

蜂蜜中铅原子荧光光谱测定方法的改进

李孔寿 谢斌 刘纯英

(延平区疾病预防控制中心,福建 南平 353000)

摘要:为改进蜂蜜中的铅的检测方法,用酸性活性炭吸附分离铁氰化钾试剂中铅,以pH计控制消化液的酸度。在最佳的条件下,铅在0.00~40.00 μg/L范围内线性良好($r=0.9994$);方法检出限为0.21 μg/L;相对标准偏差为4.1%~5.0%;样品加标回收率为93.2%~109.4%。该方法简单、快速、重现性好、灵敏度高、检出限低,结果令人满意。

关键词:蜂蜜;铅;光谱法;荧光

Improvement on Determination of Lead in Honey by Atomic Fluorescence Spectrometry

LI Kong-shou, XIE Bin, LIU Chun-ying

(Yanping District Center for Disease Prevention and Control, Fujian Nanping 353000, China)

Abstract: To improve the determination of lead in honey, acidic active carbon was used to absorb the lead in the reagent potassium ferricyanide and pH meter was used to control the acidity of the digestive solution. Under the optimum condition, the linearity range of calibration curve of the lead was 0.00~40.00 μg/L ($r=0.9994$), the detection limit of this method was 0.21 μg/L, the relative standard deviation was 4.1%~5.0%; the rate of recovery was 93.2%~109.4%. The method is simple, rapid with good reproductivity, high sensitivity and low detection limit.

Key word: Honey; Lead; Spectrometry, Fluorescence

铅是一种有毒的重金属,经多种途径进入体内,长期摄入蓄积在体内到一定浓度可导致血液和神经系统疾病。铅的测定有原子吸收光谱法,氢化物原子荧光光谱法,二硫腙比色法,单扫描极谱法^[1],在氢化物——原子荧光光谱法中,由于铁氰化钾试剂中杂质铅使试剂空白溶液荧光信号产生,以及消化液酸度难以控制,使测定的准确度有误差。本研究对铁氰化钾处理及消化液的酸度控制进行了改进,能够有效地解决上述问题。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 AFS-2202E型双道原子荧光光度计,配有计算机处理系统及铅编码空心阴极灯(北京海光仪器公司)。

1.1.2 试剂 铅标准储备液(1000 μg/L 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;酸性活性炭:取颗粒活性炭100g于1000ml烧杯中,加10%(体积分数)盐酸800ml,煮沸30min,冷却后倾去上清液,炭粒用石英双蒸水以倾泻法洗至滤液不含铁离子,pH 6~8,于120℃活化4h后备用;10%铁氰化钾溶液:称取10g铁氰化钾于100ml石英双蒸水中,加入酸

性活性炭2g搅拌20min,放置6h以上过滤,滤液备用;2%硼氢化钾(含量97%):称取10g硼氢化钾溶于(2g/L)氢氧化钾溶液,并定容至500ml,混匀,用前现配。

硼氢化钾、氢氧化钾、铁氰化钾、草酸均为分析纯,盐酸、硝酸、高氯酸均为保证试剂,水为石英双蒸水,所有容器均用10%硝酸浸泡1d以上。

1.2 方法

铅测定工作条件 灯电流80mA,光电倍增管负高压270V;原子化器高度8.0mm;载流(Ar)流量400ml/min;屏蔽气流量1000ml/min;读数时间10.0s;延迟时间1s;测量方法校正曲线法;读取方式为峰面积;还原剂为硼氢化钾20g/L;掩蔽剂为盐酸(1+1)+酸性活性炭处理过铁氰化钾(100g/L)+草酸(10g/L);载流为盐酸(1+19)。

试样制备 称取2.5g蜂蜜于50ml锥型瓶中,加入混合酸[硝酸+高氯酸(4+1)]10ml,摇匀,同时在瓶口上放一小漏斗,浸泡过夜。次日在通风橱内电热板上消化,至消化液无色透明并伴有白烟时(如消化过程色泽较深,稍冷后补加少量硝酸继续消解),稍冷加入20ml水,继续加热赶酸至消化液1.0~2.0ml止,再加入水5ml,放冷后,在pH计下,滴加氨水,使溶液的pH值为8~9,转入50ml容量瓶中,并加入盐酸(1+1)1.0ml,草酸溶液(10g/L)0.5

