

# 铅电极测定溏心皮蛋的铅含量

王秉栋 季明 钱晨 李毅 周虹

Determination of Pb in Preserved Eggs  
Using Pb<sup>2+</sup>-Selective Electrode

Wang Bingdong Ji Ming et al.

用铅电极测定溏心皮蛋中铅含量, 平均回收率为90%±0.376。与常规的双硫脲比色法比较, 其结果经t检验无显著性差异 ( $p>0.05$ )。且具有简便、省工和没有氰化钾溶液污染环境的危险。

**原理** 蛋样经强酸消化后, 其样液中如无Ag<sup>+</sup>、Hg<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>等干扰, 铅电极则对Pb<sup>2+</sup>发生Nernst响应, 在离子计上以电动势或 $-\lg a_{\text{Pb}^{2+}}$ 形式反映。

**仪器与试剂** 1. PXJ—1B型数字式离子计(精度: 满度mV档1000mV的0.05%±2个字; 分辨率: 0.1mV); 2. 305型铅离子选择性电极; 3. 801型双液接甘汞电极, 闪光液为1N KNO<sub>3</sub>; 4. 78—1型磁力加热搅拌器; 5. 72%高氯酸(A.R.); 6. 浓硝酸(A.R.); 7. 氢氧化钠(A.R或G.R.); 8. 抗坏血酸(A.R.); 9. 碘化钾(A.R.); 10. 0.1%溴酚兰乙醇溶液; 11. pH3.6醋酸-醋酸钠(HAC-NaAC)缓冲溶液: 称取NaAC·3H<sub>2</sub>O 8克溶于适量去离子水中, 然后加6N HAC 134毫升, 转移到500毫升容量瓶中, 用去离子水定容到刻度, 贮于聚乙烯塑料瓶; 12. 铅标准贮存溶液(1000ppm): 精确称取烘箱105℃烘2小时的硝酸铅(Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(A.R) 1.6146克, 加浓HNO<sub>3</sub>(A.R) 1.0毫升, 用去离子水溶解后, 再转移到1000毫升容量瓶中, 以去离子水定容至刻度, 贮于聚乙烯塑料瓶; 13. 离子强度缓冲液(TISAB): 称取抗坏血酸20克, 碘化钾0.166克, 加入pH 3.6 HAC-NaAC缓冲溶液100毫升溶解后,

转移至1000毫升容量瓶中, 并用去离子水定容至刻度, 贮于聚乙烯塑料瓶。

## 测定步骤

1. 样品处理程序: 取混合蛋样5克于100毫升凯氏烧瓶中, 加浓HNO<sub>3</sub> 10毫升, 置电炉上小火加热, 待激烈反应停止后, 冷却10分钟。然后加72%高氯酸10毫升, 重新加热消化, 直至消化液呈无色透明, 且消化液约剩2毫升时, 取下冷却。加10毫升去离子水, 2滴溴酚兰指示剂, 先用10N NaOH溶液粗调pH, 再用1N NaOH溶液细调pH, 当指示剂由黄刚变兰时, 加1滴1N HNO<sub>3</sub>溶液使其恢复呈黄色, 加入10毫升TISAB溶液。最后全部转移到50毫升容量瓶中, 用去离子水定容至刻度, 其定容液待测。同时做空白试验。

2. 样品测定程序: 离子计通电预热, 插入已活化的铅电极与双液接甘汞电极, 用去离子水清洗, 并测其空白电位, 然后分别以一次标准加入法加入50ppm工作液1ml, 测定试剂空白液及待测样液, 并分别记录其电位值, 代入公式。

**计算** 蛋样液中铅含量

$$C_x = \Delta C (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \times 10 (\text{ppm})$$

