

浓缩柱富集-流动注射分光光度法测定 食品接触材料中的微量铅

俞凌云, 董伟, 温演庆*, 吴孟茹, 金晶, 胡毅

(四川出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 成都 610041)

摘要: **目的** 采用低压浓缩柱来富集食品接触材料提取液中的微量铅。**方法** 样品用煮沸的 4%乙酸浸泡, 后经流动注射系统(FIA)与甲基百里酚蓝(MTB)螯合显色, 最后用分光光度法进行测定。**结果** 在最佳实验条件下, 该方法在 2~90 $\mu\text{g/L}$ 的范围内, 铅质量浓度与峰高成良好线性关系, 相关系数 $r=0.9991$, 相对标准偏差为 1.6%(20 $\mu\text{g/L}$ Pb, $n=10$), 方法的检出限为 0.34 $\mu\text{g/L}$ 。**结论** 这种低压浓缩柱对溶液中的微量铅具有良好的富集作用, 与 FIA 联用, 可实现快速在线分析。

关键词: 流动注射; 铅; 富集; 分光光度法

Spectrophotometric determination of trace lead in food contact materials by concentrated enrichment-flow injection analysis

YU Ling-Yun, DONG Wei, WEN Yan-Qing*, WU Meng-Ru, JIN Jing, HU Yi

(Inspection and Quarantine Technical Center of Sichuan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT: Objective To enrich trace lead in food contact materials by low concentration column. **Methods** Samples were extracted by 4% boiled acetic acid, reacted with methyl thymol blue in FIA. Chelate was detected by spectrophotometry. **Results** The linear range of standard solutions was from 2 $\mu\text{g/L}$ to 90 $\mu\text{g/L}$ (correlation coefficient $r=0.9991$). The relative standard deviation (RSD) was 1.6% ($n=10$) obtained by injecting standard solution with 50 $\mu\text{g/L}$ lead. The detection limit was 0.34 $\mu\text{g/L}$. **Conclusion** This new concentration column is feasible in the enrichment of trace lead from aqueous solutions. It can be used as a fast online analysis method combined with FIA.

KEY WORDS: flow injection analysis; lead; enrichment; spectrophotometry

1 引言

铅(Pb)是一种具有蓄积性的公认毒物, 已成为影响人类健康的一大公害。目前, 铅在我们的日常生活用品中几乎均可被检出^[1]。据测定, 当人体内血铅浓

度超过 30 $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 时, 就会出现头晕、肌肉关节痛、失眠、贫血、腹痛、月经不调等症状, 而经口是人体对铅摄入的最直接的途径, 因此对食品接触材料中铅的测定显得尤为重要。食品接触材料中铅的限量要求是微克级, 例如 2012 年欧委会将依据食品接

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201310066)

Fund: Support by Quality Public Industry Research and Special Projects (201310066)

*通讯作者: 温演庆, 高级工程师, 主要研究方向为材料学。E-mail: 13908060209@163.com

*Corresponding author: WEN Yan-Qing, Senior Engineer, Inspection and Quarantine Technical Center of Sichuan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.28, Yihuan Road, Chengdu 610065, China. E-mail: 13908060209@163.com

触材料框架法规(EC)No.1935/2004 降低陶瓷制品中铅的限量,由4.0 mg/L降低到0.5 $\mu\text{g/L}$ 。目前有关铅的测定方法常用的主要有原子吸收法^[2]、分光光度法^[3-6]及电化学分析方法^[7-8]等。其中因分光光度法的仪器条件要求低,操作简便而被广泛应用,但是方法的检出限达不到食品接触材料中铅测定的要求,不适合食品接触材料中微量铅的测定。

食品接触材料中铅的含量很低,测定前常需要进行分离富集,李毓贵等^[9]利用D-412 氨基磷酸氨型螯合树脂富集铅,徐淑坤等^[10]使用8-羟基喹啉离子交换剂、501 螯合树脂富集海水和河水中痕量铅。本方法采用四川大学现代分析与分离研究室已获美国专利的产品大孔螯合树脂制成的低压浓缩柱^[11]来富集食品接触材料提取液中的微量铅,与流动注射(flow injection analysis, FIA)分光光度法联用,检出限可以满足检测要求。

2 材料与方 法

2.1 仪器及试剂

ZJ-1a 型金属元素自动分析仪和低压浓缩柱,均为四川大学现代分析与分离研究室发明专利产品;低压泵,上海沪西分析仪器厂;HW 双通道色谱工作站,浙江大学智能信息工程研究所;UV-2450 紫外可见分光光度计:岛津(中国)有限公司;AL204 电子分析天平:梅特勒托利多仪器有限公司。

