

# 用 ICP-AES 方法测定淀粉中铅、砷的含量

张毅民, 姜 晖, 吕学斌, 王 虹

天津大学化工学院, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072

**摘 要** 采用 ICP-AES(电感耦合等离子体发射光谱)法, 以硝酸镍作为基体改进剂, 对淀粉中的铅、砷含量进行了测定; 探讨了样品灰化方法及灰化原子化温度、基体改进剂对测定结果的影响。实验结果表明, 用 ICP-AES 方法测定淀粉样品中铅、砷一类有害重金属含量, 数据、结果的重现性好, 方法简便易行、测定结果准确。

**主题词** ICP-AES 法; 淀粉; 铅; 砷

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)03-0554-03

## 引 言

淀粉是一种可再生资源, 作为药物添加剂广泛应用于临床医学。近年来, 研究工作者发现以淀粉作为药物载体通过血液输送用于治疗癌症等疑难病例得到了很好的效果。当用淀粉作为药物载体应用血液注射时, 需控制其中的铅、砷含量, 而脱除其中的重金属成为淀粉纯化的重要步骤。目前, 测定重金属铅、砷的方法主要有 ICP-MS 法(电感耦合等离子体质谱法), 石墨炉原子吸收光谱法, 火焰原子吸收光谱法等<sup>[1, 2]</sup>。其中的 ICP-AES(电感耦合等离子体发射光谱)法作为一种灵敏度高的分析方法已经得到广泛应用<sup>[3]</sup>。本文用 ICP-AES 法, 采用硝酸镍作为基体改进剂, 测定了淀粉中铅、砷的含量, 探讨了样品灰化方法及灰化原子化温度、基体改进剂对测定结果的影响。

## 1 实 验

### 1.1 原料及仪器

所用玉米淀粉购于市场, 将其用乙醇进行萃取后得到实验所需样品。硝酸(优级纯), 天津市大茂化学试剂厂。铅、砷标准溶液, 质量浓度  $1.0 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 国家标准物质中心提供。电感耦合等离子体原子发射光谱仪, 美国 VARIAN 公司。分析条件: 功率 1.2 kW, 等离子体流量  $15.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 辅助气流量  $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 雾化气压力 0.9 kPa, 读数时间 10.0 s, 稳定时间 15.0 s, 自动积分开, 进样时间为 20.0 s, 清洗时间 10.0 s, 泵速  $15.0 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 泵快速为开, 读数次数为 3。As 的分析谱线为 188.980 nm, Pb 的分析谱线为 220.353 nm。

### 1.2 As, Pb 标准溶液配制

首先用高纯水配制质量浓度为 1% 的稀硝酸溶液, 然后在测定时, 再用逐步级差法配制一系列不同质量浓度的铅、砷标准溶液 ( $1.0, 2.0, 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ): 分别量取 0.5 mL 铅、砷标准储备液置于 100.0 mL 容量瓶中, 用上述 1% 稀硝酸溶液稀释得到  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准溶液。采用相同的方法可分别得到浓度为 2.0 及  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准溶液。

### 1.3 样品处理方法

用质量浓度为 1% 的硝酸溶液配制  $5.0 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸镍溶液。取 2.0 mL 该溶液于坩锅中低温缓慢蒸干。再称取  $2.0 \times 10^3 \text{ mg}$  淀粉置于该坩锅中逐步加热碳化, 当样品颜色变黄并鼓泡后, 将坩锅放入马弗炉中通电升温至  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  时稳定 30 min, 然后每隔 30 min 温度升高  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 当样品达到  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 每隔 30 min 温度升高  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 直至  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  后保温 1.0~1.5 h, 此时样品灰化完成。取出后冷却至室温, 加质量浓度为 50% 的硝酸溶液 2.0 mL 室温溶解残渣, 然后浓缩至 0.5 mL, 移入 50.0 mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度进行测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 淀粉样品中铅、砷的含量

