

掺杂修饰碳糊电极对蔬菜中镉的电化学快速检测

罗惠莉^{1,2}, 张舸帆¹, 黄一璐¹, 龙雯琪², 周颖³

¹湖南农业大学环境与生态学院 长沙 410128

²国家环境保护重金属污染监测重点实验室 长沙 410019

³湖南国标检测科技有限公司 长沙 410005

摘要 目的:本研究旨在建立一种适用于高含水蔬菜中 Cd 快速检测的电化学分析方法。方法:通过调整纳米氧化铝/氧化铋的掺杂比进行碳糊电极的修饰优化;通过分析各基质对检测的影响,确定基质稀释比和检测条件;基于基质中主要金属元素的含量,分析了主要干扰离子的影响。结果:氧化铝/氧化铋掺杂比为 20%,采用此掺杂修饰碳糊电极(DMCPE),以方波阳极溶出伏安法(SWASV)检测 Cd 的线性范围为 0.2~70 $\mu\text{g/L}$,线性方程为: $I_p=0.1774C+0.3646$,相关系数 $r=0.9983$ 。3 种基质:黄瓜、西红柿、小白菜稀释比分别为 30,60 和 100 时,对 Cd 检测添加回收率为 87.45%~101.14%。基质对 Cd 检测的影响为小白菜>西红柿>黄瓜。蔬菜中高含量的 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 对 Cd 的电化学检测有干扰,其中 Zn^{2+} 干扰最大。SWASV 法对 Cd 检测值可达到 ICP/MS 检测的 87.25%~108.25%。结论:蔬菜样品经过匀浆-HNO₃ 稀释-超声提取的前处理后,采用本研究建立的 DMCPE-SWASV 法可以准确快速测定其中的 Cd。本研究结果为开发低成本、稳定且易操作的农产品重金属快速检测技术提供参考。

关键词 蔬菜; 镉; 电化学; 快速检测

文章编号 1009-7848(2023)09-0368-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.09.039

重金属污染已对生态环境、食品安全和人类健康构成威胁。近年来 Cd 在国内谷物及米制品^[1-3]、蔬菜^[4-6]、茶叶^[7]、水产品^[8-9]等中均有检出,是农产品和食品质量安全最受关注的重金属元素之一。梁晓聪等^[1]分析了陕西省 2002-2018 年市售谷物中 Cd 污染状况,结果显示 Cd 的平均值为 0.022 mg/kg,超标率为 1.39%。曾婷婷等^[6]对重庆蔬菜基地的辣椒中 Cd 进行检测,Cd 含量为 0.007~0.091 mg/kg,有 3 份辣椒样品 Cd 超标。邢仕歌等^[8]抽测了 2018-2020 年北京市售 83 份蟹类样品中的 Cd 含量,平均值为 0.647 mg/kg。随着农产品和食品质量安全要求的提高,对重金属实时快速检测的需求迫切。

在实验室检测 Cd 的常见方法有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4,10]和原子吸收光谱法(AAS)^[11-12]。近年来电化学检测技术的发展,使其

在重金属快速检测中应用增多,主要仍集中在水样检测^[13-14],而食品、农产品中 Cd 的电化学检测较少。碳糊电极(CPE)因制作简单,背景电流低、电极表面容易更新等特点^[15]而具有较好的应用价值。如 Ogunlesi 等^[16]以玻碳电极(GCE)为工作电极,采用线性扫描阳极溶出伏安法(LSASV)检测玉米叶和小米叶中的 Cd。样品经 65%的 HNO₃ 和 70%的 HClO₄ 消化处理,检出量为 0.00~5.74 mg/kg,部分超过联合国粮食及农业组织规定限值(2 mg/kg)。近来,纳米金属及其氧化物因表面积大、吸附容量高而受到关注并应用于电极修饰^[13,17-18]。如 Ashrafi 等^[17]采用铋纳米粒子/多壁碳纳米管修饰的 CPE 对小麦粉中 Cd 进行检测,检测限为 0.65 $\mu\text{g/L}$ 。

