

氢化物原子荧光法测定食品中锡

毛 红 赵 榕 北京市卫生防疫站 (100013)

目前测定食品中锡的分析方法有比色法、原子吸收法、极谱法,也有用氢化物原子荧光法测定地矿样品的报导,但未见氢化物原子荧光法测定食品样品的报导,我们应用本方法对12种市售罐装食品进行了测定,获得满意的结果。

1 材料与方法

1.1 原理 样品经酸加热消化,锡被氧化成四价锡,在硼氢化钠的作用下生成锡的氢化物,并由载气带入原子化器中进行原子化,在特制锡空心阴极灯的照射下,基态锡原子被激发至高能态,在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与锡含量成正比。与标准系列比较可进行定量分析。

1.2 试剂与仪器 高氯酸(优级纯)+硝酸(优级纯)混合酸(1+4);10%(v/v)硫酸溶液;0.7%(g/mL)硼氢化钠溶液(含0.2%NaOH);15%(g/mL)硫脲+15%(g/mL)抗坏血酸溶液(1+1);锡标准应用液1000ng/mL(用10%硫酸配制)。

AFS-220型氢化物原子荧光光度计(北京海光仪器公司);电热板(北京市清河电器厂)。

1.3 样品处理

1.3.1 称取1~5g样品于锥形瓶中,加1mL浓硫酸、10mL高氯酸+硝酸混合酸(1+4),3粒玻璃珠,放置过夜。次日置电热板上加热消化,如酸液过少,可适当补加硝酸,继续消化至无色透明(即冒

白烟),待液体体积近1mL时取下冷却。用水将消化样品转入50mL容量瓶中,定容至刻度,摇匀备用。(同时做空白实验)。

1.3.2 分别取定容后的样品10mL于15mL比色管中,加入2mL15%硫脲+15%抗坏血酸溶液(1+1),摇匀。

1.4 标准系列 分别吸取1000ng/mL锡标准应用液0.00、0.10、0.50、1.00、1.50、2.00mL于15mL比色管中,分别加入10%硫酸2.00、1.90、1.50、1.00、0.50、0.00mL,用水定容至10mL再加入2mL15%硫脲+15%抗坏血酸溶液(1+1)。相当于锡浓度0.00、10.00、50.00、100.00、150.00ng/mL。

1.5 最佳仪器条件 应用正交设计确定了最佳仪器条件:炉温900℃;炉高:10mm;负高压:350V;灯电流:80mA;屏蔽气:1200mL/min;载气:500mL/min;NaBH₄浓度:0.7%;加液时间:8s;延迟时间:1s;读数时间:15s;进样体积:2mL;定量方式:峰面积。

2 结果

2.1 线性范围、方法的检出限、精密度

本法线性范围宽0.23~500.00ng/mL, $r=0.999$ 。对11件同一样品进行测定得方法的精密度5.4%,方法的最低检出限0.23ng/mL。

2.2 方法的准确度

2.2.1 标准物质的测定 国家标准物质

中只有灌木枝叶有锡的参考值。分别取 11 份样品进行测定，结果见表 1。

表 1 标准物质测定结果				ng/mL
样品名称	测定次数	测定值	平均值	参考值
灌木枝叶	11	249.06 ~ 298.54	267.90	270

2.2.2 样品标回收实验 对两种样品加标测定结果表明，测定值与参考值吻合。回收率范围 86% ~ 104%，结果见表 2。

表 2 锡含量测定方法的准确度						ng/mL
样品名称	样品本底	加标量	测定件数	测定值范围	回收率范围 %	
灌木枝叶	10.66	10	4	19.43 ~ 20.77	88 ~ 101	
		30	3	36.49 ~ 40.11	86 ~ 98	
		40	4	46.02 ~ 49.80	92 ~ 102	
午餐肉	8.99	100	4	96.71 ~ 112.91	88 ~ 104	

3 讨论

3.1 不同酸介质及浓度的影响

3.1.1 实验了盐酸、硝酸、硫酸中锡的本底值 3 种酸的本底值差异较大，硫酸最低，故本实验选用硫酸介质。

3.1.2 硫酸浓度的选择 分别实验了加与不加掩蔽剂时不同硫酸浓度的影响。不加掩蔽剂硫酸浓度在 1.5% ~ 2.2% 时荧光信号最强，而加入掩蔽剂硫酸浓度在 0.5% ~ 2.2% 之间荧光信号最强。故本实验使用硫酸浓度在 0.5% ~ 2.2% 之间均可。

3.2 共存离子的影响及消除 针对食品基体复杂的特点，对 22 种元素进行了实验，结果表明，绝大部分离子不干扰锡的测定，但铜在 30 $\mu\text{g/mL}$ 、砷在

1 $\mu\text{g/mL}$ 时产生负干扰。为了抑制以上 2 种离子的干扰，我们比较了 5 种掩蔽体系： $\text{KFe}(\text{CN})_4$ ；EDTA；硫脲；抗坏血酸；硫脲—抗坏血酸。结果表明，锡标准溶液中加入 EDTA 产生大量沉淀； $\text{KFe}(\text{CN})_4$ 明显抑制锡的测定，故均不适合做掩蔽剂。抗坏血酸对锡没有影响，硫脲对锡的测定有增值作用，对后两者做了进一步研究。硫脲、抗坏血酸单一做掩蔽剂均有一定的改善，但不理想。而硫脲—抗坏血酸混合掩蔽剂浓度从 1% ~ 7% 均可消除干扰，尤以 3% 效果最佳。

4 小结

化学比色法灵敏度低，线性范围窄、操作烦琐，试剂用量大；火焰原子吸收法灵敏度低，空气—乙炔焰对锡的测定干扰大；石墨炉原子吸收法基体干扰大；极谱法多用于地矿样品的测定，虽然灵敏度高，但是用汞作电极对人体危害大。本方法灵敏度高、操作简单、快速、准确、干扰少、线性范围宽，易于推广使用，具有一定的科学性、先进性和实用性。

5 参考文献

1 王升章，郭小伟，氢化物—无色散原子荧光法测定地质样品中微量锡，理化检验（化学分册），1984，20（5）：15
2 李述信，原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法，分析化学译丛，第一集，1987
3 高鹤娟，苏德昭，沈文，等，食品卫生检验方法（理化部分）注解，北京：中国标准出版社，1987，101
4 郑用熙，分析化学数理统计方法，北京：科学出版社，1991，180