

原子荧光法测定无机盐类食品添加剂中的铅

摘要——建立了氢化物发生-原子荧光光谱法测定无机盐类食品添加剂中铅的分析方法。考察了仪器工作条件、载流的酸度、还原剂浓度、氧化剂和掩蔽剂的用量以及共存元素对测量体系的影响。在优化实验条件下,该方法的线性范围为 $0\sim 60\ \mu\text{g}/\text{L}$ ($r=0.9997$),方法检出限为 $3.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。以5种无机盐类食品添加剂为例,加入铅的质量浓度分别为12, 24, $48\ \mu\text{g}/\text{L}$,每种浓度均进行6次平行测定,铅的回收率在95.0%~103.8%之间,测定结果的相对标准偏差为1.05%~2.71% ($n=6$)。该法适用于食品添加剂的质量控制和日常检测。中图分类号:0657.31 文献标识码:A 文章编号:1008-6145(2014)02-0013-04

Determination of Lead in Inorganic Salt Food Additives by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry

Li Peiting, Wang Xueting, Wang Haitao, Liu Jian, Yao Yanlin, Xu Wenke

(Lianyungang Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Lianyungang 222042, China)

Abstract A method was established for the determination of lead in inorganic salt food additives by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. The effects of the work conditions of apparatus, the acidity of liquid carrier, the concentration of reducing agent, the quantity of oxidant and masking agent, and co-existent elements were investigated in detail. Under the optimal conditions, the calibration curve was linear in the range of $0 - 60\ \mu\text{g}/\text{L}$ with detection limit of $3.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$. The average recoveries were 95.0 - 103.8% at the spiking levels of 12, 24, $48\ \mu\text{g}/\text{L}$ of lead in 5 samples and the relative standard deviations were 1.05% - 2.71% ($n=6$). This method was suitable for the normal detection and quality control of food additives.

Keywords hydride generation atomic fluorescence spectrometry; inorganic salt food additive; lead

随着生活水平的提高,人们的健康意识不断增强,作为食品加工业中一类特殊的辅料,食品添加剂的质量安全引起人们越来越多的关注。铅是一种常见的重金属污染物,具有蓄积性,其最突出的生化作用就是与蛋白质上的巯基发生亲和反应,从而导致蛋白质变性,进而对人体产生毒害。人体内理想的血铅浓度应为零 [1 - 2]。生产食品添加剂使用的原料中可能含有铅,在生产、加工、运输过程中使用含铅器皿也会导致食品添加剂产品中铅含量升高。

目前无机盐类食品添加剂中铅含量的检测方法主要有双硫脲比色法 [3] 和原子吸收光谱法 [4 - 6]。作为食品添加剂中铅含量检测的国家标准方法,双硫脲比色法虽然准确度高,但操作繁琐、费时,且使用的试剂对操作人员危害较大;原子吸收光谱法不仅检测灵敏度低,而且测定高盐食品添加剂时高背景吸收值会掩盖样品中铅的响应值。氢化物发生 - 原子荧光光谱法是一种操作简单、检测灵敏度高、样品基体干扰少的现代分析方法,其用于无机盐类食品添加剂中铅含量的测定尚未有报道。

以氯化钾、碳酸镁、磷酸三钠等无机盐类食品添加剂为研究对象,通过优化分析条件,建立了氢化物发生 - 原子荧光光谱法快速测定无机盐类食品添加剂中铅含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

双道原子荧光光度计: AFS - 680 型, 上海美析仪器有限公司;

铅原子荧光空心阴极灯: 北京有色金属研究总院;

电子分析天平: XS204 型, 感量为 0.1mg, 瑞士梅特勒 - 托利多公司;

酸度计: FiveEasy 型, 瑞士梅特勒 - 托利多公司;

盐酸溶液: 以优级纯试剂配制, 体积配比分别为 1 : 3 和 1 : 99;

氢氧化钠溶液: 250g / L, 以优级纯试剂配制;

铅标准储备液: 1000mg / L, 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;

铅标准溶液：1.2mg / L，用盐酸溶液（1：99）将铅标准储备液逐级稀释制得；

硼氢化钾 - 氢氧化钠 - 铁氰化钾混合溶液：称取适量硼氢化钾，溶于 8g / L 氢氧化钠溶液中，待其溶解后，再加入适量铁氰化钾，搅拌至铁氰化钾完全溶解，使得硼氢化钾、铁氰化钾的质量浓度分别为 10，15g / L。该混合液需临用现配；

