



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114113249 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(21) 申请号 202111412673.4

(22) 申请日 2021.11.25

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72) 发明人 平建峰 陈涵 姚瑶

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司 33200

代理人 林超

(51) Int. Cl.

G01N 27/26 (2006.01)

G01N 1/28 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

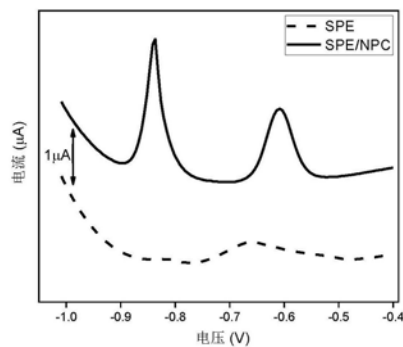
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法。方法步骤包括：用分析天平称取奶粉于离心管中，加入去离子水，经振荡获得均匀溶液；向均匀溶液中添加过氧化氢，超声处理；添加盐酸和醋酸，超声处理；离心后收集上清液，经纤维素膜过滤后，加入氢氧化钠调节酸碱度，获得待检测液，转移至电化学池中；使用纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极检测电化学池中待检测液的重金属离子，通过方波伏安法检测其电流响应，获得奶粉中的重金属含量。本发明构建的纳米多孔碳修饰丝网印刷电极制作简便，成本低廉；提取婴幼儿奶粉中的重金属操作过程简单、成本低、耗时短，具有高灵敏度和高选择性，实现了对重金属从提取到检测的一体化技术。



1. 一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:
  - 1) 首先,进行重金属提取:
    - 1.1) 用分析天平称取奶粉于离心管中,向离心管中加入去离子水,去离子水和奶粉经过振荡后获得均匀溶液;
    - 1.2) 向均匀溶液中添加过氧化氢,随后进行超声处理;
    - 1.3) 继续添加盐酸和醋酸,再次进行超声处理;
    - 1.4) 离心后收集上清液于另一离心管中,将上清液经纤维素膜过滤后,加入氢氧化钠调节酸碱度,获得待检测液,将待检测液转移至电化学池中;
  - 2) 然后,进行重金属含量电化学检测:
    - 2.1) 制备纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极;
    - 2.2) 使用纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极检测电化学池中待检测液的重金属离子,检测其电流响应,从而检测奶粉中的重金属含量。
2. 根据权利要求1所述的一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:所述步骤1.2)中,过氧化氢的浓度为30%wt;所述步骤1.3)中,盐酸的浓度为36.5%wt,醋酸的浓度为50%wt。
3. 根据权利要求1所述的一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:所述步骤1.1)-1.3)中,均匀溶液、过氧化氢、盐酸和醋酸之间的体积配比为1000:1:250:250。
4. 根据权利要求1所述的一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:所述步骤1.4)中,通过0.1mol/L的氢氧化钠将酸碱度调节到4.5。
5. 根据权利要求1所述的一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:所述步骤2.1)中,制备纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极的方法步骤如下:
  - 2.1.1) 将纳米多孔碳粉末NPC分散到乙醇溶液中,进行超声处理,再离心后弃去沉淀对上清液再次离心,收集沉淀并烘干得到粉末,将粉末分散到二甲基甲酰胺DMF中,获得DMF-NPC分散液;
  - 2.1.2) 准备一个丝网印刷电极SPE,将丝网印刷电极SPE加入到超纯水中超声活化并用氮气吹干获得活化后的丝网印刷电极;
  - 2.1.3) 将DMF-NPC分散液滴涂覆盖在活化后的丝网印刷电极的工作区,经干燥后获得纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极。
  - 2.1.4) 利用丝网印刷电极作为电化学传感器对奶粉中的重金属含量进行提取检测。
6. 根据权利要求5所述的一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:所述步骤2.1.1)中,乙醇溶液中的乙醇和水的体积配比为1:1。
7. 根据权利要求5所述的一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:所述步骤2.1.1)中,DMF-NPC分散液的浓度为1mg/mL。
8. 根据权利要求1所述的一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法,其特征在于:所述步骤2.2)中,纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极一端连接电化学池,另一端连接电化学工作站,向电化学池中的待检测液施加电压,待检测液中的重金属离子转移至纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面,通过电化学工作站对施加电压过程中的电流响应进行检测,确定纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面的重金属离子含量,进而确定奶粉中重金属

