

双硫腙法测定蔬菜中铅残留的研究

徐守霞¹, 王斌² (1. 宿迁高等师范学校生物系, 江苏宿迁 223800; 2. 宿迁学院三系, 江苏宿迁 223800)

摘要 [目的] 研究蔬菜中残留二价铅离子的测定, 为蔬菜中重金属离子的测定提供参考。[方法] 用双硫腙分光光度法研究了二价铅离子的吸收波长、显色时间、pH 以及显色剂的量等对测定蔬菜中铅残留的影响, 优化了试验条件。[结果] 试验表明, 在波长 510 nm 处, 络合显色 3 min, pH 为 8.5 等条件下, 二价铅离子含量在 1~5 μg 的范围内与吸光度呈现良好的线性关系, 其检出限为 2.17×10^{-6} mg/mL。[结论] 用双硫腙分光光度法测定二价铅离子可应用于实际蔬菜样品的检测。

关键词 双硫腙; 分光光度法; 二价铅离子

中图分类号 S481+.8 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)14-109-02

Detection of Lead Residues in Vegetables by Dithizone Method

XU Shou-xia¹, WANG Bin² (1. Department of Biology, Suqian Higher Normal School, Suqian, Jiangsu 223800; 2. The Third Department of Suqian College, Suqian, Jiangsu 223800)

Abstract [Objective] To detect the divalent lead ion residues in vegetable, and to provide references for the detection of heavy metal ion in vegetable. [Method] Dithizone spectrophotometry method was used to research the influence of the absorption wavelength, color reaction time, pH, color reagent dosage. And the experimental conditions were optimized. [Result] When the divalent lead ion content was in the range of 1-5 μg, it had good linear relationship with absorbancy under the conditions of 510 nm, 3 min complex coloring time and pH 8.5. The detection limit was 2.17×10^{-6} mg/mL. [Conclusion] Detecting divalent lead ion by dithizone spectrophotometry method can be applied to the determination of actual samples of vegetables.

Key words Dithizone; Spectrophotometry; Divalent lead ion

随着近现代工业的发展, 铅污染越来越严重。工业废气、废水、汽车尾气, 这些不仅污染了水和大气, 还会污染土壤, 从土壤转移到蔬菜中, 会对人类健康造成极大的危害^[1-2]。由于铅容易在体内聚集, 含量一旦超标就会形成血铅^[3-5]。因此, 对蔬菜中铅含量的测定具有十分重要的意义。蔬菜中铅离子的测定有荧光光度法^[6]、火焰原子吸收法^[7]、气相色谱-质谱法^[8]等, 这些方法有的需要大型仪器、有的试验步骤繁琐。笔者使用铅标准液通过可见光分光光度法, 以双硫腙作为显色剂, 盐酸羟胺、柠檬酸铵、氰化钾作为掩蔽剂来测定蔬菜中的铅含量, 试验结果表明, 该方法快速、准确, 并能实现实际蔬菜样品的定量测定。

1 材料与与方法

1.1 材料 主要仪器: 电子秤, 722 型分光光度计, PHS-3C 型精密酸度计。主要试剂: 12.5% 氨水, 盐酸, 20% 盐酸羟胺, 20% 柠檬酸铵溶液, 10% 氰化钾溶液, 双硫腙使用液 (0.017 8 mg/mL), 铅标准溶液。

1.2 方法 准确取 0.3 mL 铅标准使用液, 移液管移至 125 mL 分液漏斗中, 加硝酸至 20 mL, 加入 1.0 mL 盐酸羟胺、5.0 mL 柠檬酸铵溶液和 2 滴酚红指示剂, 用氨水调节 pH, 使溶液呈红色, 加入 2.0 mL 氰化钾溶液摇匀。再加入 5.0 mL 双硫腙使用液 (0.017 8 mg/mL), 振荡, 静置 3 min。溶液分层后, 三氯甲烷层经脱脂棉过滤进入 10 mm 比色皿中, 试剂空白作参比溶液, 分光光度计波长调至 510 nm, 测吸光度 A。

2 结果与分析

2.1 波长的选择 在 125 mL 分液漏斗中, 加入 0.3 mL 铅标准使用液和 19.80 mL 硝酸, 再加入 1.0 mL 盐酸羟胺、2.0 mL 柠檬酸铵溶液和 2 滴酚红指示剂, 用氨水调节 pH 为 8.5,