植物和食品样品比水样品成分复杂,往往需通过酸消解后转为待测液。也有通过预处理提取重金属后再检测。Silva 等^[19]用 7 mol/L 硝酸溶液和超声波提取巧克力中的 Cd、Pb 和 Cu,采用方波阳极溶出伏安法(SWASV)-薄型凝胶膜修饰玻碳电极,同时测定 Cd、Pb 和 Cu 的检测限达到 0.089, 0.059, 0.018 $\mu\text{g/g}$ 。Wang 等^[20]采用稀酸萃取,ASV-GCE 快速现场测定小龙虾中 Cd,检出限为 0.005

收稿日期: 2022-09-20

基金项目: 国家环境保护重金属污染监测重点实验室开放基金项目(SKLMHM202112);第二次全国污染源普查专项项目(CLPSP18GZ02ZC95)

第一作者: 罗惠莉,女,博士,副教授

E-mail: luohuili@hunau.edu.cn

mg/kg。蔬菜样品不经消解,直接进行重金属电化学测定的研究^[21]很少,如;Ion 等^[21]在测定卷心菜中 Pb (DPV 法)时,直接将卷心菜切块,加入 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲液后制成汁,使用表面氨基化剥落石墨纳米板铋修饰电极(CO-NH₂-xGnP/GCE),在铋膜沉积预浓缩下测定 Pb。

本研究选择 3 种常见的含水率高的蔬菜——黄瓜、西红柿、小白菜为试验材料,参考 Silva 等^[19]和 Ion 等^[21]的前处理方式,将蔬菜样匀浆后用 0.1 mol/L 硝酸稀释并超声提取。采用纳米氧化铝/氧化铋掺杂修饰的碳糊电极(CPE),经方波阳极溶出伏安法(SWASV)检测其中的 Cd。比较不同蔬菜基质对 Cd 电化学检测的基质效应,确定适宜检测的基质稀释比。本研究结果对开发蔬菜中重金属

快速检测技术,简化检测流程,推动自动化检测设备研发有积极的意义。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

1.1.1 试剂 Cd 标准溶液(1 000 mg/L,标准物质);氯化亚锡(SnCl₂)、铁氰化钾(K₃[Fe(CN)₆])、醋酸、硝酸,均为分析纯。石墨粉(微米级),石蜡油(化学纯);氧化铝,氧化铋(纳米级)。

1.1.2 试验材料 试验用的蔬菜均购自周边市场。其中黄瓜基质的电导率为 0.43 ms/cm,pH 值为 6.32;西红柿基质的电导率为 2.73 ms/cm,pH 值为 4.31;小白菜基质的电导率为 1.39 ms/cm,pH 值为 6.48。

表 1 蔬菜中主要金属元素含量(mg/kg)

Table 1 Contents of main elements in the three vegetables(mg/kg)

元素	K	Ca	Mg	Fe	Al	Zn
黄瓜	2.78×10 ³	357.2	104.2	-	21.9	11.4
西红柿	3.7×10 ³	762.9	317.4	3.2	6.3	35.4
小白菜	105.7×10 ³	14.1×10 ³	2.0	314.4	1.7	96.9

1.2 试验仪器

电化学工作站(CHI830D),上海辰华仪器公司,参比电极为甘汞电极,对电极为铂电极,工作电极为 CPE 电极;电导率仪(DDSJ-308A),上海精密仪器有限公司;pH 计(PHS-3C),上海精密仪器有限公司;ICP-MS(NexION 1000),美国珀金埃尔默股份有限公司。

1.3 电化学检测方法

于电解池中加入 0.1 mol/L 醋酸-醋酸钠缓冲溶液,SnCl₂ 溶液和待测液。选用 SWASV 法,工作电压-1.4 V 持续 120 s,然后施加正向方波扫描电势:方波振幅:25 mV;步进电势:5 mV;方波频率:25 Hz,由-1.4 V 扫描至 0 V。由溶出峰电流值(I_p)对 Cd 浓度进行定量分析。

