

氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定酒中痕量铅

高 舸¹ 唐莉嘉¹ 陶 锐¹ 刘 虹²

(1. 成都市疾病预防控制中心,四川 成都 610021;2. 四川大学,四川 成都 610000)

摘 要:为测定酒中的痕量铅建立了痕量铅的断续流动氢化物发生 - 原子荧光光谱测定方法。采用酸洗活性碳脱铅处理 $K_3Fe(CN)_6$,使空白值大大下降,改善了方法检出限。对 $K_3Fe(CN)_6 - KBH_4 - HCl$ 铅烷发生体系的条件、共存元素的干扰进行了研究,并分别测定了白酒、葡萄酒、啤酒等样品中的痕量铅,加标回收率为 98.6 %~102.8 %,RSD 值 ($n = 6$) 为 0.2 %~2.9 %,方法检出限为 0.12 $\mu g/L$ 。本法准确、灵敏、简便,完全符合痕量分析要求。

关键词:铅;原子荧光光谱法;氢化作用;酒精性饮料

Atomic fluorescence spectrometric determination of lead in wine by hydride generation

GAO Ge, TANG Li-jia, TAO Rui, LIU Hong

(Chengdu Municipal Center for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610021, China)

Abstract: A method for determination of trace lead in wine by intermittent flow HG-AFS was founded. The detection limit was effectively improved by treating $K_3Fe(CN)_6$ with activated carbon. The conditions for $K_3Fe(CN)_6 + KBH_4 + HCl$ system of generation of PbH_4 and the interference of foreign ions were discussed. The detection limit of this method was 0.12 $\mu g/L$ and it's RSD ($n = 6$) was in the range of 0.2 % to 2.9 %. The recovery was 98.6 %~102.8 %. This method is accurate, simple and sensitive. It is accorded with the demand of trace element analysis.

Key word: Lead; Spectrometry, Fluorescence; Hydrogenation; Alcoholic Beverages

铅是常见的重金属污染物,广泛存在于大气、土壤、水和食物中,易通过消化道、呼吸道而被人体吸收。铅在人体内具有蓄积性,过量铅对人体有很大危害。目前常见的痕量铅测定方法有双硫脲比色法^[1]、原子吸收光谱法^[2,3]、ICP - AES 法^[4]等。氢化物发生 - 原子荧光光谱法被认为是测定铅的高灵敏度方法,并且简便、自动化程度高、仪器价廉,已广泛应用于各类样品中铅的测定^[5-8]。本文对 $K_3Fe(CN)_6 - KBH_4 - HCl$ 铅烷发生体系的条件、共存元素的干扰进行了研究,优化了测定条件,尤其是 $K_3Fe(CN)_6$ 经酸洗、活性碳脱铅处理后,检出限有了很大改善,且更为稳定。将所建立的酒中痕量铅的氢化物发生 - 原子荧光光谱法用于白酒、葡萄酒、啤酒等样品中痕量铅的测定,结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 仪器 AFS - 830 型双道原子荧光光度计(北京吉大小天鹅仪器有限公司)。

作者简介:高舸 女 副主任技师

1.2 试剂 盐酸($\rho_{20} = 1.19\text{ g/ml}$):保证试剂。氢氧化钾:保证试剂。

硼氢化钾溶液(20 g/L) 称取 5 g 氢氧化钾溶于 200 ml 去离子水中,加入 10 g 硼氢化钾溶解后,稀释至 500 ml,临用新配。

酸洗活性碳 取颗粒活性碳 100 g 于 1 000 ml 烧杯内,加 10 %盐酸 800 ml,煮沸 30 min,冷却后倾去上清液。碳粒用去离子水以倾泻或过滤法洗至滤液不含铁离子, pH 6~8,于 120 $^{\circ}C$ 活化 4 h 后备用。

铁氰化钾溶液(200 g/L) 称取 20 g 分析纯铁氰化钾溶于 100 ml 去离子水中,加入酸洗活性碳 2 g,搅拌 20 min,放置 6 h 以上过滤,滤液备用。