所用试剂均为分析纯如下:甲基百里酚蓝(Methyl thymol blue, MTB), 硼砂, 草酸, 柠檬酸, 氢

氧化锂, 冰乙酸。

铅(Pb)的标准溶液:1000 mg/L(国家有色金属及电子材料分析测试中心 12747-1),经离子水稀释至10 mg/L 作为小母液进行后续工作液的配制。

显色液(R):甲基百里酚蓝(MTB)溶液,准确称取1.0 g MTB,加入去离子水并定容至1000 mL的容量瓶中,配制成1 g/L的甲基百里酚蓝水溶液。

硼砂缓冲溶液:准确称取2.0 g 硼砂经离子水溶解并定容至500 mL,配制成4 g/L 硼砂水溶液,pH 值为9.2。

洗脱液(C):草酸-柠檬酸-氢氧化锂母液,准确称取0.631 g 草酸,0.788 g 柠檬酸,0.575 g 氢氧化锂经去离子水溶解并定容至500 mL,pH 值为4.2。

浸泡液:量取冰乙酸4 mL 稀释至100 mL,即得4%(v/v)乙酸浸泡液。

2.2 样品浸泡

对搪瓷饭盒(1#)、不锈钢饭盒(2#)和铝饭盒(3#)三个样品,加入煮沸的4%乙酸浸泡液至距上口缘0.5 cm 处,加上玻璃盖,室温放置24 h 进行浸泡,过滤后获得试样S 待测。

2.3 方 法

FIA 系统中流路采用内径为0.5 mm 的聚四氟乙烯管,系统流路如图1 所示。

打开ZJ-1a 自动分析仪,分析一系列Pb 标准工作溶液,HW 双通道色谱工作站自动绘制并存储标准工作曲线。

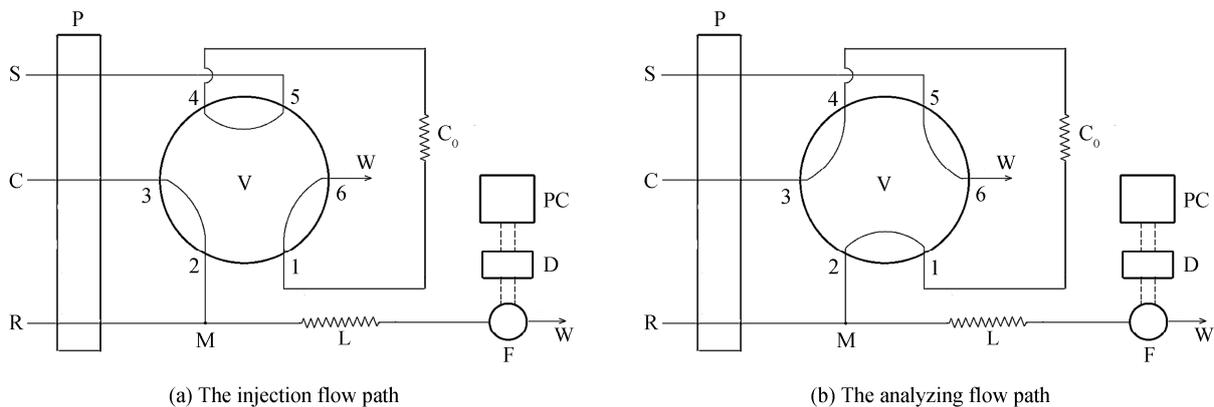


图1 浓缩富集-FIA 系统流路图

Fig. 1 Flow diagram of concentrated enrichment-FIA system

S: 样品; C: 洗脱液; R: 显色液; P: 低压泵; V: 六通自动进样阀; X: 混合器; W: 废液; L: 反应盘管; C₀: 低压浓缩柱; PC: 计算机; D: 检测器; F: 流通池

FIA 系统处于分析状态(b), 洗脱液(C)在低压泵(P)的作用下将显色液(R)推入比色流通池(F)形成基线; 当 FIA 系统处于进样状态(a)时, 试样(S)在 P 的推动下通过低压浓缩柱(C_0), 在浓缩柱上进行浓缩。当 FIA 系统处于分析状态(b)时, C 通过浓缩柱将样品洗脱并携带下来, 然后进入混合器(M)与 R 混合, 并于反应盘管(L)处发生反应生成 Pb-MTB 螯合物。流经 F, 其吸光度在最大吸收波长 431 nm 处, 经光学检测器(D)检测, 并在色谱工作站转化为信号峰高。根据 HW 双通道色谱工作站已建立的标准曲线自动采集处理数据, 获得试样中 Pb 铅质量浓度。