取上述配制好的溶液一定量用 ICP-AES 法进行测定, 得到数据列表 1。

根据表 1 的数据分别对样品  $1.0 \times 10^3, 2.0 \times 10^3, 3.0 \times 10^3 \text{ mg}$  的淀粉中铅、砷的含量进行计算得到的结果为: 此淀粉中每克含有  $3.4 \times 10^{-4} \text{ mg}$  的铅, 相对误差为 0.86%; 每克含有  $6.1 \times 10^{-4} \text{ mg}$  的砷, 相对误差为 0.86%。同时, 通过平行实验的结果可以看出, 该方法准确度高, 重现性好, 适用于淀粉中微量铅、砷的测定。

## 2.2 样品灰化温度对结果的影响

实验发现,当温度为 850 °C 时,所需时间长且很难灰化完全,这样测得的铅、砷含量比在 900 °C 灰化时测得的铅、砷含量低。而温度为 1 100 °C 时砷的含量没有变化,但铅的含量有损失,测定的结果见表 2。实验结果表明,采用逐步升温并稳定 30 min 的方法可防止温度跨越过大,样品喷溅造成铅、砷损失,从而影响实验结果的准确性。

## 2.3 基体改进剂对结果的影响

根据文献报道,测定铅、砷的基体改进剂主要有硝酸镍、硝酸镁、氯化钡、磷酸和磷酸氢胺等<sup>[4, 5]</sup>,本实验所选择的基体改进剂为硝酸镍。通过实验发现,如果不加入硝酸镍,当灰化温度设为 900 °C 时,则样品中的铅、砷会有一定损失,结果的准确性受到影响<sup>[6, 7]</sup>;而加入硝酸镍以后,同样设定 900 °C 为灰化温度,铅、砷含量无损失,实验结果的准确性得到提高(见表 3),因此在灰化试样时,必须加入硝酸镍。同时,不同的酸根离子对基体改进剂也有影响,当采用含镍的溶液作基体改进剂时,如阴离子为硝酸根,则镍阳离子可以更好地发挥作用,提高吸收信号<sup>[8, 9]</sup>。通过文献可知<sup>[10]</sup>,硝酸用量为 1%~5% 时对铅的吸光度没有影响;而硝酸用量达到 5% 时,砷的吸光度降低,因此质量浓度为 1%

Table 1 The lead and arsenic contents of amyllum

序号	样品质量 /mg	Pb 质量浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	As 质量浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
空白		0.0	0.0
标样 1		1.0	1.0
标样 2		2.0	2.0
标样 3		5.0	5.0
样品 1	$1.2 \times 10^3$	$6.9 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$
样品 2	$1.1 \times 10^3$	$6.6 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$
样品 3	$1.0 \times 10^3$	$6.5 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$
样品 4	$2.1 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$
样品 5	$1.9 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$
样品 6	$2.0 \times 10^3$	$1.3 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$
样品 7	$3.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-2}$
样品 8	$2.9 \times 10^3$	$1.9 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-2}$
样品 9	$3.1 \times 10^3$	$2.4 \times 10^{-2}$	$3.8 \times 10^{-2}$

Table 2 The lead and arsenic contents of amyllum at different temperature

温度/°C	样品质量 /mg	Pb 浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	As 浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
850	$1.9 \times 10^3$	$7.2 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-3}$
	$2.0 \times 10^3$	$7.4 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-3}$
	$2.1 \times 10^3$	$7.5 \times 10^{-3}$	$9.6 \times 10^{-3}$
900	$1.9 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$
	$2.0 \times 10^3$	$1.3 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$
	$2.1 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$
1 100	$1.9 \times 10^3$	$8.8 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}$
	$2.0 \times 10^3$	$9.0 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-2}$
	$2.1 \times 10^3$	$9.1 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-2}$

可作为测定试液的理想浓度。同时,不同浓度的硝酸镍溶液对铅、砷的测定结果具有一定的影响,浓度为  $5.0 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  较为适宜(见表 3)。

