

SDG 分离富集-1-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2-萘酚-6-磺酸光度法测定食品中的痕量铅

魏琴 寿崇琦 罗川南 杜春 刘传娥 山东建材学院应用化学系 济南 250022

摘要 研究了 1-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2-萘酚-6-磺酸 (5-Br-PAN-S) 与 Pb^{2+} 的显色反应。试验结果表明, 在 pH 8.5~10 范围内 Pb^{2+} 与 5-Br-PAN-S 生成了 1:1 的稳定配合物。该配合物在 550nm 处有一最大吸收, 其表观摩尔吸光系数为 $2.2 \times 10^4 L/mol \cdot cm$, 铅量在 0~60 $\mu g/25ml$ 范围内符合比尔定律。采用巯基葡糖凝胶分离共存离子富集铅, 使选择性提高, 检测限降低, 用于食品中痕量铅的测定, 结果准确可靠。

关键词 铅 1-(5-溴-2-吡啶偶氮)-2-萘酚-6-磺酸 巍基葡糖凝胶 分光光度法

Abstract The color reaction of lead with 1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-naphthol-6-sulphonic acid (5-Br-PAN-S) has been studied. Lead (I) reacts with 5-Br-PAN-S at pH 8.5~10 to form a stable 1:1 complex in aqueous solution. Its apparent molar absorptivity is $2.2 \times 10^4 L/mol \cdot cm$ at 550 nm. Beer's law is obeyed in the range of 0~60 $\mu g/25mL$ for lead. The common metal ions can be separated, and lead can be enriched by sulfhydryl dextran gel, greatly improving the selectivity and sensibility of system. The method is used to determine samples with satisfactory results.

Keywords Lead (I) 5-Br-PAN-S SDG Spectrophotometric

大气中的铅可直接进入人体或通过雨淋洗或微尘散落而污染农作物、水面和表面土壤, 再由动植物转入人体。通过各类途径长期摄入铅可引起铅的慢性中毒。微量及痕量铅的测定方法中, 双硫腙光度法是测定铅的常用标准方法, 由于试剂及配合物的水溶性差, 因此采用三氯甲烷进行萃取光度测定。为了掩蔽铜、锌、镍、钴等多种金属离子的干扰, 需采用剧毒的氰化钾, 建立一种选择性好的水相光度法显得尤为重要。吡啶偶氮类试剂是一类常用的金属离子显色剂, 由于试剂本身及其配合物的水溶性差, 通常也是采用萃取光度测定或加入表面活性剂进行测定。采用碘化法合成出来的 PAN-S 和 5-Br-PAN-S, 可以从本质上解决这类试剂的水溶性问题。我们曾经采用 PAN-S 实现了镍、锰、钯、钒等水相测定^[1~4], 溴取代基的引入使后者与大多数金属的显色敏度有所提高, 5-Br-PAN-S 作为光度显色剂测定钯和

铁已有报道^[5,6], 而用于铅的测定未见报道。本文系统地研究了 Pb^{2+} 与 5-Br-PAN-S 的显色条件, 并采用巯基葡糖凝胶分离干扰离子。巯基葡糖凝胶是一种机械强度好, 吸附容量大, 易于洗脱的新型吸附剂, 我们利用它对各种金属离子吸附性能的差异, 通过控制吸附、洗脱酸度及流速, 达到了分离干扰离子的目的, 同时使铅得到富集。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

721 型分光光度计; PHS-2 型酸度计。
铅标准溶液: 称取 1.000g 高纯铅加热溶解于 30ml 1+1 硝酸中, 冷却后转入 1L 容量瓶中, 水定容并摇匀。此溶液含铅为 1.0mg/ml, 稀释成 20 $\mu g/ml$ 的工作液。5-Br-PAN-S: 0.1% 水溶液; 缓冲溶液: pH=7.5~11 的 NH₃·H₂O-NH₄Cl 系列溶液。

