第 36 卷第 2 期　　河 北 科 技 大 学 学 报　　Vol. 36, No. 2
2015 年 4 月　　Journal of Hebei University of Science and Technology　　Apr. 2015

文章编号:1008-1542(2015)02-0170-06　　doi:10.7535/hbkd.2015yx02009

食品中重金属铅、镉电化学检测的前处理技术

闫　珂[1,2],刘亚芹[1,2],魏福祥[1,2]

(1.河北科技大学环境科学与工程学院,河北石家庄　050018;2.河北省污染防治生物技术实验室,河北石家庄　050018)

摘　要:以湿法消解为食品中重金属电化学检测的前处理技术,通过电化学实验确定湿法消解的最佳条件,使得食品样品在前处理过程中能够消解完全。结果表明,采用硝酸-过氧化氢湿法消解体系,加入 10 mL 硝酸后无需放置预消解,在 120～140 ℃范围内加热,加入 10～15 mL 过氧化氢,样品可以消解完全。湿法消解食品样品,电化学检测消解液的相关系数为 0.99,加标回收率为 82%～115%。湿法消解作为食品样品前处理技术,能够消解完全,满足电化学检测的要求。

关键词:电化学分析;湿法消解;食品;前处理技术;重金属

中图分类号:O657.1　　**文献标志码:**A

Pre-treatment technology for electrochemical detection of heavy metal lead and cadmium in food

YAN Ke[1,2], LIU Yaqin[1,2], WEI Fuxiang[1,2]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: Wet digestion is used as the pre-treatment technology for the electrochemical detection of heavy metals in food, and the complete wet digestion condition of food sample is optimized by electrochemical experiments. The results show that the experimental samples can be digested completely using the Nitric acid-hydrogen peroxide system and is not pre-digested after adding 10 mL nitric acid at 120～140 ℃ and adding 10～15 mL of hydrogen peroxide during the heating process. The correlation coefficient of electrochemical detect is 0.99 for digestion solution of the samples, and the recovery of standard addition is 82%～115%. Wet digestion as a pre-treatment technology of food samples, It can digest sample fully and meet the requirements of electrochemical detection.

Keywords: electrochemical analysis; wet digestion; food; pre-treatment technology; heavy metal

铅、镉是人体中不需要的重金属,而且在环境中铅、镉有蓄积性且不易消除,通过食物链一步步进入人体中,一旦积蓄过量将会对人体各机能造成极大的危害[1]。金属铅随食物进入人体后很难自然排泄出去,长期

收稿日期:2014-09-23;修回日期:2014-11-27;责任编辑:王海云

基金项目:国家自然科学基金(21106033)

作者简介:闫　珂(1988—),女,河北石家庄人,硕士研究生,主要从事电化学分析方面的研究。

通讯作者:魏福祥教授。E-mail:wfxss@sohu.com

闫　珂,刘亚芹,魏福祥.食品中重金属铅、镉电化学检测的前处理技术[J].河北科技大学学报,2015,36(2):170-175.

YAN Ke, LIU Yaqin, WEI Fuxiang. Pre-treatment technology for electrochemical detection of heavy metal lead and cadmium in food[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(2): 170-175.

积累会造成人体免疫功能低下、智力受损、贫血、消化系统疾病、生殖系统疾病，甚至会引起癌变[2-4]。更为严重的是铅积聚在婴幼儿身体内，会有超过 30％的铅保留在体内，这对婴幼儿的危害是致命的[5]。长期接触一定量的镉会导致肾脏的损伤、骨质软化和疏松，严重的极易发生病理性骨折和生殖毒性[6-7]，还可引发心血管功能障碍、神经系统疾病、免疫系统疾病等严重病症[8-11]。因此，对于食品中金属铅、镉的检测极为重要。