3 结果与分析

3.1 检测波长的优化

在四硼酸钠介质中, Pb 与 MTB 形成较为稳定的螯合物。在 UV-2450 紫外-可见分光光度计上, 以硼砂缓冲溶液为参比溶液, 在波长 400~700 nm 之间扫描 Pb 与 MTB 形成的螯合物, 见图 2。螯合物在 440 nm 处有最大吸收。因此选择 440 nm 为浓缩富集-FIA 系统检测最佳波长。

3.2 浓缩条件的优化

参照孙冬梅等^[11]的方法研究, 对样品流速、洗脱液浓度、洗脱液流速、浓缩时间、进行了优化, 得出在以下条件: 样品流速为 3.0 mL/min, 洗脱液为稀释 55%(v/v)草酸-柠檬酸-氢氧化锂溶液, 洗脱液流速为 0.75 mL/min、浓缩时间为 5 min, 此时浓缩富集-FIA 系统检测灵敏度和稳定性高

3.3 FIA 参数的优化

3.3.1 硼砂缓冲溶液的优化

实验考察了硼砂缓冲溶液的加入体积在 0~10 mL 范围内对 50 $\mu\text{g/L}$ Pb 检测灵敏度的影响, 如图 3 所示。研究得出: 加入 5 mL 硼砂缓冲溶液时, 方法的检测最灵敏, 即峰高最高。

3.3.2 MTB 浓度的优化

在流动注射分析中, 灵敏度和基线噪音受显色试剂浓度的直接影响。实验研究了 MTB 不同质量浓度(2、3、5、6、8 mg/L)对测定 50 $\mu\text{g/L}$ Pb 的影响, 结果如图 4 所示。

