

# 复合汞膜阳极溶出法检测树叶上的附着铅

侯秀芳<sup>1</sup>, 宋青云<sup>2</sup>, 杨海青<sup>1</sup>, 姚俊丽<sup>1</sup>, 任小娜<sup>1</sup>, 马永钧<sup>1\*</sup>

(1. 西北师范大学化学化工学院, 甘肃兰州 730070; 2. 青海大学医学院药理学系, 青海西宁 810001)

**摘要** [目的]快速、简便测定树叶上的附着铅含量。[方法]以新型铈离子掺杂普鲁士蓝复合汞膜电极为工作电极, 采用差示脉冲阳极溶出法, 测定兰州市3个地点的城区绿化白蜡树叶上附着铅含量, 并分析树叶上附着铅的主要污染来源。[结果]在介质0.01 mol/L HNO<sub>3</sub>、富集电位-1.000 V、富集时间60 s条件下, Pb<sup>2+</sup>的溶出峰电流与其浓度在2.4~120.0 μg/L范围内存在良好的线性关系, 检出限为0.2 μg/L, RSD为1.35%。树叶上附着铅含量与邻近交通要道的车流量之间有一定的正相关性, 表明汽车尾气是兰州市绿化白蜡树叶上附着铅的重要来源。[结论]复合汞膜阳极溶出法检测树叶上附着铅含量具有较高的准确度和较好的精密度, 而且操作简便、快速, 测定干扰小。

**关键词** 铅; 树叶; 复合汞膜电极; 阳极溶出伏安法

**中图分类号** X173 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2008)23-09846-02

## Detection of Adhered Lead Content on Leaves by Anodic Stripping Voltammetry with Composite Mercury Film

HOU Xiu-fang et al (College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, Gansu 730070)

**Abstract** [Objective] The aim was to determine the adhered lead content on leaves rapidly and easily. [Method] With new type europium ion and adulterated with composite mercury film electrode of prussian blue as working electrode, the lead content on leaves of Chinese ash for greening in urban area in 3 places of Lanzhou city was determined by using differential pulse anodic stripping voltammetry, and the major pollution source of adhered lead on leaves was analyzed. [Result] Under the conditions of medium 0.01 mol/L HNO<sub>3</sub>, enrichment potential -1.0 V and enrichment time 60 s, the stripping peak current of Pb<sup>2+</sup> had good linear relation with its concn. within 2.4 - 120.0 μg/L, the detection limit was 0.2 μg/L and RSD was 1.35%. The leaves' adhered lead content had a certain positive correlation with the vehicle flow that near to vital traffic lines, which indicated that the automobile tail-gas was the important source for the adhered lead on leaves of Chinese ash for greening in Lanzhou. [Conclusion] The anodic stripping voltammetry with composite mercury film had a higher and better accuracy and precision in detecting the adhered lead content on leaves, and the operation was simple, convenient and fast with little disturbance in determination.

**Key words** Lead; Leaves; Composite mercury film electrode; Anodic stripping voltammetry

城市大气中的铅主要来自工业废气、汽车尾气、二次扬尘和风化的油漆涂料等<sup>[1-2]</sup>, 检测同一城市不同地区交通路径旁白蜡树叶上的附着铅是表征大气铅污染的有效途径。目前, 环境中微量 Pb<sup>2+</sup> 的常用测定方法有光度法<sup>[3]</sup>, 原子吸收法<sup>[4]</sup>, 原子荧光光谱法<sup>[5]</sup>, 电感耦合等离子体原子发射光谱<sup>[6]</sup>和采用汞电极的微分电位溶出方法<sup>[7-8]</sup>等。其中等离子体原子发射光谱法和原子荧光光谱比较灵敏, 但这2种方法的分析成本较高, 普及率极低; 而另几种方法须在测定前用繁琐的样品预富集手段才能达到高灵敏的分析目的。宋青云等研制的新型无机聚合物铈离子掺杂普鲁士蓝复合汞膜电极(PB-Eu/MFE)具有稳定性高、重现性好、抗干扰能力强、使用寿命长等优点<sup>[9]</sup>, 以该复合汞膜电极为工作电极, 采用差示脉冲阳极溶出伏安法可简便、可靠地测定树叶表面附着铅的含量。笔者用该法测定了兰州市城区3个不同采集地点绿化白蜡树叶上附着的铅含量, 获得了城区树叶上的附着铅主要是来源于汽车尾气污染的实验证据。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器及试剂** CHI832 电化学分析仪(上海辰华仪器公司); SK2200HP 超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司); pH5-2TC 型酸度计。