食品中重金属检测方法多为原子吸收分光光度法，原子吸收分光光度计作为大型仪器，很难进行现场测定。而电化学检测仪器多为小型仪器，携带方便，适用于现场快速检测。用电化学方法检测食品样品中重金属，首先要对样品进行前处理。食品中重金属的含量属于痕量范围，样品前处理的好坏直接影响检测结果。所以，在食品中重金属检测中，样品前处理极为关键。目前样品前处理技术有干法灰化法、湿法消解法[12-13]、微波消解法[14-16]。干法灰化法耗时长，在反应过程中存在元素损失[17]。湿法消解法通用性强，所有食品均适用[18]，可进行多样品操作。微波消解法多用于原子吸收分光光度法测定的前处理，成本高，不适于现场测定。基于此，本研究旨在选择适于电化学测定的湿法消解前处理技术，更好地为食品中重金属铅、镉的现场测定提供参考。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

1.1.1　实验仪器

FA2003 型电子天平（上海良平仪器仪表有限公司提供），98-1-B 型电子调温电热套（天津市泰斯特仪器有限公司提供），重金属检测仪（天津兰力科公司提供），三电极体系（检测用：工作电极为 Φ3 mm 玻碳电极，参比电极为银丝电极，对电极为铂丝电极；镀膜用：工作电极为 Φ3 mm 玻碳电极，参比电极和对电极均为黑色氯化银电极），40 目（约 0.42 mm）标准检验筛（浙江上虞市华丰五金仪器有限公司提供），SYZ-500 型石英亚沸高纯水蒸馏器，玛瑙研钵，石棉网等。所有玻璃器皿要用质量分数为 30％硝酸浸泡过夜后，用二次水清洗干净。

1.1.2　实验试剂

硝酸（优级纯），过氧化氢，硝酸铅[19]（优级纯），氯化镉（优级纯），玉米面，小米，大米，二次水。

铅标准储备液：取 0.159 8 g 硝酸铅加 1.0 mol/L 硝酸 10 mL 全部溶解后，移入 100 mL 容量瓶中，加二次水定容至刻度，此溶液的铅质量浓度为 1.0 mg/mL。

铅标液：铅标准储备液经过 0.5 mol/L 硝酸稀释后的各浓度标准使用液。

镉标准储备液：称取 0.203 11 g 氯化镉加二次水全部溶解后，移入 100 mL 容量瓶中，加二次水定容至刻度，此溶液中的镉质量浓度为 1.0 mg/mL。

镉标液：镉标准储备液经过二次水稀释后的各浓度标准使用液。

1.2　实验方法

1.2.1　样品预处理

粮豆类等干样于玛瑙研钵内研磨成粉状，过 40 目（约 0.42 mm）筛，储存在塑料瓶中，冷藏保存备用。蔬菜、水果等含水分高的鲜样要用不锈钢刀切碎或用匀浆机打成匀浆，储存在塑料瓶中，冷藏保存备用。

1.2.2　样品湿法消解

称取 1 g 过 40 目（约 0.42 mm）筛的样品放进锥形瓶中，采用硝酸-过氧化氢体系，加入一定量的硝酸，放在电热套上于一定温度下加热消解，等反应缓和即不再冒大量棕黄色烟后，加入 1 mL 过氧化氢，当再次出现棕黄色烟时，随即加入 1 mL 过氧化氢，重复此过程，直至消解液颜色变浅、剩余 2～3 mL 时，不再加入过氧化氢，持续加热到剩余消解液为 1～2 mL 时，取下锥形瓶，加入二次水在 140 ℃左右赶酸，剩余 1 mL 左右时取下，定容到 10 mL 或者 25 mL 比色管中。

1.2.3　样品电化学检测

1.2.3.1　玻碳电极预处理与镀汞

玻碳电极（Φ3 mm）在使用前需要进行抛光处理[20]。在麂皮上的三氧化二铝悬浊液中按照“8”字形垂直轻轻研磨 2 min 左右。保证每次研磨力度、时间相同。然后用二次水冲洗电极头，再用滤纸擦掉粘附的三氧化二铝粉。

