

流动注射氢化物发生 - 原子吸收光谱法 测定食醋中微量铅

魏利滨, 罗胜铁, 宋长友
(唐山学院环境与化学工程系 河北 唐山 063000)

摘要:建立了应用氢化物发生-原子吸收法测定食醋中微量铅的方法。探讨了氧化剂、盐酸、硼氢化钾溶液浓度及载气流量对样品测定的影响,确定了最佳试验条件, Pb^{2+} 在 0~0.12mg/L 范围内具有良好的线性关系,方法的回收率为 96%~105%,检出限可达 0.32 $\mu g/L$ 。该法简便、快速、灵敏,对实际样品的测定结果令人满意。
关键词:流动注射;原子吸收分析法;氢化物;食醋;铅

Determination of Trace Lead in Vinegar by Flow Injection Hydride Generation-atomic Absorption Spectrometry

WEI Li-bin, LUO Sheng-tie, SONG Chang-you
(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China)

Abstract: The paper studied the determination of trace lead in vinegar by flow injection hydride generation-atomic absorption spectrometry. It also studied the effects which the solution concentration of oxidizer, hydrochloric acid, potassium borohydride and the air flow applied to the sample determination. It determined the optimum experiment conditions. When Pb^{2+} is between 0 and 0.12mg/L, good linear relation is formed. The rate of Pb^{2+} reclamation is from 96% to 105% and the detection limit 0.32 $\mu g/L$. This method is simple, quick and sensitive. It has a satisfactory result in sample assaying.

Key words: flow injection; atomic absorption spectrometry; hydride generation; vinegar; lead

收稿日期: 2005-08-15

作者简介: 魏利滨(1963-), 男, 副教授, 主要从事光谱分析和电化学分析的教学与研究。

好的品质。

综合考虑各种因素, X 和 XI 号佛手可选做用于生产高含量、高品质佛手油的栽培品种。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1986. 1141.
- [2] 徐根娣, 李华. 微机对佛手染色体核型作静动两态的分析和探讨[J]. 上海农学院学报, 1994, 12(3): 172-176.
- [3] 浙江植物志编委会. 浙江植物志总论[M]. 浙江科学技术出版社, 1993.
- [4] 黄晓钰, 钟秀茵, 苏毅. 佛手柑挥发油成分提取鉴定[J]. 华南农业大学学报, 1998, 19(3): 101-106.
- [5] 杨荣华. 佛手柑精油化学成分的分析[J]. 分析化学, 2002, 30: 1149.
- [6] 周露, 陈剑昌, 任洪涛, 等. 佛手油化学成分研究[J]. 香料香精化妆品, 2000, 61(2): 7-10.
- [7] 金晓玲, 徐丽珊, 郑孝华. 佛手挥发油的化学成分[J]. 分析测试学报, 2000, 19(4): 71-73.
- [8] 郑孝华, 翁雪香. 固相微萃取气相色谱A质谱分析佛手挥发性成分[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2004, 27(1): 48-51.
- [9] 施长春, 王建英, 朱婉萍, 等. 金佛手挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 药学实践杂志, 2004, 22(4): 209-210.
- [10] 金晓玲, 徐丽珊, 等. 4种佛手挥发油化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2002, 37(10): 737-739.
- [11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典2000年版一部附录64(附录XD).
- [12] 王筠默. 中药药理学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 6.
- [13] 李于善, 贺艳, 邓静, 等. 柑橘香精油的提取及提高其香气品质的研究[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(11): 51.
- [14] 余珍, 丁靖坤. 几种芸香科柑桔类精油的化学成分与香气的研究[J]. 云南植物研究, 1996, 18(4): 465-470.
- [15] 杨荣华. 柚果皮油特征香气成分的分析[J]. 浙江农业科学, 2003, (3): 109-111.

中图分类号:0657.31

文献标识码:A

文章编号:1002-6630(2006)06-0184-03

铅是对人体有害的最主要的重金属之一,长期摄入将在人体内蓄积,从而影响人体健康,而食醋是人们日常生活中经常食用的一种主要副食品,因此在卫生理化检验中列为必检项目,规定食醋中铅含量不得超过 1mg/L ^[1]。食品中铅的测定主要采用石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子吸收光谱法和二硫腈比色法^[2]。前者仪器的背景干扰影响较大,且仪器较贵。而火焰原子吸收法和比色法的灵敏度较低,均需使用有机溶剂萃取富集试样中的微量铅,方法操作复杂。应用氢化物发生—原子吸收光谱法可克服上述缺点^[3]。由于样品中的铅在溶液中被硼氢化钠还原为气体铅化氢,并被载气携带进入电热石英吸收管原子化器(温度约 $800\sim 900^\circ\text{C}$),分解为基态铅原子,因此该法可很容易的与试样中的其它物质分离,从而消除干扰,同时生成铅化氢的过程也是样品富集的过程。因此,该法兼有两者的优点,操作简便,灵敏度高,干扰小,适合于食品中微量铅的分析。