1.4 CPE 电极掺杂修饰及优化

CPE 电极及修饰:石墨粉与液体石蜡(质量比 3:1)混合,研磨均匀装填压实,表面打磨光滑。采用掺杂法修饰时,在石墨粉中掺入 10%~30%的修饰剂。

以氧化铝、氧化铋为修饰剂分别对 CPE 进行

修饰,参考 Svancara 等^[22]的研究,将掺杂比例控制在 10%~30%。通过比较对 Cd 检测响应值,确定适宜的掺杂比。比较以氧化铝、氧化铋、氧化铝/氧化铋作为修饰剂的检测差异,以确定对 Cd 检测最优的掺杂修饰电极。

1.5 样品处理与检测

蔬菜样匀浆后超声破壁并脱气,密封冷藏。检测前基质样品经 1% HNO₃ 稀释后超声。根据 1.3 节检测条件和 1.4 节确定的修饰 CPE 检测其中的 Cd,确定样品检测的适宜稀释比和检测操作条件。

1.6 基质效应与干扰分析

结合 XRF 分析,考察基质中含量较高金属元素的离子,如 K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺,Fe³⁺,Fe²⁺和 Zn²⁺等对 Cd 电化学检测干扰,明确主要干扰金属离子。

1.7 电化学检测的准确性验证

对添加 Cd 的蔬菜样品分别通过 SWASV 法与 ICP/MS 检测,比较 2 种方法的检测结果,分析 SWASV 法检测的准确性。

ICP/MS 检测的样品,参考 Xu 等^[23]的样品前处理,蔬菜样经浓 HNO₃:HClO₄=4:1 湿法消解。

2 结果与分析

2.1 掺杂修饰及优化

2.1.1 单一掺杂修饰 以氧化铝、氧化铋为修饰剂,分别替代石墨粉的质量比(即掺加比)为10%、20%和30%。用修饰的CPE检测10 μg/L Cd,比较2种修饰剂的差异,初步确定适宜的掺加比。

结果表明,掺加20%氧化铝时,对Cd的检测响应最大, I_p 为2.311 μA;相比未修饰CPE检测的 I_p 值增加了62.98%。氧化铝掺加比从10%增加到20%, I_p 值增加了18.42%;而由20%增加到30%, I_p 值反而下降了17.94%。掺加20%氧化铋时修饰效果也好于其它比例。但氧化铋掺加比由20%提高至30%, I_p 值差异不大。

根据以上试验结果,初步确定修饰剂适宜的掺加比为20%。

2.1.2 掺杂修饰优化 在2.1.1节试验基础上,以氧化铝为主修饰剂,氧化铋掺加比取1%、5%、8%,总掺加比为20%,进行氧化铝/氧化铋混合修饰。图1为20%氧化铝、20%氧化铋、15%氧化铝/5%氧化铋作修饰剂,检测10 μg/L Cd的溶出伏安图。

以20%氧化铝修饰电极为比较基础,15%氧化铝/5%氧化铋修饰电极对10 μg/L Cd的峰电流值为2.559 μA,好于其它掺加比(2.227和2.249 μA);也好于单独掺加氧化铝或氧化铋;且Cd的溶出峰峰形得到改善。因此后续试验采用15%氧化铝/5%氧化铋混合修饰电极(记为DMCPE)。

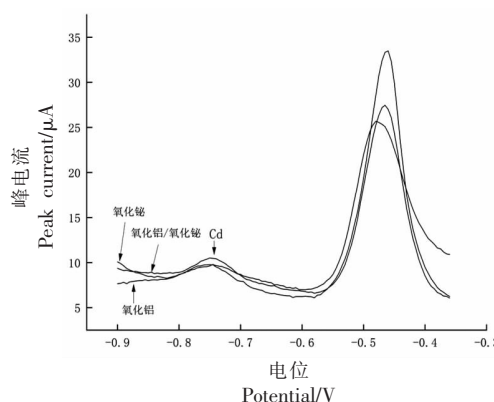


图1 修饰剂对Cd检测响应的影响

Fig.1 Effects of modifier on Cd detection response

用金属氧化物修饰电极,能扩大CPE的比表面积,富集待测离子^[24];同时促进电子转移,增强离子溶出响应^[25]。但掺加超过一定量,即修饰剂浓度过高,会使得电极的欧姆电阻率和背景电流增加^[26],从而影响沉积物剥离,导致溶出峰电流值下降。氧化铋修饰相比氧化铝对Cd检测的响应稍差,但掺加氧化铋后利于Sn的沉积和溶出^[27],从而通过Cd-Sn共沉淀影响Cd的溶出响应(见图1)。这与Zheng等^[25]的研究一致。