将预处理后的玻碳电极在氯化汞溶液中镀汞，对电极、参比电极采用黑色氯化银电极，使电极表面形成

一层均匀完整的浅灰色汞膜。镀汞图见图1。

1.2.3.2 电化学工作程序

取一定浓度的铅、镉标液0.4 mL，置于1.6 mL体积分数为0.4%HCl底液中，按表1设置实验参数，测铅、镉含量所用参数一致。使用镀完汞膜的三电极系统，选择差分脉冲溶出伏安法，测定不同铅、镉标液在−0.55 V，−0.75 V左右的峰电流。铅、镉标液出峰图见图2、图3。

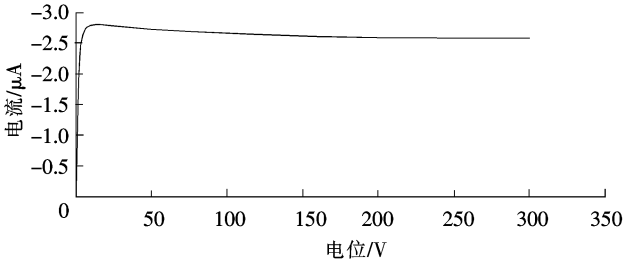

图1 玻碳电极镀汞

Fig. 1 Glassy carbon electrode mercury-plated

表1 电化学测定参数

Tab. 1 Electrochemical measurement parameters

参数	设置值	参数	设置值
灵敏度/μA	10	脉冲宽度/ms	20
滤波参数/Hz	10	脉冲周期/ms	140
初始电位/V	−1.0	取样宽度/ms	10
终止电位/V	−0.3	静止时间/ms	10 000
电位增量/V	0.005	富集电位/V	−1.4
脉冲幅度/V	0.06	富集时间/s	90

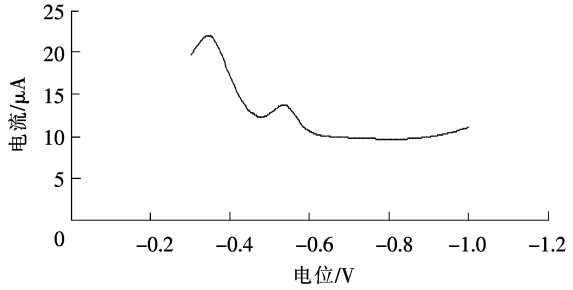

图2 1×10^{-5} mg/mL铅标液出峰图

Fig. 2 1×10^{-5} mg/mL lead standard solution peak figure

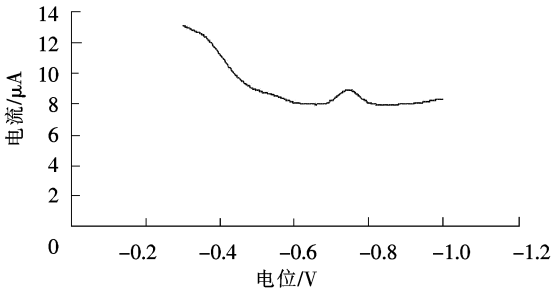

图3 4×10^{-5} mg/mL镉标液出峰图

Fig. 3 4×10^{-5} mg/mL cadmium standard solution peak figure

测定消解液时，实验程序与铅、镉标液测定相同。测定消解液中铅、镉含量见图4、图5。图4中曲线*a*—曲线*d*表示在消解液中加入铅标液，标液浓度从低浓度到高浓度。图5中曲线*e*—曲线*h*表示在消解液中加入镉标液，标液浓度从低浓度到高浓度。图4、图5显示：随着在消解液中标液浓度增加，峰高也随之增高。图中表明：铅出峰位置在−0.55 V左右，镉出峰位置在−0.75 V左右。可根据峰高确定消解液中铅、镉含量，以此来确定最佳的湿法消解条件。