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

GGX-6A型原子吸收分光光度计 北京地质仪器厂;
铅空心阴极灯 北京有色金属研究总院;WHG-I02A2型流动注射氢化物发生器及电加热石英管 北京瀚时制作所;
铅标准溶液 中国环境监测总站。用时以 1000mg/L 去离子水稀释至 1.00mg/L 。

1.5%硼氢化钾溶液 称取硼氢化钠 7.5g 和氢氧化钠 1.5g 溶于水,稀释至 500ml 并贮存于塑料瓶中。

4%铁氰化钾溶液。

1.2 仪器分析条件

灯电流 2mA ,波长 283.3nm ,光谱通带 0.2nm ,石英反应器温度 800°C ,载气为高纯氮气 150ml/min 。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制样品处理

准确吸取的 1.00mg/L 铅标准溶液 0.00 、 1.00 、 2.00 、 4.00 、 6.00 、 8.00 、 10.00 和 12.00ml ,分别置于8只 100ml 容量瓶中,再各加入4%的铁氰化钾溶液 10.00ml 后,用去离子水稀释至刻度,摇匀备用;此系列铅标准溶液的浓度分别为 0.00 、 0.01 、 0.02 、 0.04 、 0.06 、 0.08 、 0.10 、 0.12mg/L 。

1.3.2 样品处理

样品处理按照GB5009.12-1996的有关方法^[2],准确移取 10.00ml 原醋试样于小烧杯中,在电炉上加热蒸发至近干。再加入 5ml 浓硝酸-高氯酸(1+4),于电炉上加热至赶尽黄烟。待消化完全后,冷却并将其移入 100ml

容量瓶,加入与标准溶液系列相同体积的铁氰化钾溶液后,用去离子水定容至刻度,摇匀备用。

1.3.3 测定方法

将氢化物发生器装置与原子吸收仪器联接并调至最佳状态,将电热石英管通电加热,把氢化物发生器的试液导管插入测定溶液的容量瓶中;清洗导管插入去离子水瓶里;硼氢化钾导管插入1.5%的该溶液中。按下氢化物发生器的按键,数秒后仪器显示出测定溶液的吸光度。

将记录的标准溶液系列各吸光度值绘制标准曲线,样品试液及空白溶液的吸光度参照标准曲线求出样品中铅的含量。

2 结果与分析

2.1 试验条件的确定

2.1.1 分析波长的选择

原子吸收分析中一般均采用测定元素的灵敏线作为分析线,以取得较高的灵敏度,由于本文所测样品中铅含量很小,故选择波长为 283.3nm 的灵敏线作为分析波长。

2.1.2 氧化剂的确定

铅主要以2价离子状态存在,需以强氧化剂将其氧化4价铅后,方可与硼氢化钾而生成铅化氢气体。本文分别对不同种类和不同浓度的过氧化氢、过硫酸铵、重铬酸钾、铁氰化钾等氧化剂进行了试验,结果表明,铁氰化钾灵敏度最高。本文采用4%铁氰化钾溶液。

2.1.3 硼氢化钾溶液浓度的选择

硼氢化钾溶液的浓度对铅氢化物生成有较大影响。通过不同浓度的硼氢化钾溶液对测定吸光度的比较,当硼氢化钾的浓度在 $1.0\%\sim 3.0\%$ 时,吸光度较大且稳定,本试验选择硼氢化钾浓度为1.5%。

2.1.4 载液(盐酸)浓度的选择

盐酸浓度对铅氢化物生成也有一定的影响,试验结果表明,当盐酸浓度小于 0.2% 时,吸光度较小,当盐酸浓度在 $0.2\%\sim 2.0\%$ 时,吸光度比较稳定,本试验选择盐酸浓度为 0.5% 。

2.1.5 载气及流量的选择

载气的作用是将反应器中生成的铅化氢气体带入T型电热石英管中,因此载气应为惰性气体,分别对 He 、 N_2 、 Ar 三种气体作为载气进行了对比试验,三种气体的灵敏度基本相同,本文选择价格较为便宜的高纯氮气作为载气。载气的流速对测定有一定的影响,当

