

应用氢化物发生——原子荧光光谱法 测定食品中铅

阎军 王宏毅 殷立芹 杨光
(北京卫生检疫局 100027)

[摘要] 采用氢化物发生——原子荧光光谱法测定食品中铅, 样品用微波炉溶解。方法有取样量少、操作简单、快速、基体干扰少、灵敏度高、节省试剂等优点。方法的检出限为 0.4ng/ml,

回收率为 88.50~112.40%, 线性范围 1.00~500.00ng/ml。在测定食品中的 Pb 获得了满意的结果。

实 验 部 分

1. 仪器及试剂

1.1 仪器 AFS-210 型双道原子荧光光谱仪 (北京海光仪器公司) Premium 386S×116 计算机, Pb 编码空心阴极灯 (北京真空电子技术研究所), 微波炉。

1.2 试剂 HNO₃ (A, R) HCl (A, R) (1+1); 1% 草酸 (A, R): 称取 1g 草酸 (H₂C₂O₄), 加水稀释到 100ml;

10% 铁氰化钾 (A, R): 取称 10g (K₃ [Fe (CN)₆]) 加 H₂O 稀释至 100ml;

1% N_aHB₄: 称取 1g NaBH₄ 溶于 0.01N N_aOH 溶液中, 用时现配。

水: 用去离子水;

Pb 贮备溶液: (1.00mg/ml)₆ 由国家标准物质研究中心提供。

Pb 标准溶液: (1.00μg/ml) 由 Pb 贮备溶液配制,

Pb 标准曲线系列溶液: 于 50ml 容量中分别加入 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50ml Pb 标准溶液 (1.00μg/ml 用少量水稀释后), 加入 1+1 HCl 1.0ml, 1% H₂C₂O₄ 1.0ml, 摇匀, 再加入 10% (K₂ [Fe (CN)₆]) 2.0ml, 用 H₂O 稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 分钟后测定, 其浓度分别为 5.00, 10.00, 20.00, 30.00, 40.00

及 50.00ng/ml

标准物质: 小麦粉、甘兰粉、猪肝粉。

2. 分析步骤

2.1 样品预处理: 称取 0.20~5.00g 样品于三角烧杯中, 加入酸消化, 摇匀浸泡过液, 然后置于温控电热消化炉, 升温 60~70°C 进行消化, 待棕黄色气体驱尽后, 再升温至 100~150°C 直至有机物完全碳化分解, 溶液呈淡黄色 (或无色,) 加 H₂O 10~20ml, 断续加热, 蒸发溶液至 0.5~1.0ml, 冷却, 加少量 H₂O 稀释后, 加 1+1 HCl 0.5ml, 1% H₂C₂O₄ 0.5ml 摇匀, 再加 10% (K₃ [(CN)₆]) 1.0ml, 用去离子水稀释定容到 25ml, 放置 30 分钟后即可测定, 同时带空白试验。

称取 0.10~0.50g 样品于消化罐中, 加 1~5ml HNO₃, 盖好安全阀, 将消化罐放入微波炉中进行消化, 消解完毕后, 加入 15~20ml H₂O 再继续加热, 将溶液蒸发至 0.5~1.0ml, 冷后用少量水稀释后加入 1+1 HCl 0.5ml, 1% H₂C₂O₄ 0.5ml, 摇匀, 再加入 10% (K₃ [Fe (CN)₆]) 1.00ml, 用 H₂O 稀释至 25ml, 放置 30 分钟后测定, 同时带空白试验。

2.2 测定

测定的仪器条件见表 1

表 1 仪器测定参数

分 析 条 件		分 析 条 件	
元素	pb	加还原剂时间	7.0 (s)
电流	75 (mA)	读数时间	15.0 (s)
电压*	323 (V)	延迟时间	0.0 (s)
炉温	800 (°C)	进样体积	2.0 (ml)
炉高	19mm	读数方式	峰高
载气	1200 (ml/min)	检测方式	标准曲线
保护气体	1000 (ml/min)		