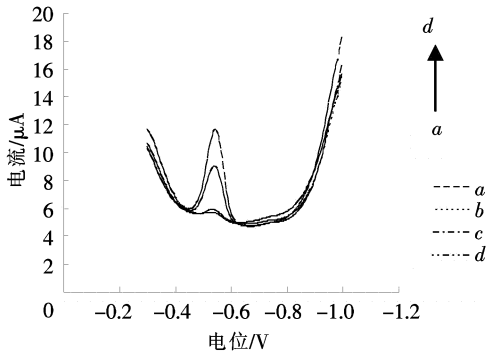

图4 测定消解液中铅含量

Fig. 4 Determination of lead in digestion solution

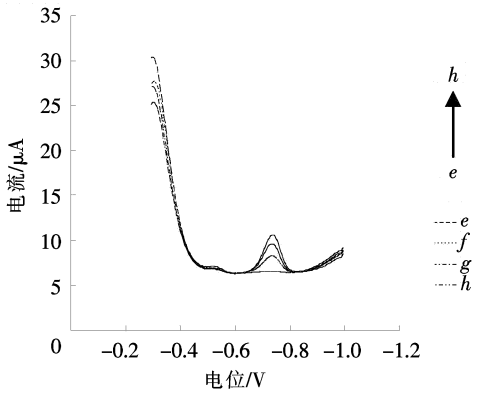

图5 测定消解液中镉含量

Fig. 5 Determination of cadmium in digestion solution

2　结果与讨论

2.1　预消解时间的影响

1 g 过筛后的玉米面放入锥形瓶中，加入等量的硝酸，使用等量的过氧化氢，在电热套上加热消解之前，分别放置 0，4，8，12 h 进行预消解。消解液用电化学检测，根据电化学检测峰高算出样品中铅的含量，确定合适的预消解时间。放置时间越长，硝酸挥发越多，损失越多，在电热套上加热消解时达不到完全消解的目的。结果如图 6 所示，随着预消解时间的增长，同一样品消解液中的铅含量减少，在预消解时间为 12 h 时，则无法检测出铅含量。即加入硝酸后可直接放置在电热套上加热消解，不用进行预消解，消解效果最好，消解最完全。

2.2　消解温度的影响

取 5 份相同的等量过筛后的玉米面放入锥形瓶中，加入等量的硝酸，分别在 100，120，140，160，180 ℃下加热消解，使用等量的过氧化氢，消解液用电化学检测，根据电化学检测峰高算出样品中铅的含量，确定合适的消解温度。结果见图 7，在 100～140 ℃范围内，随着温度增高，消解时间越短，消解越完全。在 140～180 ℃范围内，随着温度增高，虽然消解时间缩短，但是挥发的硝酸增多，消解越来越不完全，而且在 160 ℃之后样品回收率迅速降低，因为随着温度升高，消解速度加快，硝酸挥发速度也加快，硝酸量的减少，无法使消解完全。实验证明，湿法消解最佳温度应在 120～140 ℃范围内。

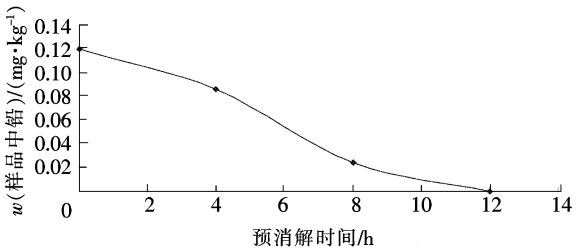

图 6　预消解时间的影响

Fig. 6　Influence of pre-digestion time

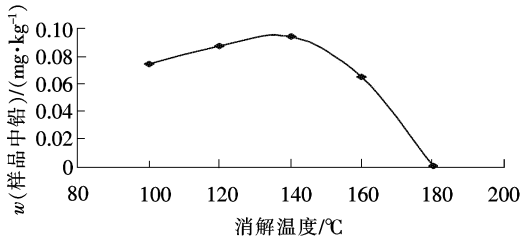

图 7　消解温度的影响

Fig. 7　Influence of digestion temperature

2.3　硝酸-过氧化氢用量的影响

取 5 个锥形瓶，各放入 1 g 过筛后的玉米面，分别加入 4，7，10，13，17 mL 硝酸。放在电热套上于 140 ℃下加热消解，使用等量的过氧化氢进行湿法消解，消解完成后的消解液用电化学检测，根据电化学检测出的峰高值计算出样品中铅的含量，继而确定合适的硝酸用量。硝酸量少时，湿法消解不完全，硝酸量多时，消解完全后还剩多余的硝酸，在继续消解后，铅、镉元素可能随着剩余硝酸的挥发造成损失。但因为硝酸含有少量铅、镉，当消解过程中用硝酸过多时，计算出来的样品中铅含量反而会增加。结果如图 8 所示，随着硝酸量的增加，样品中铅含量先增大后减小继而增大，在加入 10 mL 硝酸时达到最大。最终确定湿法消解硝酸用量为 10 mL。