的含量。

## 用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及重金属提取检测方法,利用纳米多孔碳修饰丝网印刷电极作为简易的电化学传感器对重金属含量进行测定的一体化方法,具体涉及一种用于婴幼儿奶粉中的重金属提取检测方法。

### 背景技术

[0002] 重金属检测技术主要包括光谱法、光学法和电化学法三种。光谱技术主要包括原子吸收光谱、原子发射光谱和X射线荧光光谱。荧光、表面增强拉曼散射、表面等离子体共振和光纤传感器则是常见的光学技术。虽然这些技术被认为是检测的标准方法,但仪器规模大、成本高、前处理复杂,阻碍了其现场应用,在实际样品中,也会出现基质干扰。与前面提到的方法相比,电化学方法因其便携、快速、廉价的特点以及重金属离子固有的电化学活性,广泛应用于重金属离子检测中。

[0003] 在电化学领域,丝网印刷电极将常见的三电极系统集成在聚氯乙烯基板或其他绝缘材料上,因其固有的尺寸小、重量轻、易于使用等特性而受到广泛关注,与其他传统电极相比容易量产而且成本低,更适合现场快速检测。然而,碳墨、金墨等导电油墨常被用作丝网印刷电极的工作区域,商业油墨中的非导电物质会导致电极的电化学性能变差,从而限制了电化学检测过程中的灵敏度。因此,各种改性材料已与丝网印刷电极结合以克服这些缺点。纳米多孔碳作为一种新型的碳纳米材料,因其低密度、高比表面积、高热稳定性、化学稳定性、低成本、分级孔隙率、快速电子转移、电荷传导快、高效传质、高电活性表面和大吸附容量等特性在电化学领域得到了广泛的应用。

[0004] 牛奶及相关产品是儿童的主要营养来源,奶粉中丰富的维生素、矿物质等营养成分对宝宝的发育至关重要。除了必需的矿物质元素外,Pb(II)、Cd(II)等其他重金属离子是非必需的,即使浓度很低,也会对婴儿产生毒性作用。奶牛暴露于钢铁加工装置或热电区域周围受污染的环境中也会增加牛奶中重金属离子的浓度,检测婴幼儿奶粉中的重金属含量具有重要意义。

### 发明内容

[0005] 为了解决背景技术中存在的问题,本发明利用纳米多孔碳修饰丝网印刷电极作为电化学传感器,实时对幼儿奶粉中的重金属含量进行检测。

[0006] 本发明采用的技术方案是:

[0007] 1) 首先,进行重金属提取:

[0008] 1.1) 用分析天平称取奶粉于离心管中,向离心管中加入去离子水,去离子水和奶粉经过振荡后获得均匀溶液;

[0009] 1.2) 向均匀溶液中添加过氧化氢,随后进行超声处理,去除均匀溶液中的还原型物质;

[0010] 1.3) 继续添加盐酸和醋酸,再次进行超声处理,去除均匀溶液中的大分子物质;

[0011] 1.4) 离心后收集上清液于另一离心管中,离心处理去除均匀溶液中的小分子干扰物;将上清液经纤维素膜过滤后,加入氢氧化钠调节酸碱度,获得待检测液,将待检测液转移至电化学池中;

[0012] 2) 然后,进行重金属含量电化学检测:

[0013] 2.1) 制备纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极;

[0014] 2.2) 通过方波阳极溶出伏安法,使用纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极检测电化学池中待检测液的重金属离子,并检测其电流响应,从而检测奶粉中的重金属含量。

[0015] 所述步骤1.2) 中,过氧化氢的浓度为30%wt;

