

氢化物原子荧光光谱法测定黄酒中铅的含量

Determination of Lead in Yellow Wine by Hydride Atomic Fluorescence Spectrophotometry

韦永先, 韦 敢, 覃 智

WEI Yong-xian, WEI Gan, QIN Zhi

(河池市产品质量监督检验所, 广西河池 547000)

(Hechi Products Quality Supervision and Inspection Institute, Hechi, Guangxi, 547000, China)

摘要:采用氢化物原子荧光光谱法测定黄酒中铅的含量,对仪器条件和反应条件进行了选择和优化。在选定的操作条件下,方法的检出限为 $0.0295\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,相对标准偏差小于10%,回收率为92.7%~99.0%。该方法具有简便、准确、可靠、干扰少的优点。

关键词:铅 黄酒 原子荧光光谱法

中图分类号:O657.3 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2011)03-0193-03

Abstract: Hydride generation atomic fluorescence spectrometric method was applied to the determination of lead in yellow wine and the instrument conditions were optimized. In selected conditions, the detected limit of this method was $0.0295\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the relative standard deviations (RSD) was less than 10% and the recoveries was 92.7%~99.0%. The method is accurate and precise with less disturbance.

Key words: lead, yellow wine, atomic fluorescence spectrophotometry

铅是一种重金属元素,具有蓄积性、多亲和性,人体经口摄入过量的铅可以引发中毒,因此,对铅的检测就显得十分重要。根据我国食品卫生标准的要求,铅是酒类卫生指标的必检项目之一。国家标准^[1]限定黄酒中铅 $\leq 0.5\text{mg/L}$ 。氢化物原子荧光光谱法^[2]是近几年来发展较快的一种新技术,它是介于原子发射光谱法(AEs)和原子吸收光谱法(AAS)之间的光谱分析技术,具有原子吸收光谱和原子发射光谱两种技术的优势并克服了其某些方面的不足。本研究采用氢化物原子荧光光谱法测定黄酒中铅的含量。结果显示,该方法适于黄酒等样品中铅的测定,具有简便快速、基体干扰少、灵敏、精密、准确的特点,值得推广应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AFS-3100型双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司出品),配有计算机处理系统及铅的空心阴极灯。

铅标准储备液 $1.0\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ (由国家标准物质研究中心提供),逐级稀释至 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 铅标准使用液;2.0%(V/V)盐酸溶液;100g/L铁氰化钾溶液;10g/L草酸溶液;盐酸、硝酸、高氯酸为优级纯,硼氢化钾、氢氧化钾、铁氰化铁、草酸为分析纯,水为超纯水。

样品是广西东兰墨米酒厂生产的墨米酒(甜型黄酒)。硼氢化钾+铁氰化钾+草酸溶液:称取3.0g氢氧化钾溶于适量水中,加入10.0g硼氢化钾,混匀,加入75ml 100g/L铁氰化钾溶液,搅匀后再加入10g/L草酸溶液20ml,加水定容至500ml,搅拌均匀,过滤备用,此液为临时配制。

收稿日期:2011-02-18

修回日期:2011-04-25

作者简介:韦永先(1968-),男,工程师,主要从事食品检验和矿产品检验工作。

1.2 仪器条件

灯电流 80mA, 光电倍增管负高压 270V, 原子化器高度 9.0mm, 载气流量 $400\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 屏蔽气流量 $900\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 读数时间 10.0s, 延时时间 1.0s。测量方法: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积; 载流 2%(V/V) 盐酸溶液。

1.3 样品处理

准确吸取试样 2.00~5.00ml(视糖量而定)于 250ml 锥形瓶中, 加少量水, 置于电热板上加热蒸发掉酒精, 冷却后加入硝酸+高氯酸(4+1)10.0ml, 摇匀浸泡, 放置过夜, 同时做两份试剂空白。次日置于电热板上加热消解, 至消化液呈淡黄色或无色(如消解过程中色泽较深, 稍冷补加少量硝酸, 继续消解), 稍冷加入 20ml 水再继续加热赶酸, 至消解液近干(湿盐状)。稍冷加少量水溶解, 并转移入事先装有 0.40ml(1+1)盐酸的 10ml 比色管中, 定容并摇匀备用。