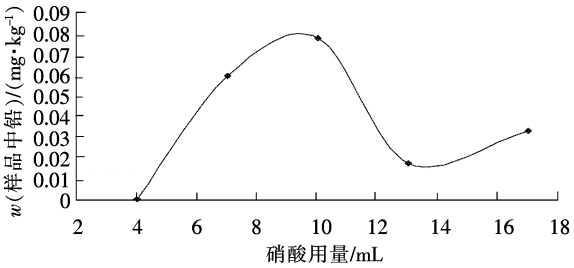

图 8　硝酸用量的影响

Fig. 8　Influence of nitric acid dosage

根据实验操作步骤，由于实验过程中操作的不一致性，以及各食品特性不同，各食品含有的物质元素不同，以致各食品的消解难易程度不同，当食品消解困难时，则需要加入的过氧化氢次数多，用量就多，当食品消解容易时，则需要加入的过氧化氢次数少，用量就少。所以在湿法消解用 10 mL 硝酸时，过氧化氢用量在 10～15 mL 范围内。

2.4　湿法消解条件的确定

铅、镉属于低温重金属[21]，而湿法消解过程的温度一般较低（<200 ℃），铅、镉离子可稳定存在于酸溶液中，在前处理过程中不易挥发损失，可以在同一个湿法消解体系中检测出来。因为铅、镉测定的底液环境

为酸性环境，赶酸后的消解液为酸性，所以无需进一步地调节 pH 值，就可以同时用电化学检测铅、镉 2 种元素。测定消解液中铅浓度时所确定的湿法消解条件，亦可适用于测定镉。最终湿法消解条件见表 2。

表 2 湿法消解条件

Tab. 2 Wet digestion conditions

湿法消解条件	放置时间/h	消解温度/℃	硝酸用量/mL	过氧化氢用量/mL
数值	0	120～140	10	10～15

2.5 重复性

利用电化学方法对山楂干消解液进行重复测定 11 次，其铅含量检测结果的相对标准偏差为 1.93%，镉含量检测结果的相对标准偏差为 3.84%。表明电化学测定具有较好的重复性。

2.6 加标回收率

取 2 个相同的样品，其中一个加上 8×10^{-3} mg/mL 铅(或镉)标液 25 μL，另一个则不加铅(或镉)标液。经过相同的湿法消解处理后，进行测定，计算回收率。

选用玉米面样品：1—3 号为大米样品；4—6 号为小米样品；7—9 号为消解样品。具体数据见表 3 和表 4。

表 3 样品中铅回收率

Tab. 3 Lead recovery of samples

样品编号	ρ(样品中铅)/(mg·mL^{-1})	ρ(加标样品中铅)/(mg·mL^{-1})	回收率/%
1	$3.862\,4\times10^{-6}$	$11.493\,4\times10^{-6}$	95.4
2	$4.415\,9\times10^{-6}$	$11.264\,2\times10^{-6}$	85.6
3	$4.166\,6\times10^{-6}$	$11.743\,2\times10^{-6}$	94.7
4	$3.560\,1\times10^{-6}$	$12.742\,2\times10^{-6}$	115.0
5	$2.214\,8\times10^{-6}$	$9.022\,4\times10^{-6}$	85.1
6	$1.688\,8\times10^{-6}$	$8.348\,4\times10^{-6}$	83.2
7	$3.938\,2\times10^{-6}$	$10.623\,2\times10^{-6}$	83.6
8	$5.114\,2\times10^{-6}$	$12.848\,7\times10^{-6}$	96.6
9	$6.159\,9\times10^{-6}$	$13.401\,3\times10^{-6}$	90.5

