV Development of a rapid heavy metals analysis instrument	62
4.1 Introduction	62
4.2 Development of a rapid heavy metals analysis instrument	62
4.2.1 Theory of determination of heavy metals.....	62

4.2.2 Composition and function of the instrument	63
4.2.3 Procedures	64
4.2.4 Progress of sample analysis	66
4.2.5 Precision	67
4.2.6 Recovery	68
4.2.7 Main features of the instrument	68
4.3 Conclusions	69
References	69
Publications	70
Acknowledgements	71

摘 要

食品安全问题一直是人们关注的焦点。随着工农业生产的迅速发展,食品污染问题越来越严重,其中重金属是最重要的污染物质之一。重金属可以在土壤中积累和动植物体内残留,通过食物链而进入人体内蓄积,构成对人体的危害。人体内重金属含量过量时,会导致各种疾病的发生。食品重金属污染问题已引起全世界的高度重视和深入研究,对不同种类食品和水体中的重金属污染进行监测和分析研究,对于评价食品质量、保护人类健康和维持社会经济可持续发展具有重要的现实意义。

本论文共四章,研究内容主要包括:

第一章,文献综述,内容主要包括重金属污染及危害、重金属对人体的伤害、重金属检测技术的研究与发展、电化学方法在重金属检测中的应用以及重金属快速分析仪研究现状五部分。

第二章,采用预镀铋膜法制备了铋膜电极,对电极进行了表征。将此电极应用于 Fe(III)的检测。以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)为络合剂,实验考察了体系的吸附时间和吸附电位。在最佳条件下作线性,对 Fe(III)响应的线性范围在 1.0 - 10.0 $\mu\text{g/L}$,最低检测限为 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

第三章,利用同位镀铋法进行茶叶与茶汤中的 Pb(II)、Cd(II)和 Zn(II)的检测。检测中加入适量的次氯酸钠,以消除茶汤中的共存物质的干扰,与原子吸收法的检测结果进行了比较,检测结果令人满意。

第四章,根据电化学原理,结合铋膜电极,研发了重金属电化学分析快速分析仪。仪器对一些重金属的检测具有快速、灵敏、准确和无污染等特点,可同时测定多种重金属元素。该仪器小型化设计,携带方便,性能稳定,质量可靠,是一种具有推广应用前景的分析仪器。

关键词: 食品污染; 重金属检测; 溶出伏安法; 铋膜电极; 电化学分析

ABSTRACT

The food security problem has been focused on for a long time. With the development of industrial and agricultural manufacture, food contamination has been becoming a serious problem, especially for heavy metal contaminations. The residence period of most heavy metals in soil, animals or plants is very long. Taken by plants, heavy metals may enter the food chain in significant amounts. Hence, people could be at risk of adverse health effects from the consuming food grown in soil containing elevated heavy metal concentrations. Considerable interest and extensive study have developed in the determination of heavy metals in food all over the world. Therefore, it is practically important for the detection of toxic heavy metals in different kinds of food and water in evaluating food quality, protecting human health and promoting sustainable development of economy and society.

This thesis includes four chapters, which contents are summarized as follows:

In chapter I, the situation of heavy metals pollution, effects of heavy metals for healthy, technical development for heavy metal determinations, applications of electrochemical analysis on the heavy metal element analysis and its applications to heavy metals determination manufacture of heavy metals rapid analysis instrument.

In chapter II, a pre-preparation approach of Bi film electrode (BiFE) was introduced. After the BiFE was characterized, it was then applied to determine Fe(III) concentration at the presence of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. The effects of adsorption time and potential were determined. Under the optimal conditions, the BiFE exhibited excellent performance during Fe(III) determination with a linear range of 1.0 to 10.0 $\mu\text{g/L}$ and the detection limit was found to be 0.15 $\mu\text{g/L}$.

In chapter III, an in-situ preparation approach of a BiFE was studied. The BiFE was applied to determine the Pb(II), Cd(II) and Zn(II) concentrations in tea leaves and infusions by differential pulse stripping voltammetry. To reduce the influence of organic materials in tea infusions, sodium hypochlorite was added in the samples before detection. Comparison was made based on the data obtained independently by

atomic absorption method as well as that of proposed method.

In chapter IV, an instrument for the rapid heavy metal analysis was developed using the BiFE. This instrument is with some advantages such as speediness, sensitivity, accuracy and no contamination, and also with the ability to simultaneously determine various metal elements. The developed instrument has miniaturized design, portable, stable performance and reliable quality, suggesting that it is a very promising analytical instrument for applications.

