

流动注射化学发光增敏法测定白酒中痕量铅

吴永平¹,高智席¹,王满力²

(1.遵义师范学院化学系,贵州 遵义 563002; 2.贵州大学化工学院,贵州 贵阳 550003)

摘要: 基于 Pb()能置换出 Fe()-EDTA 络合物中的 Fe()和鲁米诺-罗丹明 B-Fe()产生化学发光的反应,建立了简易、快速测定白酒中铅的置换偶合反应流动注射化学发光增强新方法。在优化的实验条件下,铅的线性范围为 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ g/mL,检出限为 3×10^{-10} g/mL (3 s),对 1.0×10^{-8} g/mL 的铅进行了 11 次平行测定,其 RSD 为 3.2%。将本法用于白酒中痕量铅的测定,结果令人满意。

关键词: 分析检测; 白酒; 流动注射; 化学发光; 铅

中图分类号: TS262.3; TS261.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2007)05-0102-03

Determination of Trace Lead() in Liquor by Flow Injection Chemiluminescence Reaction with Enhancement

WU Yong-ping¹, GAO Zhi-xi¹ and WANG Man-li²

(1. Chemistry Department of Zunyi Normal College, Zunyi, Guizhou 563002; 2. Chemical Engineering College of Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: A novel flow injection chemiluminescence enhancement method for the determination of Pb() based on the replacement of Fe() by Pb() from Fe()-EDTA complex, and the subsequent chemiluminescence reaction of Fe()-luminol-RhB. The method is simple, rapid, and sensitive to determine Pb() in the range of $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ mg/L with a detection limit of 3×10^{-4} mg/L. The relative standard deviation is 3.2% for the determination of 1.0×10^{-2} mg/L Pb() (n=11). The method has been applied to determine Pb() in Liquor with satisfactory results.

Key words: analysis and determination; liquor; flow injection; Chemiluminescence; lead()

铅是常见的重金属污染物,广泛存在于大气、土壤、水和食物中,易通过消化道、呼吸道而被人体吸收。铅在人体内具有蓄积性,过量铅对人体有很大危害。目前常见的痕量铅测定方法有双硫脲比色法^[1]、原子吸收光谱法^[2,3]、ICP-AES法^[4]等。氢化物发生-原子荧光光谱法被认为是测定铅的高灵敏度方法,并且简便、自动化程度高、仪器价廉,已广泛应用于各类样品中铅的测定^[5-8]。铅离子的化学发光法已有报道^[9-12]。文献[12]曾报道了铅置换 Fe()-EDTA 中的铁与鲁米诺-Fe()-溶解氧偶合来测定铅。本文研究发现罗丹明 B 对该体系有显著的增强作用,基于此建立了鲁米诺-罗丹明 B(增敏)-Fe()和 Pb()、Fe()-EDTA 偶合化学发光体系测定铅的新方法。该方法线性范围宽,与文献[12]相比检出限提高了两个数量级,采用巯基棉预分离,用于白酒中痕量铅的测定,结果令人满意。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

BPCL 微弱发光测量仪(中国科学院生物物理研究所);蠕动泵(BT00-100M,保定兰格恒流泵有限公司);八通阀(温州市龙方仪器配件厂);聚四氟乙烯管(内径 0.8 mm,用于连接阀与流路中的泵管);SA-720 型酸度计(美国 ORION 公司)。

1.2 微波消解条件

本方法采用的是常压消解,用硝酸和硝酸-过氧化氢两种消化液进行。由于白酒中含有较高的有机物成分,如乙醇及酯类、酸类、杂醇油等的浸出物,所以仅用硝酸作为消化液较难消解。为了使消化液澄清透明,在消化的第二步加入过氧化氢,不仅消化效果好,而且缩短了消化时间。通过试验,加入 3 mL 过氧化氢可使消解达到满意效果。此外,消解压力过低,不仅影响消化效果,而