三电极系统: 铈离子掺杂普鲁士蓝复合汞膜电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 232 型饱和甘汞电极为参比电极。

铅离子标准储备液: 准确称取定量的高纯铅粒(4N 级,

国药集团化学试剂有限公司), 用0.1 mol/L 稀硝酸(G·R)溶解, 用超纯水稀释制成0.01 mg/ml 的标准储备液。氧化铈(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 其他试剂均为分析纯。实验用水为超纯水(艾科浦超纯水系统)。

镀汞液: 量取1.00 ml 的  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 用0.1 mol/L NH<sub>4</sub>Ac-HAc 缓冲溶液稀释至50.0 ml, 且用0.1 mol/L HCl 调其pH 值为2.0。

试剂用聚四氟乙烯瓶盛放, 电解池采用石英烧杯, 所有器皿用稀 HNO<sub>3</sub> 浸泡48 h 后用超纯水洗净, 烘干后使用。

**1.2 铈离子掺杂普鲁士蓝复合汞膜电极的制备** 将预先处理好的玻璃碳电极( $\Phi = 3$  mm)置于新配制的含 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> + FeCl<sub>3</sub> + 邻苯二甲酸 + Eu<sup>3+</sup> 的混合修饰液中, 以100 mV/s 于0~1.2 V 循环扫描10 圈获得化学修饰电极后用水冲洗电极表面, 再将电极置入0.1 mol/L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中循环扫描至伏安响应达到稳定。然后, 依次将清洗后的电极浸入  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L KSCN + 0.1 mol/L KCl + 0.1 mol/L HCl (pH 值2.4) 的混合溶液中8 min, 室温下晾干; 再将该电极置于预通 N<sub>2</sub> 除氧的镀汞液中, 设定 V = 50 mV/s, E<sub>起始</sub> = +0.300 V, E<sub>终止</sub> 分别设为 -0.200、-0.400、-0.600 V, 在3个不同的电位区间内各循环扫描30 圈, 即得一定厚度的表面呈银白色金属光泽的汞膜<sup>[9]</sup>。

**1.3 实验分析** 在每个装有树叶的聚乙烯袋中加入0.1 mol/L 约70 ℃ 的稀 HNO<sub>3</sub> 20.0 ml, 置于烧杯中封闭摇动120 s, 仅让树叶表面上的铅转入酸液中, 然后转入100 ml 石英烧杯中, 蒸发近干; 最后用超纯水定容至50.0 ml。取5.0 ml 样品, 加入不同量的铅标液后, 用0.01 mol/L HNO<sub>3</sub> 底液稀释至25.0 ml。再置于电解池中, 预通高纯 N<sub>2</sub> 5 min 并保持 N<sub>2</sub>

基金项目 甘肃省自然科学基金项目(3ZS051-A25-097)。

作者简介 侯秀芳(1977-), 女, 陕西渭南人, 硕士研究生, 研究方向: 环境电分析化学。\* 通讯作者。

收稿日期 2008-05-16

氛围。在预设富集电位  $-1.000$  V, 富集时间  $60$  s, 静息时间  $90$  s, 脉冲周期  $0.2$  s, 脉冲振幅  $0.08$  V 条件下, 先恒速搅拌沉积, 后用差分脉冲溶出扫描方式记录  $-1.000 \sim -0.100$  V 的伏安图, 由测出  $-0.472$  V 处铅的溶出峰电流值, 以标准加入法进行定量分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验条件的优化

**2.1.1 支持电解质及浓度的影响。**以含  $20 \mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  的标准试液研究了在  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{HAc}$ - $\text{NaAc}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸盐等介质中的差分脉冲溶出伏安行为。结果表明, 在  $0.01 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  中,  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰基线平整, 峰形对称。同时考察了  $\text{HNO}_3$  浓度对峰电流的影响, 结果表明, 在浓度为  $0.01 \text{ mol/L}$  的  $\text{HNO}_3$  介质中, 峰形最佳。

**2.1.2 富集电位和时间的影响。**富集电位在很大程度上影响测定的灵敏度。在汞膜厚度固定的前提下, 富集电位越负,  $\text{Pb}^{2+}$  在电极表面上的还原量随之增加, 溶出峰电流也相应增加。如图 1 所示, 以浓度为  $20 \mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液为标示液进行测定, 当富集电位在  $-0.600 \sim -1.100$  V 变化时, 随着富集电位的负移,  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰电流随之增加。当富集电位等于  $-0.950$  V 时峰电流增加缓慢, 为  $-1.000$  V 时背景电流增大, 干扰随之增大。所以实验选择富集电位为  $-1.000$  V。