溶液呈现红色, 之后多加 1 滴氨水, 再加入 2.0 mL 氰化钾溶液摇匀。然后加入 5.0 mL 双硫腙使用液 (0.017 8 mg/mL), 振荡、静置, 分层后, 三氯甲烷层经脱脂棉过滤进入 10 mm 比色皿中, 分光光度计用相应的试剂空白调节零点, 每次改变 10 nm 波长, 测其吸光度。由图 1 可知, 在波长 510 nm 处, 生成的红色络合物吸光度最大, 故该试验选取波长为 510 nm 处作为测定最佳波长。

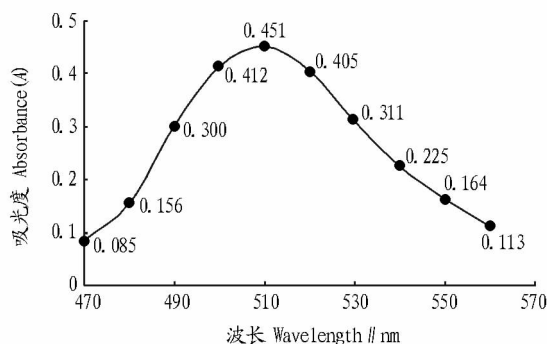


图 1 吸光度随吸收波长变化曲线

Fig. 1 The change curve of absorbance with absorption wavelength

2.2 显色时间及络合物的稳定性 取 0.3 mL 铅标准使用液, 按上述试验方法配制好溶液使其显色时间分别为 1、2、3、5、7、10、20 min, 并在波长 510 nm 处测其吸光度。从图 2 可知, 当显色时间为 3 min, 吸光度达到顶峰, 随着显色时间的继续延长, 络合物的吸光度基本不变。故该试验固定显色时间为 3 min。同时, 将显色后的溶液放置 24 h, 再测其吸光度, 吸光度基本不变, 说明该络合物较为稳定。

2.3 酸度的选择 分别汲取 0.3 mL 铅标准使用液, 按上述方法生成络合物, 用氨水调节其 pH, 使 pH 分别为 7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0 时, 测定其吸光度。

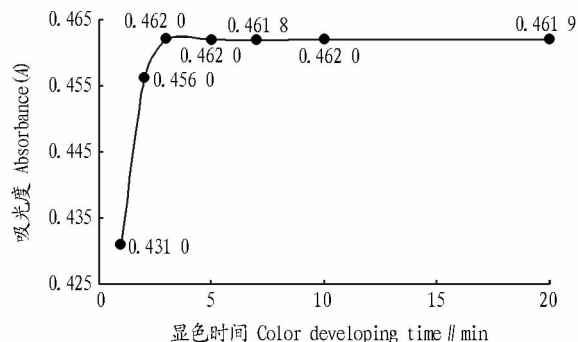


图2 吸光度随显色时间变化曲线

Fig. 2 The change curve of absorbance with color developing time

由图3可知,当pH由小变大时,吸光度逐渐变大,当pH 8.5时,吸光度达到最大值,当pH偏大时,吸光度又会降低。故试验选择底液pH为8.5作为测定酸度。同时测定时,如果溶液呈酸性,加入氰化钾溶液时,会产生剧毒的氢氰酸,危害试验者的健康。

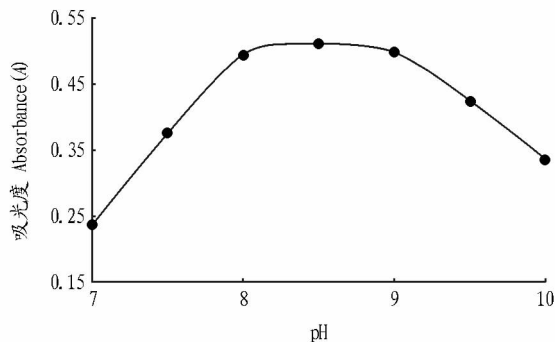


图3 吸光度随底液pH的变化曲线

Fig. 3 The change curve of the absorbance with the pH of bottom liquid

2.4 显色剂用量的选择 取0.3 mL铅标准使用液,按上述方法生成络合物,氨水调节pH为8.5,分别加入1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 mL双硫脲使用液,显色3 min,在波长510 nm处测其吸光度。从图4可见,显色剂用量在5.0 mL时,吸光度最大。当显色剂用量过少时,显色不完全,吸光度较低;显色剂用量过多时,会少量稀释溶液的浓度,从而导致吸光度微弱较低。故该试验显色剂的最佳用量为5 mL。

