

苯茚酮水相显色反应分光光度法测定食品中微量铅

美析仪器

关键词：分光光度法；食品；铅；美析仪器
www.macylab.com；V-1200

铅是一种具有蓄积性、多亲和性的金属毒物，对人体各组织都有毒性作用，是食品卫生检测中的一项重要指标。目前测定食品中铅含量的国家标准方法^[1]中，化学法只有二硫腈比色法，该方法选择

性差，灵敏度较低，在有机相中显色，操作繁琐，且用剧毒试剂，给分析人员带来一定危害，因此研究用其他显色剂取代二硫腈试剂的高灵敏度水相比色分析方法是基层卫生检验人员所追求的。水相测定食品中铅已有双硫腈水相直接光度法^[2]、二溴羟基卟啉水相光度法^[3]、罗丹明 B 水相光度法^[4]、邻氨基苯基荧光酮光度法^[5]、EDTA 络合法^[6]等。

苯茚酮属三苯甲烷酸性染料，是多种金属离子的高灵敏显色剂^[7]，在食品中已用于测定铜^[8]、

 美析仪器
MACY INSTRUMENT
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

锗^[9]、锡^[11]等，用于测定食品中铅还未见报道。研究苯芴酮与 Pb(II)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)的显色反应，拟定了光度法水相直接测定食品中微量铅的方法，该方法具有仪器设备简单，操作简便的特点，避免了剧毒试剂的使用，经用于样品中铅的测定，结果满意。

1 试验部分

111 主要仪器和试剂 V-1200型可见分光光度计(上海美析仪器有限公司)；pHs-2c数字式酸度计(上海理达仪器厂)。

1 mg/ml 铅标准储备液：称取高纯度金属铅 0.1100 g 于 10 ml 烧杯中，用硝酸(1+1) 2 ml 加热溶解，移入 100 ml 量瓶中，加水至刻度，临用时稀释至 1 μg/ml。1 × 10⁻³ mol/L 苯芴酮(PF)：称取 PF 0.1032 g 于小烧杯中，加无水乙醇 80 ml，盐酸 1 ml 溶解，用水稀释至 100 ml，摇匀，盛于棕色瓶贮存使用。2.10 × 10⁻³ mol/L 十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)：水溶液。硼砂-氢氧化钠缓冲溶液(pH = 13.10)：于 0.105 mol/L 硼砂溶液中，滴加 11.0 mol/L NaOH 溶液，用酸度计指示。2 g/L 聚乙烯醇(PVA)：水溶液。2 g/L 阿拉伯树胶溶液(ArG)：水溶液。50 g/L 硫脲溶液：水溶液(现用现配，过滤后使用)。所用试剂均为 AR 级，水为二次蒸馏水。

112 试验方法

11211 标准曲线的绘制 于 25 ml 比色管中加入不同浓度铅标准溶液，依次加入 CTMAB 2.10 ml，硼砂-氢氧化钠缓冲溶液 4.10 ml，PF 0.175 ml，摇匀，放置 5 min。再加入 PVA、ArG 各 1.10 ml，用水稀释至刻度，摇匀，放置 10 min，用 1 cm 比色皿，于波长 605 nm 处，以试剂空白作参比，测量吸光度。(注意：每加一种试剂均摇匀，加试剂的顺序不能颠倒，否则可能出现浑浊。)

11212 样品测定 按国标方法^[1]取样，用直接灰化处理或湿法消解，定容。取适量样品测定溶液于 25 ml 比色管中，(样品若使用湿法处理，则需将测定溶液调成中性)加入 50 g/L 硫脲溶液 1.10 ml 后，按标准曲线的绘制方法测量吸光度，并计算出样品中铅含量。

2 结果与讨论

211 显色原理与吸收光谱曲线

21111 显色原理 苯芴酮属 O, O'-给电子螯合剂，

根据无机反应对应原理^[10]，其羟基上的氧原子与 Pb(II) 反应生成配阴离子，再迅速与 CTMAB 电离出的阳离子反应，生成稳定的三元胶束呈色配合物，加入 PVA 和 ArG 对其具有增溶、增稳作用，从而大大提高了显色反应的灵敏度。

21112 吸收光谱曲线 在实验酸度下，Pb(II) 能与 PF 形成二元配合物，在波长 520 nm 处有最大吸光度，但灵敏度低 ($\epsilon_{520} = 419 \times 10^4$) 且不稳定。按实验方法显色，测得试剂空白和三元配合物的吸收曲线，绘制吸收光谱图。如图 1 可见，试剂空白的最大吸收峰位于 540 nm 处，三元配合物的最大吸收峰位于 605 nm 处，三元配合物与试剂的对比度 $\Delta = 65$ nm。实验还表明在无 PVA、ArG 或二者的混合液存在下，三元配合物溶液的吸收光谱基本一致，说明 ArG 和 PVA 未参与配合物的组成，只对配合物起到增溶、增稳的作用。

