

分析测试新方法 (247 ~ 250)

电感耦合等离子体原子发射光谱 同时测定不锈钢食用器皿铬、镍、镉溶出量

庞晋山

(新会出入境检验检疫局, 广东 江门 529100)

摘要:用4%醋酸溶液浸泡取自不锈钢食用器皿钢片样品,在室温条件下浸泡24 h,将浸泡液按6:1浓缩.通过优化试验确定实验条件,用电感耦合等离子体发射光谱仪准确测定浸泡液中Cr、Ni、Cd的浓度.实验过程操作简单,多种元素同时测定节约试验时间.精密度试验和回收率试验说明该方法检测结果准确可靠.

关键词:电感耦合等离子体原子发射光谱;食用器皿;溶出量

中图分类号: O657.7

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2003)04-0247-04

不锈钢中基本合金元素是铬和镍,同时含有锰、铜等多种微量元素.根据其所含合金元素的差异,分为铬系不锈钢和铬镍系不锈钢.由于这两种合金加工性能良好,并且比其他金属耐腐蚀,制成的器皿美观耐用,因此越来越多的被用来制造厨具,并逐渐进入广大家庭.日常使用中由于这些器皿与酸性介质的接触,大量富含在不锈钢中的重金属Cr、Ni、Cd等会不同程度的析出,在人体中慢慢累积,当达到某一限度时,就会危害人体健康.因此,我国制定了有关标准限定不锈钢食用器皿浸泡液中相关元素的含量^[1],并制定相关检测规程对其进行监控^[2].国际标准化组织也对其进行了规范化说明^[3,4].

传统检验Cr、Ni、Cd溶出量的方法是石墨炉原子吸收分光光度法、比色法,一般需要单个元素分别测量,检测时间较长.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)具有多元素同时测定、线性范围宽、

灵敏度高等优点,可大大提高工作效率,缩短检验周期,因而越来越受到分析工作者的青睐.近年来,ICP-AES在食品卫生检测方面的应用范围不断拓宽,但在不锈钢食用器皿卫生指标检测方面的应用还未见报道.本文采用ICP-AES直接同时测定浸泡液中的Cr、Ni、Cd含量,检验结果令人满意,相对标准偏差小于6%.回收率在90%~105%之间.

1 实验部分

1.1 仪器装置和操作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪采用美国利曼公司(LEEMAN LABS, INC)生产的PROFILE型垂直观测全谱直读光谱仪,中阶梯光栅二维色散系统,双铂网雾化器,WINICP分析软件,所用气体为高纯氩(99.99%),仪器操作选用条件列于表1.

表1 ICP-AES测定浸泡液中Cr、Ni、Cd含量的操作条件

Table 1 ICP-AES operation conditions for the content of Cr, Ni, Cd in the marinated solution

RF 发生器功率 (kW)	冷却气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	雾化器压力 (psi)	扫描时间 (s)	蠕动泵转速 (mL/min)	冲洗时间 (s)	测定次数
1.1	14	0.2	45	0.10	1.4	40	3

作者简介:庞晋山,1974-男,硕士,主要从事进出口商品检验工作.

收稿日期:2003-06-25;收到修改稿日期:2003-08-19.

1.2 化学试剂

试验中所用的冰醋酸为优级纯,试验用水为二次蒸馏水。所用 Cr、Ni、Cd 标准存储溶液为 1000 $\mu\text{g/mL}$ 标准液,浓度不确定度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。由国家标准物质研究中心提供。

1.3 样品制备

按 GB/T 2520-2000 标准在同一待检不锈钢食用器皿实验样品不同部位用冲床冲取两块 5 cm \times 5 cm 钢片,要求其尺寸准确到 0.2 mm。用三氯甲烷或无水乙醇清洗表面油污和灰尘,再用自来水反复冲洗数次,晾干。

准确量取冰醋酸 8 mL,用二次蒸馏水稀释至 200 mL,倒入经 50 %硝酸溶液浸泡 24 h 的烧杯中,在电炉上缓缓加热,待醋酸液近沸后,量取 150 mL