[0016] 所述步骤1.3) 中,盐酸的浓度为36.5%wt,醋酸的浓度为50%wt。

[0017] 所述步骤1.1) -1.3) 中,均匀溶液、过氧化氢、盐酸和醋酸之间的体积配比为1000:1:250:250。

[0018] 所述步骤1.4) 中,通过0.1mol/L的氢氧化钠将酸碱度调节到4.5。

[0019] 所述步骤2.1) 中,制备纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极的方法步骤如下:

[0020] 2.1.1) 将纳米多孔碳粉末NPC分散到乙醇溶液中,进行超声处理,去除混合溶液中的不溶物质;再离心后弃去沉淀对上清液再次离心,收集沉淀并烘干得到粉末,将粉末分散到二甲基甲酰胺DMF中,用于修饰电极,获得DMF-NPC分散液;

[0021] 2.1.2) 准备一个丝网印刷电极SPE,将丝网印刷电极SPE加入到超纯水中超声活化并用氮气吹干获得活化后的丝网印刷电极;

[0022] 2.1.3) 将DMF-NPC分散液滴涂覆盖在活化后的丝网印刷电极的工作区,经干燥后获得纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极。

[0023] 2.1.4) 利用丝网印刷电极作为电化学传感器对奶粉中的重金属含量进行提取检测。

[0024] 所述步骤2.1.1) 中,乙醇溶液中的乙醇和水的体积配比为1:1。

[0025] 所述步骤2.1.1) 中,DMF-NPC分散液的体积为6 $\mu$ L,浓度为1mg/mL。

[0026] 所述步骤2.2) 中,纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极一端连接电化学池,另一端连接电化学工作站,向电化学池中的待检测液施加电压,待检测液中的重金属离子快速转移至纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面,通过电化学工作站对施加电压过程中的电流响应进行检测,确定纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面的重金属离子含量,进而确定奶粉中重金属的含量。

[0027] 本发明的有益效果是:

[0028] 首先本发明对奶粉中的重金属进行提取,操作简单、成本低、耗时短;

[0029] 其次,在实现了奶粉中重金属的成功提取之后,随之使用制备的纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对其含量进行检测,由于纳米多孔碳高表面积、化学稳定性、低成本、快速电子转移、电荷传导快、高效传质、高电活性表面和大吸附容量等固有属性,所构建的电化学传感器能实现对重金属离子的高选择性和高灵敏度检测。

[0030] 本发明实现了对婴幼儿奶粉中重金属从提取到含量测定的一体化技术,将为婴幼儿奶粉质量检测的发展开辟新的处理方式,对于目前市售婴幼儿奶粉的质量评价可以提供很好的参考。

## 附图说明

- [0031] 图1为本发明中裸丝网印刷电极和纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)、Cd(II)的方波阳极溶出伏安法电流响应曲线图；
- [0032] 图2为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)、Cd(II)检测参数DMF-NPC分散液的体积优化图；
- [0033] 图3为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)、Cd(II)检测参数缓冲液中Bi(III)的浓度优化图；
- [0034] 图4为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)、Cd(II)检测参数沉积时间优化图；
- [0035] 图5为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)、Cd(II)检测参数酸碱度优化图；
- [0036] 图6为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)、Cd(II)检测的溶出曲线图；
- [0037] 图7为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)检测的标准曲线图；
- [0038] 图8为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Cd(II)检测的标准曲线图；
- [0039] 图9为本发明中纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对Pb(II)、Cd(II)的选择性检测图。

