

二溴对甲基偶氮甲磺光度法 测定食品中微量铅

朱振中 李在均 虞学俊

潘教麦

(无锡轻工大学化工系, 无锡 214036) (华东师范大学化学系, 上海 200062)

摘要 研究了新显色剂二溴对甲基偶氮甲磺(DBM-MSA)与铅的显色反应。在0.24 mol/L的磷酸介质中, 铅与DBM-MSA形成稳定的蓝色配合物, 其组成比为铅·DBM-MSA = 1:2, $\lambda_{\max} = 642 \text{ nm}$, $\epsilon = 9.5 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。铅在0~0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比耳定律, 测定0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时大多数金属离子的允许量在毫克量级。用于食品中微量铅的测定, 结果令人满意。

关键词 二溴对甲基偶氮甲磺; 分光光度法; 食品; 铅

中图分类号 O652.3

0 前言

食品在加工和贮存过程中, 可能会受到铅的污染。人们若经常食用含铅食品, 铅在人体内积累将导致病变, 甚至危及生命。我国食品卫生标准已规定了食品中铅的限量^[1]。目前铅的化学分析国家标准方法是双硫腙萃取光度法^[1,2]。该方法最大的不足是选择性不高, 不得不使用剧毒氰化物作掩蔽剂, 且操作要求严格, 手续繁琐。二溴对甲基偶氮甲磺(DBM-MSA)是我们新近研制的一种显色剂, 已用于钡^[3]、锶^[4]的测定。试验结果表明, 在0.24 mol/L的磷酸介质中, 铅与DBM-MSA发生灵敏的显色反应, 摩尔吸光系数为 $9.5 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。在测定0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 食品中常见的金属元素铁、铜、铝、锌、锰、钴等允许量可达毫克量级。同时结合KI-MIBK萃取^[5]和新的自行设计的反萃取分离方法, 不仅能完全消除食品中大量存在的钙、镁、铁的干扰, 而且经萃取和反萃取后铅的回收率可达99.5%。与双硫腙法相比, 本法具有选择性好、灵敏度高的特点, 是目前最方便、最有效的测定铅的方法。现用于食品中微量铅的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Beckman DU-7型分光光度计; 721型分光光度计。

DBM-MSA 溶液(0.05%): 准确称取0.125 g DBM-MSA 固体(自制)溶于250 mL 容量

瓶中,加水摇动溶解后定容备用。

铅标准溶液:将0.269 1 g 光谱纯氧化铅溶于10 mL 2 mol/L 硝酸溶液中,转移到250 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,配成1.0 mg/mL 铅溶液。

使用时取出一定量稀至10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铅溶液。

磷酸溶液(3 mol/L);无铅去离子水(实验中所用的水均为无铅去离子水)。

1.2 试验方法

在25 mL 容量瓶中加入不超过12 μg 铅溶液,然后依次加入2.0 mL 3 mol/L 磷酸溶液,5.0 mL 0.05% DBM-MSA 溶液,用水稀至刻度。放在冰水浴中1~2 min 后取出,以试剂空白为参比,用2 cm 比色皿在642 nm 处测光密度。

2 结果与讨论

2.1 配合物吸收曲线

在0.24 mol/L 的磷酸介质中,试剂的最大吸收峰在554 nm,铅配合物的最大吸收峰在642 nm,对比度为88 nm。采用642 nm 处为测定波长(见图1)。

2.2 酸度的影响

DBM-MSA 与铅的显色反应可在硝酸、盐酸、磷酸等介质中进行,且酸度范围都较宽。由于磷酸对铁等常见金属离子有一定的掩蔽能力,因此我们选用磷酸作为显色介质。实验表明,磷酸(3 mol/L)用量在1~5 mL 范围内配合物的光密度最大且恒定。笔者选择的磷酸(3 mol/L)用量为2.0 mL。

2.3 显色剂用量的影响

当加入10 μg 铅时,DBM-MSA(0.05%)的用量在3~7 mL 范围内,光密度值最大且恒定。我们选用显色剂的用量为5.0 mL。

2.4 温度对显色反应的影响

铅与 DBM-MSA 的显色反应可在瞬间完成。温度对铅配合物的稳定性有较大的影响,当温度低于20 $^{\circ}\text{C}$ 时,配合物可稳定24 h 以上;当温度高于20 $^{\circ}\text{C}$ 时,配合物光密度随温度升高而逐渐下降,至60 $^{\circ}\text{C}$ 时,光密度几乎为零。为了提高精密度,实验中采用在冰水浴中放置1~2 min 后取出测定。

2.5 配合物的组成

根据等摩尔连续浓度变更法及摩尔比法测定了铅与 DBM-MSA 反应所生成络合物的组成比为1:2。

2.6 工作曲线

在25 mL 容量瓶中,分别加入0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 μg 铅溶液,按试验方法操作,测光密度。结果表明,当铅含量在0~0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时范围内遵守比耳定律。由工作曲线求得摩尔

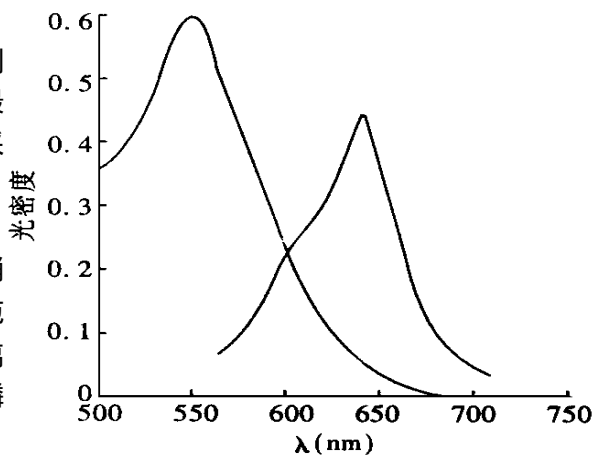


图1 吸收曲线

- 1 试剂吸收曲线(以水为参比)
- 2 铅配合物吸收曲线(以试剂为参比)

吸收光系数为 $9.5 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. 回归方程为 $A = 0.0201 + 0.0350C$ (其中 C 为25 mL 溶液中铅的微克数, 比色皿为2 cm), 相关系数 $\gamma = 0.9997$.

