

氢化物发生-原子荧光光度法同时测定膨化食品中的铅和锡

何颖 陈红军

(北京吉天仪器有限公司 北京 100016)

摘要 本文介绍在优化好的实验参数和测量条件下用氢化物发生-原子荧光光度法对膨化食品中的铅、锡进行同时测定的方法,该方法的精密度 Pb(1.56%~2.24%),Sn(2.04%~3.58%),检出限 Pb(0.063 mg/L)、Sn(0.158 mg/L),结果令人满意。

关键词 原子荧光光度法 铅 锡 膨化食品

近年来,食品健康问题越来越受到人们的关注:雪饼、薯片、虾条、玉米棒等膨化食品因其香脆可口、品味多样一直以来赢得众多青少年儿童的青睐,但在生产加工过程中因需添加膨松剂、通过高温金属管道而常见受到铅、锡等重金属的污染。摄入过量铅可危害人智力发育和神经系统健康,并影响人体的造血、消化及免疫等系统¹;摄入过量锡可导致急性胃肠道疾病等²。青少年儿童正处于生长发育阶段,作为易感人群,对铅、锡等重金属危害的承受能力只是成人剂量的一半,而其吸收量却是成人的5倍,对健康的危害更为严重、持久。所以准确、有效地检测膨化食品中铅、锡等重金属的含量越发显得重要。氢化物发生-原子荧光光度法因其具有灵敏度高、基体干扰少、可多元素同时测定等³诸多优点在食品重金属检测方面的应用日臻成熟起来,本文尝试用该法同时测定膨化食品中的铅、锡。

1 方法原理

将样品预处理成溶液,使其所含 Pb、Sn 元素以游离态形式存在,调整溶液酸度,加入可产生初生态氢的硼氢化钾还原剂使 Pb、Sn 生成具有挥发性的共价氢化物 PbH_4 、 SnH_4 ,以氩气作载气将该气体导入特制的双层屏蔽式石英电加热炉进行原子化,在氩-氢火焰中受热的铅化氢与锡化氢迅速解离为气态原子铅与气态原子锡。在特制高强度空心阴极灯的照射下,铅、锡的原子蒸气通过吸收各自特定波长的光辐射而被激发至高能态,受激原子不稳定,在跃迁回基态的去活化过程中将发射出具有其特征谱线的共振荧光,在低浓度范围内,其强度与试样中的 Pb、Sn 含量成正比,通过绘制标准工作曲线即可定量。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

2.1.1 仪器 AFS-920 型双道原子荧光光度计(北

京吉天仪器有限公司);高强度空心阴极灯(北京有色金属研究总院);电子天平、可控电热板、马弗炉、纯水机。

2.1.2 试剂 硝酸(HNO_3): $\rho = 1.42 g/mL$, BV-III, 北京化学试剂研究所。硼氢化钾(KBH_4):含量 $\geq 98\%$,天津市津科精细化工研究所。氢氧化钠($NaOH$):A.R,北京化学试剂公司。铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$):A.R,汕头市西陇化工厂。铅标准贮备液: $c = 1.0 mg/mL$,国家标准物质研究中心。锡标准贮备液: $c = 0.1 mg/mL$,国家标准物质研究中心。

2.2 标准工作液

分别移取 Pb、Sn 标准贮备液($1 mg/mL$)按照 10 倍的体积关系(最大不可超过 100 倍)用 1%(V:V) HNO_3 逐级稀释至 $Pb = 1.0 \mu g/mL$ 、 $Sn = 1.0 \mu g/mL$ 。

分别移取 $Pb = 1.0 \mu g/mL$ 、 $Sn = 1.0 \mu g/mL$ 溶液各 2 mL,用 1%(V:V) HNO_3 定容至 100 mL,此溶液为混合标准工作液, c_{Pb} 、 c_{Sn} 为 $20 ng/mL$,使用时效 1 天。

2.3 还原剂与载液

2.3.1 还原剂 1%(m:V) KBH_4 先称取 2g $NaOH$ 溶于 200 mL 去离子水中,待完全溶解后再加入称好的 2g KBH_4 、2g $K_3[Fe(CN)_6]$,溶解后摇匀(宜现用现配,配制顺序不同颠倒)。

2.3.2 载液 1%(V:V) HNO_3 :移取 10 mL 浓 HNO_3 ,用去离子水定容至 1000 mL。

2.4 样品预处理

将样品捣碎呈粉末状,准确称取 1.0000 g 于 50 mL 刚玉坩埚中,先在电热板上低温炭化至无烟,然后加盖转入马弗炉于 $500^\circ C$ 灰化 2 h,待样品呈白色残渣后取出放冷,若不彻底可延时,用 1%(V:V) HNO_3 溶解灰分,并转移定容至 10 mL 比色管中,摇匀待测。

