

食品中铅的原子吸收火焰法的比较研究

王五一

(山西省产品质量监督检验所 太原市 030012)

摘要 本文选用常用的三种 DDTc、碘化钾和 APDC 萃取分离方法进行比较研究。通过萃取、测试、比较,结果表明:碘化钾法中使用的碘化钾和抗坏血酸络合,4-甲基戊酮-2 (MIBK)萃取法比较适合食品分析。

关键词 铅 原子吸收 萃取 比较

目前铅中毒和铅污染已成为人们普遍关注的社会问题。铅中毒被称为“隐形杀手”,是一个慢性发展的过程,初期可能没什么症状,但随着铅毒在体内逐渐积累,慢慢会危害到体格生长及智能发育,而且,铅一旦被人体吸收就不容易排出体外。据实验研究表明,血铅水平每增加 $10\mu\text{g}/\text{dL}$,智商下降 1~3 分。铅对生物体内许多器官组织都具有不同程度的损害作用,尤其是对造血系统、神经系统和肾脏的损害尤为明显。食品中铅污染的主要来源是:①使用的食品容器、食具中的铅污染食品,如铅合金、搪瓷、陶瓷、马口铁等均可能含铅,在一定条件下进入食品。特别是酸性食品溶入量更高。②使用含铅农药,如砷酸铅可使水果和粮食上铅残留量达 $1\text{mg}/\text{kg}$ 。③铅粉尘,含铅废气、废水对食品的污染。据化验公路两旁植物、农作物含铅量可高达 $3000\text{mg}/\text{kg}$;污染区牛奶含铅量可高于一般地区 3.6 倍;水生生物对铅有富集作用。从上述的结果来看,铅污染已严重影响 21 世纪我国的人口质量。我国标准中规定食品中铅允许量(以 Pb 计)为:酱、酱油、味精、食盐、酱腌菜、发酵及非发酵豆制品和面筋、淀粉类制品、冷饮食品不得超过 $1\text{mg}/\text{kg}$;淡炼乳、糕点不得超过 $0.5\text{mg}/\text{kg}$;蒸馏酒及配制酒、食醋不得超过 $1\text{mg}/\text{L}$;红茶、绿茶不得超过 $2\text{mg}/\text{kg}$ 。食品中铅的检验如何能够快速、便捷、准确地测定出含量,是食品安全课题的重要研究内容之一。目前现行标准中对于铅的测定普遍采用 GB/T 5009.12-2003 之中的萃取法,此方法成本高、耗时长、检验方法复杂,不易操作。寻找一种比较理想的便于推广实用方法,是铅含量检测中急待解决的问题。我们检索的现行国家标准中铅含量检验的方法有三种,进行比对研究后发现, KI 法用于食品检测中较为理想。

1 材料和方法

1.1 原理

试样经处理后,铅离子在一定 pH 条件下与二

乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC)、吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 或 I⁻ 形成络合物,经 4-甲基戊酮-2 (MIBK) 萃取分离,导入原子吸收光谱仪中,火焰原子化后,吸收 283.31nm 共振线,其吸收量与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

1.2 试剂

水:二级 GB6682-1992;硝酸(优级纯);盐酸(优级纯);高氯酸(优级纯);硫酸(优级纯);硫酸铵溶液($300\text{g}/\text{L}$):称取 30.0g 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$,用水溶解并加水至 100mL ;柠檬酸铵溶液($250\text{g}/\text{L}$):称取 25.0g 柠檬酸铵,用水溶解并加水至 100mL ;溴百里酚蓝水溶液($1\text{g}/\text{L}$);二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 溶液($50\text{g}/\text{L}$):称取 5g 二乙基二硫代氨基甲酸钠,用水溶解并加水至 100mL ;氨水:4-甲基戊酮-2 (MIBK);铅标准溶液($10\mu\text{g}/\text{mL}$):取铅的标准储备液,逐级稀释至要求;吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 水溶液: $10\text{g}/\text{L}$ 。称取一定量 APDC 溶于水中,搅拌溶解,过滤后使用。用时新配;抗坏血酸水溶液: $200\text{g}/\text{L}$ 和 5%;乙酸-乙酸钠缓冲溶液($\text{pH}\approx 4$):称取乙酸钠 ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 54.4g ,溶于水,加冰乙酸 92mL ,稀释至 1000mL ;甲基橙溶液: $1\text{g}/\text{L}$;碘化钾溶液: $1\text{mol}/\text{L}$ 。

1.3 仪器

原子吸收光谱仪 AA-7003(北京东西电子技术研究所)火焰原子化器部分。仪器条件:元素:Pb,波长: 283.31nm 光谱带宽: 0.2nm ,灯电流: $2.0(\text{mA})$,助燃气:空气,燃气流量: $1.80\text{L}/\text{min}$ 。

1.4 实验方法

1.4.1 试样处理 (1)混匀样品,称取 $5.00\sim 10.00\text{g}$ 置于瓷坩埚中,小火炭化,然后移入马弗炉中, 450°C 灰化 16h 后,取出坩埚,放冷后再加少量混合酸[盐酸+高氯酸(4+1)],小火加热,不使干涸,必要时再加少许混合酸,如此反复处理,直至残渣中无炭粒,待坩埚稍冷,加 10mL 盐酸(1+11),溶解残渣并移入