巯基葡糖凝胶的制备:在具塞三角瓶中,先加入10ml 硫代乙醇酸和10ml 四氢呋喃,混匀,然后加1滴硫酸,混匀后加入10g 葡聚糖凝胶(SephadexG-15, 100目, 进口分装)。于40℃恒温放置2昼夜,然后用去离子水洗涤,抽滤至滤液呈中性,用少量乙醇洗涤后,于35℃下烘干备用。

吸附柱:取长约150mm, 内径Φ8mm的玻璃管, 前段拉成Φ2mm的尖头, 塞一小块脱脂棉, 将0.2g 巍基葡糖凝胶用湿法装柱, 接于分液漏斗下备用。

1.2 试验方法

于25ml 比色管中, 依次加入20 μg Pb^{2+} 工作液, 1.0ml 0.1% 的5-Br-PAN-S溶液, 3.0ml pH9.0 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 用水定容并摇匀。用3cm 比色皿, 在550nm 波长处, 以相应的试剂空白为参比, 测定体系的吸光度。

1.3 分离富集方法

调整试液pH 约为4.0, 加入1.0ml 10% 盐酸羟胺还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} , 转入分液漏斗, 以6ml/min 的流速通过吸附柱, 待全部通过后用洗耳球吹净残液。用5ml 1mol/L 的盐酸分两次洗脱共存离子(弃掉洗脱液), 然后再用5ml 2.5mol/L 盐酸溶液洗脱 Pb^{2+} , 洗脱液盛接于25ml 比色管中, 以下按试验方法进行测定。

2 结果和讨论

2.1 吸收光谱曲线

按照拟定的试验方法绘制试剂及配合物的吸收曲线, 结果如图1所示。试验结果表明, 试剂的最大吸收峰位于470nm, 配合物的最大吸收峰位于550nm 处, 对比度为80nm。本文选择550nm 为测定波长, 试剂空白为参比溶液。

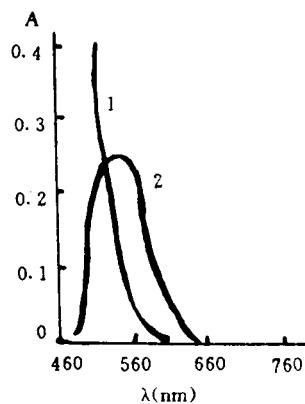
2.2 酸度的影响

按照试验方法, 仅改变体系的酸度, 考察酸度对反应条件影响。采用pH=7.5~11的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 系列缓冲溶液来改变体系酸度, 结果如图2所示。试验结果表明, 在pH8.5~10的酸度范围内, 吸光度最大且稳

定, 本文选用pH9.0 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液控制体系酸度。

2.3 显色剂用量的影响

改变显色剂的用量, 其它条件不变的情况下, 考察显色剂的用量范围。试验结果如图3所示。结果表明, 加入0.1% 5-Br-PAN-S 溶液0.4~2.0ml时, 体系吸光度达最大且稳定。本文选用显色剂用量1.0ml。



