

嵌入式碳纳米管铋膜电极微分电位溶出法测定民族药中微量铅

刘琼^{1 2} 高云涛^{1 2*} 放茂良^{1 2} 李东东^{1 2} 李乔丽^{1 2}

(1. 云南民族大学化学与生物技术学院 昆明 650031;

2. 民族药资源化学国家民委-教育部共建重点实验室(云南民族大学) 昆明 650031)

摘要 目的: 建立嵌入式碳纳米管玻碳电极测定微量铅测定中的应用。方法: 把碳纳米管膜嵌入到玻碳电极表面, 用其作为工作电极并与铋膜法相结合, 采用微分电位溶出法测定微量铅的含量。结果: 与玻碳电极相比, 碳纳米管修饰电极能明显提高灵敏度和稳定性。三七根、竹叶兰、青竹标中均含一定量的铅。方法的最低检出浓度为 $0.6000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 加标回收率 $93.9\% \sim 108.8\%$, RSD 为 $2.79\% \sim 8.60\%$ 。结论: 嵌入式碳纳米管玻碳电极具有准确、高灵敏度、稳定性更高等特点, 能被用于其它微量元素的测定。

关键词: 嵌入式; 碳纳米管; 铋膜; 微分电位溶出; 铅; 民族药; 三七根; 竹叶兰; 青竹标

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2011)07-1402-05

Determination of lead in ethnic medicine by differential potentiometric stripping analysis using inlaid CNT – modified electrode

LIU Qiong^{1 2} , GAO Yun – tao^{1 2*} FANG Mao – liang^{1 2}

LI Dong – dong^{1 2} , LI Qiao – li^{1 2}

(1. School of Chemistry and Bio – technology , Yunnan University of Nationalities Kunming 650031 , China;

2. Key Laboratory of Ethnic Medicine Resource Chemistry(Yunnan University of Nationalities) ,
State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education Kunming 650031 , China)

Abstract Objective: To establish a novel differential potentiometric stripping analysis method to detect trace lead in using inlaid CNT – modified electrode. **Methods:** Carbon electrode was modified by inlaid CNT – modified electrode and stripping. **Results:** The sensitivity was improved obviously with inlaid CNT – modified electrode compared with bared carbon electrode and stability improved obviously. They contains some lead element. The experimental results showed that the detection limits was $0.6000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, the addition standard recovery(ASR) was $93.9\% \sim 108.8\%$ and the RSD was $2.79\% \sim 8.60\%$ for Pb. **Conclusion:** Inlaid CNT – modified electrode is accurate, high sensitivity, stability higher etc, can be used in the determination of trace element.

Key words: inlaid; CNT; stripping; differential potentiometric; Pb; ethnic drug; Radix Notoginseng root; Arundina graminea folia(lophatherum herb) ; Raphidophora hongkongensis schott

民族药是我国传统医药的重要组成部分^[1], 民族药中微量重金属日益受到关注, 2005 年版药典开始了对几种重金属进行了定量和限量检测^[2]。目前中药中重金属铜、铅、锌、镉、砷的测定方法主要有比色法^[3], 紫外分光光度法^[4], 原子吸收分光光度法^[5], 此法又分为石墨炉原子吸收法^[5]和冷原子吸收法^[6], AFS、ICP – MS 分析技术^[7], FI – HG – ICP – AES 在线测定^[8], 微分电位溶出法^[9]等。这些方法

各有所长, 对测定条件要求较高。电位溶出法(PSA) ^[10~16] 以其较高的灵敏度、操作简便回收率、重现性较好、分析成本低, 受到关注。常规的溶出分析法需要镀汞膜, 对分析者身体造成一定程度的伤害, 还污染环境。铋膜电极^[17]代替了传统汞膜电极, 避免了对分析者的伤害。