铅标准使用液(0.10 $\mu g/ml$) 用去离子水逐级稀释 1 000 $\mu g/ml$ 的铅标准溶液(国家钢铁研究总院研制)至 0.10 $\mu g/ml$ 。

1.3 方法

仪器参数 氩气气压 0.2~0.3 MPa;氩气流量:载气 500 ml/min,屏蔽气 1 000 ml/min;负高压 250 V;

灯电流 50 mA;原子化器温度 200 °C;读数时间 10 s;延迟 1 s。

校正曲线的制作 吸取铅标准使用液 0.00、1.25、2.50、5.00、10.00、15.00 ml 于一系列 25 ml 容量瓶中,加入 1+1 盐酸 1.0 ml,铁氰化钾溶液 2.5 ml,去离子水定容,摇匀,放置 30 min 左右,即可进行测定。

样品处理 白酒 吸取 10.0 ml 试样于蒸发皿中,沸水浴上挥干后,加 1+1 盐酸 0.4 ml 及少许水洗涤,转入 25 ml 容量瓶中,分别加入 1+1 盐酸 0.6 ml、铁氰化钾溶液 2.5 ml,去离子水定容,摇匀待测。

葡萄酒、啤酒 吸取 10.0 ml 试样于三角瓶中,加数粒玻璃珠,电热板上低温蒸干,取下稍冷,加入硝酸+高氯酸(9+1) 10.0 ml,电热板上蒸至冒白烟,加 10 ml 去离子水赶酸,放冷后,用去离子水洗涤并转入 50 ml 容量瓶,定容至刻度,摇匀。吸取消液 10.0 ml 于 25 ml 容量瓶中,用 6 mol/L 氢氧化钠调至 pH 6~7,分别加入 1+1 盐酸 1.0 ml、铁氰化钾溶液 2.5 ml,去离子水定容,摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 反应介质酸度及硼氢化钾浓度的选择 在选定的实验条件下,试验了不同浓度的盐酸及硼氢化钾对铅荧光信号的影响,结果见图 1。当 KBH_4 为 1%,HCl 为 1%时,铅的荧光强度(I_f)值较大;当 KBH_4 为 2%~4%,HCl 为 2%时 I_f 值最大。当盐酸浓度大于 2%,则 I_f 值迅速下降,其原因是过量的盐酸将产生更多的氢气,稀释了铅烷气体,导致 I_f 值降低。另外氢气的荧光猝灭效应,也可能是 I_f 值下降的原因^[6]。图 1 所显示的盐酸、硼氢化钾及 I_f 值三者关系中, I_f 值与盐酸浓度关系呈峰形,说明铅烷发生的反应介质酸度范围很窄。因此盐酸浓度与用量的准确性,将会对各项分析性能指标产生较大影响。本文选择 2% KBH_4 及 2% HCl。

2.2 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 试剂的影响

2.2.1 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 试剂对空白荧光信号的影响及消除 陶锐等^[9]在研究 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KBH}_4 + \text{HCl}$ 体系氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅时,发现铁氰化钾试剂质量对分析性能有一定影响,并证实了铁氰化钾试剂中杂质铅是导致试剂空白溶液荧光信号产生的原因之一,给分析过程中带入的偶然误差是产生噪声的离散源,影响了检出限。本文采用酸洗活性碳可有效吸附除去铁氰化钾试液中的铅,较大程度地降低了空白溶液的荧光信号,改善了分析方法检出限。

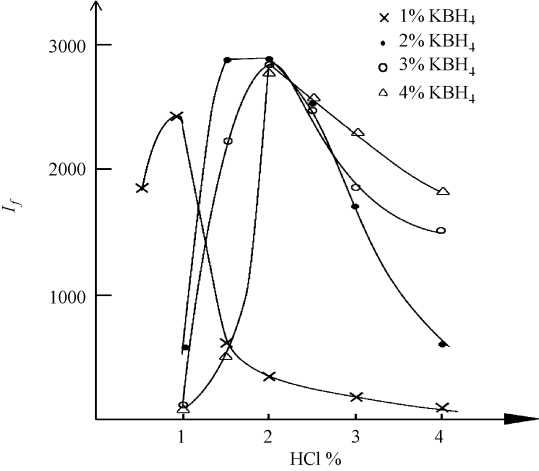


图 1 盐酸及硼氢化钾浓度的影响

2.2.2 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度及其放置时间的影响

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为铅烷发生的增感剂,其浓度的变化也会影响铅的荧光强度。实验发现,在 1%~10% 范围内铅的荧光强度达到最高且出现平台区,见图 2。本文建议选择 2% 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