Table 3 The impact of the matrix modifier on the lead and arsenic contents

基体改进剂浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	样品质量 /mg	Pb 浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	As 浓度 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
$0.0 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$0.9 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$
	$2.0 \times 10^3$	$1.1 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$
	$2.1 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$
$4.0 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$8.6 \times 10^{-3}$	$9.5 \times 10^{-3}$
	$2.0 \times 10^3$	$8.7 \times 10^{-3}$	$9.7 \times 10^{-3}$
	$2.1 \times 10^3$	$8.9 \times 10^{-3}$	$9.9 \times 10^{-3}$
$5.0 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$
	$2.0 \times 10^3$	$1.3 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$
	$2.1 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-2}$
$6.0 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$8.2 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-3}$
	$2.0 \times 10^3$	$8.3 \times 10^{-3}$	$9.2 \times 10^{-3}$
	$2.1 \times 10^3$	$8.5 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-3}$

通过上述的实验测定发现,测定淀粉中铅、砷含量的灰化消解法应采用硝酸镍溶液作为基体改进剂,其质量浓度为  $5.0 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;灰化温度为 900 °C。此淀粉中每克含有  $3.4 \times 10^{-4} \text{ mg}$  的铅,相对误差为 0.86%;每克含有  $6.1 \times 10^{-4} \text{ mg}$  的砷,相对误差为 0.43%。

当前,用 ICP-AES 法测定样品杂质元素的含量是一种很有效的方法,例如文献[11, 12]。因此,本文的工作是很有实际意义的。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] LIU Chong-hua, ZHONG Zhi-guang, LI Bing-zhong, HUANG Li-na, YI Le-zhou(刘崇华, 钟志光, 李炳忠, 黄理纳, 蚁乐洲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 840.
- [ 2 ] LIU Li-ping, et al(刘丽萍, 等). Painting and Dying(印染), 2000, 12: 29.
- [ 3 ] ZHAO Yin-ying, et al(赵银英, 等). Journal of Guilin Institute of Technology(桂林工学院学报), 2002, 22(4): 499.
- [ 4 ] JI Deng-yun(纪登云). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1992, 12(5): 101.
- [ 5 ] LI Zhong-rui(李仲瑞). Jiangsu Pharmic and Clinical Study(江苏药学与临床研究), 2002, 10(3): 22.
- [ 6 ] ZHAO Jian-xing, et al(赵建幸, 等). Acta Nutrimenta Sinica(营养学报), 1992, 14(4): 430.
- [ 7 ] QIU Hong-lian, LIU Ji-sheng(邱红莲, 刘继升). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 555.
- [ 8 ] Ediger R D, et al. Atomic Absorption Newsletter, 1975, 14(5): 127.
- [ 9 ] SHI Lei, et al(石磊, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 1996, 13(5): 43.
- [ 10 ] Puttermans F, et al. Mikrochimica Acta, 1984, 1: 261.
- [ 11 ] LÜ Shui-yuan, LI Xiao-jing, LIU Wei, et al(吕水源, 李小晶, 刘伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1124.
- [ 12 ] FANG Yi-wen, HAO Zhi-feng, SONG Yi-bing, et al(方奕文, 郝志峰, 宋一兵, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 101.

## Determination of Lead and Arsenic Contents in Amylum by ICP-AES Methodology

ZHANG Yi-min, JIANG Hui, LÜ Xue-bin, WANG Hong

Key Laboratory of Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract** Lead and arsenic contents in amyllum were determined by ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) method with the addition of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  as the matrix modifier. Detailed discussion was conducted about the impact of factors such as ashing and automation temperature, ashing method of samples, and matrix modifier on the experimental results. The experimental results showed that ICP-AES method is easy, rapid and exact, its return character is good, and it can be used in the inspection of heavy metals such as lead and arsenic in amyllum.

**Keywords** ICP-AES; Amyllum; Lead; Arsenic

(Received Dec. 18, 2004; accepted May 28, 2005)