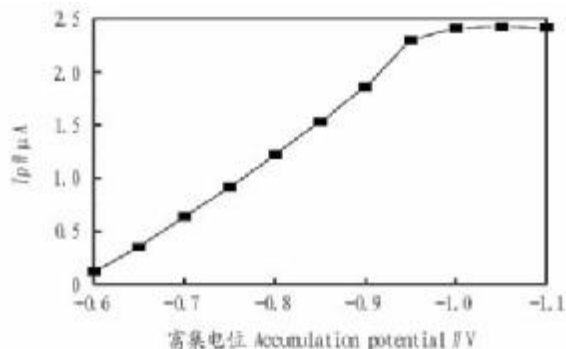


图 1 复合汞膜电极上富集电位对  $\text{Pb}^{2+}$  的阳极溶出峰电流的影响

Fig. 1 Effects of enrichment potential on peak current of  $\text{Pb}^{2+}$  at PB-Eu/MFE

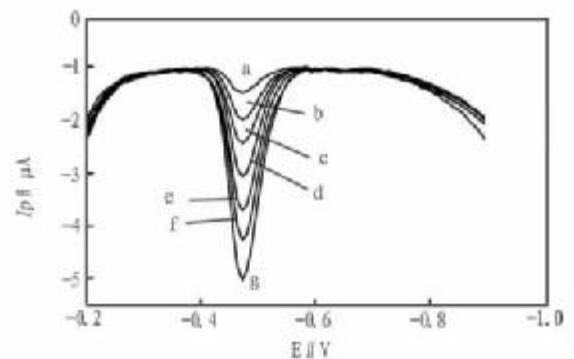
富集时间既影响测定方法的灵敏度又决定着单个样品整个分析过程的耗时多少。富集时间依次设为  $10$ 、 $20$ 、 $30$ 、 $40$ 、 $50$ 、 $60$ 、 $90$ 、 $120$ 、 $150$ 、 $180$ 、 $240$ 、 $300$  s 进行测定。实验结果表明, 富集时间小于  $30$  s 时,  $\text{Pb}^{2+}$  溶出峰的峰高较低, 不易测定; 富集时间太长, 稀  $\text{HNO}_3$  底液中的一些杂质被富集、溶出, 产生干扰峰。60 s 即可满足分析要求, 且可大大减少分析时间, 故选择富集时间为  $60$  s。

**2.1.3 共存离子的影响。**以含  $20 \mu\text{g/L}$   $\text{Pb}^{2+}$  的试液为测试标准, 相对标准偏差不大于  $5\%$ , 溶液中加入  $100$  倍量的  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  均不干扰测定结果。此外,  $100$  倍量的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等对测定也无影响。

### 2.2 检测方法的准确度和稳定性

**2.2.1 检测线性范围和检测限。**在最佳实验条件下, 配制一系列铅的标准溶液, 测得  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰电流与其浓度在

$2.4 \sim 120.0 \mu\text{g/L}$  存在良好的线性关系, 线性回归方程为:  $I_p = 0.25506 + 0.01623C$  ( $r = 0.9991$ ,  $n = 11$ ), 检出限为  $0.2 \mu\text{g/L}$ 。此外, 在优化实验条件下, 于试样中加入不同量的铅标准溶液时, 测其溶出伏安曲线见图 2。



注: a. 样品; b. 样品 +  $1 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; c. 样品 +  $2 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; d. 样品 +  $3 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; e. 样品 +  $4 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; f. 样品 +  $5 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; g. 样品 +  $6 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ 。

Note: a. Sample; b. Sample +  $1 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; c. Sample +  $2 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; d. Sample +  $3 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; e. Sample +  $4 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; f. Sample +  $5 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ ; g. Sample +  $6 \mu\text{g}$   $\text{Pb}^{2+}$ 。

图 2 树叶样品中铅加标溶液的差分脉冲溶出伏安曲线

Fig. 2 Differential pulse anodic stripping voltammetry curve for additional  $\text{Pb}^{2+}$  solution of leaf samples at the PB-Eu/MFE

由图 2 可看出, 其差分脉冲溶出伏安曲线呈现有规律的变化,  $\text{Pb}^{2+}$  的溶出峰电流与加入标液量之间也存在着良好的线性关系, 为保证结果的可靠性, 对树叶上附着铅的实样测定时将采用标准加入法进行定量。

