

文章编号 : 0254 - 5357(2008) 04 - 0319 - 02

微型氢化物发生 - 原子荧光光度法测定调味品中痕量铅

赵延庆

(新疆地矿局第六地质大队实验测试中心, 新疆 哈密 839000)

摘要 : 采用微型氢化物发生技术, 在自行改造的 XDY - III 原子荧光光度计上测定调味品中痕量铅。结果表明, 在酸性介质中氢化反应体系稳定, Fe、Co、Ni、Cu 和氢化元素等干扰元素均允许较高含量。方法的检出限达到 0.30 ng/g, 精密度 (RSD, $n = 11$) 为 1.1%, 样品加标回收率为 87.5% ~ 100.0%。方法用于调味品中痕量铅的检验, 结果满意。改造后的原子荧光光度计可用于实际样品的测定。

关键词 : 微型氢化物发生 ; 原子荧光光度法 ; 铅 ; 调味品

中图分类号 : O657.31 ; O614.433 ; TS264.2 文献标识码 : B

Determination of Trace Lead in Spicery by Microhydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrophotometry

ZHAO Yan-qing

(Central Laboratory of 6th Geological Team, Xinjiang Bureau of Geology and Minerals, Hami 839000, China)

Abstract : A method for the determination of trace Pb in spicery by XDY-III atomic fluorescence spectrophotometer with microhydride-generator was developed. The results showed that the hydrogenation reaction system was stable in acid medium. The interference from elements such as Fe, Co, Ni, Cu and hydride forming elements on Pb determination was investigated and the results indicated that high contents of interference elements were endurable. The detection limit of the method for Pb was 0.30 ng/g and the recovery was 87.5% ~ 100.0% with precision of 1.1% RSD ($n = 11$). The method has been applied to the determination of trace Pb in spicery with satisfactory results and can be used in the analysis of practical samples.

Key words : microhydride-generation ; atomic fluorescence spectrophotometry ; lead ; spicery

铅是一种具有蓄积性的有害元素, 在食品卫生监督领域中列为重要的监督项目^[1-2]。铅广泛分布于自然界, 植物从环境吸收铅而进入食物链, 在食品加工处理过程中也存在着铅的污染, 因此准确测定食品中的铅是很有意义且势在必行的。我国国家食品重金属允许量标准为 $\mu(\text{Pb}) < 2.0 \text{ mg/kg}$ ^[3]。

由于调味剂中铅的含量较低, 要用高灵敏度的检测方法才能测定出结果。在铅的测定方法中, 国标方法规定的双硫脲比色法与火焰原子吸收光谱法的灵敏度较低, 不适宜微量铅的测定, 而石墨炉原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法虽然灵敏度高, 但仪器昂贵。氢化物发生 - 原子荧光光谱法 (HG-AFS) 是一种高效率、低成本、操作简便、线性范围宽的方法, 优点是能够将分析元素与引起干扰的样品基体分离, 将分析元素充分富集, 原子化效率高, 因而灵敏度大大提高^[4-6]。本文采用双毛细管氢化物发生装置和改进后的 XDY - III 型双道无色散原子荧光光度计联用, 除一般氢化发生装置具有的特点外, 还具有将氢化物发生控制在一个极小的空间内, 以最少的时间、最短的途径将氢化物送入原子化器的特点。在进行干扰实验时, 采用简便快捷的在线干扰消除法, 干扰离子的允许量较大, 记忆效应小, 方法简便、快捷, 可测定高酸度介质中实际样品中的铅。

1 实验部分

1.1 仪器装置及工作条件

XDY - III 型原子荧光分光光度计 (北京地质仪器厂) 微型氢化物发生及原子器装置^[7], Pb 空心阴极灯 ; 用 10 ng/mL Pb 标准溶液选定仪器工作条件为灯电流 i_{k1} 为 70 mA, i_{k2} 为 60 mA, 载气流量 40 mL/min, 光电倍增管 (PMT) 负高压 -265 V。

1.2 主要试剂

6 mol/L HCl (分析纯), 20 g/L KBH_4 溶液 [含 20 g/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 30 g/L NaOH 溶液]。

