

# 酸性铬蓝 K 光度法测定白酒中微量铅

杜娟

(襄樊学院化学与生物科学系,湖北 襄樊 441053)

**摘要:** 在三羟甲基氨基甲烷-盐酸缓冲体系(pH9.5)下,以酸性铬蓝 K 作显色剂,酸性铬蓝 K-Pb(II)在水相中形成稳定的浅蓝色配合物,配合物在 515 nm 处有一最大吸收波长,摩尔吸光系数为  $3.9 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ , Pb(II)含量在 0.0~50.0  $\mu\text{g/mL}$  范围内服从朗伯比尔定律,检出限为 0.056  $\mu\text{g/mL}$ ,加标回收率为 97.5%~98.0%,RSD3.32%~5.34%。该法简便易行,可直接应用于测定白酒中微量铅。

**关键词:** 分析检测; 白酒; 酸性铬蓝 K; 铅; 分光光度法

中图分类号: TS262.3; TS261.4; O657.3

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2008)07-0106-02

## Determination of Trace Lead in Liquor by Acid Chromium Blue K Spectrophotometric Method

DU Juan

(Department of Chemistry and Biological Science of Xiangfan College, Xiangfan, Hubei 441053, China)

**Abstract:** In Tris(3-hydroxy-methane)-HCl buffer(pH9.5), with Acid chrome blue K (ACBK) as developer, Pb(II)-ACBK in aqueous phase formed stable light blue complex, the complex had a maximum absorption wave length in 515 nm, the molar absorptivity of the complex was  $3.9 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ . Beer's law was obeyed for lead(II) in the rang of 0.0~50.0  $\mu\text{g/mL}$ , the detection limit was 0.056  $\mu\text{g/mL}$ , and the recoveries were 97.5%~98.0%. RSD were 3.32%~5.34%. The method could be applied directly to determine trace lead in liquor because it was simple to operate.

**Key words:** analysis and determination; liquor; acid chrome blue K; spectrophotometry; lead(II)

铅是一种蓄积性的有害物质,白酒中的铅含量属于国家强制性标准。白酒中铅主要来源是白酒生产过程中锡冷却器和贮存罐等金属器中铅的溶出、生产所用原料如稻谷、高粱、薯粉等和水受铅污染而引起的<sup>[1]</sup>。近年来,设备材质的改进已较好地解决了这一问题,但这并不意味着铅的消失。一些小企业使用劣质锡制器具(含铅高)来贮酒,铅经酸溶蚀进入酒中,导致铅超标。痕量铅的测定分析报道较多,方法日趋成熟。主要有原子吸收法、溶出伏安法、流动注射化学发光法、双硫脲比色法等<sup>[2-5]</sup>。微量铅的测定,普遍采用双硫脲分光光度法<sup>[5]</sup>。由于双硫脲与铅在水相中显色反应的灵敏度、选择性较差,稳定性较低,在测定食品中的铅时,需用三氯甲烷、苯等有机溶剂作萃取剂,操作繁杂,加大了试验的误差,同时有机溶剂的毒性,也造成了环境污染。目前,采用光度分析法检测痕量铅,简化分析过程仍是研究的主要方向和热门课题。实验发现, Pb(II)对酸性铬蓝 K 有褪色作用,形成稳定的浅蓝色配合物,其吸光度变化值与 Pb(II)的加入量在一定的范围内存在线性关系。由此,提出了在三羟甲基氨基甲烷-盐酸缓冲体系(pH9.5)下,以酸性铬蓝 K 为光谱探针,在水相中可直接用于测定白酒样品中的微量铅。

### 1 材料与方法

#### 1.1 试剂与仪器

物质的量浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  酸性铬蓝 K(缩写 ACBK,分析纯,上海试剂三厂)溶液的制备:准确称取酸性铬蓝 K 0.0366 g 于小烧杯中,加二次去离子水溶解,并转移至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,定容,摇匀,得物质的量的浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的溶液作为储备液,用时稀释至  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