2.2 蔬菜基质对Cd的检测影响

2.2.1 确定蔬菜基质的稀释比 分析基质对Cd电化学检测的影响,Cd²⁺质量浓度为30 μg/L,分别在静置和搅拌(转速为80 r/min)时对Cd检测,以得到稳定的检测条件。黄瓜、西红柿、小白菜各基质稀释比(待测液体积/基质体积)见表2。

表2 蔬菜中Cd检测的稀释比

Table 2 Dilution ratio for Cd detection in vegetables

方式	黄瓜		西红柿		小白菜	
	稀释比	Cd $I_p/\mu\text{A}$	稀释比	Cd $I_p/\mu\text{A}$	稀释比	Cd $I_p/\mu\text{A}$
静置	CK*	6.485 ± 0.142	CK	7.466 ± 0.146	CK	6.625 ± 0.279
	60	6.726 ± 0.394	100	7.225 ± 0.429	300	5.990 ± 0.493
	30	6.061 ± 0.047	60	6.544 ± 0.054	100	4.489 ± 0.225
	15	5.365 ± 0.116	30	5.783 ± 0.021	60	4.462 ± 0.026
搅拌	CK	6.802 ± 0.145	CK	7.355 ± 0.227	CK	7.046 ± 0.209
	30	6.174 ± 0.104	100	6.684 ± 0.272	100	6.355 ± 0.256
	15	5.513 ± 0.151	60	6.625 ± 0.501	60	5.671 ± 0.115

注:*CK为无基质。

静置检测条件下,黄瓜基质稀释倍数为30,西红柿基质稀释倍数为100,小白菜基质稀释倍

数为300时,相比对应空白(不加基质)的Cd溶出峰电流值分别降低6.55%,3.23%,9.52%。增加基

质添加量, Cd 峰电流值进一步降低。

采取低速搅拌, 黄瓜稀释倍数仍取 30, 此时 Cd 峰电流降低 9.23%。西红柿稀释倍数 100 降为 60, Cd 峰电流降低 9.93%。小白菜稀释倍数可采用 100, Cd 峰电流降低 7.68%。表明低速搅拌时比静置时检测响应稍高, 最主要的是小白菜样品稀释比降低了, 有利于提高检测准确性。

比较 3 种蔬菜基质对 Cd 检测的干扰影响(由大到小): 小白菜>西红柿>黄瓜。这与基质的电导率排序一致, 表明基质中离子(尤其是金属阳离子)对 Cd 检测有干扰。

2.2.2 主要干扰离子分析 根据表 1 中主要金属元素含量, 考察含量较高的 K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 的检测干扰。以小白菜中各元素含量为基数值, 稀释 60 倍(取整数)后, 以 DMCPE 分析其对 $30 \mu\text{g/L}$ Cd 的检测影响。结果发现主要是 Zn 的干扰, 1.5 mg/L 的 Zn^{2+} 使 Cd 的 I_p 值下降了 16.07%。

在前期试验中, 以西红柿中较高含量金属进行的干扰分析也表明, Zn 对 Cd 检测干扰最大。以未修饰 CPE 检测 $100 \mu\text{g/L}$ Cd 时, 0.8 mg/L 的 Zn^{2+} 使 Cd 的 I_p 值下降了 34.87%; 8 mg/L Mg^{2+} 使 Cd 的 I_p 值下降了 20.03%; 而 K^+ , Ca^{2+} 的干扰影响小。

由于小白菜中 Mg 含量不高, 以西红柿中 Mg 含量为基础, 同前期试验(稀释 40 倍, 测 $100 \mu\text{g/L}$ Cd), 发现采用 DMCPE 检测, Mg^{2+} 造成 Cd 的 I_p 值只降低了 9.02%。