## 具体实施方式

- [0040] 下面结合附图及具体实施例对本发明作进一步详细说明。
- [0041] 本发明实施例具体如下：
- [0042] 实施例1
- [0043] 裸丝网印刷电极和纳米多孔碳修饰丝网印刷电极对重金属离子的电化学响应。
- [0044] 预先准备裸丝网印刷电极和纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极。在电化学池中加入10mL醋酸缓冲液作为电解液，加入 $1\text{mgL}^{-1}$ 的Bi(III)，促进重金属离子的还原过程，再加入 $30\mu\text{gL}^{-1}$ 的Pb(II)和Cd(II)，通过方波阳极溶出伏安法，检测两种电极对重金属离子的电流响应，结果如图1所示。对于裸丝网印刷电极，没有明显的伏安峰，但是在纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极上观察到了明显的伏安峰，大致位于-0.85V和-0.6V处，说明在纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面形成的纳米多孔碳膜具有丰富的表面积和较高的导电性，这有利于重金属离子和纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面之间的快速电子转移。因此在丝网印刷电极表面修饰纳米多孔碳对重金属的检测是可行的。
- [0045] 实施例2
- [0046] 纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极对重金属的选择性检测。
- [0047] 预先准备纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极。在电化学池中加入10mL醋酸缓冲液作为电解液，加入 $1\text{mgL}^{-1}$ 的Bi(III)，再加入 $30\mu\text{gL}^{-1}$ 的Pb(II)和Cd(II)，通过方波阳极溶出伏安法，观察响应电流变化，检测到重金属的浓度约为 $30\mu\text{gL}^{-1}$ ，即为Pb(II)和Cd(II)的浓度；
- [0048] 待电流稳定之后，再在加入Pb(II)和Cd(II)的醋酸缓冲液中分别加入 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、果糖、葡萄糖、蔗糖、甘氨酸和谷氨酸，再次观察响应电流变化，即观察加入干扰物后的溶出曲线的变化，如图9所示，针对该选择性检测实验，在加入不同的干扰物之后，重金属的浓度始终约为 $30\mu\text{gL}^{-1}$ ，说明Pb(II)或Cd(II)的电流响应没有受到显著的影响，说明

这些干扰物对于使用纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极作为电化学传感器并对Pb(II)和Cd(II)进行检测时的干扰很小,纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表现出出色的选择性,可用于测定复杂样品,如奶粉中的重金属含量。

[0049] 实施例3

[0050] 婴幼儿奶粉中的重金属提取及浓度检测。

[0051] 预先准备纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极。任意选取5种不同品牌的婴幼儿奶粉,将其制成待检测液并分别取10mL加入电化学池中,检测时在五种待检测液中分别加入 $1\text{mgL}^{-1}$ 的Bi(III)和 $30\mu\text{gL}^{-1}$ 的Pb(II)和Cd(II),通过方波阳极溶出伏安法,观察响应电流变化,检测结果如表1所示,检测到重金属的浓度均约为 $30\mu\text{gL}^{-1}$ ,即为Pb(II)和Cd(II)的浓度,表明使用纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极检测奶粉中的重金属浓度具有较高的准确性;并且将吸附在纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面的重金属离子进行回收处理,五种待检测液中Cd(II)的回收率分别为71.5%、86.1%、93.2%、77.9%和105.2%,Pb(II)的回收率分别为110.4%、113.6%、103.5%、120.5%和128.6%。在检测过程中,Pb(II)的检测限为0.1,Cd(II)的检测限为1.67。

[0052] 表1

样品编号	Cd(II)				Pb(II)			
	添加量( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	ICP-MS检测量( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	本方法检测量( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	回收率(%)	添加量( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	ICP-MS检测量( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	本方法检测量( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	回收率(%)
[0053]	0	0	0	/	0	0	0	/
	30	$33.23\pm 0.36$	$21.45\pm 1.38$	71.5	30	$27.63\pm 0.37$	$33.12\pm 1.48$	110.4
	0	0	0	/	0	0	0	/
	30	$33.19\pm 0.13$	$25.83\pm 3.54$	86.1	30	$29.26\pm 0.02$	$34.06\pm 1.33$	113.6
	0	0	0	/	0	0	0	/
	30	$33.23\pm 0.02$	$27.94\pm 2.88$	93.2	30	$27.17\pm 0.18$	$31.05\pm 1.85$	103.5
	0	0	0	/	0	0	0	/
	30	$32.19\pm 0.02$	$23.39\pm 1.38$	77.9	30	$31.49\pm 0.47$	$36.13\pm 4.79$	120.5
	0	0	0	/	0	0	0	/
	30	$33.57\pm 0.59$	$31.56\pm 3.9$	105.2	30	$37.69\pm 0.66$	$38.58\pm 3.39$	128.6