式中: 乘10为样品5克消化后定容至50

ml的稀释倍数;  $\Delta C$ 为加入铅标准溶液前后的浓度差;  $\Delta E$ 为加入铅标准溶液前后电位差;  $S$ 为工作电极斜率。

## 试验部分

**样品消化方法的选择** 有关资料提供, 溏心皮蛋中铅以PbS形式存在<sup>[1]</sup>, 故样品消化就不能采用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>湿式加热消化法, 因SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>与Pb<sup>2+</sup>形成溶解度小的盐(PbSO<sub>4</sub> K<sub>sp</sub> = 1.6 × 10<sup>-8</sup>)<sup>[2]</sup>。为此改用了HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>湿式加热消化法, 经试验本法消化速度快, 高氯酸盐大部分为可溶性的, 对电极性能无影响。

**干扰物质试验** 资料表明对铅电极有干扰的物质主要有A<sub>g</sub><sup>+</sup>、H<sub>g</sub><sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>及SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup><sup>[3]</sup>。而溏心皮蛋中磷、氯、钙含量最多, 铁少量, 铜微量, 故本研究着重介绍磷、氯、钙的干扰试验。

1. 氯离子干扰试验: 在含1 ppm铅标准液pH 5缓冲溶液中(0.2N KNO<sub>3</sub>, 固定离子强度), 添加1N KCl溶液, 用离子计测定, 结果见表1。

表1 Cl<sup>-</sup>干扰试验

	E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
添加量(ml)	0.0	0.5	0.5	0.5
电位E(mV)	-230.0	-231.0	-232.0	-232.0

从表1得出, 添加一次后的Cl<sup>-</sup>浓度变化为0.5 × 1/50 (1.0 × 10<sup>-2</sup>N), 电位变化为1.0mV, 而经计算(根据溏心皮蛋生产配方)<sup>[4]</sup>Cl<sup>-</sup>浓度最高为1.0 × 10<sup>-3</sup>M。因此, 认为Cl<sup>-</sup>对电极干扰甚微或无干扰。

2. 钙离子干扰试验: 在含1 ppm铅标准液pH 5缓冲溶液中(0.2N KNO<sub>3</sub>, 固定离子强度), 添加1M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液, 用离子计测定, 结果见表2。

从表2看出, 添加一次后Ca<sup>2+</sup>浓度变化为1 × 1/50 (2 × 10<sup>-2</sup>M), 添加2次后

表2 Ca<sup>2+</sup>干扰试验

	E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>
添加量(ml)	0.0	1.0	1.0	1.0
电位E(mV)	-228.0	-228.0	-228.0	-227.2

电位不变, 则Ca<sup>2+</sup>浓度为4 × 10<sup>-2</sup>M, 对电极无干扰, 经计算(根据溏心皮蛋生产配方)<sup>[4]</sup>Ca<sup>2+</sup>浓度为2.5 × 10<sup>-2</sup>M, 铅电极对Ca<sup>2+</sup>选择性系数为5.5 × 10<sup>-6</sup><sup>[2]</sup>, 则Ca<sup>2+</sup>对电极无干扰。

3. 磷的干扰试验: 在含1 ppm铅标准液的pH 5缓冲溶液中(0.2N KNO<sub>3</sub>, 固定离子强度), 添加10<sup>-3</sup>M HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>用离子计测定, 结果见表3。

表3 磷酸氢根干扰试验

	E <sub>0</sub>	E <sub>1</sub>
添加量(ml)	0.0	1.0
电位E(mV)	-227.0	-231.0

由表3得出, 添加一次后电位值变化很大, 证明HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>干扰相当大。而以高氯酸消化蛋样, 其中磷转变为PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>。为此, 通过计算和试验, 本法通过降低pH值为3.6, 避免了磷的干扰。

**掩蔽剂的选择** 以双硫脲萃取, 虽能去除Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、H<sub>g</sub><sup>+</sup>、A<sub>g</sub><sup>+</sup>, 但测定过程手续麻烦。因此, 本法改用抗坏血酸-碘化钾掩蔽上述重金属离子, 在pH 3.6醋酸盐缓冲体系中能将A<sub>g</sub><sup>+</sup>还原成Ag, H<sub>g</sub><sup>+</sup>还原成H<sub>g</sub>, Fe<sub>3</sub><sup>+</sup>还原成Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>还原成Cu<sup>+</sup>, 从而去除干扰, 但电极稳定时间长达30分钟以上, 当E<sub>0</sub>稳定后, 再添加标准液, 电极仅5分钟即稳定。