草酸溶液：100g / L；

孔雀绿指示剂：1g / L，称取约 0.1g 孔雀绿指示剂溶于 100mL 水中；

实验所用玻璃器皿及进样试管均用硝酸溶液（1：5）浸泡过夜；

实验所用其它试剂均为分析纯；

实验用水为去离子水。

1.2 仪器工作条件

光电倍增管负高压：270V；

灯电流：80mA；

载气：Ar，流量为 400mL / min；

屏蔽气：Ar，流量为 800mL / min；

原子化器高度：8mm；

读数时间：9.0s；

延迟时间：0.5s；

测量方法：标准曲线法；

读数方式：峰面积。

1.3 铅标准使用液的配制

向盛有 40mL 水的 100mL 容量瓶中准确移入 5.00mL 1.2mg / L 的铅标准溶液，加入 1mL 浓盐酸、2mL 草酸溶液，用水稀释至标线，摇匀。制得 60.00 $\mu\text{g} / \text{L}$ 的铅标准使用液。

1.4 试样溶液的制备

准确称取约 1.0g 的试样于 100mL 烧杯中，加入 20mL 水和 0.5~2mL 浓盐酸，使试样完全溶解。加热煮沸 1min，冷却至室温，转移至 50mL 容量瓶中，加入 1mL 草酸溶液及 1 滴孔雀绿指示剂，用氢氧化钠或盐酸溶液（1：3）调节溶液至绿色，用盐酸溶液（1：99）定容至标线，摇匀，待测。

1.5 样品测定

以盐酸溶液（1：99）作载流液、氢氧化钠 - 硼氢化钾 - 铁氰化钾混合溶液作还原剂，在优化的仪器工作条件下，通过测定空白溶液、铅系列标准溶液及试样溶液的荧光强度，得到试样中铅的含量。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

采用单因素试验法对原子荧光光谱仪的工作参数进行优化。实验结果显示：铅的荧光强度随着光电倍增管负高压的增大而增大，但同时噪声也随之增大。此外，负高压过高或过低时，荧光强度均不稳定。负高压为 240~300V 时，信噪比高且荧光强度重现性较好，故本实验选择负高压为 270V。灯电流越大灵敏度越高，但灯电流过高会出现自吸现象并缩短灯的使用寿命。因此在满足分析灵敏度的条件下，应选择较低的灯电流，本实验选择灯电流为 80mA。原子化器高度与试样的原子化率有关，当原子化器高度为 8mm 时，铅的相对荧光强度比较强、噪声小、稳定性较好，故本实验选择原子化器观察高度为 8mm。载气和屏蔽气流量对铅的荧光强度和荧光峰形影响较大。载气流量过高会对氢化物产生稀释作用，降低检测的灵敏度；载气流量过低则无法将形成的氢化物迅速带入原子化器，并易使其产生记忆效应。试验表明载气流量为 400mL / min 时铅的荧光强度最大。屏蔽气可防止基态原子在原子化器中扩散，降低荧光强度。适当的屏蔽气还可防止周围空气进入原子化器，保证火焰形状稳定，

提高信噪比，增强检测的灵敏度。本实验选择屏蔽气流量为 800mL / min，可以满足试样测定的要求。

2.2 载流及其浓度的选择

铅的氢化物生成需要一定的酸度，在常用的各种酸中，氢氟酸在较低浓度下即产生干扰，而盐酸、硝酸和硫酸只有在较高浓度时才会抑制荧光信号的产生 [7]。考虑到硫酸具有腐蚀性，在其它条件不变的情况下，分别使用 (1:199) ~ (3:47) 不同配比的盐酸、硝酸溶液作载流，按照仪器工作条件，测定 10 $\mu\text{g} / \text{L}$ 铅标准溶液的荧光强度，以研究载流用酸类型及其浓度对铅测定结果的影响。实验结果表明，盐酸和硝酸作载流时对铅测定的影响基本一致，即随着酸度的增大，荧光强度起初急剧增强，然后逐渐减弱。在酸溶液配比为 1:99 时荧光强度最大。硝酸具有强氧化性，易产生氮氧化物因而影响方法的精密度，而盐酸具有良好的还原性 [8]，故实验选用盐酸溶液 (1:99) 作为载流液。

