

原子吸收法测定饲料中的铅

符蓉¹, 杨立中¹, 贺玉龙^{1,2}, 彭福勇², 刘兴艳³

(1.西南交通大学环境学院, 四川成都 610031; 2.大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 3.四川师范大学化学与材料科学学院, 四川成都 610068)

摘要 通过对比试验得出原子吸收法(AAS)测定饲料中的铅的最优条件; 并在该条件下对四川省部分地区不同种类饲料中的铅含量进行了测定, 得出配合饲料铅含量为 2.01~2.68 $\mu\text{g/g}$, 浓缩饲料铅含量为 3.12~3.54 $\mu\text{g/g}$, 预混饲料铅含量为 7.95~8.45 $\mu\text{g/g}$, 均未超过国家规定的铅限量标准。

关键词 铅; 原子吸收法; 最优条件

中图分类号 S816.2 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2007)23-07082-03

Mensuration of Lead in Feedstuff by Atomic Absorption Spectrophotometry

FU Rong et al (College of Environment, Southwest Jiao Tong University, Chengdu, Sichuan 610031)

Abstract The optimal condition for measuring lead in feedstuff by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) was obtained by contrast test. Lead contents in different kinds of feedstuffs in partial Sichuan were detected under this condition. It was obtained that lead contents in compounded feed in these regions ranged from 2.01 to 2.68 $\mu\text{g/g}$. Lead content of concentrated feed was 3.12~3.54 $\mu\text{g/g}$ and that of premixed feed was 7.95~8.45 $\mu\text{g/g}$. All of these were under the country standards.

Key words Lead; Atomic Absorption Spectrophotometry(AAS); Optimal condition

随着社会的需求和发展, 畜禽业已经进入了规模化和机械化的养殖。饲料的使用量也越来越多, 饲料中铅含量高直接影响到家禽体内铅的蓄积, 从而间接影响人的健康。因此测定饲料中的铅含量具有重要的实际意义。为此, 笔者运用原子吸收法进行了饲料中铅含量的测定。

1 材料与方法

1.1 材料

(1) 仪器。原子吸收分光光度计(PE800, 德国生产); 原子吸收分光光度计(PE800, 德国生产)配套铅空心阴极灯; 分析天平(ST1-TG328B, 北京生产), 称量精度到 0.000 1 g; 马福炉(SX2, 上海生产), 温度能控制在 550 $^{\circ}\text{C}$ 左右。

(2) 试剂。铅标准储备液制备: 准确称取 1.598 0 g 硝酸铅[Pb(NO₃)₂], 加 6 mol/L 的硝酸溶液 10 ml, 全部溶解后, 转入 1 000 ml 容量瓶中, 加水定容至刻度, 该溶液含铅为 1 mg/ml。标准储备液贮存在聚乙烯瓶中, 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。

铅标准工作液制备: 吸取 1.0 ml 铅标准储备液, 加入 100 ml 容量瓶中, 加水定容至刻度, 含铅为 10 $\mu\text{g/ml}$ 。稀盐酸溶液, 盐酸溶液, 硝酸溶液, 浓度均为 6 mol/L; 乙炔, 符合 GB6819 的规定。

除特殊规定外, 该方法所用试剂均为分析纯, 且所用的容器在使用前用 0.6 mol/L 的稀盐酸煮, 试验用水符合 GB/T6682 中二级水的规定。

(3) 样品。浓缩饲料、配合饲料、预混饲料, 均由四川省饲料检测总站提供。

1.2 方法

1.2.1 试样的制备。选取有代表性的样品 500 g 左右, 粉碎, 四分法缩分至 100 g, 过 1 mm 尼龙筛, 混匀装入密闭容器中, 低温保存备用。

1.2.2 样品预处理。配合饲料和浓缩饲料均称取 4.000 0 g (精确到 0.000 1 g) 左右样品, 预混料称取 2.000 0 g (精确到 0.000 1 g) 左右样品, 置于瓷坩埚中。将瓷坩埚置于可调电炉

上, 100~300 $^{\circ}\text{C}$ 缓慢加热炭化至无烟(注意其间避免饲料燃烧); 放入已在 550 $^{\circ}\text{C}$ 下预热 15 min 的马福炉, 灰化 2~4 h, 取出冷却后用 2 ml 水将炭化物润湿, 将坩埚放在水浴上干燥; 再放到马福炉内灰化 2 h 后, 取出冷却。

取 6 mol/L 的盐酸 10 ml, 开始慢慢一滴一滴加入到样品坩埚中, 边加边转动坩埚, 直到不冒泡, 然后再快速加入剩余盐酸, 转动坩埚并用水浴加热直到消化液剩余 2~3 ml 时取下(注意防止溅出), 分次用 5 ml 左右的水转移到 50 ml 容量瓶。冷却后, 用水定容至刻度, 用无灰滤纸过滤, 摇匀, 待用。同时制备试样空白溶液。