加入 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 定容后,室温下放置 10 min 以上即可进行测定,2 h 内铅的荧光强度变化值基本恒定,图 3。

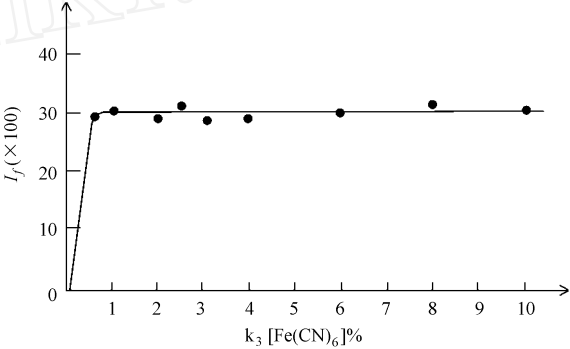


图 2 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 浓度对铅荧光强度的影响

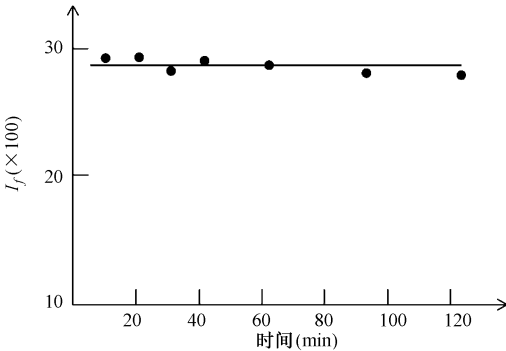


图 3 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 放置时间的影响(室温)

2.3 共存元素的干扰 共存元素干扰是影响 HG-AFS 分析性能的重要因素之一。张佩瑜^[3]在研究 HG-AAS 测定铅时,提出了用 0.2% 邻菲罗啉-0.2% 硫氰酸钠-0.4% 草酸混合抑制剂,目前被

广泛用于 HG-AFS 测定铅的方法中。文献[10]曾指出草酸本身具有抑制铅发生效率的作用,一定程度上降低了分析灵敏度。 $K_3Fe(CN)_6$ 作为铅烷发生的增感剂,兼有氧化和络合的性质。王光健等^[2]曾用手动氢化物发生-原子吸收光谱法比较了 $K_3Fe(CN)_6$ 、 H_2O_2 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 等几种铅烷发生体系,指出 $K_3Fe(CN)_6$ 体系受共存元素干扰最小。因此本文在选定的实验条件下,重新考察了过渡元素及可形成氢化物元素两类重要元素对 10 $\mu g/L$ Pb^{2+} 的干扰情况,以相对荧光强度变化在 $\pm 10\%$ 以内为不干扰范围,测试了共存元素的干扰最大允许限量分别为 Fe^{3+} 2、 Co^{2+} 4、 Cu^{2+} 2、 Ni^{2+} 6、 Cd^{2+} 7、 Mn^{2+} 8、 Zn^{2+} 20、 Cr^{6+} 40、 V^{5+} 15、 As^{3+} 0.3、 Sb^{3+} 0.8、 Bi^{3+} 2、 Te^{4+} 1.8、 Se^{4+} 4、 Sn^{2+} 10 mg/L 。由于酒中上述共存元素含量较低, $K_3Fe(CN)_6$ 作为干扰抑制剂可完全满足测定要求。

2.4 试样处理 由于反应介质酸度对铅荧光信号影响较大,因此在试样消化终点应尽量赶完硝酸和高氯酸,并且在配制测定液时,需先用碱液调至 pH 6~7 后再加入 1+1 盐酸 1.0 ml,从而保证反应介质酸度恰为铅烷发生的最佳酸度。