* 光电倍增管的负高压。

标准曲线的绘制：于 25ml 容量瓶中分别加入 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50ml 铅标准溶液 (1.00ng/ml)，用少量 H₂O 稀释后，加入 1 + 1HCl0.5ml, 1% H₂C₂O₄0.5ml 摇匀，再加入 10% (K₃ [Fe (CN)₆]) 1.0ml, 用 H₂O 稀释至刻度。放置 30 分钟后按表 1 的仪器条件用 AFS-210 型原子荧光光谱仪进行测定，并绘制标准曲线。其浓度分别为 5.00, 10.00,

20.00, 30.00, 40.00, 50.00 ng/ml, 相关系数为 0.9980。

2.3 精密度及准确度

精密度的测定：用不同浓度的 Pb 标准溶液进行测定，精密度结果见表 (2) (3)

准确度的测定：

采用小麦粉，甘兰粉和猪肝粉等标准物质进行测定，并对照标准质，结果很理想，见表 (4)

表 2 六次测定铅标准系列结果 (ng/ml)

N	浓 度										R
	1.00	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00		
1	9.16	14.65	20.14	36.62	84.89	131.16	173.95	227.05	278.32	0.9985	
2	10.99	16.62	20.14	34.79	86.06	133.67	166.63	221.56	276.21	0.9978	
3	12.00	16.31	21.58	35.38	87.90	136.93	170.52	224.57	277.64	0.9980	
4	12.82	15.70	25.63	34.79	87.67	133.51	172.31	223.43	277.06	0.9981	
5	5.98	10.34	20.50	32.53	81.31	130.97	169.00	219.56	273.07	0.9985	
6	10.99	16.07	23.70	34.59	87.54	133.90	172.96	223.39	277.39	0.9982	
\bar{X}	10.32	14.95	21.95	34.78	85.90	133.36	170.90	223.30	276.62	0.9982	
Sx	2.46	2.36	2.25	1.33	2.53	2.18	2.74	2.56	1.87		
CV%	23.84	15.79	10.25	3.82	2.95	1.63	1.60	1.15	0.68		

表 3 六次测定铅标准系列结果 (ng/ml)

N	浓 度						R
	5.00	100.00	200.00	300.00	400.00	500.00	
1	205.36	509.32	1010.74	1514.28	1880.49	2241.21	0.9970
2	192.12	417.48	989.89	1551.32	1837.67	2233.18	0.9955

3	216.42	484.31	941.16	1402.59	1801.76	2191.63	0.9991
4	225.22	504.30	960.18	1481.32	1831.05	2212.52	0.9979
5	194.09	498.05	1007.08	1552.73	1880.49	2272.34	0.9966
6	193.95	483.40	992.43	1505.13	1964.72	2267.46	0.9973
\bar{X}	204.53	482.81	997.52	1501.23	1866.03	2236.39	0.9974
Sx	13.75	33.67	29.71	55.63	57.13	31.19	
CV%	6.72	6.79	3.04	3.71	3.06	1.39	

表4 各种标准物质测定结果 (ng/g)

名称	标准含量	测定含量	s	CV%
小麦粉	0.35 ± 0.08	0.32	0.01	3.13
甘兰粉	0.28 ± 0.09	0.30	0.03	10.00
猪肝粉	0.54 ± 0.04	0.53	0.02	3.77

回收率试验：见表5，回收率在88.50%~112.40%

表5 样品中Pb的回收率

名称	次数(N)	原含量(ng)	Pb加入量(ng)	测得Pb量(ng)	回收率(%)
酒	6	0.018	50.00	45.075	90.15
油	6	0.033	50.00	44.250	88.50
鱼	6	0.044	50.00	51.00	102.00
小麦	6	0.051	50.00	48.125	96.25
桔汁	6	0.008	50.00	48.650	97.30
牛肉饼	6	0.024	50.00	56.200	112.40