嵌入式碳纳米管电极^[18~20]是近年来报道了一种新型的修饰电极制备方法, 在电极表面嵌压入多

第一作者 Tel: 13759527847; Email: liuqiong7788@126.com

* 通讯作者 Tel: 13888610792; Email: yuntaogao@sohu.com

壁碳纳米管,能明显提高电极的测定灵敏度。至今所报道的嵌入式碳纳米管电极是以金属电极为基础,且铅等重金属的测定尚未见报道,本文以玻碳电极作为基质,制备了嵌入碳纳米管玻碳电极,并与铋膜电极法^[17]结合,建立一种绿色的民族药中微量铅的测定方法。

1 仪器与试剂

仪器:MP-2型溶出分析仪,MCP-2T极谱工作台(山东电讯七厂);三电极系统:嵌入式碳纳米管玻碳铋膜电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对比电极。

铅标准溶液:0.10 g·L⁻¹,采用Pb(NO₃)₂配制,配好后应加入1% HNO₃ 5 mL。

铋溶液:0.20 g·L⁻¹采用Bi(NO₃)₃·5H₂O配置(保存于1.0 mol·L⁻¹硫酸介质)。

0.1 mol·L⁻¹ HAc-0.1 mol·L⁻¹ NaAc缓冲溶液(pH=4.6,移取0.20 mol·L⁻¹ HAc 4.90 mL,0.20 mol·L⁻¹ NaAc混合即得);浓硝酸;高氯酸。

多壁碳纳米管(购自中国科学院有机化学有限公司)。将多壁碳纳米管(MWNT)在浓HCl中超声7.5 h进行纯化,纯化后的MWNT加浓HNO₃在140℃下回流8 h,二次水洗至中性,在100℃烘干研成粉末。

样品:文山三七根(采自文山州文山县,三年生),傣族药材竹叶兰,青竹标(购自西双版纳傣医院)。

所用器皿使用前均用5% HNO₃浸泡过夜^[17],用亚沸蒸馏水冲净、晾干备用;所用试剂均为优质纯,实验用水均为亚沸蒸馏水。

2 实验方法

2.1 嵌入式碳纳米管电极制备 采用机械打磨的方式,具体做法是:玻碳电极先用0.05 μm Al₂O₃抛光粉抛光成镜面,然后分别在1:1硝酸、1:1乙醇和二次蒸馏水中超声清洗5 min,取一小块光亮的硫酸纸,放上0.5 g多壁碳纳米管粉末于硫酸纸。玻璃碳电极在上面仔细的研磨一定的时间,至玻璃碳电极上有一层致密的黑色的膜,即得嵌入式碳纳米管膜电极。

2.2 铅在循环伏安法上的电化学行为 用移液管移取一定量的铅离子溶液,用0.1 mol·L⁻¹ pH=4.6的HAc-NaAc缓冲溶液稀释至10 mL,摇匀,采用三电极系统,在-0.7~-0.3 V电位范围内,以0.10 V/s的扫描速度进行铅的循环伏安分析,记录循环伏安曲线(CV)。

2.3 铅的微分电位溶出法测定 取HAc-NaAc(0.20 mol·L⁻¹)缓冲溶液2.5 mL于10 mL量瓶中,定容至刻度,摇匀转移至电解杯,用微量进样器加入0.10 g·L⁻¹铅标准溶液10 μL和0.20 g·L⁻¹铋溶液20 μL,插入三电极系统,调节上限电位-1.10 V,下限电位-0.50 V,富集电位-1.10 V,清洗电位0.50 V,输入适当的静止时间,富集时间,清洗时间,灵敏度等,启动程序控制器,仪器自动完成电解、富集和溶出,测量溶出曲线(dt/dE~E),记录-0.50 V处溶出峰高,用微型进样器向待测液中加入0.10 g·L⁻¹铅标准溶液10.0 μL,测定加标后峰高,同时测定试剂空白,用标准加入法计算铅含量。

