

氢化物发生 - 原子荧光光谱法测定白酒中的痕量铅

唐莲仙

吴 晓

(金华市质量技术监督检测院, 金华 321000) (金华市华杰工程咨询有限公司, 金华 321000;)

郑绍成

(浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321000)

摘要 建立氢化物发生 - 原子荧光光度法测定白酒中痕量铅的方法。对测定铅的影响因素进行分析和研究, 优化了仪器的最佳工作参数, 确定了最适宜的分析条件。铅标准溶液浓度在 0~20.0 μg/L 范围内, 标准曲线具有良好的线性, 铅的检出限为 1 μg/L, 回收率为 94.0%~108.0%, 相对标准偏差为 3.28%~4.03% (n=11)。

关键词 氢化物发生 - 原子荧光光谱法 白酒 铅

氢化物发生 - 原子荧光光谱法具有检出限低、谱线简单、适于多种元素测定等优点, 因此在各个领域得到越来越广泛的应用^[1,2]。由于铅的氢化物生成困难且不稳定, 共存元素干扰严重, 目前微量铅的测定, 应用较多的仍是火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法^[3-5]。火焰原子吸收光谱法检出限较高; 石墨炉原子吸收光谱仪和电感耦合等离子体原子发射光谱仪价格昂贵; 氢化物发生 - 原子荧光光谱仪检出限低且仪器价格低廉, 目前相当普及。

笔者利用氢化物发生 - 原子荧光光谱仪对比和分析了对白酒中铅测定的影响因素, 优化出最佳的测定条件。此法对于食品、化妆品、水和粮食中痕量铅的测定具有一定的参考价值, 可用于实际样品的分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

双道原子荧光光度计: AFS-230E 型, 配有计算机处理系统, 北京科创海光仪器有限公司;

智能控温电加热器: DKQ-3B 型, 北京科创海光仪器有限公司;

优普超纯水机: VPT I - 10T 型, 成都超纯科技有限公司;

铅标准贮备液: 500 mg/L, GSB05 - 1116 - 1999, 北京应天意标准样品公司;

铅标准使用液: 1 μg/mL, 将铅标准贮备液逐级稀释而成;

硼氢化钾 - 氢氧化钠溶液: 称取 2.5 g 氢氧化钠溶于超纯水中, 溶解后加入 10 g 硼氢化钾, 加超纯水稀释至 500 mL;

K₃Fe(CN)₆ - 草酸混合溶液: 称取 10 g

K₃Fe(CN)₆ 和 2 g 草酸, 溶解于 100 mL 去离子水中, 混匀;

混合指示剂: 1 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液与 2 g/L 甲基红乙醇溶液按体积比 3:1 混合;

实验所用试剂均为分析纯以上;

实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

灯电流: 总电流 50 mA, 主、辅灯各 25 mA; 光电倍增管负高压 280 V; 原子化器高度 8 mm; 氩气流速: 载气 400 mL/min, 屏蔽气 1000 mL/min; 测量方式: 标准曲线法; 读数方式: 延迟时间 1 s、读数时间 10 s。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

准确移取 10.00 mL 白酒于聚四氟乙烯消化罐内, 在智能控温电加热器上加热赶掉酒精后加入硝酸 5 mL, 继续加热至消解完全。冷却后, 样品转移至 50 mL 容量瓶中, 加入 1~2 滴指示剂, 用 1% 氢氧化钾调节样品酸度至中性。加入 K₃Fe(CN)₆ - 草酸混合溶液 2.5 mL, 用 2% 盐酸溶液定容, 放置 30 min 进行测定。同时做试剂空白。

1.3.2 标准溶液的配制

吸取铅标准使用液于 50 mL 容量瓶中, 配制成含铅 0.1、0.2、0.6、0.8、1.0、1.6、2.0 μg/L 系列标准溶液, 在系列标准溶液中各加入 1 mL 盐酸(1+1)溶液和 K₃Fe(CN)₆ - 草酸混合溶液 2.5 mL, 定容。

1.3.3 工作曲线

设置仪器最佳测定条件和参数, 依次测定空白、系列标准溶液中铅的荧光强度, 由计算机自动绘制

工作曲线,并计算出样品中的铅含量。

2 结果与讨论

2.1 样品消化及消解液酸度对铅测定的影响

白酒基体比较简单,主要以酒精和水为主,所以消化时采用先加热赶酒精,再用硝酸消解。

消化液的酸度对铅的测定结果影响很大,溶液的酸度不宜太高。在实际的测定中,可在消解完全后加入少量的超纯水蒸发赶走氮氧化物,加入1~2滴指示剂,用1%氢氧化钾调节样品酸度至中性,加入 $K_3Fe(CN)_6$ -草酸混合溶液,定容,待测。

