

在线双毛细管火焰原子吸收法测定海带中的微量锶

王娟, 贺攀红*, 杨珍

(河南省核工业地质局, 河南省核工业放射性核素检测中心, 河南 郑州 450002)

摘要: 研究在线双毛细管快速测定海带中微量锶的方法, 使用相同管径的双毛细管对酸度和干扰离子进行探讨。采用湿法溶样对样品进行前处理, 通过在线加入十二烷基磺酸钠抑制干扰, 采用10.0 L/min空气流量和1.2 L/min乙炔流量进行了实验, 结果显示: 海带中Sr含量在700 $\mu\text{g/g}$ 左右。方法检出限为0.1 $\mu\text{g/g}$, 样品回收率在97.8%~107.4%, 精密度小于5%。方法准确快速、成本低廉, 适合样品中微量锶的测定。经实际样品验证获得较为满意的结果。

关键词: 在线双毛细管; 火焰原子吸收光谱法; 海带; 锶

Determination of Trace Strontium in Kelp by Flame Atomic Absorption Spectrometry with On-Line Binary Capillary

WANG Juan, HE Pan-hong*, YANG Zhen

(Henan Nuclear Industry Radioactive Nuclide Testing Centre, Henan Province Nuclear Industry Geology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A rapid method to determine trace amounts of strontium in kelp was proposed using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after sample injection by on-line binary capillary. The impact of acidity and interfering ions on detection of strontium was explored using binary capillaries of the same diameter. Samples were digested with acids, and the interfering ions were effectively suppressed by on-line addition of sodium dodecyl sulfate (SDS). The analysis was carried out at a flow rate of 10.0 and 1.2 L/min for air and acetylene, respectively. Results showed that the content of strontium in kelp was 700 $\mu\text{g/g}$, as determined by the FAAS method. The limit of detection (LOD) of the method was 0.1 $\mu\text{g/g}$, the spiked recoveries of strontium in real samples were between 97.8% and 107.4%, and the precision expressed as relative standard deviation (RSD) was less than 5%. This method is accurate, rapid, low-cost and suitable for determination of trace strontium in samples with satisfactory results.

Key words: on-line binary capillary; flame atomic absorption spectrometry; kelp; strontium

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 10-0192-03

doi:10.7506/spkx1002-6630-201410036

锶 (Sr) 是人体必需的一种微量元素, 主要来源于食品和矿物质水。海带作为大众日常食用的一种海产品, 对其中锶含量测定的文献尚不多见。锶的测定方法常见的有分光光度法^[1]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[2-4], 电感耦合等离子体质谱法^[5-6]、火焰原子吸收法^[7-10]等。其中分光光度法操作繁琐, 使用已逐渐减少; 电感耦合等离子体发射光谱法和质谱法在实际生产中成本较高; 火焰原子吸收法因其相对低廉的价格、较高的普及率以及简单的操作步骤, 成为测定样品中锶较为经济的方法。而通常所使用火焰原子吸收法测定锶都需要预先在标准溶液和样品中同时加入镧盐^[11-12]或者乙二胺四乙酸 (ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA) 等抑制剂^[13-16]来抑制干扰, 造成操作步骤繁琐, 同时也浪费试剂。本研究通过一组性能优良的双毛细管 (管径比 $K=5$) 进样^[17-20], 无需预加入抑制剂的操作步骤, 实现了在线快速加入十二烷基磺酸钠做抑制剂的效果, 从而改善火焰状态, 屏蔽氧的影响, 增加原子

化效率和消除部分干扰, 提高了测定灵敏度。另外使用管径比 $K=1$ 的双毛细管进行了条件优化, 实现了海带中微量锶的快速测定。在线双毛细管技术省去了预先在标准溶液和样品中添加抑制剂的繁琐步骤, 一次配液即可满足上百次的测量, 节省了大量的抑制剂试剂。方法快速、高效、经济, 适合批量样品中微量锶的测定。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海带购自郑州张家村农贸市场 (黄颜色海带和绿颜色海带各50 g); 锶标准储备液 (1 000 mg/L, 使用时逐级稀释成标准工作液, 保持3% HNO_3 酸度 (1/1V, 下同)) 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、氧化镧、过氧化氢 (优级纯) 国药集团 (上海) 化学