1.4 制作标准工作曲线

分别精确吸取 $1.0\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铅准使用液(μl) 0、50、100、200、400、600 于 10ml 比色管中, 加 0.40ml(1+1) HCl 溶液, 加水至刻度, 摇匀待测。该标准系列浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)分别为 0.00、5.00、10.00、20.00、40.00、60.00。

2 结果与分析

2.1 仪器条件的优化

按表 1 和表 2 对负高压、灯电流、原子化器高度、载气流量、屏蔽气流量设置好参数, 分别对空白溶液和 $20.0\mu\text{g/L}$ 铅标准溶液测定荧光值强度, 计算其信噪比, 选择最高信噪比为最佳工作条件。经试验最佳工作条件为负高压 270V、灯电流 80mA、原子化器高度 9.0mm、载气流量 $400\text{ml}/\text{min}$ 、屏蔽气流量 $900\text{ml}/\text{min}$ 。

表 1 负高压和灯电流试验

荧光值	负高压(V)				灯电流(mA)			
	260	270	280	290	60	70	80	90
I_0	330.66	488.66	679.99	881.97	529.12	591.93	693.87	764.02
I_f	824.86	1538.40	1995.70	2529.08	1100.42	1423.44	1790.90	1963.94
I_f/I_0	2.49	3.15	2.93	2.87	2.08	2.40	2.58	2.57

2.2 载流盐酸浓度的影响

铅的氢化物生成条件对酸度的要求十分苛刻, 一般要求反应后废液的 pH 值为 8~9 最适合。本方法分别测试了盐酸浓度为 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 时的荧光强度值。结果显示盐酸浓度

为 2.0% 时荧光强度值最高, 盐酸浓度低于或高于 2.0% 时, 荧光强度值都逐渐降低。所以本方法选择盐酸浓度为 2.0%。

2.3 硼氢化钾(KOH 介质)+铁氰化钾体系+草酸体系

在优化的工作条件下, 在该体系中分别改变铁氰化钾、草酸、氢氧化钾、硼氢化钾溶液的浓度, 选择最佳配比条件。

2.3.1 铁氰化钾浓度的选择

在不改变硼氢化钾、氢氧化钾、草酸浓度的条件下, 本方法试验 0.0%~2.0% 铁氰化钾浓度对荧光强度值的影响。试验结果表明, 铁氰化钾浓度在 1% 以下时, 荧光强度值随着浓度的增加而增加, 浓度为 1.0%~2.0% 时荧光强度值无明显变化并趋于稳定。本方法选择铁氰化钾浓度为 1.5%。

2.3.2 草酸浓度的选择

在不改变硼氢化钾、氢氧化钾、铁氰化钾浓度的条件下, 本方法试验了 0%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.10% 草酸对荧光强度值的影响。试验结果表明, 草酸浓度太高, 荧光强度值略有降低, 当草酸浓度为 0.04% 时信噪比最高, 所以本方法选择草酸浓度为 0.04%。

2.3.3 氢氧化钾浓度的选择

配制硼氢化钾溶液必须加入一定量的氢氧化钾以保证溶液的稳定性, 过低的氢氧化钾浓度不能有效地防止硼氢化钾的分解, 由于铅对反应酸度要求很严, 需要一定量的氢氧化钾调节酸度。试验结果表明, 氢氧化钾浓度太低或太高, 荧光强度值都低, 当氢氧化钾浓度为 0.5%~0.7% 时, 荧光强度值最高, 排出废液的 pH 值约为 8, 所以本方法选择氢氧化钾浓度为 0.6%。