试验结果表明, 蔬菜中高含量的 Zn、Mg 对 Cd 的电化学检测有干扰; 采用 DMCPE 可降低这些干扰离子的影响。

Yukird 等^[28]测定废水中 Cd(II)和 Zhao 等^[29]测定土壤中 Cd(II)时, 均发现 Zn(II)会产生干扰。相比重金属 Cd, Zn 易于被植物吸收, 尤其是白菜类的蔬菜易富集 Zn, 因此采用电化学方法检测蔬菜中 Cd 时, 要考虑高浓度 Zn 的干扰和消除, 这值得进一步研究。但少有文献报道分析 Mg 的干扰影响。

2.3 Cd 检测方法

2.3.1 检测标准曲线 以 15%氧化铝/5%氧化钨修饰的 CPE 为工作电极, 方波振幅 25 mV; 步进电势 5 mV; 方波频率 25 Hz; 工作电压 -1.4 V ; 沉积时间 120 s, SnCl_2 质量浓度为 3.5 mg/L , 低速搅拌。建立 Cd 的检测标准曲线。其线性范围为 $0.2 \sim 70 \mu\text{g/L}$ 。线性回归方程及相关系数为: $I_p = 0.1774C + 0.3646$ ($I_p: \mu\text{A}$, $C: \mu\text{g/L}$); $R = 0.9983$, 检测限为 $0.2 \mu\text{g/L}$ 。

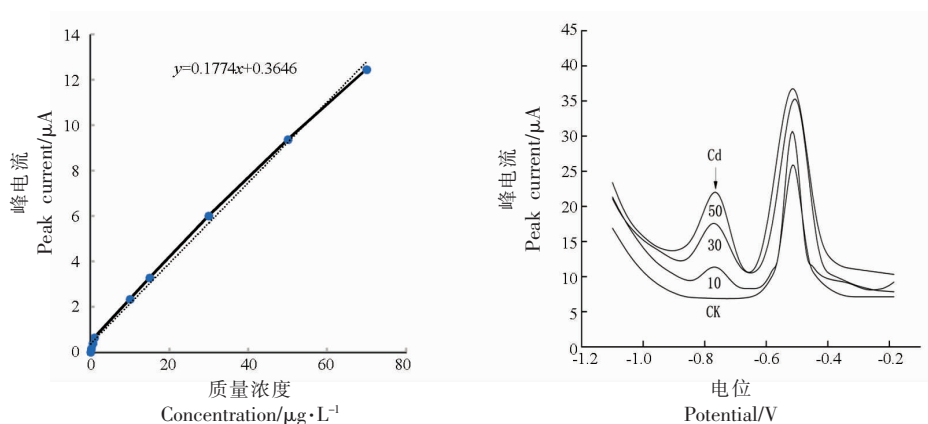


图 2 Cd 的检测标准曲线和溶出伏安图

Fig.2 Standard curve and voltammogram of Cd

2.3.2 添加回收试验 根据 2.2.1 节试验结果, 在蔬菜样品中添加 0.1 mg/kg 和 1 mg/kg 的 Cd, 按照 1.5 节进行样品前处理, 黄瓜、西红柿、小白菜基质稀释比分别取 30, 60, 100。按照 2.3.1 节检测条件

进行检测, 添加回收率、相对标准偏差见表 3。另外取蔬菜样品, 添加 0.1 mg/kg 的 Cd, 按上述稀释比和 SWASV 法检测, 同时按照 1.7 节样品处理后经 ICP-MS 检测, 2 种检测方法结果比较见表 3。

表3 SWASV法测Cd的添加回收率及与ICP-MS检测比较

Table 3 Recovery rate of Cd detection by SWASV and comparison with ICP-MS

基质	质量浓度 0.1 mg/kg	质量浓度 1 mg/kg	SWASV 检测/mg·kg ⁻¹
	回收率/%	回收率/%	ICP-MS 检测/mg·kg ⁻¹
黄瓜	101.14(6.96*)	93.94(2.13)	0.105/0.097
西红柿	92.62(4.98)	87.45(5.01)	0.094/0.088
小白菜	90.81(7.33)	91.35(3.65)	0.089/0.102