[0054] 在具体实验时,为了使检测性能更好,对相关重金属检测参数进行了优化,包括DMF-NPC分散液的体积、缓冲液中Bi(III)的浓度、沉积时间、缓冲液的pH值。

[0055] 实验时对DMF-NPC分散液的体积进行优化。在制得的DMF-NPC分散液中,若其中纳米多孔碳粉末NPC含量不足时,无法达到最佳性能,若含量过多时,颗粒相互堆积可能导致纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极表面的电导率下降;当 $6\mu\text{L}$ 的DMF-NPC分散液沉积在纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极工作区时,通过方波阳极溶出伏安法,观察响应电流变化,检测时出现最大峰值电流,如图2所示,当滴涂更多的DMF-NPC分散液时,重现性变差。因此实验中均使用 $6\mu\text{L}$ 的DMF-NPC分散液进行检测。

[0056] 实验时对缓冲液中Bi(III)的浓度进行优化。将醋酸缓冲液中的Bi(III)含量不断增加,随着Bi(III)浓度的增加,剥离电流的总体趋势先升后降,当加入 $1\text{mgL}^{-1}$ 的Bi(III)时,通过方波阳极溶出伏安法,观察响应电流变化,检测出现最大峰值电流,如图3所示,由重金属离子和Bi(III)形成的合金促进了Pb(II)和Cd(II)的沉积过程,而当Bi(III)的浓度太高时,会形成较厚的薄膜,使得金属富集的过程受阻。因此实验中均选择Bi(III)为 $1\text{mgL}^{-1}$ 进行

检测。

[0057] 实验时对酸碱度进行优化。将醋酸缓冲液的pH值从4增加到4.5时,通过方波阳极溶出伏安法,观察响应电流变化,电流强度增强,继续增加pH值之后,电流强度呈现下降的趋势,如图5所示,这可能是醋酸缓冲液中的Bi(III)在较高pH值下水解导致的。因此实验中均使用pH值为4.5的醋酸缓冲液进行检测;实验时通过奶粉制得的待检测液的pH值也均调整为4.5。

[0058] 实验时对沉积时间进行优化。随着沉积时间的增加,通过方波阳极溶出伏安法,观察响应电流变化,电流逐渐增加,150秒后,纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极上富集的重金属含量达到饱和,如图4所示,电流略有变化。因此实验中选择沉积150秒进行检测。

[0059] 实验时使用方波阳极溶出伏安法建立检测Pb(II)和Cd(II)的标准曲线。采用标准加入法,在Bi(III)为 $1\text{mgL}^{-1}$ 的醋酸缓冲液中分别加入不同浓度的Pb(II)和Cd(II) ( $1\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $3\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $5\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $10\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $20\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $30\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $40\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $50\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $60\mu\text{gL}^{-1}$ 、 $70\mu\text{gL}^{-1}$ ),获得溶出曲线,如图6所示,并对溶出电流响应曲线进行拟合后获得标准曲线,构建了重金属浓度和溶出响应电流之间的方程,如图7和图8所示。从图中可以看出使用纳米多孔碳修饰的丝网印刷电极作为电化学传感器,对重金属离子表现出了优异的电催化能力,并且具有良好的线性响应范围,灵敏度高。溶出响应电流与重金属离子浓度之间具有很好的线性关系,线性方程为: $I_{\text{pb}}=0.01772C_{\text{pb}}+0.24964$ ,  $I_{\text{cd}}=0.03958C_{\text{cd}}-0.12592$ ,相关系数分别为0.9884和0.99577。实验中使用线性方程获得婴幼儿奶粉中的重金属含量。