1. 试剂对水 2. 配合物对试剂

图1 吸收光谱曲线

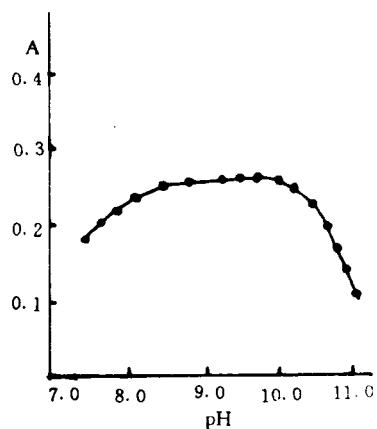


图2 酸度影响试验

2.4 配合物的组成的测定

采用等摩尔连续变换法和斜率比法测得配合物的组成比为 $\text{Pb}^{2+} : 5\text{-Br-PAN-S}$ 为 1 : 1。

2.5 显色时间及稳定性

试验结果表明, Pb^{2+} 与 5-Br-PAN-S 在室温下立即反应完全, 不需要加热等手段。

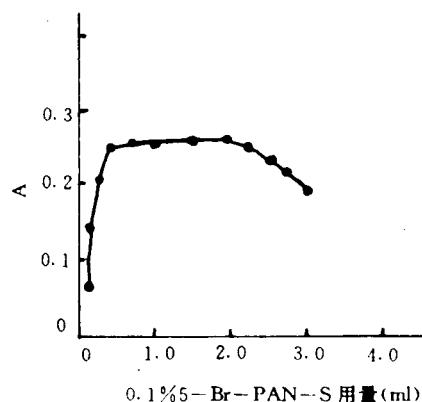


图 3 显色剂用量的影响

2.6 线性关系及灵敏度

准确移取不同量的 Pb^{2+} 工作液于一系列 25ml 容量瓶中, 按试验方法进行测定。结果如图 4 所示。结果表明, 本体系在 0~60 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ 范围内符合比尔定律, 经数据处理得线性回归方程为:

$$A = 0.0125C + 0.0031$$

$$r = 0.999$$

在拟定的试验条件下测得表观摩尔吸光光度法系数 $\epsilon = 2.20 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ 。

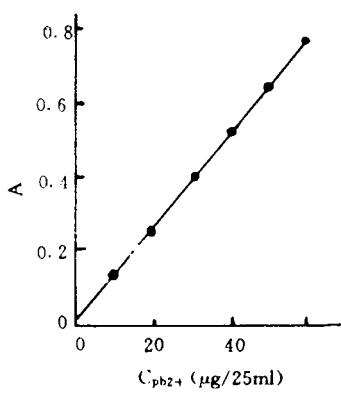


图 4 工作曲线

2.7 共存离子的影响及消除措施

对于 20 $\mu\text{g}/25\text{ml}$ Pb^{2+} , 测定的相对误差小于 $\pm 5\%$ 时, 考察其影响情况。结果表明, Fe^{3+} 、

Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子干扰较大, 而且又很难找到理想的掩蔽剂进行掩蔽消除, 为此本文采用巯基葡聚糖凝胶进行分离富集, 可使共存离子允许量显著提高, 消除了双硫腙法中氯化钾作为掩蔽剂带来的问题, 其分离前后的干扰离子允许量提高, 其结果如表 1 所示。

表 1 共存离子的影响试验结果

离子	分离前 允许量 μg	分离后 允许量 μg	离子	分离前 允许量 μg	分离后 允许量 μg
Fe^{3+}	6	1000	Hg^{2+}	2	300
Al^{3+}	30	2000	Ag^+	5	50
Zn^{2+}	2	500	Mn^{2+}	2	1000
Ni^{2+}	1	1000	K^+	10000	10000
Co^{2+}	<1	1000	Na^+	10000	10000
Cu^{2+}	<1	200	Ca^{2+}	300	2000
Cd^{2+}	2	500	Mg^{2+}	200	2000
Cr^{3+}	20	1000	Ba^{2+}	300	1000
Sb^{3+}	20	400	Cl^-	10000	10000
Sn^{4+}	30	400	NO_3^-	10000	10000
			SO_4^{2-}	10000	10000

2.8 吸附及洗脱酸度的选择

准确移取 20 μg Pb^{2+} , 改变试液的吸附酸度及洗脱酸度, 然后采用原子吸收法测定铅的吸附率及洗脱率。结果表明, 当吸附酸度为 pH = 4.0 时, 以 6ml/min 流速通过吸附柱, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Se^{4+} 均能定量吸附, 而 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 不被吸附。当用 1mol/L 洗脱时, 只有 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{3+} 被定量洗脱下来, 然后以 2.5mol/L 盐酸洗脱时, 仅 Pb^{2+} 被定量洗脱, 而 Cu^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Se^{4+} 仍留在吸附柱上不被洗脱。铅的洗脱液盛接于 25ml 的容量瓶中, 按试验方法测定吸光度, 铅的回收率在 95.0~104% 之间, 相对标准偏差为 1.8%。此结果说明巯基葡聚糖凝胶按以上条件进行吸附与洗脱, 效果良好, 并且使铅得到了富集, 降低了测定的检测限。