2.4 铅标准曲线的制作 在10 mL比色管中加入一定量的铅标准溶液,然后各加入pH 4.6的HAc-NaAc缓冲溶液2.5 mL,用水稀释至刻度,转移至电解杯,用微量进样器取0.20 g·L⁻¹铋溶液20 μL。采用“2.3”项下方法测定微量铅的溶出峰高,记录测定数据,测定完毕后依次加入铅标准溶液6.00,10,20,40 μL,测定溶出峰高。

2.5 样品预处理及测定

样品预处理:采集样品后,洗净,晾干,经粗磨,粉碎至100目左右。称取2.00 g样品于100 mL瓷坩埚中,放入马弗炉中120℃,低温焙烧1 h,接着500℃高温灰化5 h至灰化完全。待冷却后加入10 mL浓硝酸,于电热板上硝化至近干,再加入高氯酸2 mL硝化至白烟冒尽,加入5% HNO₃ 3 mL,再用NaAc溶液调pH 4.6,转移至25 mL量瓶中,稀释至刻度,同时做空白试验。

样品测定:取样品溶液5 mL置于10 mL量瓶中,用pH 4.6的HAc-NaAc缓冲溶液稀释至刻度,转移至电解杯中用微量进样器加入0.20 g·L⁻¹ Bi³⁺溶液20 μL,按“2.3”项下方法测定样品中的微量铅的溶出峰高,标准加入法计算样品铅含量。

计算公式^[17]为:

$$Pb(\text{mg} \cdot \text{Kg}^{-1}) = \frac{\text{样品峰高} - \text{空白峰高}}{\text{样品加标后峰高} - \text{样品峰高}} \times \text{加标量}(\mu\text{g}) \times \frac{\text{样品体积}(\text{mL})}{\text{分析体积}(\text{mL}) \times \text{称样量}(\text{g})}$$

3 结果

3.1 嵌入式碳纳米管电极制备 本实验在使用嵌入式碳纳米管电极为工作电极后,在空白基线峰和加了铅的循环伏安行为中都比裸玻碳电极有更明显

的信号。在电化学窗口范围内没有出现新的氧化还原峰,表明在研究范围内,不会出现干扰峰,可进行电化学分析。与裸玻碳电极相比,嵌入式碳纳米管电极氧化峰方向电流相对较小,说明氧化峰的背景可能会更低,更有利于铅的研究测定。如图1所示。

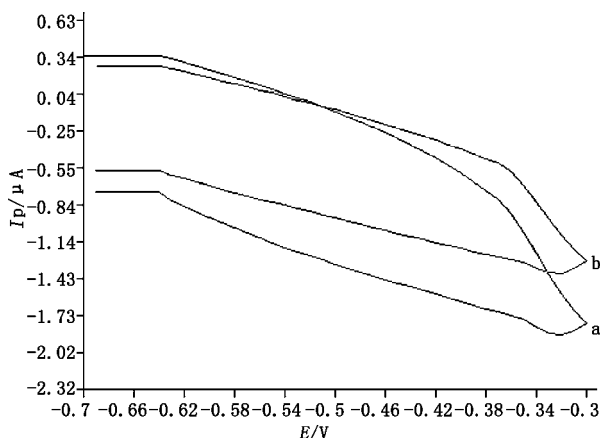


图1 嵌入式碳纳米管电极(a)和裸玻碳电极电极(b)上的空白循环伏安曲线

Fig 1 CV curve of Blank onembedded CNT-modified electrode(a) & glassy carbon electrode(b)

在加入了铅以后,从图2上看出嵌入式碳纳米管电极就比裸玻碳电极测定有更高的灵敏度,峰高更尖锐,峰电流信号也更为明显。灵敏度增加,说明已经嵌入了多壁碳纳米管。同时在连续测定了10次后发现,铅峰表现出良好的精密度,氧化峰峰高的RSD值为2.1%($n=10$)。