收稿日期: 2007-04-11

作者简介: 吴永平,男,贵州遵义人,副教授,主要研究方向:天然产物药用成分分析。

且消化时间长。但压力过高,会造成样品损失^[13]。通过试验,本法采用 40%、0%、75%、90%能量的 4 步消化过程(表 1)。

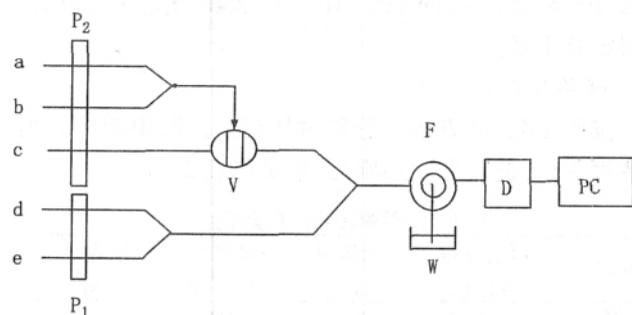
表1 微波消解条件

条件	步骤1	步骤2	步骤3	步骤4
能量(%)	40	0	75	90
时间(min)	4	2	5	2
过氧化氢加入量(mL)	0	3	0	0

1.0 mg/mL Pb()的储备液:由 Pb(NO₃)₂ 配制而成,使用时用水逐级稀释至所需浓度;0.01 mol/L Fe()溶液:由硫酸亚铁铵配制而成;0.01 mol/L EDTA 溶液;Fe()-EDTA 络合物 (C_{Fe}=1.0×10⁻⁵ mol/L, EDTA/Fe()=1):准确移取 1 mL 0.01 mol/L Fe()溶液和 1 mL 0.01 mol/L EDTA 溶液于 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度,室温放置 24 h 后再使用;0.01 mol/L 鲁米诺储备液;0.01 mol/L 罗丹明 B 储备液;所用试剂均为分析纯,购自重庆化学试剂公司;水为二次去离子水。

1.3 实验方法

分别将 Fe()-EDTA、载流(水)、RhB、鲁米诺溶液通过相应的管路输入分析系统,待基线稳定后,注入样品溶液,记录反应的发光信号(实验流路见图 1),以相对峰高定量。



a: 样品; b: Fe(II)-EDTA; c: 蒸馏水载流; d: 鲁米诺溶液 e: 罗丹明
P1、P2: 蠕动泵; V: 八通阀; F: 流通池;
W: 废液; D: 发光检测器; PC: 计算机

图1 实验装置示意图

1.4 实验步骤

1.4.1 标准曲线的绘制

准确移取一定体积的铅储备液于多个 25 mL 具塞比色管中,配制成浓度分别为 0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、0.008 mg/L、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.08 mg/L、0.1 mg/L 系列溶液,按图 1 所示装好流路,开启蠕动泵,待基线稳定以后进样 75 μL 进行测定,以相对峰高定量,绘制标准曲线。

1.4.2 白酒中 Pb()样品的测定

白酒样先微波消解,过滤,除去悬浮物,滤液调至 pH

5.0,流经巯基棉柱进行分离^[7],然后用 0.1 mol/L 硝酸洗涤,并用 0.1 mol/L 的氢氧化钠中和洗涤液至 pH 3.0,准确量取上述配制好的溶液一定体积于 25 mL 具塞比色管中,使其浓度在标准曲线浓度范围内,以该法测定。

2 结果与分析

2.1 流路选择

研究了多种流路,让增敏剂罗丹明 B 与鲁米诺或者载流或者 Fe()-EDTA 混合等,结果发现所选择的流路是最佳流路。

2.2 反应介质的选择及其影响研究

2.2.1 流速与混合管长度的影响

在流动注射分析中,流速是影响分析特性的一个很重要的因素。在该化学发光体系中,流速太快会导致最大发光在流通池之后,太慢则会在流通池之前,同时混合管的长度太长或太短都不利于检测到最大的发光值。笔者依照此原则,在 20~100 r/min 范围内对不同流速的各物质对信噪比的影响,当鲁米诺溶液和罗丹明 B 的流速为 75 r/min, Pb()和 Fe-EDTA 的流速为 30 r/min,混合管 L₁ 的长度为 150 cm, L₂ 的长度为 5 cm 时,具有最大的信噪比,所以选择该条件用于后续实验。

2.2.2 Fe()与 EDTA 的络合比及络合 pH 值的影响

EDTA/Fe 的摩尔比对化学发光强度的影响比较显著,对 EDTA/Fe 的摩尔比在 0~6 范围内进行选择。研究发现,当 EDTA 与 Fe()的摩尔比大于 2:1 时,铁与鲁米诺-罗丹明 B 的化学发光信号得到最大的抑制。结果表明,为了兼顾测定铅的灵敏度和线性范围,Fe()与 EDTA 的最佳络合比为 1:1。