Pb 标准储备液 (1 mg/mL) : 用时逐级稀释成 40 $\mu\text{g/mL}$ 、2 $\mu\text{g/mL}$ 、50 ng/mL 的 Pb 标准溶液。

1.3 实验方法

于 50 mL 容量瓶中加入一定浓度的 Pb 标准溶液, 调节酸度为 0.6 mol/L HCl, 用二次蒸馏水定容, 摇匀, 同时做空白试验, 在选定的最佳条件下测其荧光强度。在进行干扰实验时, 本文采用简便快捷的在线干扰消除法, 即在提取试液的管路上连接一支提升量比为 1 : 1 的双毛细管 (微型氢化物发生装置功能), 铅试液和干扰离子试液分别从两支毛细管输入, 进行在线混合后再与 KBH_4 发生氢化反应。

收稿日期 : 2007-09-25 ; 修订日期 : 2008-03-10

作者简介 : 赵延庆 (1981 -), 男, 青海互助县人, 助理工程师, 从事岩矿分析工作。E-mail : zhaoyanqing312@163.com。

2 结果与讨论

2.1 酸度的影响

铅的氢化物发生条件对酸度要求十分苛刻^[8]。一般酸度要求以保持反应后废液为微碱性。本文经试验确定使用 0.6 mol/L HCl 作为酸介质。

2.2 氢化反应试剂浓度的选择

KBH_4 浓度影响氢化物的生成过程和氢火焰的稳定性^[9-10]。 KBH_4 浓度增加, 氢火焰增大, 荧光强度增加, 但信号不稳定; KBH_4 浓度降低, 氢火焰变小甚至不可见。考虑到实验的酸度受一定限制, KBH_4 浓度不能太低。

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在铅烷发生反应中起着十分重要的作用, 它既有增感剂作用, 其本身又是一种无机配位剂。 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 因可提高铅烷化效率而成为测量 Pb 必不可少的最合适的氧化剂, 不仅如此还能加快还原速度又可抑制 Cu 的干扰^[11]。

实验能在 HCl 中进行氢化反应, 关键是采用了较高浓度的 NaOH, 使反应体系平稳且有较大的荧光强度。

综合考虑各因素, 本实验选择氢化反应试剂 20 g/L KBH_4 溶液、20 g/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液、30 g/L NaOH 溶液。

2.3 干扰元素的影响

碱金属及碱土金属元素对 Pb 的测定基本无干扰, 干扰来源主要为过渡金属离子和能生成氢化物的元素。由于测定 Pb 的酸度范围较窄, 因此不能通过提高酸度来降低干扰程度^[12-13]。消除干扰的主要手段是使用干扰抑制剂或分离手段, 如采用铁氰化钾-草酸体系可以消除大多数元素的干扰。本文采用氢化物发生装置和在线干扰消除法, 对常见干扰离子进行试验, 考察 10 多种元素对 10 ng/mL Pb 的测定影响, 结果表明当允许相对误差为 $\pm 5\%$, 各元素的共存允许量为 Fe 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Co 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Cu 4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Zn 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

在 HG- AFS 分析中, 能生成氢化物的元素还有 As、Sb、Bi、Se 及 Sn 等。结果表明, As 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Sb 4.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Bi 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Se 9 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Sn 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Cd 1.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Hg 0.25 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 对测定 10 ng/mL Pb 没有影响。可见, 本文用微型氢化物发生装置和建立的方法通常也可以不考虑可生成氢化物元素之间的干扰影响。

2.4 线性范围、检出限和精密度

取 250 ng/mL Pb 标准溶液 0、1、2、4、6 mL 于 5 个 50 mL 容量瓶中, 加入 6 mol/L HCl 调节溶液的介质浓度为 0.6 mol/L, 配成浓度分别为 0、5、10、20、30 ng/mL 的 Pb 标准系列, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀后在选定的最佳条件下测定。回归方程为 $y = -56.37 + 68.11x$, 线性相关系数为 0.9998, 说明 Pb 的浓度在 0~30 ng/mL 线性良好。以 11 次空白试验的 3 倍标准偏差计算方法的检出限为 0.30 ng/mL。

在选定的条件下, 对 10 ng/mL Pb 标准溶液进行单次测定, 其荧光强度为: 1074、1074、1086、1070、1074、1070、1070、1051、1078、1059、1094, 平均值为 1072.7, 计算相对标准偏差(RSD)为 1.1%。