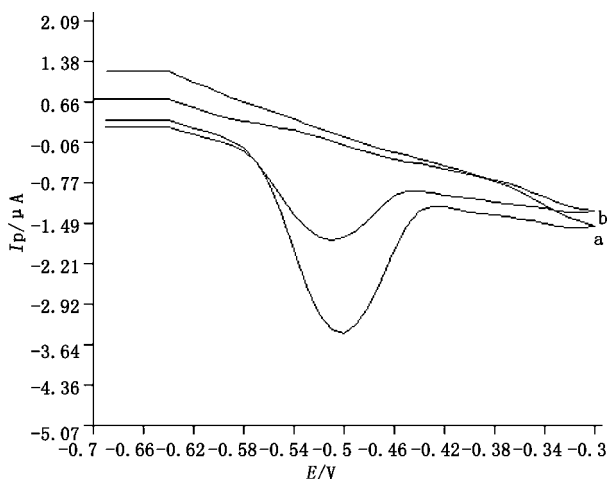


图2 铅在嵌入式碳纳米管电极(a)和裸玻碳电极电极(b)上循环伏安曲线

Fig 2 CV curve of lead oninlaid CNT-modified electrode(a) & glassy carbon electrode(b)

以上研究结果,嵌入式碳纳米管玻碳电极具有较好的稳定性,重现性好,灵敏度明显高于裸玻碳电极,适合于微量铅测定。

3.2 最佳测定条件的确定

3.2.1 铋浓度的影响 实验发现,当固定铅浓度为 $1.0 \mu\text{g}$ 时随着铋的加入,溶出峰高和峰电流都会随着增大,当溶液中铋到达 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (取 $20 \mu\text{L}$ $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铋溶液)时,峰电流最大,再增加铋浓度,峰电流和溶出峰高趋于稳定,本文选择取 $0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铋溶液 $20 \mu\text{L}$ 进行测定。

3.2.2 pH值的影响和峰高的影响 pH值对测定的灵敏度和精密度有很大的关系,在弱酸性介质中可得到峰形较好的溶出峰。pH值对测定值的相对标准偏差和峰高的影响见图3,由图3可看出,高pH或低pH时精密度都较差,且高pH或低pH时灵敏度会下降,其原因在于氢在铋上的超电势较低,pH低时会导致 H_2 析出。而 Bi^{3+} 具有较强的水解性,pH高 Bi^{3+} 容易水解,由图3可以看出在pH为4.0到5.0的范围内,铅的峰是最大的且RSD最低,精密度较好,有利于铅的测定。在pH 4.6时,峰高和峰电流达到最大。本文最终选择pH 4.6的HAc-NaAc缓冲溶液作为铅测定介质。

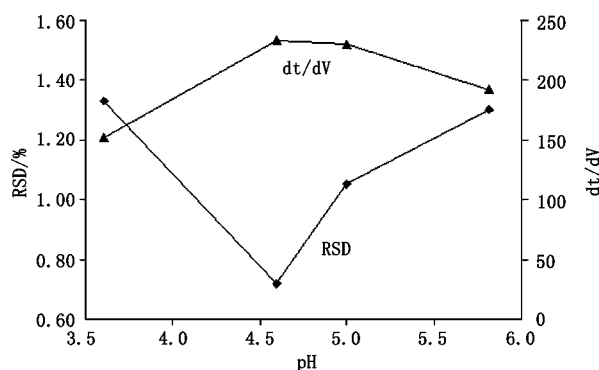


图3 pH对相对标准偏差和峰高的影响

Fig 3 The effect of pH on the peak height and RSD

3.2.3 富集电位的影响 浓度 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铅溶液,改变富集电位从 -0.70 V (SCE)至 -1.70 V ,研究富集电位对溶出行为的影响,结果见图4,从图4可看出,在 $-0.70 \text{ V} \sim -1.70 \text{ V}$ 范围内,富集电位增加,峰高迅速增加,至 -1.30 V 时达到最大,但继续增加富集电位,铅的溶出峰高逐渐下降。这是由于负电位有利于铅在电极上的富集,提高灵敏度,但电位过负,会导致 H^+ 被还原析出 H_2 ,这是因为相对于汞膜而言, H^+/H_2 氢在铋膜上具有较低的过电位,易于析出 H_2 ,破坏了铋膜的稳定性,所以本文选择最佳的富集电位为 -1.10 V 。