2.5 测量

2.5.1 仪器条件 光电倍增管负高压:280V;灯电流: $Pb = 60 mA$, $Sn = 80 mA$;原子化器温度: $200^\circ C$;原

子化器高度:10mm;载气流量:400mL/min;屏蔽气流量 600mL/min。

2.5.2 测量条件 读数时间:7.0s;测量方式:Std. Curve;延迟时间:1.0s;读数方式:Peak. Area;采样量:1.0mL;还原剂 2.0mL。

待仪器预热稳定后,按上述优化好的参数依次测定标准空白、标准工作液、样品空白、样品溶液,数据处理软件以标准工作液浓度为横坐标,其荧光响应值为纵坐标绘制标准工作曲线,试样含量通过其荧光响应值从标准工作曲线上回读并经样品参数换算由实验报告输出最终结果。

3 结果与讨论

3.1 条件选择

3.1.1 器皿 在选择存标液及消化样品的器皿时,要考虑其材料表面的吸附性和杂质含量等可能对样品带来污染的因素。一般实验室分析测定所用器皿多为玻璃制品,但软质玻璃通常会有较强的吸附力,铅等重金属元素易被吸附而造成待测含量降低,所以宜选用硬质玻璃。此外,如条件许可,还可选用塑料、石英、玛瑙等材质的器皿。

本实验因属痕量分析,玻璃吸附及瓷釉含铅在不同程度上均会影响测定的精密度和准确度,故本实验在配制、存放标准溶液时使用的是聚乙烯材质的容器,处理样品时使用的是刚玉坩埚。

3.1.2 水及酸试剂 痕量分析所用水及试剂的纯度对分析测定结果亦有很大影响。原子荧光光谱分析用水要求达到实验室二级水标准,可通过二次以上蒸馏或离子交换等方法制取。本实验忌使用金属蒸馏器。

HNO_3 、 HCl 等无机酸一般都含有少量重金属离子,作为氢化物发生消耗量最大的酸试剂,其级别应达到优级纯以上,且在实际工作中,还应进行上机甄选。

3.1.3 样品前处理 样品前处理目的是通过各种方法将待测元素从固(液)态试样中以离子形式定量地转入测试溶液。合理的样品分解方法,可加快实验进程、降低劳动强度,更可大幅提高实验的精密度。

氢化物发生-原子荧光光谱分析的前提是基于待测元素可生成气态氢化物,而 PbH_4 与 SnH_4 的生成条件对体系酸度要求苛刻,不易控制;加之各类湿法消化法易引入试剂空白干扰,消解、赶酸操作繁琐;且 Pb 、 Sn 为半挥发元素,可耐受 500°C 高温不损失,其相应氧化物灰分可溶解于 $1\%(\text{V}:\text{V})\text{HNO}_3$,故本实验首选直接灰化法。

3.1.4 试剂配比 酸碱:反应体系的 pH 环境对 PbH_4 与 SnH_4 的生成效率影响严重, HCl 较 HNO_3 虽有略高的灵敏度,但其杂质含量亦往往较高,需提纯,故选用 HNO_3 。在保证 PbH_4 与 SnH_4 能稳定、充分地还原的基础上确定 4 个 1% 的试剂配比,即 $1\% \text{HNO}_3$ 、 $1\% \text{KBH}_4$ 、 $1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 $1\% \text{NaOH}$ 。

铁氰化钾:铅以其高价 +4 生成气态氢化物,故整个反应需有氧化剂参与, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为最优选择其用量为 $0.2\%(\text{m}:\text{V})$ 时即可达到信噪比平台。起掩蔽作用的草酸试剂其纯度通常达不到荧光光度法的要求,故本实验中未予使用,基体中的共存干扰离子是通过将 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 用量提升至 $1.0\%(\text{m}:\text{V})$ 予以消除的,此参数对锡的测定结果无影响。

3.2 标准工作曲线

原子荧光光谱分析在低浓度含量内有较宽的线性范围。本实验所用 AFS-920 型原子荧光光度计具有顺序注射进样系统,可在线自动单点配制标准工作曲线。依据样品粗测含量将曲线浓度范围定在 $0.50\sim 20.00\text{ng}/\text{mL}$, Pb 、 Sn 元素均获得较好的相关性, $\gamma_{\text{Pb}} = 0.9999$ 、 $\gamma_{\text{Sn}} = 0.9999$ (见图 1)。

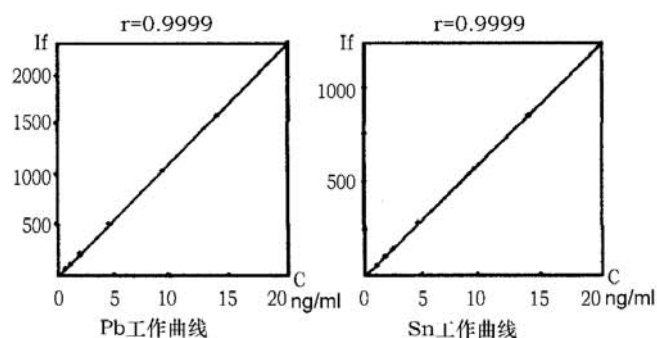


图 1 Pb、Sn 工作曲线

3.3 检出限

光谱分析, IUPAC 规定其检出限 $DL = 3 \times SD \times K$ (SD 为多次测量空白的标准偏差, K 为标准工作曲线斜率的倒数)。