2.2 灯电流

灯电流的大小与待测元素检出的荧光强度有密切关系。在一定范围内,灯电流越大,灵敏度越高,荧光信号越强。由于 $K_3Fe(CN)_6$ 的存在使得测定液基体的空白荧光强度较高,所以在满足灵敏度要求的条件下,降低灯电流以减少空白的荧光强度值。实验表明,铅灯总电流50 mA,主、辅灯各25 mA,能满足实验要求。

2.3 原子化器高度和光电倍增管负高压

原子化器的高度与待测元素荧光信号的摄取有关,过高和过低都影响测定的灵敏度和精度。光电倍增管负高压的高低与检出的荧光强度、背景信号水平有密切的关系。负高压增大,仪器灵敏度也增大,但噪声也相应增大。实验表明,光电倍增管负高压在270~300 V范围内,均可达到铅的测定要求。因此原子化器高度采用8 mm,光电倍增管负高压采用280 V。

2.4 铁氰化钾浓度

实验表明,铁氰化钾浓度在4%~12%时,荧光强度较大,10%时达到最大值。实验选择铁氰化钾浓度为10%。

铁氰化钾很不稳定,随着放置时间的延长,溶液会逐渐由黄褐色变成蓝褐色,影响铅氢化物发生效率,所以铁氰化钾最好现配现用,并在体系变色之前测定。在铁氰化钾溶液中加入2%草酸,即可以增加铁氰化钾溶液稳定性,又可以掩蔽某些干扰离子。

2.5 硼氢化钾浓度

硼氢化钾是体系中氢化物发生的还原剂,对方方法的灵敏度、准确度和稳定性影响很大。试验表明,硼氢化钾浓度过高会导致灵敏度下降,而过低则氢化物难以形成。硼氢化钾浓度对铅氢化物的发生影响较大,浓度在2%~5%范围内铅的荧光强度相对稳定,因此实验选用2%硼氢化钾溶液。另外,硼氢

化钾的水溶液不稳定,浓度越小越不稳定,必须加入氢氧化钠以提高其稳定性。但过多地加入氢氧化钠会降低溶液的酸度。

硼氢化钾最好现配现用,或放置冰箱低温贮藏,放置3天对测定结果影响不大。

2.6 酸度

氢化物发生需在一定的酸性介质中进行,在标准溶液中加入1%、1.2%、1.5%、2.0%、2.5%盐酸进行实验。结果表明,在1.4%~2.0%的浓度范围内,荧光强度基本稳定。实验选择盐酸浓度为2.0%。

2.7 标准曲线和检出限

按实验方法测定浓度为0~20.0 $\mu\text{g/L}$ 铅标准溶液,测定结果表明,标准曲线具有良好的线性,铅的回归方程为 $I = 74.899 c + 331.532$,相关系数为0.9989。连续测定标准空白溶液,自动计算出铅的检出限为0.83 $\mu\text{g/L}$ 。

2.8 精密度和准确度

根据仪器精密度测定功能,连续11次测定5%、10 $\mu\text{g/L}$ 铅标准溶液,其相对标准偏差分别4.03%、3.28%,结果列于表1。

表1 精密度测定结果($n=11$)

铅标准溶液/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测得量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$						RSD/%
5.00	4.53 5.07	4.97 4.99	5.26 5.18	5.21 5.12	5.16 4.94	5.19 4.94	4.03
10.00	10.27 9.65	10.41 10.54	10.49 9.61	10.23 9.87	10.27 10.26	9.83 10.26	3.28

对4个企业的白酒1#~4#样品按此方法进行了回收试验,结果列于表2。由表2可知,铅的回收率在94.0%~108.0%之间。

表2 回收试验结果($n=3$)

试样	加入量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	测得量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	回收率/%
1#	0.10	0.102	102
2#	0.20	0.213	107
3#	0.30	0.325	108
4#	0.40	0.377	94

3 结语

在严格控制测试液酸度的情况下,在 $K_3Fe(CN)_6$ -草酸混合溶液的体系中,用氢化物发生-原子荧光光谱法测定白酒中的痕量铅能获得满意的结果。

参 考 文 献

- [1] 韩宝华,李建国. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定人血液中铅砷汞镉[J]. 理化检验·化学分册,2006,42(9):769~770.

- [2] 范春蕾,梁振益. 氢化物原子荧光法同时测定虫草中的痕量铅和汞 [J]. 化学分析计量,2006,15(2):30-31.
- [3] 唐莲仙. 水浴浓缩-火焰原子吸收法测定白酒中铅含量 [J]. 理化检验: 化学分册,2007,43(1):69-71.
- [4] 方红,杨晓兵. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定化妆品中砷、铅、汞[J]. 光谱实验室,2002,19(1):74-76.
- [5] 毛云中,凌霞. 血中铅的石墨炉原子吸收光谱测定法 [J]. 职业与健康,2004, 20(11):50-51.