50 mL 容量瓶中,用水反复洗涤坩埚,洗液并入容量瓶中,定容,混匀备用。(2)湿法:称取5.00~10.00 g 样品置于消化杯中,加入5 mL 水,使样品湿润,依次加入硝酸30 mL,硫酸5 mL,放在消化炉上加热消化。在150℃恒温消化2 h,然后将温度缓缓升到300℃,在300℃下恒温消化,直至样品发白近于为止(中间可以视情况补加硝酸),取下消化杯,放冷。加入1 mol/L 盐酸10 mL,加热使样品中盐类溶解后将溶液转入50 mL 容量瓶中,用水冲洗消化杯,将冲洗液并入容量瓶中,定容。如有沉淀物,用中速滤纸过滤待用。

1.4.2 萃取分离 (1)DDTC 络合法¹:吸取铅标准系列含铅溶液于50 mL 容量瓶中,加水到20 mL。加2 mL 柠檬酸铵溶液,溴百里酚蓝指示剂3~5滴,用氨水(1+1)调pH值至溶液由黄变蓝,加硫酸铵溶液10 mL,DDTC溶液10 mL,摇匀。放置5 min左右,加入10.0 mL MIBK,剧烈振摇提取1 min,静置分层后待用,上机测试。(2)KI-络合法³:吸取铅标准系列含铅溶液于50 mL 容量瓶中,加水到20 mL。准确加入1 mol/L 的碘化钾溶液2 mL,振动摇匀;加入1 mL 抗坏血酸溶液,振动摇匀;准确加入MIBK 10 mL,激烈振动3 min,静置萃取后待用。(3)APDC 络合法²:吸取铅标准系列含铅溶液于50 mL 容量瓶中,加水到20 mL。加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液0.5 mL,摇匀,再加APDC溶液2.0 mL,充分混匀后,加入MIBK 2.0 mL 剧烈振荡萃取2 min,静置分层,待用。

1.4.3 标准曲线的制作 (1)标准曲线测试 将标准曲线法所得萃取液导入原子吸收分光光度计中测定,在283.3 nm 波长处测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

吸取5~10 mL 样品溶液和试剂空白溶液加入到50 mL 容量瓶中,按以上标液的步骤处理。测出样品相应吸光度值和标准曲线比较定量。

(2)标准加入法测试 将标准加入曲线法所得萃取液导入原子吸收分光光度计中测定,在283.3 nm 波长处测定吸光度,选择标准加入曲线,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线,曲线与横坐标在负轴交点所得浓度值即为样品含铅量。

1.4.4 结果计算 试样中铅的含量按下式计算:

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \times V_1 \times 1000}{m \times V_3 / V_2 \times 1000}$$

式中:

X 为试样中铅的含量(mg/kg 或 mg/L);

C_1 为测定用试样中铅的含量($\mu\text{g}/\text{mL}$);

C_2 为试剂空白液中铅的含量($\mu\text{g}/\text{mL}$);

m 为试样质量或体积(g 或 mL);

V_1 为试样萃取液体积(mL);

V_2 为试样处理液的总体积(mL);

V_3 为测定用试样处理液的总体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

配制Pb含量为0.00 μg , 1.00 μg , 2.00 μg , 3.00 μg , 4.00 μg , 5.00 μg , 6.00 μg , 7.00 μg , 8.00 μg , 9.00 μg , 10.00 μg 的标液,将标液按三种方法处理,将萃取液导入原子吸收光谱仪中选择一次不过原点曲线,以实验室用水作空白绘制曲线(见图1)。

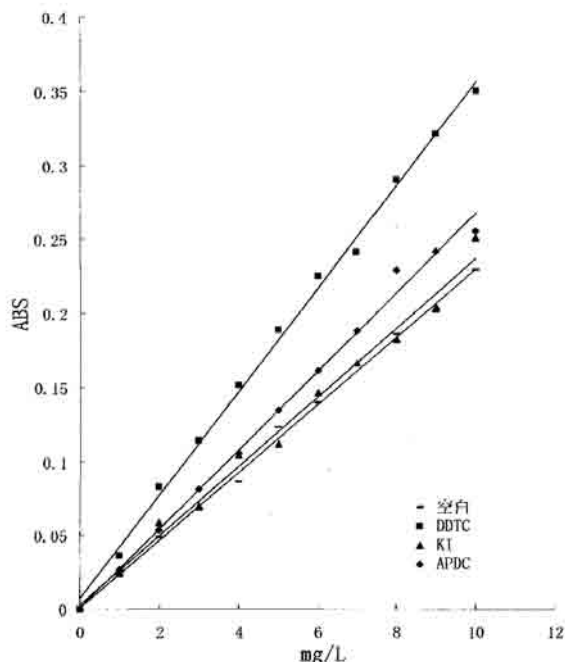


图1 KI、DDTC、APDC及空白(萃取前铅标准溶液)的标准曲线

2.2 回收率

通过对三种萃取法校正为零点插入法曲线的斜率比较,三种萃取法的回收率计算结果:DDTC法为63.2%,KI法为95.9%,APDC法为85.1%。

2.3 线性规律

通过检测我们发现在0~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 三种方法均呈良好的线性关系。三种方法线性相关系数分别为:DDTC 0.9991~0.9999, APDC 0.9990~0.9993, KI 0.9986~1.0000。

