

# 氢化物-原子荧光法测定枸杞中的铅

肖昭蓉<sup>1</sup>, 宋青云<sup>2</sup>, 孙丰全<sup>1</sup> (1. 青海岩矿测试应用研究所, 青海西宁 810008; 2. 青海大学医学院药理学系, 青海西宁 810001)

**摘要** [目的] 简便快速测定枸杞中痕量铅的含量。[方法] 采用氢化物-原子荧光法测定枸杞中的铅含量。[结果] 采用干法灰化样品, 以 HCl-KBH<sub>4</sub>-K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 为反应测定体系, 铅的质量浓度在 0~25 μg/L 范围内呈线性关系, 相关系数为 0.999 3。检出限为 0.12 μg/L (n=8)。加标回收率为 99.6%~103.0%。相对标准偏差小于 2.6% (n=8)。[结论] 该方法具有简便快速、灵敏度高、准确可靠等特点, 可满足枸杞中痕量铅的检测要求。

**关键词** 氢化物-原子荧光光谱法; 铅; 枸杞

**中图分类号** S567.1<sup>+</sup>9 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2009)04-01416-02

## Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Trace Lead in *Barbarum L.*

XIAO Zhao-rong et al (The Rock and Mineral Test Application Research Institute of Qinghai, Xining, Qinghai 810008)

**Abstract** [Objective] The aim of this study was to determine the trace lead content on *Barbarum* rapidly and easily. [Method] A method for determination of trace lead in *Barbarum* samples by a hydride generation atomic fluorescence spectrometry has been developed. [Result] By dryashing digestion and using HCl-KBH<sub>4</sub>-K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> system, this study found out that the quality concentration demonstrates a linear correlation in the range of 0~25 μg/L and the correlation coefficient is 0.999 3, the detection limit is 0.12 μg/L (n=8). The recovery is in the range of 99.6%~103.0% and the relative standard deviation was less than 2.6% (n=8). [Conclusion] This method is simple, rapid and sensitive, so it can be successfully used for the determination of trace lead in *Barbarum*.

**Key words** Atomic fluorescence spectrometry; Hydride generation; Lead; *Barbarum L.*

枸杞性平、味甘、归肝、肾、肺经, 具有滋补肝肾、益精明目等作用<sup>[1]</sup>。枸杞不仅作为传统的补益类名贵中药应用于临床, 而且随着人们保健意识提高, 枸杞也被作为补益食品而被广泛地应用。铅是一种在自然界中普遍存在的、工业用途广泛的且具有蓄积性的毒重金属元素, 它对人体中枢和周围神经系统、血液及造血系统和肾脏等可造成严重危害<sup>[2]</sup>。因此, 药品、食品中痕量铅的测定已成为必需监测和控制的对象。近年, 常用的铅测定方法主要有石墨炉原子吸收光谱法<sup>[3]</sup>和电感耦合等离子体质谱。由于前者石墨管的“记忆效应”难以消除, 对基体复杂的样品很难达到满意的测定结果; 后者仪器昂贵难于普及。然而氢化物-原子荧光法具有抗基体干扰能力强, 灵敏度高, 检测限低等优点<sup>[4-5]</sup>。笔者采用氢化物-原子荧光光谱法分别测定了产于宁夏和青海两地枸杞中的铅, 其结果令人满意。

## 1 材料与方法

**1.1 材料、仪器及主要试剂** 枸杞子分别为市售宁夏枸杞和青海枸杞。AFS-2201 型双光道原子荧光光度计(北京海光仪器公司), 铅空心阴极灯(北京有色金属研究所)。铅标准溶液 0.5 mg/L (中国环境监测总站)。硝酸(1+1)、盐酸溶液(优级纯, 北京北化精细化学品有限公司); 铁氰化钾溶液(分析纯, 沈阳试剂一厂); 硼氢化钾溶液(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 称取 40 g 硼氢化钾于已溶有氢氧化钾 1 g 的 100 ml 水中, 加水稀释至 200 ml, 现用现配。标准参考物质: 茶叶 (GBW08504)。所用试剂均为优级纯, 所用水均为二次去离子水。

**1.2 仪器工作条件** 光电管负高压 300 V, 原子化器温度 200 ℃, 原子化器高度 8 mm, 灯电流 60 mA, 载气流量 400 ml/min, 屏蔽气流量 1 000 ml/min, 读数时间 10 s, 延迟时间 8 s, 进样量 0.8 ml。

**1.3 标准溶液的配制** 移取 0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、5.00 ml 铅标准溶液(0.5 mg/L) 置于 50 ml 容量瓶中, 依次加 2% HCl 5.0 ml, (15 g/L) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10 ml, 用去离子水定容。