作者简介:李孔寿 男 主任技师



ml,摇匀后再加入铁氰化钾(100 g/L) 1.00 ml,用水准确稀释至 50 ml,同时做试剂空白。

校正曲线制作 将1 000 μg/L 铅标准储备液逐步稀释为 1.0 μg/L 铅标准中间液,取中间液 0、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 ml 于 6 只 50 ml 容量瓶中,各加入盐酸(1+1) 1.0 ml,草酸溶液(10 g/L) 0.5 ml,摇匀,再加入铁氰化钾(100 g/L) 1.00 ml,并用水定容至刻度,配成 0.00、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00 μg/L 的标准系列,于样品一起上机测定。

2 结果与讨论

2.1 铁氰化钾对结果的影响 分析纯的铁氰化钾中含一定量的铅,会引起空白的荧光信号,对分析方法检出限产生影响,使测定结果产生偏差。由于活性炭可定量吸附水溶液的铅,并用于痕量铅分析中的分离富集(有研究者报道^[2]活性炭对 20%铁氰化钾溶液中的铅吸附 4 h,可使荧光信号下降 72%),因此,我们在 10%铁氰化钾溶液加入活性炭 2 g,进行铁氰化钾净化前后空白的荧光值(*f*)比较,数据经统计学配对比较分析。结果差异有统计学意义(*t* = 17.050, *P* < 0.001 表 1)。实验表明:脱铅后的空白溶液可较大地改善方法的检出限。

铅的氢化物生成只有在氧化剂存在的条件下才有较高的吸收率,铁氰化钾已广泛用于原子荧光测定痕量铅的增感剂,它使铅烷(Pb₄H)的发生效率大大提高又可抑制 Cu²⁺ 的干扰^[3]。当铁氰化钾(100 g/L)加入量大于 1.0 ml 时,荧光值稳定。

2.2 样品溶液中酸度对铅测定的影响 消化液的酸度对铅的测定结果影响很大。不同的酸度对氢化物生成的影响也不同,其产生的相对荧光值也不同。铅的氢化物发生反应对酸度要求十分苛刻。溶液的酸度不宜太高,太高会产生沉淀。同时,在消化过程中应注意赶酸。文献报道^[4]消化液酸度要求保持反应后溶液 pH = 8~9 为好。溶液偏酸时空白不稳定无法测定,偏碱时测量则出现不规则的骆驼峰。

表 1 铁氰化钾净化前后空白荧光值 *f*

序号	净化前	净化后
1	419.315	319.655
2	412.190	316.203
3	436.690	314.795
4	424.490	331.965
5	425.050	327.913
6	416.688	296.205
7	435.255	333.980
8	427.768	342.413
9	420.948	353.353
10	440.385	315.230
平均值	425.878	325.171

同时,在 50 ml 体系,铅标准储备液浓度为 20 μg/L,草酸、铁氰化钾量不变时,盐酸(1+1)加入量不同,对结果有一定的影响,见表 2。本法选择了加入 1.0 ml 盐酸(1+1),此时的酸度使得铅的测定结果有较好的灵敏度和回收率。

表 2 盐酸对结果的影响

盐酸(1+1)加入量(ml)	荧光强度(<i>f</i>)
0.00	584.033
0.25	692.288
0.50	1273.905
1.00	2886.725
1.50	2718.140
2.00	2249.667
3.00	227.648

2.3 消除干扰 氢化物-原子荧光光谱法测定铅的主要干扰来自 Cu、Fe、Ni、Co、Cd 等过渡元素及 Sn、Sb、As、Te 等可形成氢化物元素。由于测定铅的酸度要求范围较窄,因此不能通过调节酸度或降低 KBH₄ 浓度来降低干扰。用盐酸(1+1)-草酸(10 g/L)-铁氰化钾(100 g/L)体系可消除干扰^[3]。本法选择了加入盐酸(1+1) 1.0 ml,草酸溶液(10 g/L) 0.5 ml,铁氰化钾(100 g/L) 1.00 ml。目前此体系是受共存离子干扰最小且掩蔽干扰效果最好的体系^[3]。

2.4 校正曲线和方法灵敏度 在不同时间对铅在 0~40.00 μg/L 范围内测 4 次,平均相关系数为 0.999 4,校正曲线为 $y = 129.341x + 20.226$ (*y*—荧光强度,*x*—制备液浓度)。用试剂空白连续测定 11 次,用 AFS-2202E 软件系统按 $DL = 3k/b$ (*k*—标准偏差,*b*—斜率)计算最低检出限。本法的检出限为 0.21 μg/L。