1.2.3 测定条件及优化。火焰为空气-乙炔; 波长为 283.3 nm; 狭缝宽度为 0.7 nm。

优化试验中: 以标准溶液浓度为 2.00 $\mu\text{g/ml}$ 作为参考溶液, 在其他条件不变的情况下, 改变灯电流分别为 6、7、8、9、10、11、12、13 mA 进行试验, 得出最佳灯电流; 称取同一饲料 9 份, 每份 4.000 0 g, 在马福炉内灰化后加入不同体积的 6 mol/L 的盐酸消解, 稀释定容, 测定其吸光度, 其中, 盐酸量分别为 6、7、8、9、10、11、12、13、14 ml, 比较得出最佳盐酸用量。

1.2.4 标准曲线绘制。分别吸取 0、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 ml 铅标准工作溶液, 各置于 50 ml 容量瓶中, 分别加入 6 mol/L 的盐酸溶液 1 ml, 然后加水定容至刻度, 摇匀, 用设定的原子吸收测定条件测定其吸光度, 以各标准溶液的吸光度为纵坐标, 对应的浓度为横坐标, 绘制标准曲线。

2 结果与分析

2.1 标准曲线绘制(图 1) 由图 1 可知, 标准曲线的线性方程为: $y=0.0059x+5.2$, $r=0.9995$, 绝对灵敏度为 30 $\text{pg}/0.0044\text{A}$ 。

2.2 试验条件的优化

2.2.1 灯电流对铅测定的影响(图 2)。从图 2 可以看出: 灯电流过低, 光强度低, 因而吸光度也低; 随着灯电流的增大, 吸光度逐渐增大, 到 10 mA 时, 吸光度最大; 之后, 随着灯电流的继续增大, 吸光度反而降低, 这可能是灯电流过大, 对阴极灯损伤很大, 进而降低吸光度有关。因此, 灯电流太小或太

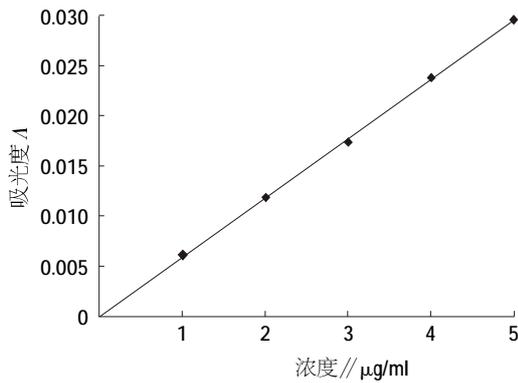


图 1 标准曲线

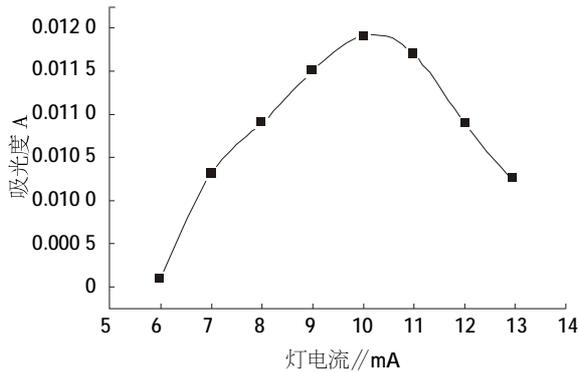


图 2 不同灯电流下的测定结果

大吸光度都比较低,只有在灯电流为 10 mA 时才达到最大值,所以在测定时采用 10 mA 灯电流为宜。

2.2.2 盐酸酸度对测定结果的影响。结果见图 3。由图 3 可知:当加入盐酸量少时,吸光度小,因为酸度过低,不能充分消解饲料中的铅,得不到准确的数据;当盐酸的加入量为 10 ml 时吸光度达到最大;然后随着盐酸量的增多吸光度反而降低,这可能是由于酸度过大对后面的原子吸收有干扰,从而导致吸光度降低。而加入 6 mol/L 的盐酸 10 ml 既可以消解完全,又可以对测定无干扰,因此在消解时加入 6 mol/L 的盐酸以 10 ml 为好。