**1.4 试验方法** 将待测市售枸杞样品烘干研细。准确称取 0.100 0~0.500 0 g 样品置于瓷坩埚中, 在电炉上炭化至无烟, 再转移至 200 ℃ 马弗炉灰化 6~8 h 至完全。取出冷至室温, 依次加 2% HCl 5.0 ml、(15 g/L) K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10 ml, 用二次去离子水定容至 50 ml 容量瓶中, 摇匀、放置 30 min 后测定。同时做空白试验。

## 2 结果与分析

**2.1 介质酸度和 KBH<sub>4</sub> 浓度的影响** 铅烷发生的效率与反应介质酸度以及 KBH<sub>4</sub> 浓度密切相关。试验结果表明, 在待测样中, KBH<sub>4</sub> 的质量浓度为 15~20 g/L, 盐酸为 2% 时, 铅的荧光强度最大, 且比较稳定。但当盐酸浓度大于 2% 时, 铅的荧光强度迅速降低, 其原因是盐酸浓度过高, 反应生成的氢气量过大, 相当于稀释了铅的氢化物, 导致铅的荧光强度降低。该试验选择盐酸为 2%, KBH<sub>4</sub> 为 20 g/L。

**2.2 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 浓度的影响** 为进一步提高铅烷发生的效率, 该试验选择 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 作为铅烷发生的增敏剂。试验以 HCl-KBH<sub>4</sub>-K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 为反应测定体系。试验表明, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 浓度影响铅的荧光强度, 当 K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 浓度大于 10 g/L 时, 铅的荧光强度最大, 且稳定。该试验选择 15 g/L K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>。

## 2.3 仪器工作条件的选择

**2.3.1 光电管负高压的选择。** 在光电管负高压为 250~320 V 时测定铅标准的荧光值, 结果表明, 随着光电管负高压的增大, 荧光值显著升高。但当光电管负高压增加时, 信号和噪声同时增加。考虑到灯寿命与仪器信噪比, 在满足分析灵敏度要求的前提下, 该试验选择负高压为 300 V。

**2.3.2 灯电流的选择。** 设定灯电流为 40~80 mA, 依次测定铅标准荧光值, 结果表明, 随着灯电流的增大, 荧光值显著升

高。该试验选择灯电流为 60 mA。

**2.3.3 载气流量的选择。**当载气流量在 300 ~ 700 ml/min 间改变时,测定荧光值,结果表明,过高的载气流量会冲稀铅蒸气浓度,过低的流量则难以迅速将铅蒸气带出,故选择载气流量为 400 ml/min。

**2.4 干扰离子的影响** 在最优的试验条件下,对 10 μg/L Pb<sup>2+</sup> 进行测定,以相对误差不超过 5% 计,以下共存元素的最大允许量: As<sup>3+</sup> 为 0.6 mg/L; Se<sup>4+</sup> 为 2 mg/L; Cd<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup> 为 5 mg/L; Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 为 7 mg/L; Zn<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cr<sup>6+</sup> 为 20 mg/L。

**2.5 线性范围和检出限** 在最优的试验条件下,铅的质量浓度在 0 ~ 25 μg/L 范围内呈线性关系,线性回归方程:  $I =$

表 1 枸杞中铅离子的分析结果 (n=8)

Table 1 Analytical results of lead ion in *Barbarum L.* samples

来源 Origin	样品 Samples	测得值 Original μg/g	相对标准 偏差 (RSD) %	加标量 Added μg/g	测定总量 Found μg/g	回收率 Recovery %
宁夏 Ningxia	枸杞 1 <i>Barbarum L. 1</i>	0.64	1.73	5.00	5.79	103.0
	枸杞 2 <i>Barbarum L. 2</i>	0.81	2.55	5.00	5.83	100.4
青海 Qinghai	枸杞 1 <i>Barbarum L. 1</i>	0.63	2.46	5.00	5.68	101.0
	枸杞 2 <i>Barbarum L. 2</i>	0.75	1.63	5.00	5.73	99.6

84.27 + 96.828 C (μg/L), 相关系数为 0.999 3。分别连续 8

(上接第 1386 页)

模型精度很好。

表 3 GM(1,1) 模型城乡建设用地规模预测与实际值的相对误差比较

Table 3 The relative error contrast between forecast and the actual value based GM (1,1) models