注:* 相对标准偏差。

对3种蔬菜样品两个浓度的添加试验,添加回收率在87.45%~101.14%。表明在上述样品处理和检测条件下能有效进行该3种高含水蔬菜中Cd的电化学检测。

SWASV法对Cd检测可达到ICP/MS检测的87.25%~108.25%。总体来看,利用本文建立的DMCPE-SWASV法对蔬菜中Cd进行检测是满足检测要求的。

3 结论

1) 氧化铝和氧化铋修饰CPE均提高了Cd的检测响应。采用15%氧化铝/5%氧化铋修饰电极DMCPE对Cd检测线性范围为0.2~70 μg/L,线性相关系数 $r=0.9983$,方法检测限为0.2 μg/L。

2) 蔬菜样经过匀浆-HNO₃稀释-超声提取的前处理,黄瓜基质稀释比为30,西红柿稀释比为60,小白菜稀释比为100时,采用DMCPE-SWASV法检测Cd的添加回收率为87.45%~101.14%。

3) 3种蔬菜基质对Cd检测的影响为:小白菜>西红柿>黄瓜。与基质的电导率排序一致。蔬菜中高含量的Zn、Mg对Cd的电化学检测有干扰,其中Zn²⁺对Cd²⁺检测干扰最大,其次是Mg²⁺。采用DMCPE测Cd时,离子造成的干扰小于采用未修饰CPE时。

4) SWASV法对Cd检测值可达到ICP/MS检测结果的87.25%~108.25%。采用本文建立的DMCPE-SWASV法对高含水蔬菜中Cd进行检测可实现准确的快速检测。

由于Zn、Mg是蔬菜易吸收的微量元素,基质中这些离子,尤其是Zn,对重金属电化学检测的干扰影响还需要进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 梁晓聪,王辛,唐丽,等. 2002-2018年陕西省市售谷物中铅、镉、总汞和总砷污染状况及暴露评估[J]. 卫生研究, 2021, 50(5): 827-831, 836.
LIANG X C, WANG X, TANG L, et al. Pollution status and exposure assessment of lead, cadmium, total mercury and total arsenic in grains on sale from Shanxi Province, 2002-2018[J]. Journal of Hygiene Research, 2021, 50(5): 827-831, 836.
- [2] 吴云兵,周章轩. 福建省4设区市米制品中铅、镉、汞、砷含量监测分析[J]. 海峡预防医学杂志, 2019, 25(3): 59-61.
WU Y B, ZHOU Z X. Monitoring and analysis of lead, cadmium, mercury, and arsenic content in rice products from four districts and cities in Fujian province [J]. Strait Journal of Preventive Medicine, 2019, 25(3): 59-61.
- [3] 谢凤婷,于果,宋春蕾,等. 黑龙江不同产区精米中重金属铅、镉、铬含量状况调查[J]. 食品工业, 2018, 39(2): 211-213.
XIE F T, YU G, SONG C L, et al. An investigation of heavy metals lead, cadmium and chromium in rice from different areas in Heilongjiang Province [J]. The Food Industry, 2018, 39(2): 211-213.
- [4] 曹民,朱雅旭,吴云钊,等. 微波消解-ICP-MS法测定水生蔬菜中硼、铬、锰、镍、砷、硒、镉、铅含量[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(21): 2595-2600.
CAO M, ZHU Y X, WU Y Z, et al. Determination of B, Cr, Mn, Ni, As, Se, Cd and Pb in aquatic vegetables by microwave digestion-ICP-MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2021, 31(21): 2595-2600.
- [5] 张翠霞. 菏泽市主要农产品中铅、镉污染状况调查及膳食暴露评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(12): 1519-1522.