DETERMINATION OF TRACE LEAD IN SPIRITS BY HYDRIDE GENERATION - ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Tang Lianxian

(Jinhua Measurement and Test Institute for Quality and Technique Supervision, Jinhua 321000, China)

Wu Xiao

(Jinhua City CHELBI Engineering Consulting Co. Ltd, Jinhua 321000, China)

Zheng Shaocheng

(Zhejiang Normal University, Jinhua 321000, China)

ABSTRACT A method for determination of lead in spirits by hydride generation - atomic fluorescence spectrometry was established. The infection factors were studied, and the best test conditions were selected. The linearity range for the determination of lead was 0-20.0 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection was 1.0 $\mu\text{g/L}$. The recoveries were in the rang of 94.0% - 108.0%. The relative standard deviations were 3.28% - 4.03% ($n=11$).

KEYWORDS hydride generation - atomic fluorescence spectrometry, spirits, lead

国家(重点)实验室专项经费先期投入 14 亿

中国科学技术部、财政部近日在北京联合召开的国家重点实验室工作会议上宣布,设立国家(重点)实验室专项经费,以进一步加强国家重点实验室建设。

国家(重点)实验室专项经费,将从开放运行、自主选题研究和科研仪器设备更新 3 个方面,加大对国家重点实验室的稳定支持力度。中国中央财政本月将先期下达开放运行和自主选题研究经费 14 亿元人民币,科研仪器设备更新工作随后布置。科技部部长万钢称,国家重点实验室是中国科技“将帅”人才的“摇篮”,国家设立国家(重点)实验室专项经费,加大稳定支持力度,有利于营造宽容失败、摒弃浮躁、潜心研究的科研环境,标志着国家重点实验室工作进入新的发展阶段,必将对中国科技事业产生重大和深远的影响。中国今年将全面启动国家重大科技专项,以对综合国力提升等发挥关键作用。财政部副部长张少春表示,中央财政设立专项资金对国家重点实验室进行稳定支持,旨在发挥公共财政职能,推进国家创新体系建设。该专项经费主要支持原则是:突出投入重点、稳定长效支持;创新支持方式、理顺经费渠道;科学精细管理、注重绩效考评。

中国 1984 年开始组织实施国家重点实验室计划,经过近年快速发展,现有国家重点实验室 220 个,固定人员一万余人,仪器设备总值 80 多亿元人民币。国家重点实验室已成为中国组织开展高水平基础研究和前沿技术研究、聚集和培养优秀科学家、开展学术交流的重要基地,在科学前沿探索和解决国家重大需求问题方面均有突出贡献。 (仪器信息网)

我国标准总体水平比肩中等发达国家

从国家标准化管理委员会获悉,我国国家标准总数即将摆脱长期徘徊在 2 万项左右的局面,今年年底有望达到 3.1

万项,统一、科学、权威的标准体系将基本形成,以企业为主体、产学研相结合的标准化工作机制趋于完善,提前两年完成我国标准总体水平跨越式发展目标,达到中等发达国家水平。

据国家标准化管理委员会主任刘平均介绍,标准缺失和老化是我国标准化工作长期存在的问题。而一些国家的跨国公司在国际贸易和国际产业分工调整中又普遍通过“技术专利化、专利标准化、标准全球化”进行产业竞争和垄断。为此,我国提出实施技术标准战略,并确立了两个阶段目标:争取使我国标准总体水平在 2010 年达到中等发达国家水平,2020 年达到发达国家水平。

刘平均说,在国家的关心支持和全国广大标准化工作者的共同努力下,原定 2010 年完成的跨越式发展目标可提前两年基本实现。今年,我国将完成 1 万多项国家标准的修订任务和 1 万多项国家标准的制定任务,标龄将由过去的平均 10.2 年缩短到 5 年以内,标准总数将与英、法、德等国相当,基本满足经济社会发展需求。

标准科研的全面开展是解决高新技术标准缺少和滞后的重要途径。据悉,国家从 2007 年起,由财政部和科技部共同设立了标准科研专项,首次确定 176 项国家公益性标准科研项目,科研经费约 1 亿多元。“关键技术标准推进工程”被列入国家“十一五”科技支撑计划,对提升我国标准的科研水平给予了全面支持。

刘平均还透露,我国在国际标准化组织(ISO)的贡献率排名仅列美、英、德、日、法之后,上升至第 6 位,超过了意大利、加拿大、澳大利亚和瑞士等工业发达国家。原计划 2020 年成为国际标准化组织常任理事国的目标有望今年实现,这将是我国以企业为主体、实现跨越式发展国际标准化工作的重大突破。 (仪器信息网)