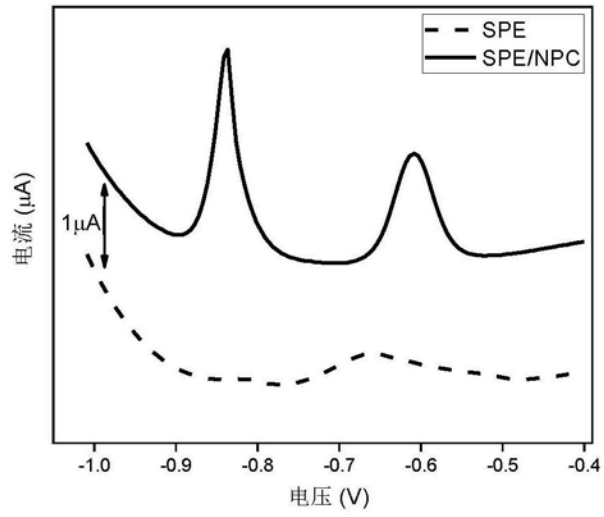


图1

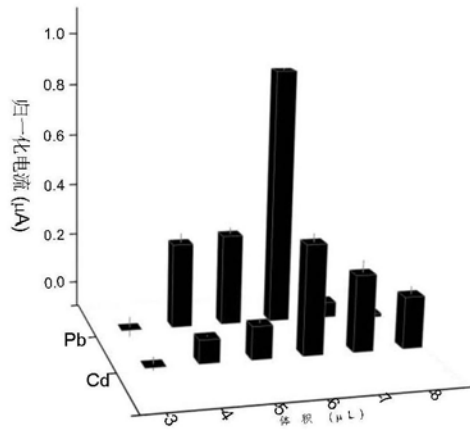


图2

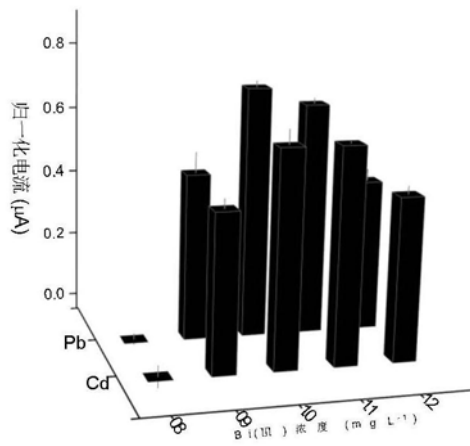


图3

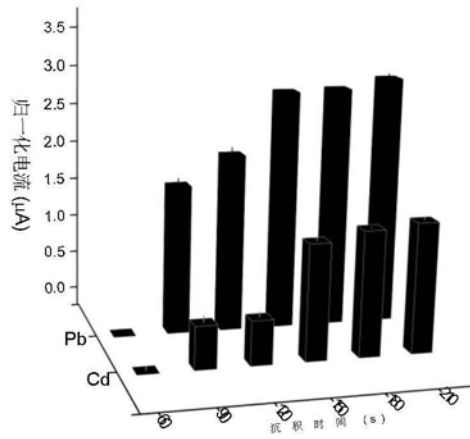


图4

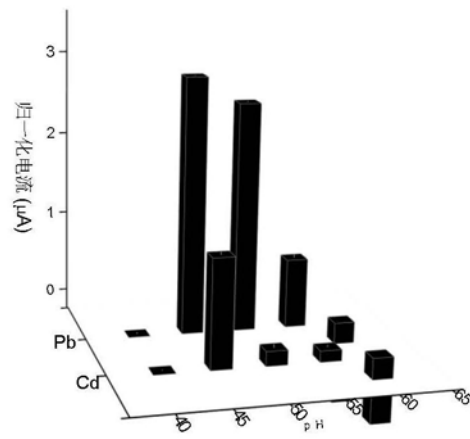