2.4 精密度

仪器分析灵敏度:0.1100, 检出极限:0.0150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.5 选用试剂和处理条件比较

KI法的试剂为常见的2种化学试剂:KI和抗坏

血酸;样品处理条件仅为酸性,无需特殊处理,就可进行萃取。

DDTC 和 APDC 选用试剂为 5 种,所用试剂市面上不易购置,价格也高;样品处理条件要求用指示剂调整准确的酸碱度,再进行萃取。

2.6 在食品检验中的应用

通过对奶粉和酱油两种产品的萃取测定结果比较如下。

2.6.1 固体样品(选择奶粉,其中富含钙、钠离子)

灰化法处理样品,将样液分别按 DDTC 和 KI 法萃取,测定结果(见图 2)。通过加入标准铅系列处理的灰化法样品测试结果表明:KI 法回收率优于 DDTC 法,所以 KI 法可用于食品中铅的测定。

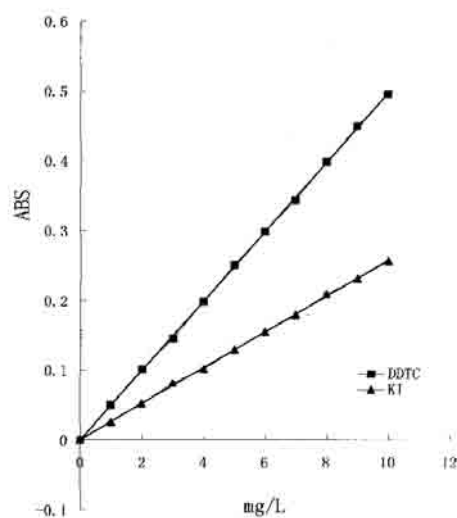


图2 酱油湿法消解 DDTC 和 KI 法的标准加入曲线

2.6.2 液体样品(选择酱油,其中富含钠离子)

湿法消解样品,将样液分别按 DDTC 和 KI 法萃取,测定结果(见图 3)。通过加入标准铅系列处理的湿法消解样品测试结果表明:KI 法同样可用于食品检验。

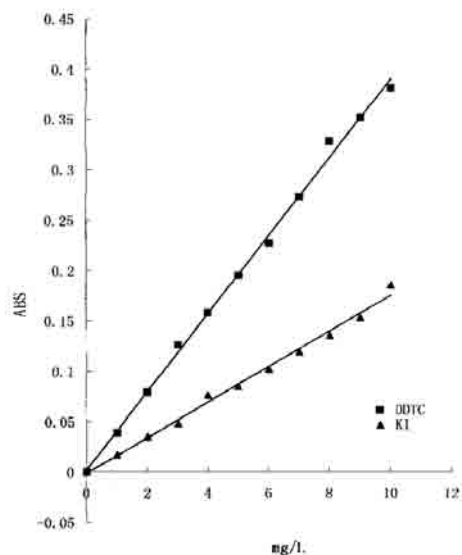


图3 奶粉干法消解 DDTC 和 KI 法的标准加入曲线

3 结论

通过对 KI 法和 DDTC 法、APDC 法比较, KI 法在回收率上优于、在线性规律上等同甚至高于现行国标方法(DDTC 法)。KI 法相对 DDTC 和 APDC 在萃取过程中操作简单、成本低,从而能大大提高工作效率,可简化现行标准方法。在具体检测样品过程中,进一步证明 KI 法的可行性,对固体样品和液体样品都能达到检测要求。

综上所述,认为 KI 法是三种方法中最简化、最实用的检测方法。建议在对食品样品的检测过程中经进一步验证后,推广使用。

参考文献

- 1 GB/T 5009.12-2003, 食品中铅的测定 [J], 中华人民共和国卫生部、中国国家标准化管理委员会发布, 2004-01-01 实施, 92~94
- 2 GB/T 18962-2003, 制盐工业通用试验方法: 铅离子的测定(原子吸收分光光度法) [J], 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局发布, 2003-07-01 实施, 2
- 3 GB 13080-91, 饲料中铅的测定方法 [J], 国家技术监督局 1991-07-16 批准, 1992-04-01 实施

A comparison study of lead determination in food by atomic absorption flame photometry

Wang Wuyi

(Product Quality Supervision Inspection institute of Shanxi Province Taiyuan 030012)

Abstract The objective of three usually used extract methods with DDTC, potassium and APDC were investigated contrast. Through extracting lead and then lead measurement, result has shown that extracting lead by either potassium iodide chelating or iso-Butyl methyl ketone (MIBK) is more feasible in determination of lead in food.

Key words Lead Atomic absorption Extract Comparison