表 4 样品中镉回收率

Tab. 4 Cadmium recovery of samples

样品编号	ρ(样品中镉)/(mg·mL^{-1})	ρ(加标样品中镉)/(mg·mL^{-1})	回收率/%
1	$2.878\,3\times10^{-6}$	$10.778\,5\times10^{-6}$	98.8
2	$0.915\,4\times10^{-6}$	$8.708\,0\times10^{-6}$	97.4
3	$1.872\,0\times10^{-6}$	$9.430\,6\times10^{-6}$	94.5
4	$4.108\,0\times10^{-6}$	$11.270\,4\times10^{-6}$	90.0
5	$1.433\,1\times10^{-6}$	$9.676\,3\times10^{-6}$	103.1
6	$3.921\,3\times10^{-6}$	$11.524\,7\times10^{-6}$	95.1
7	$1.971\,7\times10^{-6}$	$8.977\,3\times10^{-6}$	87.6
8	$2.410\,7\times10^{-6}$	$9.675\,4\times10^{-6}$	90.8
9	$4.843\,4\times10^{-6}$	$11.416\,2\times10^{-6}$	82.2

3 结 论

对于检测食品中重金属铅、镉的前处理技术，采用湿法消解法确定使用 10 mL 硝酸-过氧化氢体系，在 120～140 ℃温度范围内，无需放置预消解，可以消解完全，且硝酸和过氧化氢不会造成浪费和损失。样品加标回收率为 82%～115%，此湿法消解法操作简便，通用性强，可同时进行多样品操作。通过对湿法消解过

程中各实验参数的优化，该法作为电化学检测的前处理技术，可以消解完全，并满足电化学检测的要求。在操作过程中，要注意防止重金属铅、镉的污染，注意保障实验过程的安全性。

参考文献/References：

[1] 杨敬坡，罗建美，逯飞，等. 石墨消解火焰原子吸收法测定土壤中重金属[J]. 河北科技大学学报，2014，35(4)：392-396.
YANG Jingpo，LUO Jianmei，LU Fei，et al. Determination of heavy metal contents in soil by flame atomic absorption spectrometry using graphite digestion device[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2014，35(4)：392-396.

[2] TOPLAN S，OZCELIK D，GULYASAR T，et al. Changes in hemorheological parameters due to lead exposure in female rats[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology：Organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)，2004，18(2)：179-182.

[3] 赵静，孙海娟，冯叙桥. 食品中重金属铅污染状况及其检测技术研究进展[J]. 食品与发酵工业，2014，40(9)：122-127.
ZHAO Jing，SUN Haijuan，FENG Xuqiao. Research progress on the pollution of heavy metals lead and its detection technology in food [J]. Food and Fermentation Industries，2014，40(9)：122-127.

[4] HOU X，PARENT M，SAVARD M M，et al. Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction：Tracing soil contamination near a copper smelter[J]. Geochemistry：Exploration，Environment，Analysis，2006(6)：229-236.

[5] BRUCE K R. Encyclopedia of Inorganic Chemistry[M]. Hoboken：John Wiley & Sons Inc，2005.

[6] 杨永聪. 食品重金属污染及其对策分析[J]. 轻工科技，2013(5)：18-19.
YANG Yongcong. Heavy metal contamination of food and countermeasures[J]. Light Industry Science and Technology，2013(5)：18-19.

[7] 赵静，孙海娟，冯叙桥. 食品中重金属镉污染状况及其检测技术研究进展[J]. 食品工业科技，2014，35(16)：371-376.
ZHAO Jing，SUN Haijuan，FENG Xuqiao. Research progress in pollution of heavy metals cadmium and its detection technology in food [J]. Science and Technology of Food Industry，2014，35(16)：371-376.

[8] NORDBERG G，JIN T，BEMARD A，et al. Low bone density and renal dysfunction following environmental cadmium exposure in China [J]. Ambio，2002，31(6)：478-481.