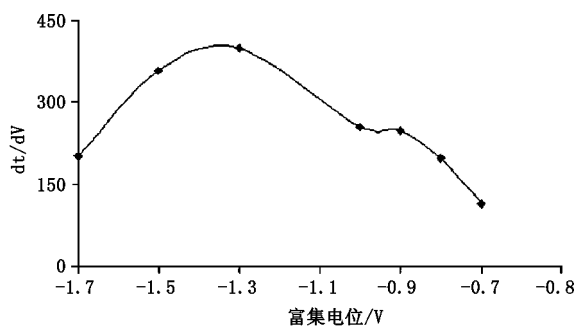


图4 富集电位对溶出峰高的影响

Fig 4 The effect of enrichment potential on the peakheight

3.2.4 镀膜方式的影响 镀膜方式有预镀膜法和同位镀膜法。本文采用同位镀膜法,将铋溶液与待测溶液一起置于溶液中,铅与铋同时电解形成合金沉积于已嵌入碳纳米管的玻碳电极上,并同时溶出,这样每次测定都能保证铋膜是新鲜的,保证了测定的重现性。而预镀铋膜法是事先将铋镀在电极表面上,铋膜在使用过程中逐渐损失,极易被破坏,难以保证测定重现性很差,所以本文选择同位铋镀膜法。

3.3 铅在嵌入式碳纳米管铋膜玻碳电极上的溶出行为 在 pH=4.6, 铋浓度为 $0.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 富集电位为 -1.10 V 的实验条件下,测定 $1.0 \text{ } \mu\text{g}$ 铅在嵌入式碳纳米管铋膜玻碳电极上的溶出行为,并与未嵌碳纳米管玻碳电极进行比较,结果如图5所示。图5表明铅在微分电位溶出行为上也有很好的溶出行为,有一个明显的尖峰,峰高(223.89)明显高于未嵌碳纳米管玻碳电极(87.10)峰高的电位范围却变化不明显。说明采用嵌入式碳纳米管铋膜玻碳电极作为工作电极明显增加测定灵敏度。

3.4 线性范围及检出限 取仪器灵敏度 $S = 100$, 电解时间为 120 s , 溶液体积为 10 mL , 在本实验最佳测定条件下,铅浓度在 $0 \sim 50.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。回归

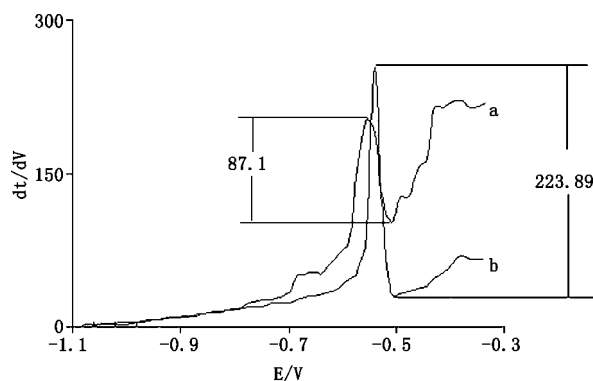


图5 铅在嵌入式碳纳米管电极(a)与玻碳电极(b)微分电位溶出峰

Fig 5 The differential potential stripping peak of lead in CNT-modified (a) and Glassy carbon electrode (b)