金属离子与 EDTA 定量络合有适宜的酸度而且酸度也直接决定着 EDTA-金属离子络合物的表观稳定常数,因此,酸度对铅的测定灵敏度有较大的影响。笔者考察了盐酸、硝酸、硫酸以及各浓度对化学发光的影响,结果表明,在 pH 为 3.0 的硝酸介质中,空白信号较低,发光信号具有最高的信噪比。

2.2.3 鲁米诺浓度及 pH 的影响

本体系中置换反应要求在酸性介质中进行,而化学发光反应又要求在碱性介质中进行,因此要求鲁米诺溶液须含有足够的碱,以保证发光反应的进行。实验考察了 NaOH、Na₂CO₃-HCl、Na₂CO₃-NaHCO₃ 等缓冲溶液(在不同 pH 值)为反应介质,结果表明,在 pH=10.6(见图 2)的 Na₂CO₃-HCl 缓冲介质下,具有最大的信噪比。

作为本实验的发光试剂,鲁米诺浓度对发光信号有很大的影响,本文考察了在 5.0×10⁻⁶~1.0×10⁻⁴ mol/L 范围内其浓度对化学发光信号的影响,结果如图 3 所示。当鲁米诺浓度为 5×10⁻⁵ mol/L 时,信噪比最大。当大于

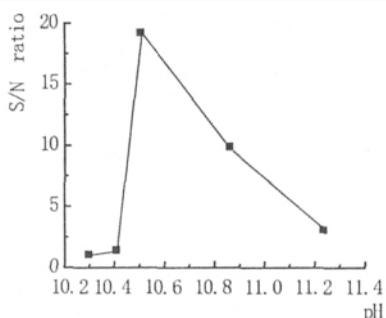


图2 鲁米诺溶液的 pH 对信噪比的影响

或小于 5×10^{-5} mol/L 时信噪比均有所下降, 所以选择鲁米诺浓度为 5×10^{-5} mol/L。

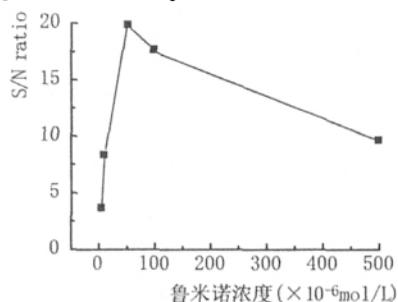


图3 鲁米诺溶液浓度对信噪比的影响

2.2.4 罗丹明 B 浓度对发光信号的影响

考察了在 $10^{-7} \sim 10^{-4}$ mol/L 范围内不同浓度的罗丹明 B 对信噪比的影响, 结果发现, 当罗丹明 B 的浓度为 10^{-5} mol/L 时信噪比最大(见图 4), 所以选择罗丹明 B 的浓度为 10^{-5} mol/L。

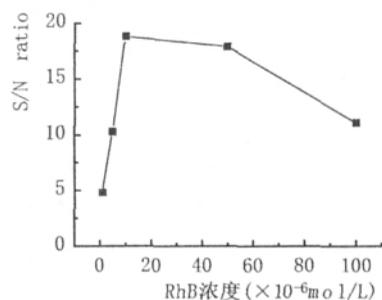


图4 罗丹明 B 的浓度对信噪比的影响

2.2.5 负高压对发光信号的影响

负高压对信噪比的影响较大。如图 5 所示, 选择 1190, 具有最大的信噪比。

2.3 该化学发光体系对铅的响应特性

在上述选定的最佳实验条件下, 化学发光强度与 Pb() 浓度在 0.001 ~ 0.1 mg/L 范围内呈良好的线性关系。为了提高测定的准确度, 校准曲线分段绘制, 回归方程的基本参数如表 2。