2.5 标准曲线和检出限 分别吸取0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL铅标准使用液(铅含量相当于1、2、3、4、5 μg)用上述方法处理后,于波长510 nm处测其吸光度。

由图5可知,含铅量在1~5 μg的范围内与吸光度呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $Y = 1.4197X + 0.0099$,相关系数为 $R = 0.9994$,其检出限为 2.17×10^{-6} mg/mL。

2.6 样品分析

2.6.1 样品处理。干法灰化:称取5 g(根据铅含量而定)蔬菜样品于瓷坩埚中,先在电热板上小火炭化至无烟,移入马弗炉中,500℃灰化3 h,冷却后加入硝酸使灰分溶解,用50 mL容量瓶定容,摇匀备用。

2.6.2 测定。吸取10 mL样品溶液置于分液漏斗中,加蒸

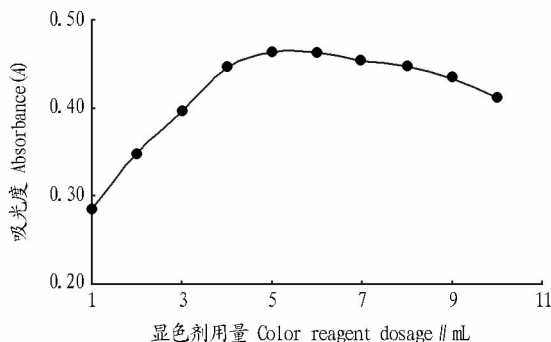


图4 吸光度与显色剂用量的关系

Fig. 4 Relationship between absorbance and the color reagent dosage

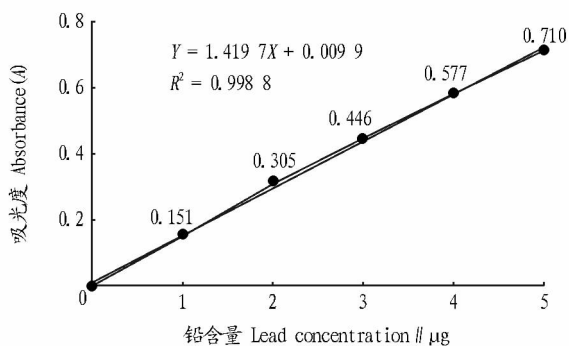


图5 铅的标准曲线

Fig. 5 Standard curve of divalent lead ion

馏水直到20 mL,分别加入柠檬酸铵、盐酸羟胺、酚红指示剂、氰化钾、双硫脲在最优条件下于波长510 nm处测吸光度,测得吸光度值之后,与标准曲线对应计算铅含量。

3 结论与讨论

该研究通过分光光度法测定了蔬菜中的铅含量,试验表明,在波长510 nm处,络合显色3 min,pH为8.5等条件下,二价铅离子含量在1~5 μg的范围内与吸光度呈现良好的线性关系,其检出限为 2.17×10^{-6} mg/mL。基于铅与双硫脲形成的淡红色双硫脲铅络合物的作用,故对铅的检测显示较好的选择性和较高的灵敏度。试验研究了显色剂的选择、用量、显色时间以及酸度等因素,取得了较好的试验结果。此方法检测快速、准确度高,适合低浓度铅含量的检测,可以作为蔬菜中铅离子检测的方法之一。

参考文献

- [1] 吴立水.关于双硫脲法测定重金属铅的几点体会[J].海峡预防医学杂志,2002,8(6):55-56.
- [2] 宋纪蓉.双硫脲直接光度法测定人发中的铅[J].西北大学学报(自然科学版),1995,25(5):554-556.
- [3] 石邦辉,孔祥生,康云华.双硫脲分光光度法测定水中微量铅的改进[J].中华预防医学杂志,2003,37(4):273-275.
- [4] 张小军,王成,程军喜,等.双硫脲比色法测定食品中铅含量的影响因素[J].职业与健康,2008,24(17):1782-1783.
- [5] 张铁涛,周宁海.双硫脲比色法测定海鱼中的汞含量[J].琼州学院学报,2012,19(2):19-22.
- [6] 李瑞琴,于安芬,胡梅.芽菜中铅残留及食用安全性分析[J].北方园艺,2009(2):75-76.
- [7] 蔡艳萍,孙全敏.大树树脂富集-火焰原子吸收法测定蔬菜中的铅和镉[J].科学技术与工程,2014,14(4):265-268.
- [8] 马智玲,赵文,李凌云,等.气相色谱-三重四极杆串联质谱法快速测定蔬菜水果129种农药的残留量[J].色谱,2013,31(3):228-239.