载气流量低时, 硼氢化钾的加入速度慢, 吸光度变异大; 载气流速高时铅化氢被大量稀释, 灵敏度降低, 试验表明, 当载气流速在 80 ~ 160 ml/min 时吸光度稳定, 本文选择 120 ml/min。

2.2 标准曲线及检出限

在 2.1 确定之试验条件下, 分别对方法 1.3.1 配制的系列铅标准溶液测定吸光度, 测定结果见表 1。

表 1 铅标准系列的吸光度
Table 1 Absorbances of standard working solutions of lead

浓度 (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.10	0.12
A	0.0141	0.0682	0.1494	0.2782	0.4016	0.5323	0.6527	0.7768

计算工作曲线的回归方程为:

$$A = 6.37C_{\text{Pb}}(\text{mg/L}) + 0.079 \quad r = 0.9998$$

可见, Pb^{2+} 在 0 ~ 0.12 mg/L 范围内, 吸光度与浓度呈良好的线性关系。

对接近空白的 10 份 Pb^{2+} 标准溶液, 分别测定其吸光度, 计算标准偏差, 由 $X_L = 3 / S$ (S 为工作曲线的斜率) 计算 Pb^{2+} 的检出限可达 0.32 $\mu\text{g/L}$ 。

2.3 样品测定及回收率

所测样品为市场上购买的 7 种食用醋, 用方法 1.3.2 对上述之样品进行消化处理后, 方法同 2.2, 分别测定上述样品的吸光度, 代入工作曲线的回归方程, 计算样品溶液中的铅浓度, 并将其折算为原醋样品中的铅含量; 分别对上述之各样品进行平行回收率试验, 每次加标均为 20.0 $\mu\text{g/L}$; 测定结果列于表 2 中, 其加标回收率范围为 96% ~ 105%, 结果表明, 准确度良好, 所测之

表 2 样品测定结果

Table 2 Samples determinations result

编号	样品中铅含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测得值 (mg/L)	回收率 (%)	原醋中铅含量 (mg/L)
1	0.0356	0.200	0.566	105	0.356
2	0.0184	0.200	0.391	103.5	0.184
3	0.0260	0.200	0.452	96	0.260
4	0.0382	0.200	0.584	100.5	0.382
5	0.0371	0.200	0.570	99.5	0.371
6	0.0262	0.200	0.468	103	0.262
7	0.0413	0.200	0.608	97.5	0.413

7 种食醋样品中, 铅的含量均在国家卫生标准^[3]的要求范围之内。

2.4 精密度试验

按试验方法, 分别对编号 1 ~ 4 的醋酸样品进行了连续 10 次测定, 其相对标准偏差在 5% 以内, 方法具有良好的精密度。

2.5 共存离子的影响

由于与试样共存的金属离子大都不能生成气态氢化物, 因此共存离子对测定的影响很小。按试验方法 1.3.3, 以 0.05 mg/L 为标准, 分别进行了 10000 倍的 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Al^{3+} 等主要金属离子的干扰试验, 结果表明均无明显干扰, 可见该法具有较强的抗干扰能力。

参考文献:

- [1] GB 2719-2003, 食醋卫生标准 [S].
- [2] GB/T 5009.12-1996, 食品中铅的测定方法 [S].
- [3] 孙汉文. 原子吸收光谱分析技术 (第一版) [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992. 127.

信息

美科学家开发出测量咖啡因浓度的试剂

为测量饮料中咖啡因的真实含量, 美国化学家杰克·拉登森率领华盛顿大学的研究人员展开专门研究, 发明出一种即时测量咖啡因浓度的试剂。

这一研究成果将刊登在美国化学学会出版的 6 月号《分析化学》上。

拉登森认为, 随着年龄增长, 人们更愿意喝低咖啡因或是无咖啡因的饮料。在街边咖啡店喝咖啡时, 虽然产品可能标有“低咖啡因”, 但其真实的咖啡因浓度仍然难以确认, 拉登森因此决定研发这种试剂。据研究报告称, 这种试剂检测咖啡因浓度的效果不逊色于复杂仪器。

在研发试剂的过程中, 研究人员发现, 当前尚无从高温饮料中检测咖啡因含量的方法。为解决这一问题, 研究人员从骆驼身上分离出了一种抗体, 它不但可以在高温中存活, 还能对咖啡因产生反应。

为得到适应高温环境的抗体, 研究人员连续数月将一种咖啡因衍生物注入骆驼体内。骆驼体内随即针对这种外来物发生免疫反应, 产生抗体。研究人员在实验室中复制出了这种抗体并测试其对咖啡因的反应。

拉登森表示, 他无法预测这种试剂的商业前景, 但已申请了专利。