铅标准储备液(质量浓度 1.000 mg/mL 溶液):称取 0.1598 g 硝酸铅(分析纯,天津东方化学试剂厂)置于 50 mL 小烧杯中,加入 1%(质量分数)硝酸 10 mL,使之完全溶解,移入 100 mL 容量瓶中,蒸馏水定容,配制成 1.0 mg/mL 铅离子溶液,用时逐步稀释为 10  $\mu\text{g/mL}$ 。

三羟甲基氨基甲烷(缩写为 Tris,上海源聚生物科技有限公司)-HCl 溶液:分别配制 0.1 mol/L Tris 溶液和 0.1 mol/L 的盐酸溶液,用 pH 计调节配制成实验所需的一系列 pH 值的 Tris-HCl 缓冲溶液。

联合掩蔽剂:取抗坏血酸、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  各 0.12 g 溶于 100 mL pH 7.0 Tris-HCl 缓冲溶液(所用试剂均为分析纯)。

TU-1900 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通

收稿日期 2008-03-12

作者简介 杜娟(1955-),女,山西洪洞人,教授,主要从事分析化学教学及光谱分析。

用仪器有限责任公司); pHS-3C 酸度计 (上海大中分析仪器厂); AL204 电子天平(梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司)。

所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

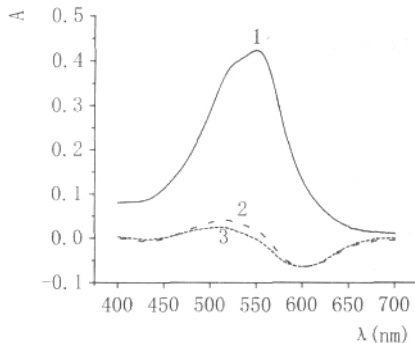
## 1.2 实验方法

在 10 mL 比色管中依次加入 pH9.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液 2.0 mL, 物质的量浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  的 ACBK 2.0 mL, 加入不同量 Pb(II) 的标准工作溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 在室温下反应 25 min 后, 以试剂空白为参比, 1 cm 比色皿在 515 nm 处测定吸光度。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸收光谱与测定波长的选择

按实验方法, 在实验条件下用分光光度计扫描, 依次得 ACBK 对蒸馏水、Pb(II)-ACBK (试剂空白) 在 300~700 nm 的吸收光谱, 见图 1。



1—ACBK 的吸收光谱; 2—ACBK-Pb(II) 1.0 mL  $10 \mu\text{g/mL}$  的吸收光谱; 3—ACBK-Pb(II) 3.0 mL  $10 \mu\text{g/mL}$  的吸收光谱

图 1 ACBK 及 ACBK-Pb(II) 吸收光谱

由图 1 可知, ACBK 的最大吸收波长为 550 nm, 向 ACBK 体系中加入 Pb( ) 标准溶液后, 随着 Pb( ) 离子浓度的增加(图 1 中 Pb( ) 离子浓度从上到下增加), 在 550 nm 处的吸收峰明显下降, 最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$  蓝移从 550 nm 移向 515 nm。吸光度之差  $\Delta A$  ( $\Delta A = A_0 - A$ ) 随 ACBK 浓度增加而增大, 当 Pb( ) 标准溶液加入量为 3.0 mL 时, 体系在  $\lambda_{\text{max}}$  处的  $\Delta A$  ( $A_0 - A$ ) 达到最大值。从实验现象看, ACBK 的蓝色逐渐变浅。实验选择对比度最大的吸收波长 515 nm 为测定波长, Pb( ) 标准溶液的加入量为 3.0 mL。

