

# 电致化学发光法测奶样中的三聚氰胺

## 引言

三聚氰胺是一种三嗪类含氮杂环有机化合物，被用作化工原料一种用途广泛的基本有机化工中间产品。广泛运用于木材、塑料、涂料、造纸、纺织、皮革、电气、医药等行业。三聚氰胺对身体有害，不可用于食品加工或食品添加物。目前三聚氰胺被认为毒性轻微，大鼠口服的半数致死量大于3克/公斤体重。长期或反复大量摄入三聚氰胺可能对肾与膀胱产生影响，导致产生结石。2007年美国宠物食品污染事件的初步调查结果认为：掺杂了 $\leq 6.6\%$ 三聚氰胺的小麦蛋白粉是宠物食品导致中毒的原因。2008年9月，中国爆发三鹿婴幼儿奶粉受污染事件，导致食用了受污染奶粉的婴幼儿产生肾结石病症，其原因也是奶粉中含有三聚氰胺。测定三聚氰胺常用的方法之一是电致化学发光法。它具有特异性强，灵敏度高，重现性好，可连续检测，检测速度快，电位可控等优点，并且操作简单，因而展示出良好的应用前景。

## 一、实验意义及原理

电致化学发光法(ECL)是某些具有电致化学发光活性的物质处在一定的电位时，与溶液中氧化还原物质作用生成的不稳定激发态迁移回基态时所导致的化学发光。当控制体系扫描电压和扫描速率为一定值时，ECL响应值与待测的氧化还原物质浓度的对数值呈线性关系。

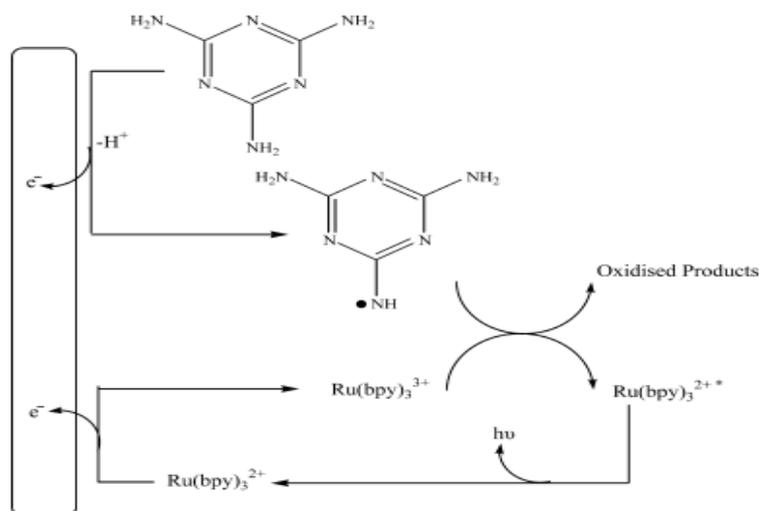


图 1 实验的原理图

## 二、仪器与试剂

- 1) MPCL-MPI-E 型电致化学发光/化学发光分析测试系统( 西安瑞迈电子科技有限公司)
- 2) 三电极体系: 玻碳电极作为工作电极、铂丝电极作为对电极、饱和甘汞电极作为参比电极
- 3) 5 mL 的电化学工作池
- 4) 对联吡啶钌 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$
- 5) 三聚氰胺固体
- 6) 牛奶制品 (超市购买)
- 7) pH=13 的 NaOH-KCl 缓冲溶液

## 三、实验步骤

1. 打开仪器预热 20 min, 校正仪器, 调节仪器零点。
2. 样品的预处理: 准确称取 2.0 g 原始的牛奶或奶制品, 放入 50 mL 的离心管中, 加入 20 mL 1.0% 的三氯乙酸溶液和 2 mL 2.2% 醋酸铅溶液, 来去掉其中的蛋白质, 提取目标物。将混合溶液超声 20 min, 静置 2 min, 再以 10000r/min 的转速离心 10 分钟。取 10 mL 的上清液, 加入到装有 3 mL 甲醇和 3 mL 水的 PCX-SPE 筒中。依次用 5 mL 的水和 5 mL 甲醇洗涤 SPE 筒。用 6 mL  $V_{25\% \text{氨水}}: V_{\text{甲醇}}=1:20$  的混合溶液来洗脱出三聚氰胺。将洗脱物在氮气氛围下 50 °C 蒸干, 将残渣重新溶解在 1 mL NaOH-KCl (pH=13) 缓冲溶液中。
3. 三聚氰胺标准溶液的配制: 以 pH=13 的 NaOH-KCl 缓冲溶液为溶剂, 分别配制 0.00 ppb、0.01 ppb、0.05 ppb、0.10 ppb、0.50 ppb、1.00 ppb 三聚氰胺溶液。
4. 标准曲线的制作: 分别取 10  $\mu\text{L}$   $10^{-4}\text{mol/L}$  的对联吡啶钌溶液、500  $\mu\text{L}$  的各浓度的三聚氰胺标准溶液, 和 490  $\mu\text{L}$  pH=13 的 NaOH-KCl 溶液于电化学工作池中。扫描电势范围是 +0.8–1.6 V, 扫速 0.05 V/s, 得到对应电压下的电致化学发光强度曲线, 作出标准曲线 (或用电脑制作工作曲线, 并求出斜率)。
5. 牛奶中三聚氰胺含量的测定  
同步骤 4 的检测方法和条件, 测量已预处理的牛奶样品的  $I_{\text{ELC}}$ 。

#### 四、结果处理

1. 绘制 $I_{\text{ELC}}-\log C_{\text{malamine}}(\text{ppb})$ 工作曲线并得到线性回归方程。
2. 将测得的牛奶的 $I_{\text{ELC}}$ ，代入方程式计算出牛奶中三聚氰胺的含量。

#### 五、思考题

1. 比较电致发光和光致发光的异同点。
2. 对联吡啶钌 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 起什么作用。