表1 样品测定结果及精密度与准确度					
试样号	样液测定均值($\mu g/L$)	加标值($\mu g/L$)	测定均值($\mu g/L$)	回收率(%)	RSD(%)
白酒1	2.9	5.0	8.0	102.0	0.7
		10.0	13.4	105.0	1.1
		20.0	23.0	100.5	0.9
白酒2	0.9	5.0	5.9	100.0	2.9
		10.0	11.3	104.0	1.6
		20.0	21.1	101.0	0.2
白酒3	1.9	5.0	6.8	98.0	1.1
		10.0	12.3	104.0	1.2
		20.0	22.0	100.5	0.8
白酒4	3.2	5.0	8.3	102.0	0.9
		10.0	12.5	93.0	0.6
		20.0	23.5	101.5	0.3
白酒5	1.5	5.0	6.4	98.0	1.3
		10.0	10.8	93.0	0.9
		20.0	20.4	95.0	0.8
葡萄酒1	2.0	10.0	12.4	104.0	0.4
		20.0	23.3	106.5	0.3
		40.0	42.8	102.0	0.4
葡萄酒2	1.7	10.0	11.0	93.0	2.1
		20.0	23.6	109.5	1.8
		40.0	42.0	100.8	0.4
啤酒	1.0	10.0	10.2	92.0	1.8
		20.0	22.5	107.5	0.7
		40.0	41.3	100.8	0.6

2.5 分析性能指标

2.5.1 线性范围及检出限 本法中铅浓度在 0~60 $\mu g/L$ 范围内有良好的线性关系,相关系数 $r > 0.999$,校准灵敏度($\Delta x/\Delta C$)为 117.9 $\mu g/L$ 。

由于 $K_3Fe(CN)_6$ 经脱铅处理,所以空白荧光信号大大下降,且较为稳定。试剂空白连续测定 11 次,其标准偏差与校正曲线斜率的比值的 3 倍为检出限。本方法批间测定($n = 7$)检出限全距为 0.07~0.18 $\mu g/L$,平均值为 0.12 $\mu g/L$ 。

2.5.2 准确度与精密度 分别测定了白酒、葡萄酒、啤酒等试样的加标回收率,并计算其精密度,结果见表 1。高、中、低 3 种浓度的平均加标回收率分别为 100.3%、102.8%、98.6%,RSD 值($n = 6$)为 0.2%~2.9%。由此可见,方法准确度和精密度完全符合痕量分析要求。

参考文献

[1] GB/T 5009.12—2003. 食品卫生检验方法(理化部分)[S].
[2] 王光健,鲁长豪.用氢化物发生-原子吸收光谱法测定食品中铅[J]. 华西医学学报,1986,12(2):135-138.
[3] 张佩瑜,胡志勇.铅的氢化物原子吸收光谱法研究及地球化学样品中铅的测定[J]. 分析化学,1987,15(5):404-408.
[4] Ikeda M, Nishibc J. Determination of lead at the $ng\ ml^{-1}$ level by reduction to plumbome and measurement by inductivity coupled plasma emission spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 1981,125(1):109-115.
[5] 孙汗文,锁然.氢化物原子荧光法测定中草药中痕量铅[J]. 理化检验化学分册,2002,38(10):506-508.
[6] 郭德济,吴敏.氢化物-无色散原子荧光法同时测定试剂盐酸中痕量锡和铅[J]. 化学试剂,1996,18(6):346-348.
[7] 张平,尚鹏.氢化物发生原子荧光法测定化妆品中微量铅[J]. 武汉化工学院学报,2002,24(4):22-24.
[8] 谢晖,喻海雅,郑恩.用氢化物-原子荧光法测定水处理剂中微量铅[J]. 理化检验-化学分册,1999,35(7):313-316.
[9] 陶锐,高舸.氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究(1)铁氰化钾试剂的影响[J]. 中国卫生检验杂志,2004,14(3):282-284.
[10] 高舸,陶锐.氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究(II)共存元素干扰的抑制[J]. 中国卫生检验杂志,2004,14(6):657-659.

[收稿日期:2005-01-16]

中图分类号:R15;O657.31;TS262.2;O614.433 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2005)05-0425-03