- ZHANG C X. Investigation on lead and cadmium pollution and dietary exposure assessment of major agricultural products in Heze City[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2021, 31(12): 1519–1522.
- [6] 曾婷婷, 付婷婷, 黄永川, 等. 重庆基地辣椒铅、镉污染状况调查初报[J]. 南方农业, 2021, 15(31): 88–90, 94.
- ZENG T T, FU T T, HUANG Y C, et al. Preliminary report on lead and cadmium pollution status of pepper in Chongqing Base[J]. South China Agriculture, 2021, 15(31): 88–90, 94.
- [7] 张小红, 赵青, 董兆举. 2018年山东省市售茶叶铅、镉、砷、汞污染分析及风险评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(19): 2414–2415.
- ZHANG X H, ZHAO Q, DONG Z J. Analysis and risk assessment of lead, cadmium, arsenic and mercury contamination in teas sold in Shandong province in 2018[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2021, 31(19): 2414–2415.
- [8] 邢仕歌, 刘通, 李永亮, 等. 2018–2020年北京市售蟹类镉含量调查及评价[J]. 中国食品卫生杂志, 2021, 33(6): 760–764.
- XING S G, LIU T, LI Y L, et al. Investigation and evaluation of cadmium in crabs sold in Beijing from 2018 to 2020[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2021, 33(6): 760–764.
- [9] 田甜, 巫剑, 文金华, 等. 广西北部湾鲜活水产品中镉污染的膳食暴露风险评估[J]. 现代食品科技, 2021, 37(11): 372–378, 174.
- TIAN T, WU J, WEN J H, et al. Assessment of dietary exposure to cadmium from fresh aquatic products from the gulf of Tonkin, Guangxi[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(11): 372–378, 174.
- [10] 张建辉, 张继红, 张丽, 等. ICP-MS法和石墨炉原子吸收法测定大米中镉含量不确定度评估的比较[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 185–189.
- ZHANG J H, ZHANG J H, ZHANG L, et al. Comparative study of uncertainty evaluation for the determination of cadmium content in rice by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(18): 185–189.
- [11] MADU D I, ANTHONIUS A E, VIVIAN A, et al. Assessment of heavy metal contents and probable health risks of some staple vegetables in enugu metropolis[J]. European Journal of Nutrition and Food Safety, 2021, 13(1): 1–14.
- [12] 徐小艳, 孙远明, 苏文焯, 等. 微波消解–石墨炉原子吸收光谱法连续测定水果和蔬菜中铅铬镉[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 206–208.
- XU X Y, SUN Y M, SU W C, et al. Continuous determination of lead, chromium and cadmium in fruit and vegetable by microwave digestion–graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Food Science, 2009, 30(10): 206–208.
- [13] KUMAR A N S, ASHOKA S, MALINGAPPA P. Nano zinc ferrite modified electrode as a novel electrochemical sensing platform in simultaneous measurement of trace level lead and cadmium [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(6): 6939–6946.
- [14] HUANG W J, ZHANG Y Y, LI Y, et al. Morphology–controlled electrochemical sensing of environmental Cd^{2+} and Pb^{2+} ions on expanded graphite supported CeO_2 nanomaterials[J]. Analytica Chimica Acta, 2020, 1126(22): 63–71.
- [15] PING J F, WU J, YING Y B, et al. Evaluation of trace heavy metal levels in soil samples using an ionic liquid modified carbon paste electrode[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(9): 4418–4423.
- [16] OGUNLESI M, OKIEI W, ADIO–ADEPOJU A, et al. Electrochemical determination of the levels of cadmium, copper and lead in polluted soil and plant samples from mining areas in Zamfara State, Nigeria[J]. Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2017, 7(4): 167–179.
- [17] ASHRAFI A M, CEROVAC S, MUDRIC S, et al. Antimony nanoparticle–multiwalled carbon nanotubes composite immobilized at carbon paste electrode for determination of trace heavy metals[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 191: 320–325.
- [18] SUN H Y, WANG C X, XU Y J, et al. A novel electrochemical sensor based on a glassy carbon electrode modified with GO/ MnO_2 for simultaneous determination of trace Cu (II) and Pb (II) in environmental water[J]. Chemistry Select, 2019, 4(40): 11862–11871.
- [19] SILVA L P, CAMPOS N D S, LISBOA T P, et al. Simultaneous determination of cadmium, lead and