对 0.01 mg/L 的 Pb() 进行了 11 次平行测定, 计算所得的相对标准偏差为 3.2%。根据 IUPAC 建议, 计算

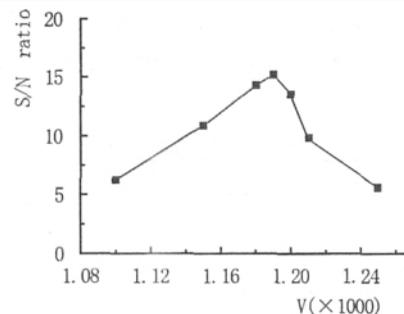


图5 负高压对信噪比的影响

表2 校准曲线的线性范围及回归方程

标准曲线 (mg/L)	回归方程 ($x: \times 10^{-3}$ mg/L, $n=5$)	相关系数 (r)
0.001~0.01	$Y=48.513+12.801x$	0.9950
0.01~0.10	$Y=184.585+1.267x$	0.9957

所得的检出限为 0.0003 mg/L。

2.4 干扰实验

对 0.01 mg/L 的铅() 标准溶液进行干扰实验, 干扰允许限为 $\pm 5\%$, 实验了 20 多种离子的干扰情况, 结果表明, 1000 倍的 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 CO_3^{2-} , 500 倍的 Ca^{2+} 、 Ag^+ , 200 倍的柠檬酸, 100 倍的 Br^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} , 50 倍的草酸、 I^- 、 F^- , 30 倍的 Cr^{3+} 、 NH_4^+ , 10 倍的酒石酸、 Cd^{2+} , 5 倍的 Mn^{2+} , 4 倍的 Ni^{2+} , 2 倍的 Hg^{2+} 、 Co^{2+} , 1 倍的 Zn^{2+} 不干扰铅() 的测定, 1 倍的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 对 Pb() 的测定有干扰。

2.5 样品分析

按照 1.4.2 的方法, 分别对从市售白酒中随机采集瓶装酒 3 份, 进行 Pb() 测定, 结果如表 3。

表3 白酒中铅(II)的测定

样品	样品含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	实测量 (mg/L)	回收率 (%)
酒样 1	0.0808	0.05	0.01275	97.5
酒样 2	0.016	0.05	0.0673	102
酒样 3	0.05	0.05	0.0103	103

3 结论

本文所建立的偶合反应流动注射化学发光增强法测定酒中铅的新方法, 具有仪器简单、操作方便、灵敏度高优点, 用于白酒中重金属污染物分析, 所得结果令人满意。

参考文献:

- [1] GB/T 5009.12-2003. 食品卫生检验方法(理化部分)[S].
- [2] 王光健, 鲁长豪. 用氢化物发生-原子吸收光谱法测定食品中铅[J]. 华西医科大学报, 1986, 12(2): 135-138.
- [3] 张佩瑜, 胡志勇. 铅的氢化物原子吸收光谱法研究及地球化学样品中铅的测定[J]. 分析化学, 1987, 15(5): 404-408.

(下转第 107 页)

续表 1 猕猴桃果酒香气成分分析结果

25.8	3-甲硫基丙醇	106	C ₄ H ₁₀ O _S	0.16
27.56	十二酸甲酯	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	0.49
28.13	乙酸苯乙醇酯	164	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	5.79
28.4	十二酸乙酯	228	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.51
28.61	己酸	116	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.73
28.79	癸酸-3-甲基丁酯	242	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.04
30.03	二甲基沙尔苏林碱	221	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	0.10
30.17	苯乙醇	122	C ₈ H ₁₀ O	11.76
30.98	十一烷醇	172	C ₁₁ H ₂₄ O	0.14
32.97	辛酸	144	C ₈ H ₁₆ O ₂	3.25
36.25	棕榈酸乙酯	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.01
36.61	癸酸	172	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1.13
合计				96.44

醛、酮、烃以及其他化合物等,以酯类、醇类、酸类化合物为主,其中主要成分包括乙酸-3-甲基丁酯、3-甲基丁醇、苯乙醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸苯乙醇酯、己酸乙酯、辛酸、2-甲基丙醇、乙酸-2-甲基丙酯、癸酸、乙酸己酯、己酸等,这与资料报道^[11,12]有异同之处。李华等^[11,12]采用溶剂萃取法研究中华猕猴桃果酒香气成分以醇类、酯类物质为主,3-甲基丁醇及2-甲基丙醇含量较高,而本研究乙酸-3-甲基丁酯含量为最高,这些可能与两者采用的分析方法不同有关,还有待于做进一步的研究;本研究中己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、乙酸苯乙醇酯等酯类物质含量突出,说明不同的原料来源及酿制工艺造成风味物质分布及含量的差异,而这些酯类物质的存在也大大改善了酒的品质;除此之外,苯乙醇、乙酸乙酯、辛酸、己酸、乙酸甲酯、乙酸-2-甲基丙酯、丁酸乙酯、苯乙烯、正己醇、3-甲硫基丙醇、癸酸等化合物作为不同猕猴桃果酒中的共有成分可能对猕猴桃果酒的香气典型性的构成具有重要的作用。