实验结果表明: 随着 MTB 浓度加大, 峰高先略微上升, 之后逐渐趋于平缓下降, 最后大幅下降。

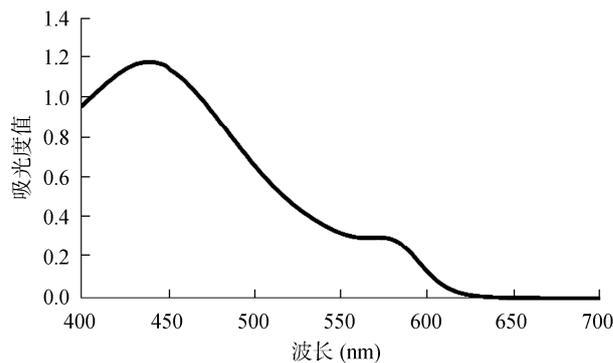


图 2 检测波长扫描图

Fig. 2 Spectra of chelate at the wavelength of 400~700 nm

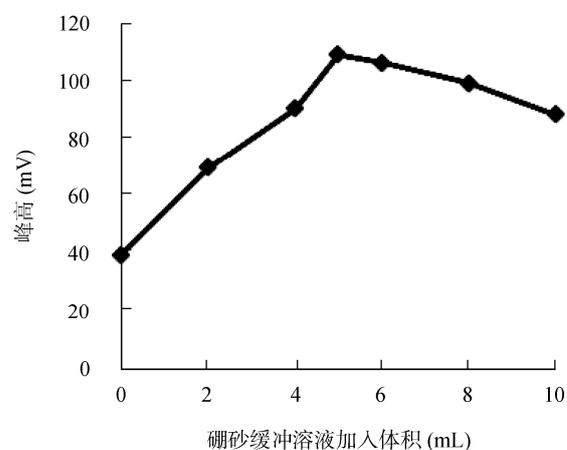


图 3 硼砂缓冲溶液加入体积对峰高的影响

Fig. 3 Effect of borate buffer solution volume on peak height

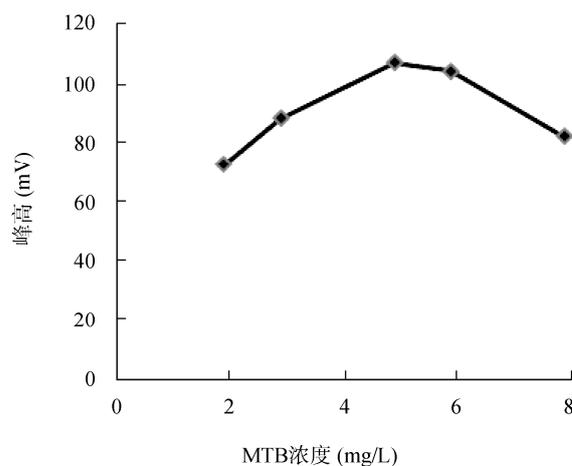


图 4 MTB 浓度对峰高的影响

Fig. 4 Effect of MTB concentration on peak height

因此, 当 MTB 质量浓度达到 5 mg/L 时, 峰高达到最大值, 之后随着 MTB 浓度的增加, 峰高随之下降。所以, 在 MTB 浓度为 5 mg/L 时, 仪器的灵敏度最高, 因此, 选择此浓度下的 MTB 来进行实验最为合适。

3.3.3 反应盘管长度的优化

反应圈是铅与显色液的反应的场所, 反应圈长度的变化会直接影响到反应的强度。反应圈过短会导致样品和显色液混合不均匀, 反应不完全, 最终导致峰高降低; 反应圈过长会延长检测时间, 不利于进行快速分析, 与此同时信号基线会由于扩散作用而上升, 导致峰高增加不明显, 因此研究了反应圈长度在 1~6 m 之间对方法灵敏度的影响。

由图 5 可知: 当反应圈长度超过为 4 m 时, 峰高增加不明显。因此, 为节约检测时间, 选用最佳反应圈长度为 4 m。

3.4 方法的评价

3.4.1 线性关系

用去离子水配制一系列的 Pb 标准溶液, 在研究的最佳实验条件下, 进行线性实验。在 2~90 μg/L 范围内, Pb 的质量浓度(ρ : μg/L)与对应峰高(H : mV)呈

现良好的线性关系, 标准曲线为 $H = 0.607\rho + 9.215$, 相关系数 $r=0.9991$ 。

3.4.2 精密度

配制 20 μg/L 的 Pb 标准溶液, 在已优化的实验条件下连续进样 10 次。实验结果和谱图如表 1 和图 6 所示, 方法的相对标准偏差(RSD)为 1.6%。

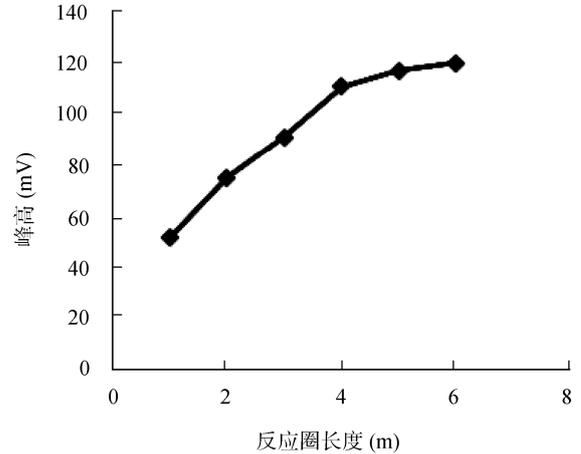


图 5 反应圈长度对峰高的影响

Fig. 5 Effect of length of reaction coil on peak height

表 1 精密度分析结果

Table 1 Results of precision test

相对峰高(mV)	平均峰高(mV)	标准偏差	相对标准偏差(%)
36.1, 35.6, 36.2, 35.4, 36.3, 36.1, 35.1, 37.1, 36.5, 35.7	36.0	0.58	1.6