3 样品分析

准确称取 4 g 加碘食盐 3 份溶于二次蒸馏水中, 或称取 2 g 酱油 3 份于 50 mL 烧杯中, 加入 HNO_3 - HClO_4 (体积比为 3:1) 混合酸 5 mL 于低温电炉上缓缓加热至溶液清亮,

如溶液变黑, 则补加 HNO_3 , 继续加热至冒 HClO_4 白烟, 至近干后取下冷却, 加 6 mol/L HCl 2.5 mL 和少量水溶解盐类并转移至 25 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 在选定的条件下同标准系列一起测定试液的荧光强度, 同时做样品空白试验。对酱油及食盐样品进行了分析, 并加入适量的 Pb 标准溶液, 按本文选定的条件进行测定, 结果见表 1。

表 1 实际样品分析

Table 1 Analytical results of Pb in practical samples

实际样品	$\rho(\text{Pb})(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$			回收率 R/%
	本底值	加标量	测定值	
加碘盐 1	2.50	4.00	6.26	94.0
加碘盐 2	2.50	4.00	6.26	94.0
加碘盐 3	2.50	4.00	6.43	98.2
酱油 1	4.34	6.00	10.34	100.0
酱油 2	4.34	4.00	7.95	90.3
酱油 3	2.60	2.40	4.70	87.5

4 结语

微型氢化物发生装置显示出它独特的优势: 反应空间小、管路短使传质阻力减小而带来氬气消耗量大幅度的减少, 更重要的是这种装置干扰允许量较大, 记忆效应小, 仪器成本低。本文用微型氢化物发生装置技术和 XDY-III 原子荧光光度计测定食盐和酱油中的痕量铅, 可在较高酸度介质(0.6 mol/L HCl)中并且不加任何掩蔽剂的条件下进行, 体系稳定, 方法的灵敏度、精密度和准确度都较令人满意。

5 参考文献

- [1] 杨惠. 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 107-119.
- [2] Halliday. Determination of lead in contaminating seawater by graphite furnace-atomic absorption spectrometry[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1980, 119: 67-74.
- [3] 陈炳刚. 营养与食品卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1995: 145.
- [4] 石杰, 龚雪云, 朱永琴. 氢化物发生-原子荧光法测定中药葶苈子和黄连中的钷[J]. *光谱实验室*, 2003, 20(4): 627-629.
- [5] 孙汉文, 锁然. 氢化物原子荧光法测定中草药中痕量钷[J]. *理化检验: 化学分册*, 2002, 38(10): 506-508.
- [6] 李云春, 弓振斌, 温裕云, 郭旭明, 黄本立. 中药成药中 As、Pb 的流动注射氢化物发生非色散原子荧光光谱法测定[J]. *分析测试学报*, 2003, 22(6): 48-51.
- [7] 龚治湘, 麻映文. 微型氢化物发生原子吸收光谱法测定砂岩铀矿中微量钷[J]. *分析化学*, 2005, 33(6): 831-834.
- [8] 李淑萍, 郭旭明, 黄本立, 胡荣宗, 王秋泉, 李彬. 电化学氢化物发生法的进展及其在原子光谱分析中的应用[J]. *分析化学*, 2001, 29(8): 967-970.
- [9] 李果, 吴朕源, 杨忠涛. 原子荧光光谱分析[M]. 北京: 地质出版社, 1983: 12.
- [10] 易永, 姜玉梅, 章新泉, 苏亚勤. 氢化物原子荧光法测酱油和食盐中的钷[J]. *江西化工*, 2003(4): 130-132.
- [11] 陶锐, 周宏. 氢化物发生-原子吸收分光光度法测定食品中钷[J]. *分析化学*, 1985, 13(4): 283-285.
- [12] 孙汉文, 锁然. 氢化物原子荧光法测定中草药中痕量钷[J]. *理化检验: 化学分册*, 2002, 38(10): 506-508.
- [13] 张佩瑜, 胡志勇. 铅的氢化物原子吸收光谱法研究及地球化学样品中铅的测定[J]. *分析化学*, 1987, 15(5): 404-408.