**pH选择** 由于铅电极要求pH范围pH 3-6, 经试验选择pH 3.6为佳, 既可避免PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>干扰, 又可为掩蔽剂去除干扰而提供条件。

温度条件 试验证明, 当气温低于5℃, 电极不易洗到 -250mV 的空白电位, 而电极测定中, 要求温度略低, 因为所检测的铅浓度接近于检测下限, 固体膜电极检测下限和

温度有关<sup>[5]</sup>, 当温度偏高,  $\Delta E$  就会偏小。

精密度试验 以同一批溏心皮蛋取 8 个平行样品, 按测定方法作精密度试验, 结果如表 4。

表 4 精密度试验 (T=7℃) (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	S	C.V%
测定值	4.7	4.7	4.7	5.14	5.51	5.38	5.50	4.75	0.376	7.445

回收率试验 分别各取同一批溏心皮蛋测其铅含量及加入已知铅标准量50μg, 按方法测定作回收率试验, 表 5。

电极法与双硫脲比色法对比试验 各取 10 个蛋样, 同时按电极法与双硫脲比色法测定其铅含量, 表 6。

表 5 回收率试验 (T=7℃) (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	平均回收率%
蛋样测定Pb <sup>2+</sup> 量	0.188	0.188	0.344	0.270	0.327	1.195	1.299	0.934	
加入标准Pb <sup>2+</sup> 量 (μg)	50	50	50	50	50	50	50	50	
加入后测得Pb <sup>2+</sup> 量	1.104	1.104	1.355	1.149	1.299	1.896	2.058	1.989	
Pb <sup>2+</sup> 回收量 (μg)	45.8	45.8	50.5	43.95	48.60	35.05	37.95	52.75	
回收率 (%)	91.60	91.60	101.10	87.95	97.20	70.10	75.90	105.50	90.12

表 6 电极法与双硫脲比色法对比试验 (T=7℃) (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
电极法	4.70	5.70	4.70	5.14	5.51	3.92	4.75	5.78	5.50	5.38
双硫脲比色法	4.50	5.50	4.70	4.20	6.00	4.20	4.40	6.20	6.50	5.00
t 检验	sd=0.17676 t=0.50916 由d <sub>r</sub> =9, 查t值表t <sub>0.05</sub> =2.262									
	t <sub>0.01</sub> =3.250  t =0.50916  t <t <sub>0.05</sub> ∴p>0.05差异不显著									

## 小结与讨论

1. 本法与公定的双硫脲比色法对比试验结果具有一致性, 两者结果经t检验无显著性差异 (p>0.05), 加上电极法的精密度与准确度均符合分析化学的要求。同时, 就其操作方便性和安全性, 本法有显著优点。

2. 铅离子选择性电极的技术规定, 其线性范围在10<sup>-3</sup>—10<sup>-7</sup>M, 经试验有的能够达到, 使用前必须在10<sup>-3</sup>M铅标准液中活化1小时以上。该种电极稳定性尚待努力提高, 方能适应普及。

3. 由于溏心皮蛋体系复杂, 本法采用一次标准加入法, 添加时选用标准浓度尽量使

$\Delta E$  在14mV左右。

## 参 考 资 料

(1) 王阶标等, 1984, 氧化铅在溏心皮蛋生产中的作用机理的探讨, 食品科学, No 1, pp.61—63。

(2) 中南矿冶学院分析化学教研室等, 1984, 化学分析手册, 科学出版社, pp.549—584。

(3) 中国医学科学院卫生研究所编, 1982, 食品成分表, pp.123—130。

(4) 中国财政经济出版社, 1979, 皮蛋的加工与检验, pp.175。

(5) 黄德培等编, 1979, 离子选择性电极原理及应用。