2.3.4 硼氢化钾浓度的选择

硼氢化钾浓度的高低对荧光强度值的大小影响较大, 在不改变氢氧化钾、草酸、铁氰化钾浓度的条件下, 本方法比较硼氢化钾浓度为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、4.0% 时荧光强度值的变化情况。试验结果表明, 硼氢化钾浓度在 2.0% 以下时, 荧光强度值随着浓度的增加而增加, 硼氢化钾浓度在 2.0% 以上时, 荧光强度值随着浓度的增加反而下降, 所以本方法选择硼氢化钾浓度为 2.0%。

2.4 不同体系测定同一浓度系列的标准曲线及回归方程的比较

分别配制铅标准系列浓度($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)为 0.0、

表2 原子化器高度、载气流量和屏蔽气流量试验

荧光值	原子化器高度(mm)			载气流量(ml/min)			屏蔽气流量(ml/min)		
	8	9	10	300	400	500	800	900	1000
I_0	540.14	494.10	489.48	372.25	465.87	399.12	476.09	471.61	480.96
I_f	1936.76	1914.83	1813.29	2183.10	2744.45	2321.72	2707.60	2730.62	2732.06
I_f/I_0	3.59	3.88	3.70	5.86	5.89	5.82	5.69	5.79	5.68

10.0、20.0、40.0、60.0,介质盐酸浓度为2.0%,硼氢化钾浓度为2.0%,载流盐酸浓度为2.0%,在同一仪器工作条件下,采用两种体系分别进行测定,即一种是在铅标准系列溶液中加入草酸及铁氰化钾溶液,另一种是铅标准系列溶液中不加入草酸及铁氰化钾溶液,而是将其加入到硼氢化钾溶液中,分别对铅标准系列进行测定,前者的标准曲线方程为 $I_f = 107.306C + 513.456$,相关系数 $r = 0.9969$,而后者的标准曲线方程为 $I_f = 99.916C + 39.538$,相关系数 $r = 0.9998$ 。结果表明,前者标准曲线线性关系相对较差,而后者标准曲线呈良好的线性关系。

2.5 相对标准偏差和检出限的测定

在仪器工作站中设定好相关参数,对 $20.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅标准溶液进行11次测定,其荧光强度值的标准偏差除以测量平均值,得到相对标准偏差 $RSD = 1.3\%$ 。将空白溶液进行11次测量,再测定标准工作曲线,根据计算公式 $DL = 3 \times SD \times K$ 得出检出限为 $0.0295 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (式中 DL 为检出限, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; SD 为空白溶液标准偏差; K 为标准工作曲线斜率的倒数。)

2.6 加标回收率的测定

准确量取同一黄酒样品3份,分别加入 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 铅标准溶液 $100 \mu\text{l}$ 、 $200 \mu\text{l}$ 、 $300 \mu\text{l}$,按照本方法处理样品并最后定容至 10ml 进行加标回收试验,试验结果表明回收率为 $92.7\% \sim 99.0\%$ 。详见表3。

2.7 样品的测定

按照本方法分别对3个黄酒样品,编号为1、2、3进行测定。样品测定结果(表4)满意。

表3 加标回收率

样品编号	本底值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 (%)
1	25.31	10.00	34.58	92.7
2	25.31	20.00	44.83	97.6
3	25.31	30.00	55.01	99.0

表4 样品测定结果

样品编号	测定值($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		
	1	2	平均值
1	0.055	0.059	0.057
2	0.025	0.028	0.027
3	0.048	0.047	0.048

3 结束语

本方法采用氢化物原子荧光光谱法,以硼氢化钾+铁氰化钾+草酸为体系在线将样品中的 Pb^{2+} 氧化为 Pb^{4+} 并形成铅烷测定黄酒中铅的含量,结果满意。该方法操作简便,灵敏度高,检出限低,结果准确可靠,值得推广应用。

参考文献:

- [1] 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家标准编(1)[M]. 北京:中国标准出版社,1992: 366-369.
- [2] GB 5009.12-2010. 食品安全国家标准食品中铅的测定[S]. 2010-03-26.

(责任编辑:邓大玉)