2.5 方法的准确度试验 按照样品分析步骤对 3 份不同的样品采用加标回收率实验,结果铅的回收率 93.2%~109.4%(表 3)。

表 3 回收率实验结果

样品编号	本底值(μg/L)	标准加入量(μg/L)	测定值(μg/L)	回收率(%)
1	0.95	5.00	5.82	97.4
		10.00	10.27	93.2
2	0.77	10.00	10.18	94.1
		5.00	6.24	109.4
3	0.45	5.00	5.43	99.6

2.6 方法的精密度试验 应用该法对 3 份不同蜂蜜在相同的条件下进行 6 次测定,结果 RSD 为 4.1%~5.0%(表 4)。

表 4 精密度实验结果

样品编号	样品测定结果(mg/kg)						\bar{x}	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
1	0.019	0.018	0.020	0.018	0.019	0.020	0.019	4.7
2	0.015	0.014	0.016	0.015	0.016	0.015	0.015	5.0
3	0.019	0.018	0.018	0.017	0.018	0.019	0.018	4.1

洪雅县农村家宴管理的实践与思考

徐一丹¹ 杨 敢² 王全军² 白明贵² 李大敏² 张从新²

(1. 洪雅县卫生局, 四川 洪雅 620360; 2. 洪雅县卫生执法监督所, 四川 洪雅 620360)

摘要:为有效预防和控制农村家宴造成的群体性食物中毒和食源性传染病的发生,洪雅县从2002年开始在全县推行农村家宴管理。利用行政管理措施,采取申报登记、检查指导等卫生干预手段有效地预防和控制了农村家宴卫生安全事件的发生并取得了一定的成效。对推行农村家宴管理中存在的问题进行了分析,提出了对农村家宴的深化管理、制度建设、利用农村家宴管理推动农村健康教育等的思路。洪雅县的实践经验对农村家宴管理工作提供了借鉴。

关键词:食品;家庭;农村卫生;安全管理

Experience in Practising Administrative Management of Rural Familial Banquets in Hongya County

XU Yi-dan, YANG Gan, WANG Quan-jun, BAI Ming-gui, LI Da-min, ZHANG Cong-xin
(Hongya County Health Bureau, Sichuan Hongya 620360, China)

Abstract: For the purpose of effectively preventing and controlling the grouped food poisonings and foodborne contagious diseases that occur during the rural familial banquets, Hongya county started a project of administrative management of familial banquets in the whole county, using some means such as effective chain of command, register of the familial banquets and supervision of the familial banquets in the aspect of sanitation. These measures worked effectively in preventing and controlling the accidents of grouped food poisoning. Based on the problems found during the implementation of the project, some ideas is brough forward about managing the familial banquet reasonably by constructing a new administrative system and boosting the health education by making use of the administrative management system. These effective practising experience should be useful to the management of rural familial banquets in other counties.

Key word: Food; Family; Rural Health; Safety Manabement

农村家宴多因结婚、生育、建房、乔迁、丧事等活动,邀请亲朋好友、左邻右舍居民参加非经营性家庭群体聚餐。在广大农村由于环境卫生、饮食条件的限制和举办者及乡厨人员卫生意识、卫生知识及自我保护意识较差等原因,这类聚餐活动普遍存在极大的食品安全隐患,是造成食源性传染病和群体性食物中毒事件的主要原因之一。如何对农村家宴进

行管理,采取怎样的措施来有效防控这类事件的发生,洪雅县在总结食品卫生安全管理的基础上,从2002年开始推行农村家宴管理,并进行一系列的实践探索,通过几年的实践证明,利用行政管理和卫生干预措施,能有效地预防和控制农村家宴造成的群体性食物中毒和食源性传染病的发生。

参考文献

[1] GB/T 5009.12—2003. 食品中铅的测定[S].

[2] 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.

[3] 李静娜,肖永华,梁高道,等. 氢化物发生-原子荧光

光谱法测定食品中铅[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(2):179-180.

[4] 叶延东,常海华,迟忠云,等. 中性红做指示剂原子荧光法测定牛奶中铅[J]. 中国卫生检验杂志,2004,14(2):199.

[收稿日期:2006-06-17]

中图分类号:R15;O657.31;O614.433 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2005)05-0426-03

作者简介:徐一丹 男 副主任医师
通讯作者:杨敢 男