方程为:

$$Y = 87.157X - 31.719 \quad r = 0.9999$$

根据韩津生^[21]的报导,电位溶出分析法检出限的测定原理是,电解富集时间每增加1倍,铅的含量减少50%。本实验在 pH4.6 的 HAc - NaAc ($0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 缓冲溶液中,取电解富集时间为 100 s ,铅含量为 $1.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,在这个时间段重复12次,第1、第2次的数据舍去,算出标准偏差,铅这个时间段的检出限为铅含量除以峰值再乘以3倍的标准偏差,灵敏度为100的条件下,求出铅的最低检出浓度为 $0.6 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.5 样品测定结果 取仪器灵敏度 $S = 50$, 电解时间为 300 s , 清洗时间为 60 s , 溶液体积为 10 mL , 在本文方法下,测定了三七根、傣族药竹叶兰、青竹标。结果见表1,三七根含量为 $2.2903 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,竹叶兰含量为 $0.4880 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,青竹标含量为 $0.1416 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。RSD 为 $2.79\% \sim 8.60\%$,回收率达到 $97.7\% \sim 108.5\%$,见表1。

表1 样品铅分析结果($n=5$)

Tab 1 Analytical results of Ethnic medicine samples

样品(sample)	铅含量 (Pb content) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	RSD / %	加标量 (added) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	测定值 (found) / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	回收率 (recovery) / %
三七根(panax notoginseng)	2.2903	8.60	2.00	4.4655	108.8
竹叶兰(arundina graminifolia)	0.4880	2.79	0.50	0.9756	97.5
青竹标(scindapsus officinalis schott)	0.1416	4.32	0.10	0.2355	93.9

4 结论

本文提出了一种新的修饰电极制备方法,以用机械打磨将碳纳米管嵌入碳纳米管电极表面,并结合铋膜电极法制备得到嵌入式碳纳米管铋膜玻碳电极,探索了影响微量铅测定的因素,研究表明该种方