2.7 共存离子的影响

按试验方法, 固定铅的加入量为10 μg . 当相对误差在 $\pm 5\%$ 以内时, 对食品中常见的共存离子进行了干扰试验, 见表1.

表1 共存离子的影响

共存离子	最大允许量/ mg	Pb()测定值/ μg	回收率/ %	共存离子	最大允许量/ mg	Pb()测定值/ μg	回收率/ %
K ⁺	100.0	10.0	100	Cr ³⁺	10.0	10.0	101
Na ⁺	100.0	10.0	100	Cu ²⁺	10.0	10.2	102
NH ₄ ⁺	100.0	10.0	100	Fe ³⁺	100 ¹⁾	10.1	101
F ⁻	100.0	10.0	100	Zn ²⁺	10.0	10.0	100
Cl ⁻	100.0	10.0	100	Mn ²⁺	2.0	10.1	101
PO ₄ ³⁻	100.0	10.0	100	Hg ²⁺	1.5	10.1	101
NO ₃ ⁻	100.0	10.0	100	Mo(VI)	1.0	10.1	101
SO ₄ ²⁻	100.0	9.9	99	Cd ²⁺	0.5	10.0	100
Ag ⁺	20.0	10.0	100	Mg ²⁺	500 ¹⁾	10.4	104
Ni ²⁺	20.0	10.1	101	Ca ²⁺	1000 ¹⁾	10.5	105
Al ³⁺	10.0	10.0	100				

1) 离子的最大允许量均是经萃取—反萃取后的值

3 样品分析

3.1 样品处理

称取5.0 g 样品, 置于坩埚中, 加热至炭化, 然后移入高温炉中, 500 ℃灰化3 h, 放冷, 取出坩埚, 加1 mL 硝酸润湿灰分, 用小火蒸干. 在500 ℃灼烧1 h, 放冷, 取出坩埚, 加6 mol/L 硝酸1 mL, 加热使灰分溶解, 移入50 mL 容量瓶中, 用水洗涤坩埚, 洗液并入容量瓶中, 加水稀至刻度, 混匀备用.

3.2 样品测定

移取10.0 mL 样品溶液于60 mL 分液漏斗中, 依次加入5 mL 0.5% 抗坏血酸, 2.5 mL 6 mol/L HCl, 2.5 mL 25% KI 溶液, 加水至总体积为25 mL. 加10 mL MIBK (甲基异丁酮), 振荡萃取1 min, 静置分层. 水相转移至另一分液漏斗中, 再加10 mL MIBK 重复萃取一次, 合并有机相. 在有机相中加入1 mL 2 mol/L NaOH, 9 mL 水, 振荡萃取0.5min, 静置分层. 水相转移至25 mL 容量瓶中, 按试验方法测吸光度. 在工作曲线上查出相应的铅含量. 测定结果如表2所示.

表2 样品铅含量测定结果 $\mu\text{g/g}$

名 称	测定值 ¹⁾	原子吸收法
味 精	0.07	0.07
奶 粉	0.01	0.01
红 肠	0.55	0.53
皮 蛋	2.58	2.59
午餐肉	3.00	2.98

1) 5次测定结果平均值

参 考 文 献

- 1 王叔淳. 食品卫生检验技术. 北京: 化学工业出版社. 1994, 468 ~ 471, 216 ~ 217
- 2 GB 5009• 12 ~ 85, 食品中铅的测定方法
- 3 潘教麦, 刘勇, 徐钟隽. 新显色剂二溴对甲基偶氮甲磺光度法测定钡的研究与应用. 分析试验室, 1996, 15(5): 30 ~ 32
- 4 刘勇, 潘教麦, 徐钟隽. 新显色剂二溴对甲基偶氮甲磺光度法测定钡的研究与应用. 理化检验-化学分册, 1996, 32(1): 9 ~ 10
- 5 Luke C L. Spectrophotometric Determination of Traces of Several Metals in Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys after Isolation by Iodide Extraction. Anal Chim Acta, 1967, 39: 447
- 6 徐明高. 食品分析新进展. 兰州: 甘肃科学出版社, 1988, 1

Spectrophotometric Determination of Trace Lead in Foods with DBM-MSA

Zhu Zhenzhong Li Zaijun Yu Xuejun

(Department of chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036)

Pan Jiaomai

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai, 200062)

Abstract A spectrophotometric method for the determination of trace lead in foods by DBM-MSA has been studied. In 0.24 mol/L H_3PO_4 medium, DBM-MSA reacts with lead to form a stable 1:2 blue chelate. The maximum absorption of this chelate lies at 642 nm with an apparent molar absorptivity of $9.5 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Beer's law is obeyed when lead concentration is in the range of 0 ~ 0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$. The proposed method has been applied to the determination of lead in foods with satisfactory results.

Key words dibromo-*p*-methyl-methylsulfonazo; spectrophotometry; food; lead

(责任编辑: 陈 娇)