收稿日期: 2013-09-18

作者简介: 王娟 (1982—), 女, 工程师, 本科, 研究方向为科技质量管理。E-mail: 13194485@qq.com

*通信作者: 贺攀红 (1983—), 男, 工程师, 本科, 研究方向为岩矿分析。E-mail: hepanhong1983@163.com

试剂有限公司；实验所用硝酸、盐酸、高氯酸试剂均为优级纯；实验用水为去离子水。

1.2 仪器与设备

Analyst 800原子吸收光谱仪 珀金埃尔默仪器（上海）有限公司；锶空心阴极灯 北京有色金属研究总院；BC3双毛细管（两管提升量比为1:5）、BC4双毛细管（两管提升量比为1:1）^[21] 上海睿齐实业有限公司；马弗炉 北京中兴伟业仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 仪器测定条件

锶测定波长460.7 nm；光谱通带宽度0.2 nm；灯电流10 mA；空气流量10.0 L/min；乙炔流量1.2 L/min；燃烧器高度7.0 mm。

1.3.2 溶样方法^[22-25]

湿法溶样：称取0.500 0 g已洗净烘干并用研钵研碎至30~40目的海带样品，加入10 mL浓HNO₃消化过夜，加2.0 mL HClO₄，逐滴加入3.0 mL体积分数30%的H₂O₂溶液，低温加热消解至溶液透明，低温蒸至约2 mL，用3% HNO₃溶液溶解，转移至50 mL容量瓶中，定容待测，同时制备试剂空白。

干法溶样：将市售海带洗净、烘干后研钵研至30~40目，称取0.500 0 g样品于瓷坩埚中，低温灰化后放入马弗炉中在500℃灰化2~3 h，冷却后加入8 mL 20% HCl，5滴H₂O₂溶液，加热使残渣溶解，冷却过滤，定容于50 mL容量瓶中，上机测定，同时制备试剂空白随样测定。

2 结果与分析

2.1 空气乙炔流量的选择

使用单毛细管考察空气与乙炔的流量比对测定结果的影响。吸取20 mg/L锶标准溶液，依次改变空气与乙炔气的流量，结果见表1。当空气和乙炔的流量比为10:1.2时，吸光度最大，较流量比为15:1.0时的灵敏度高10倍以上。因此采用空气流量为10.0 L/min，乙炔气流量为1.2 L/min。

表1 气体流量实验
Table 1 Selection of optimal gas flow rates

空气流量/(L/min)	乙炔流量/(L/min)	吸光度	空气流量/(L/min)	乙炔流量/(L/min)	吸光度
16.0	1.0	0.017	10.0	1.0	0.130
15.0	1.0	0.023	10.0	0.9	0.125
14.0	1.0	0.031	10.0	0.8	0.033
13.0	1.0	0.040	10.0	1.1	0.220
12.0	1.0	0.058	10.0	1.2	0.307
11.0	1.0	0.080	10.0	1.3	0.306

2.2 抑制剂的选择

使用BC3双毛细管装置考察了不同质量浓度的十二

烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠和50 g/L氧化铜，用10 mg/L的锶标准溶液进行实验，粗管进锶标准溶液，细管进不同的抑制剂溶液，2管同步进行测定，测定结果见图1。十二烷基磺酸钠的增敏效果最佳，5.0 g/L和10.0 g/L质量浓度条件下的吸光度相差不大，50 g/L氧化铜条件下测定的吸光度仅为0.102。加入十二烷基磺酸钠吸光度增大可能是由于表面活性剂可使雾化效果更好，从而使吸光度增大^[26]。因此，本法采用10.0 g/L十二烷基磺酸钠溶液进行实验。

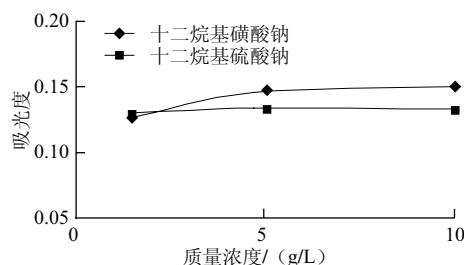


图1 抑制剂的选择

Fig.1 Selection of optimal inhibitor

2.3 溶样方法

将干法溶样和湿法溶样的结果进行比较，结果见表2。2种方法测定结果值基本吻合，都适用于样品的分解。湿法溶样的平行样品结果好于干法溶样，故本法选用湿法溶样进行实验。

表2 不同溶样方法的测定结果

Table 2 Results of determination of strontium content in kelp with different sample digestions