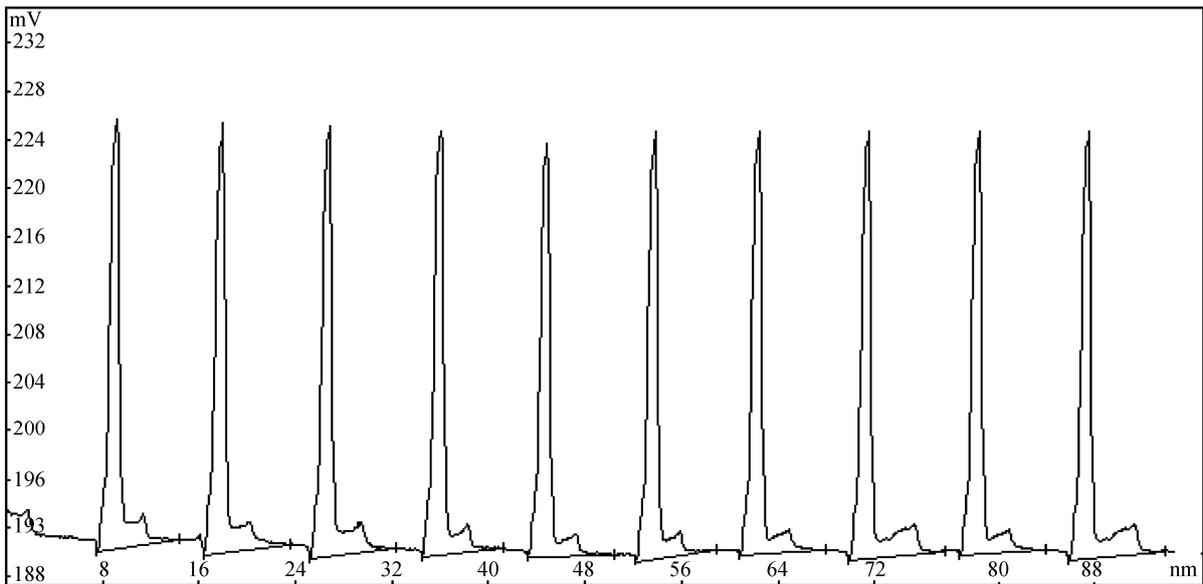


图 6 精密度实验实时谱图

Fig. 6 Real-time spectrum of precision test

3.4.3 检出限

检出限实验,在最佳试验条件下,用去离子水走基线,得到基线噪音(N),方法的检出限按照如下公式计算:

$$D_L = (3 \times N) / K$$

其中,

D_L —检出限, mg/L;

N —基线噪音, mV;

K —工作曲线的斜率, mV/(mg/L);

经计算得出方法的检出限为 0.34 $\mu\text{g/L}$, 检出限低适用于食品接触材料中铅的测定。

3.4.4 回收率

用搪瓷饭盒(1#)、不锈钢饭盒(2#)和铝饭盒(3#)三个样品的浸泡液进行了 1 个水平的胆固醇加标回收率实验,测定 3 次,并与国标食品中二硫脲比色法测定 Pb^[12]相比较,结果如表 2 所示。

表 2 方法回收率与国标比对结果

Table 2 Comparison of recoveries obtained by this method and national standard method

样品	原含量($\mu\text{g/L}$)	加标量($\mu\text{g/L}$)	实测值($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)	相对标准偏差(%)	国标回收率(%)
1#	16.1	20	35.7	97.8	2.4	88.5
2#	12.6	20	33.1	102.6	1.8	90.4
3#	6.2	20	25.8	98.1	2.2	92.7

由表 2 可知,方法回收率在 97.8%~102.6%之间,回收率明显优于国标法——最高回收率仅为 92.7%。方法自动进样分析在 8 min 内完成,而国标二硫脲比色测定法约需 15 min 完成,此方法比传统的比色法节约时间和试剂,准确度高。

4 结论

低压浓缩柱对水溶液中微量铅具有良好的富集作用,在 2.0 ~90 $\mu\text{g/L}$ 范围内,铅的质量浓度与对应峰高呈现良好的线性关系。方法精密度高,相对标准偏差为 1.6%,方法检出限低为 0.34 $\mu\text{g/L}$,方法回收率在 97.8%~102.6%之间,优于国标法。该方法满足金属材料食品接触材料中铅的检测指标要求,试剂消耗量少,便携式自动分析仪操作简单,成本低,可实现在线自动分析。