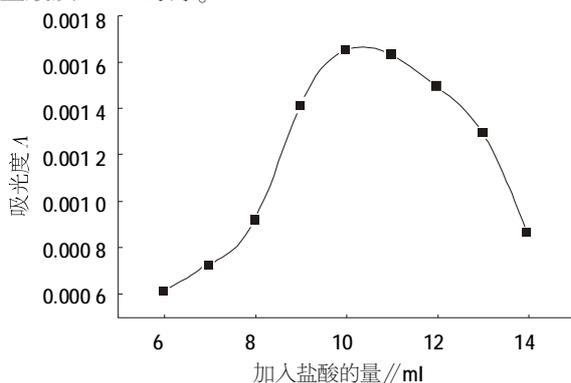


图 3 不同酸量下的测定结果

2.3 方法的可靠性 在样品中加入不同量的铅标准溶液,作回收率试验,测定结果见表 1。由表 1 可知,铅回收率在 96%~100%,说明方法具有较高的可靠性。

2.4 四川部分地区不同种类饲料含铅量的检测

随机抽取四川省 5 个地区(成都 1,绵阳 2,德阳 3,宜宾 4,泸州 5)的 3 种饲料各 2 份,用原子分光光度法测定铅的最佳条件,测试其铅含量,结果见表 2~4。由表 2 可以看出,成都地区的配合饲料较其他地区的饲料含铅量少,绵阳次之。由表 3 可以看出,成都地区的浓缩饲料含铅量相对

表 1 回收率试验结果

样品	测定值 / μg/g	加标量 / μg/g	加标测定值 / μg/g	回收率 / %
1	1.76	1.0	2.74	98
2	1.74	1.0	2.71	97
3	1.75	1.0	2.74	99
4	1.76	1.0	2.74	98
5	1.75	1.0	2.75	100
6	1.78	1.0	2.76	98
7	1.79	1.0	2.75	96
8	1.81	1.0	2.80	99
9	1.76	1.0	2.76	100
10	1.74	1.0	2.73	99

于其他地区最少,绵阳次之。由表 4 可以看出,成都地区的预混饲料含铅量比其他地区少。综合表 2~4 可知,成都地区的饲料铅含量较其他地区低。由表 1~3 不难发现:由于所加原料不同,浓缩饲料中的铅比配合饲料中的铅多,而预混饲料中的铅含量又较浓缩饲料多。

表 2 配合饲料样品分析结果

样品	样品质量 / g	测定值 / μg/g	平均值 / μg/g	相对标准偏差 / %
成都 1	4.002 3	2.01	2.030	1.390
2	4.001 2	2.05		
绵阳 1	4.001 2	2.32	2.335	0.910
2	4.001 5	2.35		
德阳 1	4.002 5	2.51	2.500	0.606
2	4.001 6	2.49		
宜宾 1	4.001 7	2.61	2.645	1.870
2	4.002 1	2.68		
泸州 1	4.000 6	2.54	2.520	1.120
2	4.000 3	2.50		

表 3 浓缩饲料样品分析结果

样品	样品质量 / g	测定值 / μg/g	平均值 / μg/g	相对标准偏差 / %
成都 1	4.002 5	3.12	3.185	2.890
2	4.002 1	3.25		
绵阳 1	4.000 8	3.34	3.345	0.211
2	4.002 5	3.35		
德阳 1	4.002 1	3.41	3.415	0.207
2	4.001 3	3.42		
宜宾 1	4.002 3	3.50	3.510	0.403
2	4.001 5	3.52		
泸州 1	4.001 5	3.54	3.530	0.401
2	4.001 6	3.52		

表 4 预混饲料样品分析结果

样品	样品质量 / g	测定值 / μg/g	平均值 / μg/g	相对标准偏差 / %
成都 1	4.001 3	7.95	7.985	0.620
2	4.001 6	8.02		
绵阳 1	4.002 5	8.21	8.230	0.340
2	4.002 0	8.25		
德阳 1	4.003 2	8.29	8.290	0
2	4.003 2	8.29		
宜宾 1	4.000 4	8.40	5.405	0.084
2	4.000 8	8.41		
泸州 1	4.002 3	8.40	8.425	0.420
2	4.001 2	8.45		

3 结论与讨论

3.1 铅对人体的影响 饲料中的铅是一种有毒有害、强蓄积性、多亲和性的成分,是饲料环境卫生中控制的重要指标之一。铅在动物体内的代谢相当缓慢,其半衰期约为 1 460 d,沉积在骨骼中的铅,半衰期约为 10 年。如果畜禽连续摄入铅,铅会通过生物积累在畜禽体内蓄积,不但损害动物中枢神经系统、毒害肝脏、脾脏等造血器官,还能影响肾脏及淋巴等免疫系统,危及动物的生产和生命健康,并通过食物链影响人体健康^[1-3]。

铅在人体蓄积可以造成血红素的合成障碍,从而引起贫血;另一方面可致血管的痉挛,并引起铅中毒的一些明显

症状,如腹绞痛、中毒性脑病、神经麻痹等。当腹绞痛时可伴有视网膜小动脉痉挛和高血压,患者面色苍白,即所谓“铅容”,这是皮肤血管收缩所致^[4-5]。铅中毒后最常见的症状是神经衰弱、肠胃的消化不良,还可发生麻痹和中毒性脑病,如短时间接触高浓度铅可引起剧烈的腹绞痛和中毒性肝炎^[6-7]。