溶样方法	黄海带锶含量/(μg/g)	绿海带锶含量/(μg/g)
干法灰化	691.0	723.0
湿法溶解	683.5	717.3

2.4 酸介质与酸度的选择

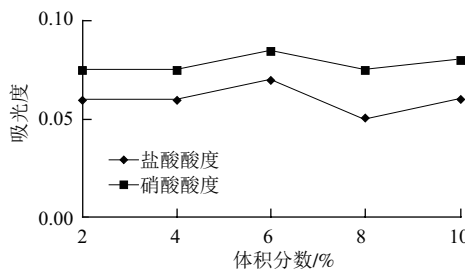


图2 酸介质及酸度实验

Fig.2 Effects of acid media and acidity on detection of strontium

配制5.0 mg/L的锶标准溶液，分别配制2%、4%、6%、8%、10%的HNO₃和HCl溶液，采用BC4等径双毛细管，在相同的实验条件下进行酸度实验。由图2可知，HNO₃介质条件下锶的吸光度略高于HCl介质条件下的吸光度，且在6%酸度下吸光度较高。因使用BC4等径双毛细管进行酸度实验，故采用3% HNO₃。

2.5 干扰实验

配制2.0 mg/L锶标准溶液,在不加任何抑制剂的情况下,用BC4等径双毛细管进行干扰实验,一根管进锶标准溶液,另一根管进干扰元素溶液,结果见图3。结果表明,30 倍的 Fe^{3+} 、5 倍的 Pb^{2+} 、 K^+ 不干扰锶的测定,5 倍的 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 对锶的测定稍有负干扰。

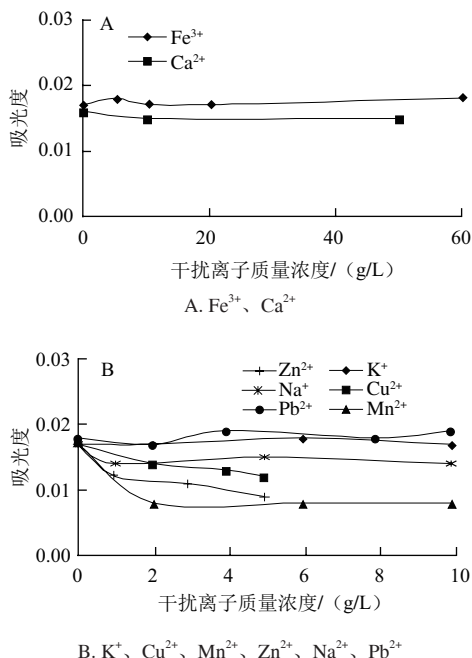


图3 干扰离子实验结果

Fig.3 Effect of interfering ions on detection of strontium

2.6 标准曲线及检出限

配制0.0、5.0、10.0、20.0 mg/L的锶系列标准溶液,保持3% HNO_3 酸度,在线BC3双毛细管进样,粗管进标准系列,细管进10.0 g/L十二烷基磺酸钠溶液,绘制锶标准曲线。锶的质量浓度在20 mg/L以内与吸光度成良好的线性关系,线性回归方程为 $A=0.01681\rho-0.00076$,相关系数为0.9999。

取样品空白溶液在仪器工作条件下测定20次,计算测定值的标准偏差(s),以 $3s$ 作为方法的检出限,检出限为0.001 mg/L(以消解液表示),就样品而言检出限为0.1 $\mu\text{g/g}$ 。

2.7 样品分析

测定张家村农贸市场上的2种不同颜色海带中的锶含量,同时做了加标回收实验,各取5 mL试液,加入5 mL 5.0 mg/L的锶标准溶液,计算回收率,结果见表3。

表3 样品分析结果 ($n=6$)
Table 3 Analytical results of real samples ($n=6$)

样品	称样量/g	测定值/ ($\mu\text{g/mL}$)	样品中含 ($\mu\text{g/mL}$)	加标量/ ($\mu\text{g/mL}$)	测得总量/ ($\mu\text{g/mL}$)	相对标准 偏差/%	回收 率/%
黄海带-I	0.4123	5.73	694.9	5.0	5.55	1.9	107.4
黄海带-II	0.4448	6.13	689.1	5.0	5.51	3.6	97.8
绿海带	0.4735	6.85	723.3	5.0	5.88	3.2	98.2