- copper in chocolate samples by square wave anodic stripping voltammetry[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2021, 38(3): 418–426.
- [20] WANG Y K, MA K, YIN B L, et al. Rapid on-site determination of cadmium in crayfish by dilute acid extraction and anodic stripping voltammetry[J]. *Measurement: Sensors*, 2021, 18: 100126.
- [21] ION I, ION A C. Differential pulse voltammetric analysis of lead in vegetables using a surface amino-functionalized exfoliated graphite nanoplatelet chemically modified electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 166/167: 842–847.
- [22] SVANCARA I, VYTRAS K, BAREK J, et al. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2001, 31(4): 311–345.
- [23] XU H, ZENG L P, Huang D K, et al. A nafion-coated bismuth film electrode for the determination of heavy metals in vegetable using differential pulse anodic stripping voltammetry: An alternative to mercury-based electrodes [J]. *Food Chem*, 2008, 109(4): 834–839.
- [24] PAVEL S, KRISHNENDU P, PRIYABRATA S. Simultaneous detection of trace Pb (II), Cd (II) and Hg(II) by anodic stripping analyses with glassy carbon electrode modified by solid phase synthesized iron-aluminate nano particles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129052.
- [25] ZHENG X Y, CHEN S, CHEN J B, et al. Highly sensitive determination of lead(II) and cadmium(II) by a large surface area mesoporous alumina modified carbon paste electrode[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(14): 7883–7891.
- [26] 夏强, 张淑平. 碳糊电极和化学修饰碳糊电极制备及应用研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(1): 225–228.
- XIA Q, ZHANG S P. Progress in preparation and application of carbon paste electrode and chemically modified carbon paste electrode[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(1): 225–228.
- [27] ZHANG L, WANG C Z, TANG H B, et al. Rapid determination of uranium in water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry using a tin-bismuth alloy electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174(15): 925–932.
- [28] YUKIRD J, KONGSITTIKUL P, QIN J Q, et al. ZnO@graphene nanocomposite modified electrode for sensitive and simultaneous detection of Cd (II) and Pb (II)[J]. *Synthetic Metals*, 2018, 245: 251–259.
- [29] ZHAO G, LIU G. A portable electrochemical system for the on-site detection of heavy metals in farmland soil based on electrochemical sensors[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(14): 5645–5655.

Rapid Electrochemical Determination of Cd in Vegetables Using Doping Modified Carbon Paste Electrode

Luo Huili^{1,2}, Zhang Gefan¹, Huang Yilu¹, Long Wenqi², Zhou Ying³

(¹College of Environment and Ecology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128

²State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Changsha 410019

³Hunan National Standard Testing Technology Company, Changsha 410005)

Abstract Objective: Aim of this study was to establish an electrochemical method for rapid detection of Cd in high water vegetables. Methods: The modification of carbon paste electrode was optimized by adjusting the doping ratio of nano-alumina/bismuth oxide. After analyzing the influence of each substrate on the detection, the dilution ratio of the substrates and the detection conditions were determined. Based on the content of main metal elements in the matrix, the influence of major interfering ions was analyzed. Result: The doping ratio of alumina/bismuth oxide was 20%. Linear range of Cd detection was 0.2–70 $\mu\text{g/L}$ by using this doped modified carbon paste electrode (DMCPE) through square wave anodic stripping voltammetry (SWASV), and the linear equation was as follows: $I_p=0.1774C+0.3646$ with correlation coefficient $r=0.9983$. The recoveries were 87.45%–101.14% in the detection of Cd when the dilution ratios of cucumber, tomato and cabbage were 30, 60 and 100, respectively. The influence of matrix on Cd detection was as follows: cab-

bage > tomato > cucumber. High content of Zn^{2+} and Mg^{2+} in vegetables interfered with the electrochemical detection of Cd, among which, Zn^{2+} interfered the most. The test value by SWASV method reached 87.25%–108.25% of ICP/MS detection. Conclusion: After homogenation– HNO_3 dilution–ultrasonic extraction, Cd in vegetable samples can be determined accurately and quickly by this DMCPE–SWASV method. The results of this study provided a reference for development of low-cost, stable and easy-to-operate rapid detection technology for heavy metals in agricultural products.

Keywords vegetable; cadmium; electrochemistry; rapid detection