**2.2.2 电极的稳定性和重现性。**平行测定  $8$  次  $20 \mu\text{g/L}$  的铅标准样品, 峰电流的相对标准偏差 ( $RSD$ ) 为  $1.35\%$ 。室温下将该电极保存于  $0.01 \text{ mol/L}$   $\text{HNO}_3$  中  $1$  个月, 测定相同浓度铅溶液, 峰电流仅下降约  $8.67\%$ , 说明该复合汞膜电极具有很好的重现性和长期的稳定性。

**2.3 实际样品的采集与结果分析** 样品采集点的选择对确定铅的污染来源至关重要。笔者选择交通污染具有代表性的  $3$  个城市区域西关什字 (重度交通污染区)、安宁区 (文教区)、安宁区内校园 (无交通污染区) 为采样点, 于  $2007$  年  $10$  月  $10$  号 ( $1^{\#}$ )、 $15$  号 ( $2^{\#}$ )、 $23$  号 ( $3^{\#}$ ) (其间未下过雨) 分别在  $3$  个采样点同时采集样品。按实验方法进行处理、测定, 再用剪纸称重法计算样品树叶的上下总面积, 最后计算出树叶单位面积上附着铅的含量值。由实验结果可知 (表 1), 区域之间实验数据所呈现出的递减关系说明, 树叶上附着铅的含量与邻近交通要道的车流量之间有正相关性。

## 3 结论

以新型铈离子掺杂普鲁士蓝复合汞膜电极为工作电极, 采用差分脉冲阳极溶出法测定了城区绿化白蜡树叶表面附着痕量铅的含量。由测定结果可知, 用该法测树叶表面附着铅有较高的准确度和较好的精密度, 而且操作简便、快速, 测定干扰小。此外树叶上附着的铅量与邻近交通要道的车流量之间有一定的正相关性, 这也说明汽车尾气污染是兰州市

(下转第 9924 页)

进行表达时,编码序列的测序鉴定必不可少。测序常用的方法有双脱氧终止法、化学法、杂交测序法等。我们将经酶切验证成功的重组质粒送到上海生工生物工程技术有限公司进行测序,测序结果证实扩增的目的基因片段与 GenBank 上公布的犬 *MC4R* 基因序列的基本一致,只有一个碱基不同,即第 777 位碱基 T 变成 C。但是将测序的基因序列用 Primer 5.0 翻译成氨基酸序列后,再与 GenBank 登录的氨基酸序列比较,序列完全相同。Skorczyk 等利用 PCR-SSCP 技术对来自 19 种品系的 31 只犬 *MC4R* 基因进行研究,结果发现,*MC4R* 基因在这些犬中存在 3 个单核苷酸多态性(SNP),分别是 637/777、+33 位,其中 777T 占 26% ,777C 占 74% ,研究的 31 只犬中也包括 Beagle 犬。因此,试验测序结果中第 777 位碱基为 C 属于单核苷酸多态性,不影响犬 *MC4R* 基因的蛋白表达。通过测序结果也证实了插入基因片段完整、无密码子有义突变或缺失、重组体连接方向正确。

参考文献

[1] MOUNTJOY K G, MORTRUD M T, LOW M J, et al. Localization of the melanocortin-4 receptor (MC4-R) in neuroendocrine and autonomic control circuits in the brain[J]. *Mol Endocrinol*, 1994, 8(10): 1298 - 1308.  
 [2] MOUNTJOY K G, JENNY WU C S, DUMONT L M, et al. Melanocortin-4 receptor messenger ribonucleic acid expression in rat cardiorespiratory,