3 样品分析

称取 10g 样品, 置于瓷蒸发皿中, 在电炉

上炭化,于600℃高温炉中灼烧数小时,直至炭化。

表2 粮食样品中铅的分析结果

样品	含量 μg/g(n=5)	RSD %	加入铅 μg/g	测得铅 μg/g(n=5)	回收率 %
面粉 1#	1.23	2.2	1.00	2.24	101
面粉 2#	0.92	4.3	1.00	1.90	98.0
绿豆 1#	0.75	5.1	1.00	1.69	94.0
绿豆 2#	2.01	4.7	1.00	3.06	105
红豆 1#	0.54	5.8	1.00	1.56	102
红豆 2#	0.98	3.9	1.00	1.94	96.0

表3 糕点样品中铅的分析结果

样品	含量 μg/g(n=5)	RSD %	加入铅 μg/g	测得铅 μg/g(n=5)	回收率 %
乳糕 1#	0.53	1.2	1.00	1.57	101
乳糕 2#	0.62	3.3	1.00	1.58	96.0
饼干 1#	0.47	2.9	1.00	1.42	95.0
饼干 2#	1.03	4.6	1.00	2.05	102

化成白色灰烬(难灰化样品可加入2ml 10%的

硝酸镁作助灰剂),用2ml 1+1的硝酸,5ml水加热溶解,用水冲稀至约100ml,调节试液酸度pH约为4,按照1.3分离富集方法分离干扰离子富集铅,洗脱液盛接于25ml的比色管中;以下按1.2试验方法进行操作。分析结果及回收试验结果见表2和表3。

参考文献

- 魏琴,马荣.冶金分析.1995,15(4):41.
- 魏琴,杜斌,马荣.矿物岩石,1994,14(3):109.
- 魏琴,徐秋云,凌永萍.理化检验,1995,31(3):161.
- 魏琴,杜斌,罗川南,郑美蓉.地质实验室,1995,11(6):338.
- 陈建荣,吴香梅,袁伟菊,汤福荣.分析化学,1994,22(9):928.
- 毛雪琴,汤福隆,金庆平.分析化学,1992,20(8):951.

北京烤鸭中单核细胞增生性李斯特氏菌污染现况的调查

杜 薇 吴桂红 尹明 北京市卫生防疫站 100013

摘要 调查了北京烤鸭单增李斯特氏菌的污染现况,分析了不同规模企业、不同加工过程、烤鸭不同部位单增李斯特氏菌的检出率。鲜鸭生产大型企业污染率为14.5%,与中小型企业(18.3%)相比没有显著性差异,不同加工过程的污染率之间存在显著差异,烤鸭半成品污染率最高,烤鸭成品污染率最低;烤鸭不同部位污染率没有明显差异。

关键词 单核细胞增生性李斯特氏菌 食品卫生 现况调查 HACCP

近年来,李斯特氏菌引起了许多国家食品卫生界的广泛关注,特别是单核细胞增生性李斯特氏菌(下称单增李斯特氏菌),它是一种能引起人畜共患疾病的重要病原菌。由食物传播的李斯特氏菌病在人群和动物中暴发流行,已经引起世界各国食品卫生界的高度重视,被列

为九十年代食品中四大病原菌之一。尽管发现单增李斯特氏菌能引起人类和动物疾病已有五十多年历史,但是认识它作为严重的公共卫生问题是近十多年的事。西方国家报道了多起由单增李斯特氏菌引起食物中毒的暴发。而它所引起的李斯特氏菌病主要为脑膜脑炎、脓毒血