[9] 吴思英，田俊，周天枢，等. 镉污染区居民疾病死亡谱分析[J]. 中国公共卫生，2003，19(1)：29-30.
WU Siying，TIAN Jun，ZHOU Tianshu，et al. Cadmium polluted area residents died of disease spectrum analysis[J]. China Public Health，2003，19(1)：29-30.

[10] KAGAMIMORI S，WATANABE M，NAKAGAWA H，et al. Case control study on cardiovascular function in fem- ales with a history of heavy exposure to cadmium[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology，1986，36(1)：484-490.

[11] 韩磊，张恒东. 铅、镉的毒性及其危害[J]. 职业卫生与病伤，2009，24(3)：173-177.
HAN Lei，ZHANG Hengdong. Lead，cadmium toxicity and hazards[J]. Journal of Occupational Health and Damage，2009，24(3)：173-177.

[12] GB 5009.12—2010，食品中铅的测定[S].
GB 5009.12—2010，Determination of Lead in Foods[S].

[13] GB/T 5009.15—2003，食品中镉的测定[S].
GB/T 5009.15—2003，Determination of Cadmium in Foods[S].

[14] 田龙. 微波消解法快速测定大米中的痕量铅、镉[J]. 粮食加工，2008，33(1)：97-100.
TIAN Long. Determination of lead and cadmium in rice by microwave microwave-digestion method[J]. Grain Processing，2008，33(1)：97-100.

[15] 王永平，赖强，丁红梅，等. 微波消解同时测定农产品中铅、镉、汞[J]. 中国卫生检验杂志，2012，22(2)：214-215.
WANG Yongping，LAI Qiang，DING Hongmei，et al. Simultaneous determination of lead，cadmium and mercury in agricultural products by microwave digestion[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology，2012，22(2)：214-215.

[16] 李军. 微波消解-电化学法快速测定大米中的镉含量[J]. 化学传感器，2011，31(2)：60-63.
LI Jun. Rapid determination of cadmium in rice by microwave digestion-electrochemical[J]. Chemical Sensors，2011，31(2)：60-63.

[17] 倪张林，汤富彬，屈明华. 不同前处理方法测定植物油中重金属的研究[J]. 中国油脂，2012，37(7)：85-87.
NI Zhanglin，TANG Fubin，QU Minghua. Determination of heavy metals content in vegetable oils with different preprocessing methods [J]. China Oils and Fats，2012，37(7)：85-87.

[18] 杨雪娇，黄伟，林涛，等. 不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J]. 现代食品科技，2008，24(10)：1051-1054.
YANG Xuejiao，HUANG Wei，LIN Tao，et al. Determination of heavy metal contents in foodstuffs by three pretreatment methods[J]. Modern Food Science and Technology，2008，24(10)：1051-1054.

[19] 张宁，王俊菊. 硝酸铅和金属铅作为对照品测定铅含量方法的探讨[J]. 中国农业科技导报，2009，11(sup1)：32-34.
ZHANG Ning，WANG Junju. Discussion on method of lead determination using lead nitrate and metallic lead as reference substances[J]. Journa l of Agrcultural Science and Technology，2009，11(sup1)：32-34.

[20] 许嫔，魏福祥，张尚正，等. 石墨烯/聚苯胺复合膜修饰玻碳电极测定多巴胺[J]. 河北科技大学学报，2014，35(2)：139-143.
XU Pin，WEI Fuxiang，ZHANG Shangzheng，et al. Electrochemical detection of dopamine on the grapheme/polyaniline composite film modified electrode[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology，2014，35(2)：139-143.

[21] 魏竟智，段妮. 干、湿法消解-石墨炉原子吸收法测定茶叶中铅镉对比[J]. 广东微量元素科学，2014，21(3)：7-12.
WEI Jingzhi，DUAN Ni. Dry digestion and wet digestion-graphite furnace AAS to measure and compared the lead and cadmiun in tea leaves[J]. Trace Elements Science，2014，21(3)：7-12.