倒入 400 mL 聚四氟乙烯烧杯。为了不让样品紧贴烧杯底部,影响浸泡效果,可在烧杯底部放一个 1 cm 长的玻璃棒,或将样品竖立放置于烧杯内。加玻璃盖,小心煮沸 0.5 h,取下,补充 4 % (V/V) 醋酸液至原体积,室温放置 24 h 后,取出钢片。

将装有浸泡液的烧杯置于电热板上加热,一直到浸泡液近干为止,加入少量二次蒸馏水冲洗烧杯数次,冲洗液倒入 25 mL 容量瓶中,注意控制好每次冲洗用水的加入,确保冲洗三次所用水不超过 25 mL,定容后供分析用。

1.4 工作曲线的绘制

取 4 个用 50 %硝酸溶液浸泡 24 h 的容量瓶,用 Cr、Ni、Cd 的标准储存液按表 2 配制工作曲线的标准溶液系列,定容 50 mL。

表 2 Cr、Ni、Cd 标准溶液系列配制

Table 2 Preparation of standard solutions series with Cr、Ni、Cd

编 号	Cr(15 $\mu\text{g/mL}$)		Ni(100 $\mu\text{g/mL}$)		Cd(1 $\mu\text{g/mL}$)	
	加体积 (mL)	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加体积 (mL)	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加体积 (mL)	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)
1	10	3.0	3.0	6.0	3	0.06
2	15	4.5	4.5	9.0	6	0.12
3	20	6.0	7.0	14.0	15	0.30
4	30	9.0	9.0	18.0	20	0.40

2 结果与讨论

2.1 分析线的选择

分析线选择的是否恰当,直接影响到测定结果的准确性以及测定方法的可信度。在本试验中,根据仪器谱线库提供的谱线资料及其灵敏度资料,选出干扰小的谱线作为检测线,经优化比较试验研究,本方法选择 Cr 的分析线为 206.15 nm, Ni 的分析线为 231.60 nm, Cd 的分析线为 214.44 nm。

2.2 实验条件的优化

为获得试验中浸泡液的最佳实验条件,本试验以二次蒸馏水测定背景强度 I_b ,测定配制浓度分别为 $C_{\text{Cr}} = 10 \mu\text{g/mL}$ 、 $C_{\text{Ni}} = 10 \mu\text{g/mL}$ 、 $C_{\text{Cd}} = 1 \mu\text{g/mL}$ 的溶液信号强度 I_c ,以 $(I_b - I_c)/C$ 为考核依据,以不同实验条件为测试水平,测得蠕动泵泵速、输出功率、雾化器压力、辅助气流量最佳实验条件。其中蠕动泵泵速与雾化器压力的优化匹配由仪器“Chat

Recorder”完成。通过优化试验的分析以及各元素之间的平衡,可归纳出最佳试验条件是:RF 发生器功率 1.1 kW,雾化器压力 306.05 kPa,蠕动泵泵速 1.4 L/min,辅助气流量 0.2 L/min。

2.3 背景干扰及扣除

本试验所用 PROFILE 型全谱直读等离子体原子发射光谱仪具有同时扣背景校正能力,其干扰完全可以通过选择适当的背景扣除点进行校正。本文用两点法选择最佳背景扣除点,仪器将对每次测定的谱线自动扣除背景干扰得到真实的谱线强度,消除因背景干扰引起的分析误差。

2.4 浸泡液的浓缩程度对检测结果的影响

本试验以 4 % (V/V) 的醋酸溶液作为浸泡液,由于醋酸为有机酸,如其浓度较高将影响等离子体火焰的稳定,不利于试验的进行且影响试验结果的准确程度。由于浸泡液中各检测元素含量较低,有时甚至低于其检出限,所以适当的浓缩一方面有利