musculoskeletal, and integumentary systems [J]. *Endocrinology*, 2003, 144 (12): 5488 - 5496.  
 [3] HUSZAR D, LYNCH C A, FAIRCHILD-HUNTRESS V, et al. Targeted disruption of the melanocortin-4 receptor results in obesity in mice [J]. *Cell*, 1997, 88(1): 131 - 141.  
 [4] VAISSE C, CLEMENT K, GUY-GRAND B, et al. A frameshift mutation in human *MC4R* is associated with a dominant form of obesity [J]. *Nat Genet*, 1998, 20(2): 113 - 114.  
 [5] YEO G S, FAROOQI I S, AMINIAN S, et al. A frameshift mutation in *MC4R* associated with dominantly inherited human obesity [J]. *Nat Genet*, 1998, 20(2): 111 - 112.  
 [6] 聂茹, 巴彩凤, 李会, 等. 犬黑皮质素受体 4 真核表达载体的构建及在 COS-7 细胞中的表达 [J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(33): 10608 - 10610.  
 [7] 邵新宇, 贾伟平, 蔡妹冰, 等. 人黑皮素 4 受体 F261S 突变基因的克隆和功能验证 [J]. *中华医学杂志*, 2005, 85: 366 - 369.  
 [8] MARKISON S, FOSTER A C. Targeting melanocortin receptors for the treatment of obesity [J]. *Nervous System Disorders*, 2006, 4(3): 569 - 576.  
 [9] SKORCZYK A, STACHOWIAK M, SZCZERBAL I, et al. Polymorphism and chromosomal location of the *MC4R* (melanocortin-4 receptor) gene in the dog and red fox [J]. *Gene*, 2007, 392(1/2): 247 - 252.  
 [10] PATTEN C S, DANIELS D, SUZUKI A, et al. Structural and signaling requirements of the human melanocortin 4 receptor for MAP kinase activation [J]. *Regul Pept*, 2007, 142(3): 111 - 122.  
 [11] VONGS A, LYNN N M, ROSENBLUM C I. Activation of MAP kinase by *MC4-R* through PI3 kinase [J]. *Regul Pept*, 2004, 120: 113 - 118.  
 [12] KIM D H, SHIN S W, BAIK J H. Role of third intracellular loop of the melanocortin 4 receptor in the regulation of constitutive activity [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2008, 365(3): 439 - 445.

(上接第 9847 页)

表 1 不同地点树叶样品测定结果及回收率

Table 1 Determination results and recovery rate of leaf samples in different sites

采样点	样品编号	Pb <sup>2+</sup> 含量测得值//μg	加标量//μg	加标测得//μg	回收率//%	树叶正反面总面积// cm <sup>2</sup>	单位面积上铅含量//μg/cm <sup>2</sup>
Sampling sites	Sample No.	Measured value of Pb <sup>2+</sup> content	Standard addition	Measured standard addition	Recovery rate	Total area of positive and negative sites of leaves	Pb <sup>2+</sup> content unit area
西关什字	1 <sup>#</sup>	2.44	1.00	3.50	101.7	771	0.031 6
Xiguan-	2 <sup>#</sup>	1.99	1.00	3.01	100.8	628	0.031 7
shizi	3 <sup>#</sup>	2.38	1.00	3.44	101.6	708	0.033 6
安宁区	1 <sup>#</sup>	3.50	1.00	5.14	100.9	1 748	0.020 0
Anning	2 <sup>#</sup>	2.65	1.00	3.70	101.5	1 171	0.022 6
area	3 <sup>#</sup>	3.35	1.00	4.24	97.3	1 385	0.024 2
安宁校园	1 <sup>#</sup>	1.06	1.00	2.79	99.5	1 490	0.007 1
Anning	2 <sup>#</sup>	2.17	1.00	3.13	99.9	1 793	0.012 1
campus	3 <sup>#</sup>	2.76	1.00	3.77	100.5	1 858	0.014 9

大气中铅污染的重要来源。

参考文献

[1] AMIT K S, MUNENDRA S. Lead decline in the Indian environment resulting from the petrol-lead phase-out programme [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 368: 686 - 694.  
 [2] 胡星明, 王丽平, 毕建洪. 城市大气重金属污染分析 [J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(1): 302 - 303.  
 [3] 庄炳游. Pb(II)-XO-CTMAB 光度法测定树叶上附着的铅量 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2001(9): 419 - 420.  
 [4] VALFREDO A L, SÉRGIO L C FERREIRA. On-line preconcentration system for lead determination in seafood samples by flame atomic absorption spectrometry using polyurethane foam loaded with 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 441: 281 - 289.

[5] 麦洁梅, 成晓玲, 张琪. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的最佳酸度条件选择 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17(7): 1225 - 1226.  
 [6] 陈建国, 朱丽辉, 陈少鸿. ICP-AES 同时测定涂料中镉、铬、钴和铅 [J]. *光谱实验室*, 2004(21): 1142 - 1145.  
 [7] 李向力, 章建军, 朱海华. 用二次微分电位溶出法测定蔬菜中痕量铅 [J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(11): 3341 - 3372.  
 [8] ECONOMOU A, FIELDEN P R. Mercury film electrode: Development, trend and potentialities for electroanalysis [J]. *Analyst*, 2003, 128, 205 - 212.  
 [9] 宋青云, 马永钧, 周秀英, 等. 镉离子掺杂普鲁士蓝复合汞膜电极上替硝唑色方波伏安法测定 [J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2007, 43(5): 54 - 58.