年份 Year	实际值//hm <sup>2</sup> Actual value	预测值//hm <sup>2</sup> Forecast value	相对误差//% Relative error
2002	90 385	90 369.780 0	0.016 8
2003	90 500	90 491.226 5	0.009 7
2004	90 708	90 702.896 7	0.005 6
2005	90 878	90 915.062 1	-0.040 8
2006	91 152	91 127.723 7	0.026 6
2007	91 340	90 369.780 0	0.016 8
2010		91 983.356 0	
2020		94 157.751 0	

**2.4 预测** 利用预测模型对宝鸡 2002 ~ 2007 年城乡建设用地变化情况进行预测,预测结果见表 3。由表 3 可知,宝鸡市城乡建设用地面积呈现稳步增长趋势,至 2010 年,城乡建设用地面积预计达到近 91 983.356 0 hm<sup>2</sup>,比 2007 年增加了 1 613.576 0 hm<sup>2</sup>,增加约 0.70%;至 2020 年,城乡建设用地面积预计达到近 94 157.751 0 hm<sup>2</sup>,比 2007 年增加了 2 174.395 0 hm<sup>2</sup>,增加约 3.08%,从 2007 年到 2020 年 13 年间以年均增加 167.261 3 hm<sup>2</sup> 的速度增长。预测值与实际值相比,平均相对

次测量空白溶液和标准溶液,以 3 倍空白的标准偏差除以标准曲线斜率,得到检出限为 0.12 μg/L。

**2.6 方法的精密度和加标回收试验** 在选定的最优条件下 8 次测定国家标准物质茶叶 (GBW08504) 中铅含量的平均值为 1.01 μg/g,与标准值 [(1.06 ± 0.10) μg/g] 吻合。对市售宁夏和青海产枸杞进行加标回收率试验,结果表明 (表 1),来源于宁夏和青海的枸杞中铅的含量均低于食品中铅的限量标准。

### 3 结论

试验建立了干法消解样品,以 HCl - KBH<sub>4</sub> - K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 为反应测定体系,用氢化物-原子荧光法测定宁夏枸杞和青海枸杞铅含量的方法。铅的质量浓度在 0 ~ 25 μg/L 范围内呈线性关系,相关系数为 0.999 3。检出限为 0.12 μg/L。加标回收率为 99.6% ~ 103.0%。相对标准偏差小于 2.6% (n = 8)。该方法具有简便快速、灵敏度高、准确可靠等特点,可满足枸杞中痕量铅的检测要求。

### 参考文献

- [1] 白寿宁. 宁夏枸杞研究[M]. 银川:宁夏人民出版社,1998:391-395.
- [2] 蔡宏道. 现代环境卫生学[M]. 北京:人民卫生出版社,1995:739-740.
- [3] 《蜂产品标准汇编》编委会. GB/T 5009. 12-2003 食品中铅的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [4] 孙汉文,锁然. 氢化物原子荧光法测定中草药中痕量铅[J]. 理化检验-化学分册,2002,38(10):506-508.
- [5] 高炯,陶锐. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(4):509-511.

误差率仅为 0.017%,说明该模型选择正确。

### 3 结论

根据灰色关联度对于城乡建设用地规模的驱动因子进行分析,表明总人口因素的相关性最大。人口需要一定的建设用地为载体,土地需求的本质就是人口发展对土地的需求。人口的增加,需求的层次提高,对用地的空间要求也更高。投资规模的扩大,无论是外延式扩张还是内式扩张,都会使建设用地的需求增加。国内生产总值、产业产值,体现了区域经济发展状况,并引起产业结构的变化,对建设用地的需求也会产生较大的影响。所有的这些因素,都拉动了建设用地需求的增长。

根据灰色理论原理,建立了宝鸡市城乡建设用地预测模型,经过检验精度达到预测要求。运用建立的预测模型对宝鸡 2010、2020 年城乡建设用地变化情况进行预测,表明宝鸡城乡建设用地呈现快速增长趋势。

### 参考文献

- [1] 吕志强,白杨,丁喜莲,等. 城市建设用地与其影响因子的定量分析[J]. 国土资源科技管理,2005,22(3):53-56.
- [2] 肖新平. 关于灰色关联度量化模型的理论研究和评论[J]. 系统工程理论与实践,1997(8):76-81.
- [3] 刘思峰,党耀国,方志耕,等. 灰色系统理论及其应用[M]. 北京:科学出版社,2005:163-186.
- [4] 陈瑜,陈静,张锁成,等. 新疆建设用地预测模型研究[J]. 河北林果研究,2007,22(4):445-447.
- [5] 彭保发,胡曰利,吴远芬,等. 基于灰色系统模型的城乡建设用地规模预测[J]. 经济地理,2007,27(6):999-1002