于提高被检元素的浓度,同时可对醋酸进行有效的蒸发。多次试验证明,150 mL 浸泡液蒸发到近干后定容 25 mL,检测的准确度与稳定性较佳。加热时注意要在水浴中或低温加热。

2. 5 方法检出限

根据 IUPAC 的规定,检出限用除待测元素以外的全部试剂做空白溶液,用 3 计算个元素的检出限。本试验将 4 %的醋酸溶液与实际样品同时操作得到的空白溶液连续积分 10 次,根据积分信号计算标准偏差,求出个元素的方法检出限分别为:Cr 0.035 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Ni 0.075 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Cd 0.008 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2. 6 精密度试验

对同一样品浸泡浓缩液连续测定 10 次,计算方法的精密度,结果见表 3。

2. 7 回收率实验

取 10 mL 已测定过其浓度浸泡液,在其中加入不同量的 Cr、Ni、Cd 标准溶液,定容到 25 mL,然后测定其溶液浓度,计算回收率,结果表明利用该方法获得的三种元素回收率在 90 % ~ 105 %之间,符合检验要求。其中 Cd 的回收率较差,这与其含量较低有关。回收率试验如表 4 所示。

表 3 方法的精密度(RSD %,n = 10)

Table 3 The precision of method(RSD %,n = 10)

检测元素	波长(/ nm)	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
Cr	206.15	1.520	0.030	2.3
Ni	231.60	0.720	0.020	2.8
Cd	214.44	0.034	0.002	5.8

表 4 浸泡液分析结果及回收率

Table 4 Analytic results of marinated solutions and recovery test

样品编号	元 素	测定值($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加标量($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收量($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率(%)
1	Cr	0.61	0.500	1.060	95
	Ni	0.290	0.300	0.610	103
	Cd	0.014	0.020	0.036	105
2	Cr	0.260	1.000	1.220	97
	Ni	0.120	0.600	0.690	96
	Cd	0.016	0.040	0.051	91

3 结束语

实验过程表明,不锈钢食用器皿经一定程度的浓缩,不仅可使浸泡液中醋酸得以挥发,提高火炬稳定性,而且可将浸泡液中待测元素的浓度控制在易检出的范围之内。通过优化试验条件可获得较好的试验精密度,而且较大限度地改善了试验的回收率。结果表明,利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪可以准确同时测定不锈钢食用器皿中的 Cr、Ni、Cd 等有害元素,该方法快速方便,可作为进出口不锈钢食用器皿卫生指标的替代检验方法

参考文献:

[1] 中华人民共和国标准 GB 9684- 88. 不锈钢食具容器卫生标准 [S].
[2] 中华人民共和国标准 GB11681- 89. 不锈钢食具容器卫生标准的分析方法[S].
[3] ISO 8442- 1:1997. Materials and articles in contact with food-stuffs- Cutlery and table holloware- Part 1: Requirements for cutlery for the preparation of food[S]. ISO STANDARD.
[4] ISO 8442- 2:1997. Materials and articles in contact with food-stuffs- Cutlery and table holloware- Part 2: Requirements for stainless steel and silver-plated cutlery[S]. ISO STANDARD

Simultaneous Determination of Extractable Chromium, Nickel and Cadmium in stainless steel cutlery for foodstuffs by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

PANG Jin-shan

(Xinhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of P. R. China, Jiangmen 529100, China)

Abstract : The simultaneous determination of extractable Cr, Ni and Cd in stainless steel cutlery for foodstuffs was repeated by ICP-AES. Samples sheared from stainless steel cutlery were dipped in 4 % acetic acid solution about 24 h in room temperature condition, then were condensed to 6 L. Concentrations of Cr, Ni and Cd in the marinated solution were determined simultaneously by ICP-AES in which the operation conditions were determined through optimum test. The process of test was simple and the test time was saved due to the amount of elements were determined at the same time. Precision test and recovery test indicated the results of test by this method is believable.

Key words : inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; stainless steel cutlery for foodstuffs; extractable capacity

Classifying number : O657.7