参考文献

- [1] 姚智卿. 铅对人体健康的危害[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(5): 67-68.
Yao ZQ. Lead on Human Health [J]. Stud Trace Elem Health, 2011, 28(5): 67-68.
- [2] 王书兰, 王永, 陈尚龙, 等. 直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定白酒中铬、铜、铅含量[J]. 食品质量安全检测学报, 2012, 3(4): 232-235.
Wang SL, Wang Y, Chen SL, et al. Detection of Cr, Cu and Pb in white spirit by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. J Food Safe Qual, 2012, 3(4): 232-235.
- [3] 王金鹏, 杜芳艳, 刘慧瑾. 5-Br-PADAP 分光光度法测定食品中的微量铅[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 2703-2706.
Wang JP, Du FY, Liu HJ. Determination of Trace Lead in Food by 5-Br-PADAP Spectrophotometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(5): 2703-2706.
- [4] 宋学省. 催化动力学分光光度法测定痕量铅[J]. 光谱实验室, 2012, 29(5): 3017-3018.
Song XS. Determination of Trace Lead by Catalytic Kinetic Spectrophotometry [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2012, 29(5): 3017-3018.
- [5] 邱艳, 叶群丽, 刘凯. 二甲橙分光光度法测定土壤中铅的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(21): 12742-12743.
Qiu Y, Ye QL, Liu K. Determination of Lead in Urban Soil by Xylenol Orange Spectrophotometry [J]. J Anhui Agr Sci, 2011, 39(21): 12742-12743.
- [6] 邹时英, 王蓉, 付大友. 甲基百里酚蓝分光光度法测定食品中铅[J]. 中国调味品, 2012, 37(9): 89-91.
Zou SY, Wang R, Fu DY. Spectrophotometric determination of lead in foods with methyl thymol blue [J]. China Condiment, 2012, 37(9): 89-91.
- [7] 吴小娟, 蔡健荣, 韩恩. 同位镀铋方波溶出伏安法检测蜂蜜中的痕量铅[J]. 食品质量安全检测学报, 2012, 3(5): 487-491.
Wu XJ, Cai JR, Han E. Determination of trace lead in honey with in-situ bismuth film electrode by square wave stripping voltammetry [J]. J Food Safe Qual, 2012, 3(5): 487-491.
- [8] 公维磊, 杨金玲, 王长芹, 等. 预镀铋膜修饰铂电极差分脉冲溶出伏安法测定痕量铅、镉[J]. 中国食品卫生杂志, 2011,

23(6): 524-527.

Gong WL, Yang XY, Yang JL, *et al.* In-situ plating antimony film on gold electrode for the determination of lead and cadmium by differential pulse stripping voltammetry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2011, 23(6): 524-527.

[9] 李毓贵, 张久春, 陈治强. 有机共沉淀-原子吸收法测定黄酒中铅[J]. *食品科学*, 1997, 18(12): 49.

Li QG, Zhang JC, Chen ZQ. Organic Coprecipitation a wine by atomic absorption spectrometry of lead [J]. *Food Sci*, 1997, 18(12): 49.

[10] 刘海玲, 赵铁生, 王英辉, 等. 纤维状负载双硫脲聚酰胺树脂对铅的吸附性能[J]. *分析测试学报*, 2002, 21(4):44-47

Liu HL, Zhao TS, Wang YH. Absorption Performance of Lead on Fibriform Diphenylthiocarbazone Loaded Polyamide Resin [J]. *J Instrum Anal*, 2002, 21(4): 44-47.

[11] 孙冬梅, 张新申, 佟玲, 等. 新型浓缩柱富集铅的流动注射分光光度法研究[J]. *皮革科学与工程*, 2008, 18(6): 52-56.

Sun DM, Zhang XS, Tong L, *et al.* Enrichment of Trace

Amounts of Lead (II) with a New Concentration Column [J]. *Leather Sci Eng*, 2008, 18(6): 52-56.

[12] GB/T 5009.12-2003 食品中铅的测定[S].

GB/T 5009.12-2003 Determination of lead in foods [S].

(责任编辑: 赵静)

作者简介



俞凌云, 工程师, 主要研究方向为轻工产品检验技术研究。
E-mail: yulingyunhao@163.com



温演庆, 高级工程师, 主要研究方向为材料学。
E-mail: 13908060209@163.com



“食品检测实验室质量控制与标准物质”专题征稿

在国际贸易日益活跃的今天, 食品安全问题越来越引起世界公众的关注, 科学的、客观的检测结果将会越来越得到法律和社会的认可, 特别是检测限量越来越痕量化、超痕量化的情况下, 如何按照国际通行计量溯源的规则保证食品检测质量的一致性和真实性是食品安全检测领域备受关注和需要解决的问题。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品检测实验室质量控制与标准物质”专题, 由中国计量科学研究院张庆合教授担任专题主编, 围绕**化学检验计量溯源和实验室质量控制**(人员、仪器和设备、环境、测量方法)、**实验室认可、能力验证、在标物研制、国际比对、统计学方法**等多方面展开讨论, 计划在**2013年10月**出版。编辑部特向各位专家诚征惠稿, 综述、研究论文均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。请在**2013年9月15日**前通过网站或 Email 投稿。我们将快速处理并优先发表。

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

Email: jfoodsq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部