法提高测定的灵敏度,改善了电极的稳定性,并应用于民族药中的微量铅的测定。方法不使用汞等有毒试剂,绿色环保。灵敏度高,可用于其他的微量重金属的测定。

参考文献

- CHEN Pu(陈普), ZHANG Chao(张超), ZUO Yuan-yuan(左媛媛) *et al.* Study on strengthen Yunnan national medicine development key technology research importance(浅析加强云南民族药开发关键技术研究的重要性). *J Med Pharm Chin Minor*(中国民族医药杂志) 2008, 10: 50
- MA Wei-Guang(马伟光), ZHANG Tao(张滔), ZHANG Wen-Jie(张雯洁) *et al.* The current research state and expectation of the QA & QC of the ethnomedicinal plants from Yunnan province(云南民族药质量标准研究现状与探讨). *J Yunnan College Trad Chin Med*(云南中医学院学报) 2007, 30(2): 20
- SUN Nan(孙楠), XUE Jian(薛健). Determination of heavy metals in Chinese traditional medicines are reviewed(中药中重金属测定的研究进展). *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药) 2005, 36(12): 1907
- LOU Xiao-hong(楼小红), WU Qiao-feng(吴巧凤). Study on determination of heavy metal elements in *Paeonia lactiflora* by UV method(紫外分光光度法测定白芍中重金属的研究). *Guangdong Trace Elem Sci*(广东微量元素科学) 2004, 11(1): 38
- TIAN Yi-jie(田义杰). Analyses the heavy metal elements in *Potentilla anserina* of a Tibetan medicine(藏药蕨麻中重金属元素的分析). *Studies Trace Elem Health*(微量元素与健康研究) 2003, 20(2): 42
- YIN Ren-ting(殷仁亭), CHEN Jie(陈洁). Compare to the content of the heavy metals in *Lycium* from three different growing areas(不同产地枸杞重金属含量差异比较). *Primary J Chin Mater Med*(基层中药杂志) 2001, 15(6): 18
- HUANG Zhi-yong(黄志勇), ZHUANG Zhi-xia(庄峙厦), WANG Xiao-ru(王小如) *et al.* Preparation and characterization of *Radix Salvia* reference material for heavy metals under GAP control(GAP质控下栽培丹参重金属内控标准物的制备和表征). *Chin J Chin Mater Med*(中国中药杂志) 1999, 20(3): 86
- YU Xin(喻昕), JIANG Zhu-cheng(江祖成), LIAO Zhen-huang(廖振环) *et al.* Simultaneous determination of trace arsenic and mercury in medicine and biological samples by flow injection/hydride generation/inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(中成药和生物试样中痕量砷和汞的流动注射-氢化物发生-等离子光谱在线测定研究). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志) 1997, 17(6): 394
- ZHAO Gang-ying(赵广英), SHEN Yi-han(沈颐涵), LIN Xiao-na(林晓娜) *et al.* Mini DPSC-1 coupled to screen-printed carbon electrode for the rapid detection of micro lead in tea by differential potentiometric stripping method(微型 DPSC-1 仪-SPCE 微分电位溶出法快速检测茶叶中的微量铅). *J Chin Inst Food Sci Technol*(中国食品学报) 2010, 10(4): 187
- Anderson L, Jagner D, Josefson M. Potentiometric stripping analysis. *Anal Chim Acta* 1976, 83(1): 19
- Emma Muñoz, Susana Palmero. Determination of heavy metals in milk by potentiometric stripping analysis using a home-made flow cell. *Food Control* 2004, 15(8): 635
- F Lo Coco, P Monotti, S Rizzotti *et al.* Determination of lead in oil products by derivative potentiometric stripping analysis. *Anal Chim Acta* 1999, 386(1-2): 41
- Mohammad A Al-Ghouti, Majeda A M Khraisheh, Maha Tutuji. Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite. *Chem Eng Data*, 2004, 104(1-3): 83
- Slavka Stankovic, Dragana Čičkarić, Jelena Marković. Determination of Pb and Cd in water by potentiometric stripping analysis(PSA). *Desalination* 2007, 21(1-3): 282
- Paulo Cicero do Nascimento, Denise Bohrer, Leandro Machado de Carvalho *et al.* Determination of cadmium, lead and thallium in highly saline hemodialysis solutions by potentiometric stripping analysis(PSA). *Talanta* 2005, 65(4): 954
- César Ricardo Teixeira Tarley, Vivian Silva Santos, Bruno Eduardo Lobo Baêta *et al.* Simultaneous determination of zinc, cadmium and lead in environmental water samples by potentiometric stripping analysis(PSA) using multiwalled carbon nanotube electrode. *J Hazard Mater.* 2009, 169(1-3): 256
- GAO Yun-tao(高云涛), XU Yi-neng(胥义能). Determination of lead in medicine using bismuth-film electrodes by differential potentiometric stripping analysis(铋膜电极微分电位溶出法测定药物中的微量铅). *Chin J Pharm Anal*(药物分析杂志) 2009, 29(2): 313
- WANG Dong(王栋), WANG Zhen-hui(汪振辉). Study on the inlaid super-thin phenanthroline modified carbon paste electrode and electrochemical behavior of ascorbic acid(嵌入式超薄化学修饰碳糊电极及抗坏血酸的电化学行为研究). *Chin J Anal Lab*(分析实验室) 2008, 27(4): 1
- WANG Zhen-hui(汪振辉), ZHANG Hui(张卉). An inlaid super-thin carbon paste film modified electrode for simultaneous determination of xanthine and hypoxanthine(嵌入式超薄碳糊膜电极伏安法同时测定黄嘌呤和次黄嘌呤). *Chin J Anal Chem*(分析化学研究简报) 2005, 33(5): 671
- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991, 354: 56
- HAN Jin-sheng(韩津生). Potentiometric stripping analysis detect limit representation methods were discussed(电位溶出分析法检出限表示方法的探讨). *Chin J Ind Hyg Occup Dis*(中华劳动卫生职业病杂志) 1999, 17(4): 243

(本文于2010年9月28日收到)