Key words: Food contamination, Heavy metals, Stripping voltammetry, Bismuth film electrode, Electrochemical analysis

第一章 绪论

1.1 重金属污染概述

比重大于5的金属统称为重金属，包括金、银、铜、铅、锌、镍、钴、镉、铬和汞等45种。环境污染方面所指的重金属，主要是指汞、镉、铅、铬以及类金属砷等生物毒性显著的重金属，也指具有一定毒性的一般重金属如锌、铜、钴、镍、锡等。根据这些重金属元素对人类的危害不同，又将它们区分为中等毒性（Cu、Sn、Zn等）和强毒性元素（Hg、As、Cd、Pb、Cr等）。目前，在食品安全领域研究最多的是砷、镉、汞、铅等强毒性元素。

重金属元素一般以天然浓度广泛存在于自然界中，但由于人类对重金属的开采、冶炼、加工及商业制造活动日益增多，造成不少重金属元素如砷、镉、汞、铅等进入大气、水、土壤中，引起严重的环境污染。重金属元素的危害程度取决于其在环境、食品和生物体中存在的浓度和化学形态。以各种化学状态存在的重金属，在进入环境或生态系统后就会存留、积累和迁移，造成危害。如随废水排出的重金属元素，即使浓度很低，也可在藻类和底泥中积累，被鱼和贝的体表吸附和吸收，进而产生食物链浓缩，造成公害。如日本的水俣病，就是因为烧碱制造工业排放的废水中含有汞，在经生物作用变成有机汞后造成的；又如痛痛病，是由炼锌工业和镉电镀工业所排放的镉所致。

有毒重金属元素的分析在食品安全领域中非常重要，也是各种生产、卫生法规规定的重要内容。未经处理的工业废水、废气、废渣的排放，是汞、镉、铅、砷等重金属元素及其化合物对食品造成污染的主要渠道。在食品加工过程中使用的机械、管道等与食品的接触，会造成微量的金属元素掺入食品中，引起污染。贮藏食品的大多数金属容器含有重金属元素，在一定条件下也可污染食品。另外，重金属元素还会随部分食用药物进入人体，产生危害。

1.2 重金属元素对人体的可能危害

有些重金属元素虽然是人体所必需的微量元素，如铜和锌等。但是当它们的

浓度或体内积蓄量达到一定阈值时，也会对人体产生毒性，甚至严重危害健康。重金属元素进入人体的途径有口腔、呼吸道和皮肤等三种。其中以饮食带入人体的情况居多。重金属对人体的毒害主要与其化学形态、代谢速度及种类有关。由于进入人体的重金属元素不仅以离子的形式存在，还会与体内有机成份结合而成为金属络合物或金属螯合物，从而加剧对人体产生毒害。

铅是一种对人体危害极大的重金属元素。它对神经系统、骨骼造血机能、消化系统、男性生殖系统等均有危害，特别是大脑神经系统处于发育敏感期的儿童，对铅有特殊的敏感性，研究表明儿童智力低下的发病率随铅污染程度的加大而升高，儿童体内血铅每上升 $0.1 \mu\text{g/mL}$ ，儿童智力则下降 6-8 分^[1]。为此，美国普遍认为对儿童产生中毒的血铅含量下限由 $0.25 \mu\text{g/mL}$ 下降到 $0.10 \mu\text{g/mL}$ ，世界卫生组织（WHO）对饮用水中铅的控制线已达到 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 。我国对食品铅最高残留限量也做出了规定，如豆类为 0.8 mg/kg ，鲜乳为 0.05 mg/kg ，水产品为 0.5 mg/kg ^[2]。

汞的毒性极大，它主要在动物体内蓄积，工厂排放含汞的废水可导致水体被污染，湖泊、沼泽等中的水生植物、水产品易蓄积大量的汞，通过食物链的传递导致在人体内蓄积。体内蓄积汞最多的部位为骨髓、肾、肝、脑、肺、心等^[3]。汞可以与蛋白质形成疏松的蛋白化合物，从而对组织产生腐蚀作用。我国对食品中汞的残留限量规定为：蔬菜、水果、鲜乳中汞的限量为 0.01 mg/kg ，水产品中汞的限量为 0.3 mg/kg ^[2]。

镉属中等毒性重金属，和其它重金属元素一样，它能抑制体内的各种巯基酶系统，使组织代谢发生障碍，也能损伤局部组织细胞，引起炎症和水肿。镉被人体吸收进入血液后，绝大部分先与血红蛋白结合而存在于红细胞中，之后逐渐进入肝、肾等组织，并与组织中的金属硫蛋白结合。在各脏器中的分布以肾最高，其次肝、胰、甲状腺等^[4]。可溶性镉化合物对人体产生毒害的剂量约为 15-30 mg。国家食品重金属残留限量标准规定镉限量，如水果为 0.03 mg/kg ，蔬菜、蛋为 0.05 mg/kg ，水产品为 0.1 mg/kg ^[2]。长期摄入微量镉，通过器官组织的积蓄还会引起骨痛病，这种病曾在欧洲出现过，而日本神通川流域由于镉污染引起的骨痛病更是举世皆知的。人体尿镉和血镉的浓度高，反映体内镉负荷高；镉中毒的症状如：全身性疼痛，由于病理性骨折而引起骨骼变形，身躯显著缩短；同时，也出现头