3.2 饲料中铅的测定方法 对于饲料中铅的测定主要有原子吸收分光光度法、双硫脲萃取分光光度法和示波极谱法等。

双硫脲萃取分光光度法^[8-9]是测定铅最好的萃取分光光度法,其原理是在中性或微碱性溶液中,铅离子(II)与双硫脲分子生成粉红色的双硫脲盐,它可溶于四氯化碳、氯仿和苯。该法具有较高的灵敏度和一定的抗干扰能力,且所需设备简单。但是其操作步骤繁琐,且共存元素的干扰难以完全排除,可能导致测定结果偏高;另外双硫脲萃取分光光度法测定铅使用的主要掩蔽剂是氰化物,它能与Cu、Zn、Cd、Ni和Co等共存元素形成稳定络合物,从而阻止了它们与双硫脲的反应,但是在试验过程中引入了氰化物,易对环境 and 人体产生危害,增加了试验的二次污染。

示波极谱法^[10-12]目前使用的主要有直流极谱法、单扫描极谱法和微分脉冲极谱法等。其中直流极谱法的分辨率较低,难以测定产生不可逆极谱波的物质;单扫描极谱法对产生不可逆极谱波的物质灵敏度较低而没有推广应用;脉冲极谱法虽对不可逆波的灵敏度很高,分辨率也好,但是它多用于有机物的分析,对饲料中铅的测定效果不是很好,许多工作者一般都不用该法。

原子吸收法^[14-16]和前两种方法比较,其选择性最强,灵敏度最高,准确性最好,分析范围广,且共存组分不干扰或很少干扰,操作简易,是测定微量铅的首选方法。因此,该文采用原子吸收法对饲料中的铅进行测定。检测时采用的波长区域是近紫外区,其分析原理是将光源辐射出的待测元素的特征光谱通过样品的蒸汽中被待测元素的基态原子所吸收,由发射光谱被减弱的程度,进而得出样品中待测元素的含量,并

通过试验得出原子吸收测定饲料中的铅的最优条件。

笔者通过对比试验找出了用原子吸收法测定铅的最佳条件:以浓度为2.00 μg/ml的标准溶液测定,最佳灯电流为10 mA;以浓度为6 mol/L的盐酸测定,最佳加酸量为10 ml。通过进行回收率试验,可得回收率在96%~100%,说明方法具有较高的可靠性。在所得最佳条件下测定了四川省5个地区(包括成都市)的不同种类饲料的铅含量,由测定结果所得到的数据可知,配合饲料铅含量为2.01~2.68 μg/g;浓缩饲料铅含量范围3.12~3.54 μg/g;预混饲料铅含量为7.95~8.45 μg/g,均未超过国家规定的铅限量标准。

参考文献

- [1] 廖自基.环境中微量元素元素的污染危害和迁移转化[M].北京:科学出版社,1989.
- [2] G L·瓦尔德博特.环境污染对人体健康的影响[M].胡汉升,译.北京:人民卫生出版社,1985.
- [3] JOUNI J K.Low level air pollution and upper respiration in children [J].Am J of Public Health:1991,81(8):1060-1063.
- [4] 裘家奎.痕量元素与人[M].北京:科学出版社,1979.
- [5] HAC E,CZARNOWSKI ETC W. Lead and fluoride content in human bone and hair in the gdansk region [J].Chemistry Analysis,1997,206:249-254.
- [6] 杨锦发,苏瑞芳.理化检验:化学分册[M].北京:科学出版社,1990.
- [7] 林树昌,曾永滩.分析化学:仪器分析部分[M].北京:高教出版社,1993:80-82.
- [8] 贾奎寿.催化光度法测定微量硒消除干扰离子的研究[J].光谱实验室.2002,18(4):437-440.
- [9] WILLARDH H.Instrumental methods of analysis [M].7th eds. Wadsworth:Wadsworth Publishing Company,1988:793-795.
- [10] HAYDUK W,LAUDIE H. Prediction of diffusion coefficients for non-electrolytes indilute aqueous solutions [J].AI Ch E,1974,5(20):611-615.
- [11] CURTIS G P,ROBERTS P V,REIN H M.A natural gradient experiment and solute transport in a sand aquifer [J].Water Resource Research.1986(22):2059-2067.
- [12] FOCHT D D,BRUNNER W W.Kinetics of biphenyl and polychlorinated biphenyl metabolism in soil [J].Applied and Environmental Microbiology,1985,50(10):1058-1063.
- [13] J E·坎特尔.原子吸收光谱分析[M].北京:科学技术文献出版社,1990:37.