### 2.2 显色条件的选择

#### 2.2.1 溶液的酸度及用量

配制一系列 pH7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5 的 Tris-HCl 缓冲溶液, 加入显色剂 ACBK 2.0 mL, Pb( ) 离子 3.0 mL, 在  $\lambda_{\text{max}}$  515 nm 下测其吸光度。实验表明, ACBK 的稳定性受酸度的影响较大。显色溶液的酸度不同, 溶液的吸光度及稳定性也不同, 且随着 pH 增大, 酸性铬蓝 K 由红色 深蓝色 浅蓝色, 稳定性逐渐增强。当缓冲溶液 pH 值为 9.5, 最佳用量为 2.0 mL 时, 酸性铬蓝 K 显色效果最好, 吸光度最大。

#### 2.2.2 显色剂用量

实验发现, 在给定的实验条件下, 改变显色剂的用量, 测吸光度。结果表明, 显色剂的用量为 1.0~3.0 mL 时吸光度最大且稳定, 实验选用显色剂在此范围内的最佳用量为 2.0 mL。

#### 2.2.3 显色温度和时间

实验发现, 在给定的实验条件下, ACBK-Pb( ) 的显色反应很快。溶液放置 20 min 后体系的吸光度达到最大且稳定, 2 h 内吸光度稳定不变。因此, 选 20 min 为最佳反应时间。由实验发现, 在 20~50 范围内, 温度对实验的影响不大, 故本实验选择室温下测定。

#### 2.2.4 工作曲线与检出限

配制 Pb( ) 系列标准工作溶液, 按实验方法测绘工作曲线。结果表明, Pb( ) 含量在质量浓度为 0.0~50.0  $\mu\text{g/mL}$  范围内, 符合朗伯-比尔定律。摩尔吸光系数为  $3.9 \times 10^4 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}$ , 线性回归方程为  $A = 0.00114 + 0.1286C$  ( $\mu\text{g/mL}$ ), 相关系数为 0.9969, 由 10 次空白试验的标准偏差的 3 倍除以工作曲线的斜率, 求得检出限为 0.056  $\mu\text{g/mL}$ 。

#### 2.2.5 共存离子的影响

对 0.01 mg/L Pb( ) 标准溶液进行干扰实验, 允许的相对误差  $\leq 5\%$  时, 实验结果表明, 常见共存离子允许倍数为:  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  (1000);  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  (300);  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  对 Pb( ) 的测定有干扰, 可用联合掩蔽剂掩蔽; 较高含量的  $\text{Al}^{3+}$ , 可用 50 g/L 的磺基水杨酸掩蔽。

### 2.3 样品的测定

对 2 瓶待测白酒酒样(当地超市随机采集)进行 Pb( ) 测定。按文献[4]采用硝酸和硝酸-过氧化氢 2 种消化液常压消解, 得澄清透明消化液, 按 1.2 节的实验方法进行样品测定及回收率试验, 结果见表 1。

表 1 样品中铅含量的分析结果 ( $n = 7$ )

编号	样品含量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	实测量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	RSD (%)	回收率 (%)
1 <sup>a</sup>	0.0236	0.020	0.0431	5.34	97.5
2 <sup>a</sup>	0.0438	0.020	0.0634	3.32	98.0

## 3 结论

通过实验, 建立了一种以酸性铬蓝 K 为光谱探针, 褪色光度分析法测定食用白酒中铅含量的新方法, 该方法所用仪器设备简单, 实验操作简便, 可直接用于白酒样品中微量铅的测定。

### 参考文献:

- [1] 张自军. 浅析白酒中铅含量超标原因及解决措施[J]. 酿酒科技, 2007, 153(3): 73-74.
- [2] 汤龙, 连太兰, 张燕, 等. 白酒中铅、锰含量的方波溶出伏安法测定[J]. 酿酒, 2000, 140(5): 73-74.
- [3] 唐蓬仙. 蒸发浓缩-火焰原子吸收光谱法测定白酒中铅[J]. 理化检验-化学分册, 2007, 43(1): 69-71.
- [4] 吴永平, 高智席, 王满力. 流动注射化学发光增敏法测定白酒中痕量铅[J]. 酿酒科技, 2007, 155(5): 102-104.
- [5] GB/T 5009.12-2003, 食品卫生检验方法(理化部分)[S].