痛、头晕、流涎、恶心、呕吐、呼吸受限和睡眠不安等症状。

元素砷的毒性极低，砷化合物则均有毒性。以砷化合物的半致死量 LD_{50} 计，其毒性依次为 $H_3As > As(III) > As(V) > MMA$ (甲基胂酸) $> DMA$ (二甲基胂酸) $> TMAO$ (三甲基胂氧) $> AsC$ (砷胆碱) $> AsB$ (砷甜菜碱)，这表明不同形态砷的毒性不同，无机砷的毒性最大，有机砷的毒性较小，而 AsB 和 AsC 常被认为是无毒的^[5]。食物或水中的砷进入人体之后，无机三价砷 $As(III)$ 能与带巯基 (SH) 的酶生成稳定的螯合物，使得很多的酶活性降低或消失，严重干扰细胞的生物功能、结构和正常代谢。而进入人体的 MMA 、 DMA 及无机砷在酶的作用下脱去甲基形成自由基，使抗体产生有害的 O 和 OH 自由基，促使脂质氧化作用进行，损害了膜细胞。而 AsB 和 AsC 并不能被人体吸收，通常摄入后 24 小时之内完全排出体外^[6]。

铬及其化合物在工业中应用广泛，常用于冶金、电镀、制革、颜料、耐火材料、印染、涂料等工业，因此铬以各种形式进入环境。有关工厂的废水、废气排放都对环境造成了较大的污染，是环境污染监测中的必测项目之一。环境中的铬主要以无机铬和有机铬两种主要形态存在，其中无机铬的含量远比有机铬高，而无机铬中常见的形态为 $Cr(VI)$ 和 $Cr(III)$ 。由于价态的不同导致 $Cr(VI)$ 和 $Cr(III)$ 无论是物理性质、生物化学性质，还是毒性水平均有显著差异。 $Cr(VI)$ 以阴离子的形态存在，具有较高的活性，且其溶解度又大，对植物和动物易产生危害，被人体吸收后，可危害肾和心肌。离子态的 $Cr(VI)$ 接触皮肤，被认为有致癌作用，并发生变态反应。而 $Cr(III)$ 却是人体必须微量元素之一，是葡萄糖耐量因子的重要成分，能增强胰岛素分泌促进葡萄糖的利用和抑制脂肪酸、胆固醇合成，其活性差，动植物的吸收率很低。在人体内部， $Cr(III)$ 与球蛋白是正常新陈代谢所不可缺少的。人体内缺乏 $Cr(III)$ 容易诱发心血管疾病。 $Cr(III)$ 的主要功能是调节血糖代谢，并与核酸、酯类和胆固醇的合成以及氨基酸的利用有关^[7]。

1.3 环境、食品中重金属元素分析方法

目前环境、食品中重金属检测的主要分析方法有：原子光谱法、质谱法、紫外-可见分光光度法、荧光光度法、中子活化分析法和电化学分析方法其方法特

点如表 1-1 所示。表中常用的重金属检测方法多采用仪器检测，检测仪器昂贵，样品要经过湿法消解或微波消解，逐个测定单种重金属浓度，测量精度虽可达到 mg/kg 或更高，但检测步骤繁琐，检测成本偏高，耗时长，难以适应环境及市场产品的现场抽查、生产企业自查及产品进出口快速通关的要求。因此，研究简单、快速和低成本的重金属快速检测方法，以期实现快速有效地监控环境及农畜产品中的重金属残留，保障人民健康与生态安全具有现实意义。

表 1-1 现有重金属检测方法

Table 1-1 Existing heavy metal detection methods

分析方法	分类	优点	缺点
光谱法	原子吸收光谱法 (AAS) ^[8-11]	检出限低，火焰原子吸收光谱法的最低检测限可达 10^{-9} g/L，石墨炉原子吸收法可达 $10^{-10} \sim 10^{-14}$	光源特定性，多元素测定困难，有相当一些元素的测定灵敏度还不能令人满意
	原子发射光谱法 (ICP-AES) ^[12-15]	ICP-AES 分析速度快，干扰低，时间分布稳定，线性范围宽，同时对多种元素进行定性和定量分析	设备费用和操作费用较高，且对有些元素优势并不明显
	原子荧光光谱法 (AFS) ^[16-17]	灵敏度高，选择性强，试样量少和方法简单等特点	反应条件尤其是酸度要求严格控制，且能测定的重金属种类较少
	偏振化能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF) ^[12, 18]	分析迅速，可分析范围广，谱线简单，光谱干扰少	设备费用较高，操作要求高
质谱法	等离子体质谱法 (ICP-MS) ^[19-22]	动态范围宽，干扰少，分析精密度高，分析速度快，同时测定多元素	成本造价高、应用还局限于研究领域
色谱法	高效液相色谱 (HPLC) ^[23-24]	分辨率和灵敏度高、分析速度快、重复性好，定量精度高，应用范围广，可实现多元素同时测定	分离效率较低，分析速度相对较慢，易受基体影响，分析成本高
紫外-可见分光光度法	UV-VIS ^[25-27]	绝对检出限为 10^{-4} g/L，相对检出限为 10^{-6} g/L	选择性不好，样品前处理复杂，易带入干扰物质

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库