3. 结果与讨论

3.1. 灯电流的选择：考虑到灯有足够的能量以及灯的寿命及合适的负高压等综合因素，因而选择Pb的灯电流为7.5mA。

3.2. 炉温及炉体高度：取2ml 50ng/ml的Pb溶液进行不同的原子化温度试验，认为在750~800°C之间可获得最佳的原子化效率。由于炉体（原子化器）的高度直接影响Pb的灵敏度，因此对炉体的高度进行了试验，发现在19mm时，测Pb效果较好。所以炉体高度定为19mm。

3.3. 载气及保护气的选择：载气气流过高会稀释氢化物，过低则起不到搅拌的作用，反应慢，又有拖峰现象及记忆效应等。因此，综合考虑，载气流量为1200ml/min，保护气是为避免石英管在加温过程中氧化及产生背景吸收故选用1000ml/min。

3.4. NaBH₄加液时间：NaBH₄是作为还原剂，它直接影响到Pb的灵敏度，通过试验证实当NaBH₄浓度在0.75~1.00%时，加入NaBH₄的时间以7秒为宜。

3.5. 不同介质及用量的选择：试验了HCl、H₃PO₄、HNO₃、H₂SO₄及HClO₄结果表明1+

0.5~1+1的盐酸较好,由于酸的用量与氢化物的发生关系很密切,故通过试验选用加入酸的量为0.5~2.0 ml之间。

3.6. 共存离子的干扰, Fe、Ni、Sb对Pb的测定有严重的干扰, Sn属中等干扰, 当加入基体改进剂之后, 都无明显干扰。

3.7. 基体改进剂: 选用1% $H_2C_2O_4$ + 10% ($K_3[Fe(CN)_6]$) 在1+1HCl酸中比较好。

3.8. 方法对照: 本方法与石墨炉——原子吸收法相比较, 其结果见表6。

4. 结束语

Pb在食品卫生监督检验中, 被列为重点监

督检验的有害元素之一。目前测定Pb的方法很多, 采用氢化物发生——原子荧光光谱法、无疑是一种灵敏度高、快速操作、有发展前途的新方法。同时采用微波炉消解样品、给快速的分析创造了良好的条件。

表6 两种方法结果对照表

样品名称	HG-AFS	G-AAS
红鱼片	0.0164	0.0150
白鱼片	0.0598	0.0539
什锦	0.0765	0.0763
鱼肉片	0.0181	0.0207
乳精粉	0.0556	0.0607

氢化物发生——火焰原子吸收法测定铋

李建强 关润玲

(北京科技大学化学分析中心, 北京, 100083)

1. 前言

铋是钢中有害元素之一, 有必要寻找一快速准确的测定方法。测定钢铁中铋已有报导。[1.2] 本文以XQ-1型氢化物发生器发生氢化物, 直接导入空气——乙炔火焰原子化, 测定了钢铁中铋。结果满意, 方法简便、快速。

2. 实验部分

2.1 仪器设备

GGX-2型原子吸收分光光度计(北京地质仪器厂)

台式自动平衡记录仪

XQ-1型氢化物发生器

铋空心阴极灯

2.2 试剂

铋标液: 将含铋1mg/ml贮备液用5%盐酸

稀释成含铋2.0 μ g/ml即可。

硼氢化钾溶液: 10% (含1% NaOH), 用时可稀释至2%

盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸。

干扰离子贮备液10mg/ml

2.3 分析条件

波长233.1nm, 光谱通带: 0.4nm, 燃烧器高度: 7, 空气流量6.0l/min, 乙炔(压力1atm)流量1.1l/min

2.4 试验步骤:

取2.0 μ g铋, 加盐酸(1:1)1ml, 以水稀释到10ml, 吸入XQ-1型氢化物发生器中, 再吸入预先用半自动量液管取好的硼氢化钾溶液, 用记录仪记录吸光度。

3. 结果和讨论

3.1 酸及其浓度的影响

分别试验了盐酸、硝酸、硫酸、磷酸及高氯