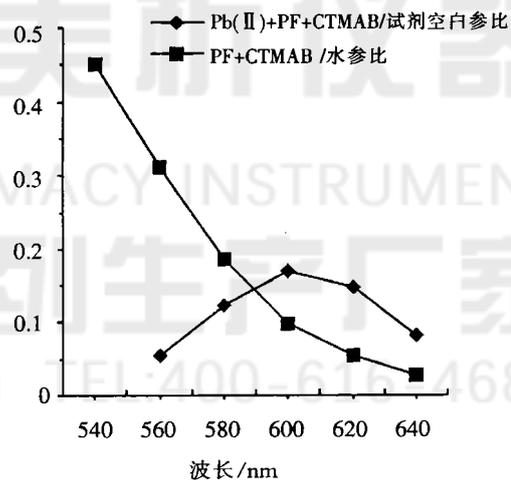


图 1 铅吸收光谱

212 测定条件选择

21211 pH 范围及缓冲溶液用量 试验了硼砂-氢氧化钠、氯化钾-氢氧化钠、氯化铵-氨水 3 种缓冲溶液，以硼砂-氢氧化钠缓冲液(pH = 13.10)效果最佳，用量 310~510 ml 均可，实验用 410 ml。试验发现 pH 值升高时，反应速度加快，褪色亦快，随着 pH 值升高，配合物的最大吸收峰有红移现象。所以显色溶液的酸度必须严格控制，特别是要注意显色液与参比液的酸度一致。

21212 显色剂用量 试验结果表明，在选定酸度下 1.10 × 10⁻³ mol/L PF 溶液 0.15~1.10 ml，配合物吸光度值波动不大，小于 0.15 ml，体系显色不完全且稳

定时间短；高于 110 ml，试剂空白增大，吸光度急剧降低，试验选用 0175 ml。

21213 表面活性剂的选择及用量 试验了多种表面活性剂对配合物吸光度的影响，结果表明，阳离子表面活性剂 CTMAB 参加配合物的组成，具有明显的增敏作用，用量在 110~310 ml 吸光度稳定，试验选用 210 ml。阴离子表面活性剂如十二烷基苯磺酸钠均不能

用；非离子表面活性剂如 TritonX - 100、Tween - 20、Tween - 80、乳化剂 - OP 等反而使灵敏度降低，亦不能用。

特殊型高分子表面活性剂如 PVA、Ar G、明胶等具有较强的增溶、增稳的作用，将 PVA、Ar G 二者合用效果最佳，但若在加缓冲溶液前加入或用量过多溶液会发生混浊，因此试验选取各 110 ml，加试剂顺序不能颠倒。

213 显色时间和配合物的稳定性 试验表明在选定实验条件下，配合物 10 min 显色完全，可稳定 1 h 以上。

214 配合物的组成 用摩尔比法和等摩尔连续变化法测定配合物的组成，测得配合比为 $Pb(II) : PF^- : CTMAB = 1 : 2 : 4$ 。

215 共存离子的影响及干扰离子的消除 在实验条件下对 $Pb(II) 410 \mu g$ 进行测定，当其相对误差不超过 5% 时，下列食品中常见共存离子 (以 μg 计) 不干扰测定： Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 F^- 、 Cl^- (50 μg) (未测定上限)；而 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子干扰较大，加入 50 g/L 硫脲 110 ml 后，可使 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子允许存在量放宽到 50 μg 。

216 标准曲线和灵敏度 取不同量 $Pb(II)$ 按试验方法绘制铅的标准曲线，结果表明 $Pb(II)$ 含量在 0~8 $\mu g/25 ml$ 范围内符合比尔定律，线性回归方程： $A = 010428 C - 010013$ [C 为 $Pb(II) \mu g/25 ml$]，相关系数 $r = 019992$ ，由标准曲线斜率求得配合物摩尔吸光系数 $\epsilon_{605} = 212 \times 10^5 L / (mol \cdot cm)$ ，对 $Pb(II) 410 \mu g$ 经 10 次测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 2186%。

217 方法对照及回收试验 取不同种类食品用本法和二硫脲法^[1]同时测定，并进行回收试验，结果见表 1。

表 1 样品铅分析结果 (添加铅 410 μg)

样品	二硫脲法	本法 (n=6)	RSD	回收量	回收率
	/ $mg \cdot Kg^{-1}$	/ $mg \cdot Kg^{-1}$	/ %	/ μg	/ %
蛋糕	01358	01349	412	3173	9313
白酒	01284	01275	317	3185	9613
冰糕	01422	01415	310	4109	10212
茶叶	01615	01609	211	3180	9510
食醋	01330	01319	318	3189	9713

测定结果表明本方法的准确度和精密度均较满意，与二硫脲法比较，本法在水相显色，操作条件更优越。

3 结论

苯芴酮与 $Pb(II)$ 及 CTMAB 电离出的阳离子反应，生成稳定的三元胶束配合物，加入 PVA 和 Ar G 对其具有增溶、增稳作用。在 pH 1215~1313 之间，配合物在波长 605 nm 处有最大的吸光度、摩尔吸光系数为 $212 \times 10^5 L / (mol \cdot cm)$ ， $\Delta = 65 nm$ 。 $Pb(II)$ 量在 0~8 $\mu g/25 ml$ 范围内服从比耳定律。拟定的苯芴酮光度法水相测定食品中微量铅的方法，经用于样品的测定，RSD: 211%~412%，加标回收率 9313%~10212%，表明该方法显色速度快，稳定、灵敏、准确。该方法所需仪器设备简单，操作简便，采用适当的掩蔽剂能消除食品中常见金属离子的干扰，可以满足普通食品中微量铅的测定。