图5

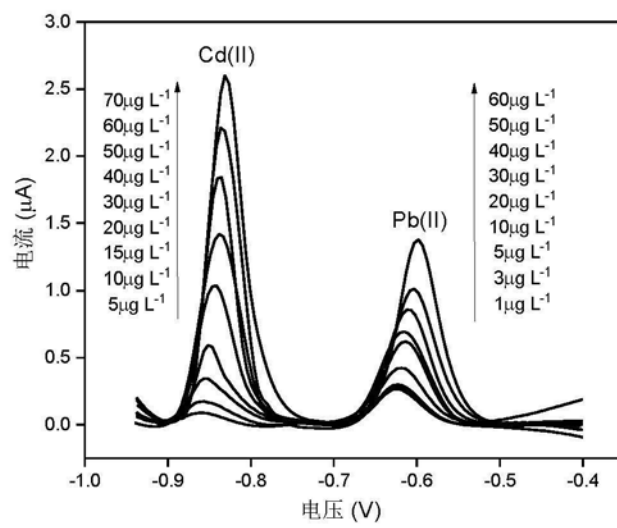


图6

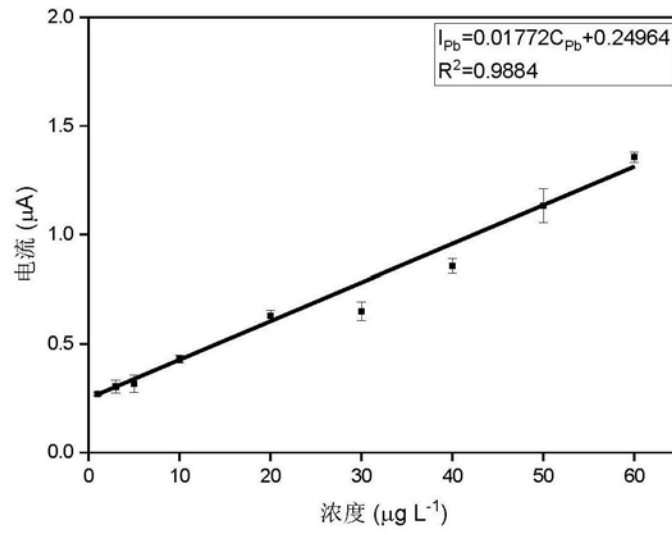


图7

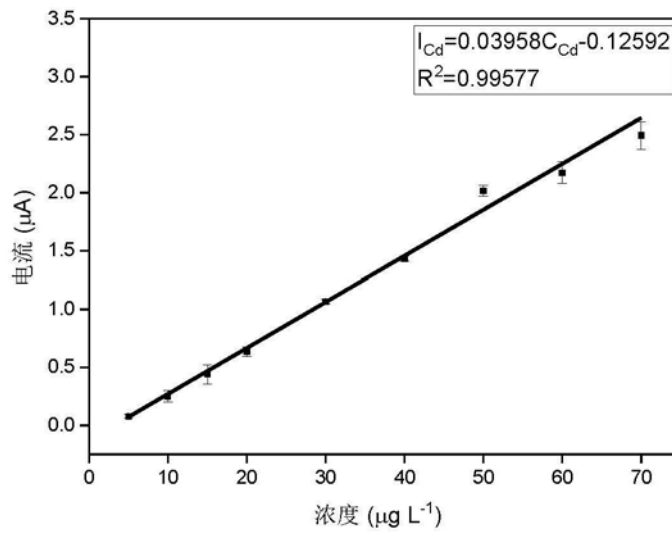


图8

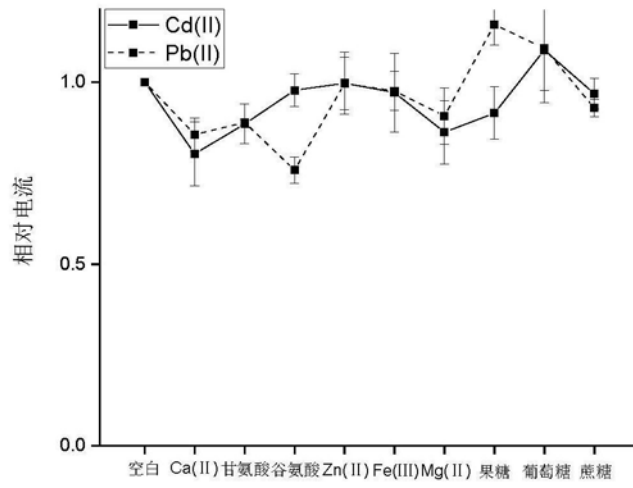


图9