3 结论

该法运用在线双毛细管进样技术测定了海带中的微量锶,利用双毛细管在线抑制、在线稀释的功能,省却了预先加入抑制剂的繁琐,节约了大量的抑制剂溶液,一次配制即可满足上百个样品的测量需求。通过在线加入表面活性剂,不仅提高了空气乙炔焰测定锶的灵敏度,而且抑制了共存元素的干扰。方法简单快速、成本低廉,适合海产品中微量锶的测定。

参考文献:

- [1] 钟国秀,黄清华,高琳. 偶氮氯膦III光度法测定锶铁合金中锶[J]. 冶金分析, 2012, 32(9): 78-80.
- [2] 武丽平,袁红战,祝云军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定天然卤水中锶[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(6): 648-652.
- [3] 梁冬松,黄一帆. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定蛤蚧中锌、铁、锶、钙、镁[J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(6): 568-569.
- [4] 吴伟,李冰,董迈青,等. ICP-AES法测定南翼山油田水中的锶[J]. 盐湖研究, 2007, 15(3): 48-50.
- [5] 李珮斯,苏永祺,任露陆,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定豆类中的锶[J]. 现代食品科技, 2010, 26(2): 203-205.
- [6] 梁旭霞,陈玮,钟志雄,等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定牙膏和化妆品中的锶和其它8种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(12): 1409-1412.
- [7] 苏星光,冯刚,张家骅,等. 火焰原子吸收光谱法测定环境样品中的锶[J]. 分析仪器, 2003, 34(3): 28-31.
- [8] 董仕林,富志国,郑文榜. 食品中锶的原子吸收测定法[J]. 理化检验: 化学分册, 1997, 33(4): 164-165.
- [9] 王金成,郑衍生. 磺基水杨酸存在下微量进样乙炔-空气火焰原子吸收光谱法测定锶[J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(2): 163-166.
- [10] 杨宗慧,杨振华. 空气-乙炔火焰原子吸收法测定水中锶[J]. 环境科学导刊, 2007, 26(4): 94-96.
- [11] 商博东,王翔冬,张耀亭,等. 火焰原子吸收法测定饮用天然矿泉水中微量锶的探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(1): 54.
- [12] 江映,彭加强. 火焰原子吸收光谱法测定地质样品中的锶[J]. 内蒙古石油化工, 2009, 19(23): 25-26.
- [13] 谢金成,何宗莉. 火焰原子吸收法测定富锶食品中的锶[J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(4): 733-734.
- [14] 张予新,杨秀琴. 火焰原子吸收法测定海产品中锶含量[J]. 河北化工, 2008, 31(9): 67-69.
- [15] 陈丽丽. 火焰原子吸收法测定水中锶加入EDTA与La的比较[J]. 中国实用医药, 2009, 4(36): 258-259.
- [16] 张勇,谢淑婧,潘景浩. 乳化剂OP存在下乙炔-空气火焰吸收法测定人发中锶[J]. 分析实验室, 1997, 16(2): 81-83.
- [17] 龚治湘. 双毛细管在原子吸收中的应用研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(增刊1): 130-131.
- [18] 莫桂花,王志畅,龚治湘. 在线双毛细管火焰原子吸收法测定矿石中高含量铅[J]. 化学工程师, 2007(5): 31-32.
- [19] 龚治湘,崔利荣. 在线双毛细管-氢化物火焰原子吸收光谱法测定砷、锑、铋、汞、硒和锡[J]. 分析化学, 2006, 34(4): 589.
- [20] 卫碧文,廖俊文,龚治湘,等. 在线标准加入火焰原子吸收光谱法测定纽扣电池中铅和镉[J]. 理化检验: 化学分册, 2006, 42(10): 815-817.
- [21] 龚治湘. 微型多功能进样装置: 中国, ZL200420084256.7[P]. 2005-08-24.
- [22] 李桂华,候法菊,崔建军,等. 原子吸收法测定海带微量元素的含量[J]. 食品科技, 2006, 32(5): 100-102.
- [23] 张万锋,王书民. 火焰原子吸收法测定海带中的铁、钙和钴[J]. 商洛学院学报, 2007, 21(2): 42-44.
- [24] 焦琳娟,郭锦荣. 分光光度法同时测定海带中钙镁的含量[J]. 韶关学院学报: 自然科学版, 2006, 27(12): 70-72.
- [25] 姜桥,陈雷,姜喜山. 氢化物发生原子荧光法测定海带中铅含量[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(8): 4764-4769.
- [26] 贺攀红,龚治湘. 火焰原子吸收光谱法测定矿石中微量钼[J]. 理化检验: 化学分册, 2012, 48(3): 360-361.