果酒的香气特征由香气成分的种类、数量、感觉阈值及各成分之间的相互协调作用所决定,香气成分构成及分布的研究是进行果酒香气研究的一个最基础工作,结合感官评定等技术手段,剖析其内在联系仍需做进一

步的工作。本研究结果对猕猴桃果酒感官质量评价体系的构建提供了理论依据。

果酒的香气物质组成复杂,且大多数组分含量很低,常规分析中所采用的顶空进样分析灵敏度低,致使有些物质不能检出;而应用溶剂萃取浓缩等技术手段又会使挥发性组分损失,因而挥发性物质的检测制约着香气物质的研究。本研究采用固相微萃取技术,减少了样品的处理环节又大量富集待测香气组分,极大地提高了分析的灵敏度与准确性,这从分析图谱就可以看出,这种方法值得进一步研究应用。

参考文献:

- [1] 王岸娜, 吴立根, 王晓曦. 猕猴桃加工、研究现状[J]. 食品与机械, 2006, 22(3): 67-70.
- [2] 涂正顺, 李华, 束怀瑞. 猕猴桃发酵果酒优化工艺技术的研究[J]. 酿酒科技, 2006, (10): 43-45.
- [3] 尚云青. 新型营养猕猴桃果酒加工技术研究[J]. 酿酒, 2002, 29(1): 97-98.
- [4] 周珊, 赵立文, 马腾蛟, 等. 固相微萃取(SPME)技术基本理论及应用进展[J]. 现代科学仪器, 2006, (2): 86-90.
- [5] 王丽霞, 钟海雁, 袁列江. 固相微萃取法提取果汁香气的影响因素及萃取条件的优化[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(15): 3787-3788.
- [6] 汪立平, 徐岩, 赵光鳌, 等. 顶空固相微萃取法快速测定苹果酒中的香味物质[J]. 无锡轻工业大学学报, 2003, 22(1): 1-6.
- [7] 刘邻渭. 食品化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [8] 何坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [9] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [10] 李华, 徐正顺, 王华, 等. 猕猴桃果酒香气成分的气相色谱/质谱分析[J]. 分析化学, 2002, (6): 695-698.
- [11] 刘树文, 涂正顺, 李华, 等. 猕猴桃果酒陈酿期间香气成分的变化[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, 33(11): 34-38.

(上接第 104 页)

- [4] Ikeda M, Nishibc J. Determination of lead at the ng ml⁻¹ level by reduction to plumbome and measurement by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 1981, 125(1): 109-115.
- [5] 孙汗文, 锁然. 氢化物原子荧光法测定中草药中痕量铅[J]. 理化检验化学分册, 2002, 38(10): 506-508.
- [6] 郭德济, 吴敏. 氢化物-无色散原子荧光法同时测定试剂盐酸中痕量锡和铅[J]. 化学试剂, 1996, 18(6): 346-348.
- [7] Josph Wang, Jianmin Lu, Samo B. et al. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes[J]. Anal Chim Acta, 2001, 434(1): 19-26.
- [8] 谢晖, 喻海雅, 郑恩. 用氢化物-原子荧光法测定水处理剂中微量铅[J]. 理化检验-化学分册, 1999, 35(7): 313-316.
- [9] 朱粉霞, 杨德玉, 张晓燕, 等. 流动注射化学发光法测定食品营养添加剂中铅[J]. 食品科学, 2003, 24(8): 119-120.
- [10] 唐守渊, 等. Luminol-H₂O₂ 化学发光法测定汽油中铅[J]. 理化检验-化学分册, 2003, 9(1): 25-27.
- [11] 李绍卿, 等. 化学发光法测定铅的研究及其应用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 1999, 2: 26-28.
- [12] 李卫华, 等. 以偶合反应流动注射化学发光法测定铅[J]. 分析化学, 1998, 26(2): 219-221.
- [13] GB12396-90, 食品中铁、镁、锰的测定方法[S].