在上述优化好的实验方法和测量条件下,对样品空白进行 11 次测定,将其标准偏差与标准工作曲线的斜率带入 DL 算式,求得本方法的检出限为 $\text{Pb} = 0.063\text{ng}/\text{mL}$, $\text{Sn} = 0.158\text{ng}/\text{mL}$ 。

3.4 精密度与准确度

以日间隔重复上述实验 3 次,测得本方法精密度 $\text{Pb}(1.56\% \sim 2.24\%)$, $\text{Sn}(2.04\% \sim 3.58\%)$;本方法的准确度则通过加标回收来衡量, Pb 、 Sn 两元素每组试样的加标量均为 $5.00\text{ng}/\text{mL}$,回收率(见表 1)。

Pb	1.230	7.890	10.45	21.67	28.04	32.05	37.71	35.28
Si	5.870	33.71	38.39	51.25	59.23	62.59	67.80	67.39
Zn	10.44	1005	1017	1005	979.4	995.5	993.6	983.6
P	1809	1745	1748	1713	1669	1619	1681	1665
Mg	11.82	28.71	23.60	23.68	21.76	21.61	20.96	21.12
Ca	3478	3161	3285	3347	3321	3545	3563	3512

从上表可看出润滑油品行车试验各元素含量的规律性。该仪器对监测润滑油品在行车试验中添加剂的消耗以及机械磨损情况具有实际意义。

4 结论

从检测结果看,该仪器的重复性和再现性都能达到国家标准。该仪器操作简便,样品的制备无需

前处理,工作效率高,噪音低,读出速度快。利用航煤作为稀释剂,方便又安全,且经济实惠。该仪器成功用于测定润滑油中的元素含量及在用润滑油中磨损金属的含量取得良好效果。

参考文献

- 1 使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测定法(电感耦合等离子体发射光谱法),中华人民共和国国家标准 GB/T17476-1998
- 2 陈迎霞. 润滑油品中多种元素含量直接测定法(ICP/AES法),PE公司 CHINA LINK,2004,1(16):
- 3 程之光. 重油加工技术,北京:中国石化出版社,1994

Determine elements in used lubricating oils by ICP-AES

Xia Peng Chang Bin Li Heran Wang Lijuan Jin Zhongling

(Great Wall Lubricating Oil Application Reserdc Center LTD. C0 Beijing 100085)

Abstract This paper introduces to determine elements in lubricating oils by inductively coupled plasmaa tomic emission spectrometry(ICP-AES), This instrumnet has clipping and exact characteristic for inspection of lubricating oils

Key words ICP Lubricating oil

(下接第 45 页)

表 1 测定回收率结果

试样	测定值 (ng/mL)		RSD(3次)		加标测定值 (ng/mL)		回收率(%)		试样含量 (ng/kg)	
	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn	Pb	Sn
雪饼	6.75	2.34	1.80	3.11	12.01	7.12	105.2	95.6	0.07	0.02
薯片	5.62	2.58	1.56	2.77	10.22	7.95	92.0	107.4	0.06	0.03
虾条	9.82	1.44	2.12	3.58	14.98	6.05	103.2	92.2	0.10	0.01
玉米棒	3.15	5.18	2.24	2.04	8.53	9.90	107.6	94.4	0.03	0.05

4 结语

通过摸索条件、优化参数,本实验所得数据表明

氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定膨化食品中的铅、锡,具有操作简便、快捷,分析灵敏度高、精准度好、线性范围宽、基体干扰少,测量成本低等优点,可适用于该类食品的检测。

参考文献

- 1 GB/T 5009.12-2003 食品中铅的测定[S]
- 2 GB/T 5009.16-2003 食品中锡的测定[S]
- 3 邓勃主编,应用原子吸收与原子荧光光谱分析,北京:化学工业出版社,2003

HG-AFS determination of plumbum and stannum in inflated food

He Ying Chen Hongjun

(Beijing Titan Instruments Ltd, Beijing 100016)

Abstract The Hydride generation-atomic fluorescence spectrometry method was used for the determination of Pb and Sn in inflated food. For Pb: RSD' srange is 1.56%~2.24%, determine is 0.63μg/L; For Sn: RSD' srange is 2.04%~3.58%, determine is 0.158μg/L.

Key words Hydride generation-atomic fluorescence spectrometry Pb Sn Inflated food