2.3 溶液酸度的选择

铅的氢化物发生反应体系对酸度的要求非常严格，而不同类型的无机盐类食品添加剂其酸碱度差异却很大。为了确保反应的总体酸度及反应后产生的废液 pH 值能够达到 8~9，以孔雀石为指示剂，使用氢氧化钠和盐酸溶液 (1:3) 对进样溶液的酸度进行调节。实验结果表明，当进样溶液的颜色为绿色时，其酸度与载流溶液的酸度基本一致，铅的荧光强度最大并且可得到对称的荧光光谱峰。

2.4 氢氧化钠溶液浓度的选择

硼氢化钾溶于水会发生一定程度的分解而不断产生氢气，因此在配制硼氢化钾溶液时需加入适量的氢氧化钠以增强硼氢化钾的稳定性。但氢氧化钠用量过大会导致氢化物发生反应体系酸度的降低，从而影响氢化物反应的发生。按照仪器工作条件，固定其它条件，将等量的硼氢化钾分别溶解于不同质量浓度的氢氧化钠溶液中，测定 10 $\mu\text{g} / \text{L}$ 铅标准溶液的荧光强度。结果表明，氢氧化钠质量浓度在 6~10g / L 范围时，铅的荧光强度最大且趋于稳定，超出该范围时铅的荧光强度急剧降低。因此实验采用氢氧化钠溶液的质量浓度为 8g / L。

2.5 硼氢化钾溶液浓度的选择

作为还原剂,硼氢化钾对氢化物生成的速度影响较大,从而直接影响铅的测定灵敏度。按照仪器工作条件,固定其它条件,以不同质量浓度的硼氢化钾溶液作为还原剂,测定 $10 \mu\text{g} / \text{L}$ 铅标准溶液的荧光强度。结果表明硼氢化钾溶液的质量浓度在 $8 \sim 18 \text{g} / \text{L}$ 之间时,铅的荧光强度相对稳定,当硼氢化钾溶液的浓度继续增大时,因反应产生的氢气过多,灵敏度反而降低。从节约试剂角度考虑,本实验选择硼氢化钾溶液的质量浓度为 $10 \text{g} / \text{L}$ 。

2.6 铁氰化钾溶液浓度的选择

铅的氢化物发生反应通常需要在氧化剂存在的条件下进行。有报道称,盐酸-铁氰化钾是测定铅灵敏度较高的一个氧化体系 [7]。然而铁氰化钾在酸性体系中却易生成普鲁士蓝色络合物,为了减小其对铅氢化物发生效率的影响,将铁氰化钾直接加入到溶有氢氧化钠的硼氢化钾溶液中。考察不同质量浓度的铁氰化钾溶液对 $10 \mu\text{g} / \text{L}$ 铅标准溶液荧光强度的影响,结果表明,随着铁氰化钾溶液质量浓度的增大,荧光强度起初逐渐增强,后逐渐减弱。铁氰化钾溶液的质量浓度在 $8 \sim 20 \text{g} / \text{L}$ 范围内时,铅的荧光强度最大且趋于稳定,考虑到铁氰化钾还可抑制铜的干扰,最终选择铁氰化钾溶液的质量浓度为 $15 \text{g} / \text{L}$ 。

2.7 草酸溶液浓度的选择

加入草酸可消除溶液中 Fe, Cu, Au, Ag, Pt 等元素的干扰 [1], 但较高浓度草酸的加入会使铅的荧光信号降低。考察草酸加入量对铅标准溶液测定结果的影响,结果表明,对于低浓度的铅标准溶液,草酸的加入量对铅的测定结果影响较小,而对于较高浓度的铅标准溶液,随着草酸加入量的增大,起初荧光强度逐渐增强,后急剧降低,草酸溶液加入量为 $0.5 \sim 2 \text{mL}$ 时,铅的荧光强度最大且趋于稳定。本实验选择草酸溶液的加入量为 1mL , 即测试溶液中草酸溶液的质量浓度为 $2 \text{g} / \text{L}$ 。

2.8 共存元素的干扰

在 1.2 仪器工作条件下,对 $20 \mu\text{g} / \text{L}$ 铅标准溶液进行测定,考察样品中可能存在的离子干扰情况(以荧光强度变化值不超过 10% 为限)。结果表明,下列共存离子的最大允许质量浓度 (mg / L) 分别为 Fe^{3+} , Al^{3+} (60); Zn^{2+} (45); Ni^{2+} (16); Se^{2+} (12); Cd^{2+} (10); Mn^{2+} (4); Hg^{2+} (3); As^{3+} (2); Cu^{2+} , Sn^{2+} (1)。由于样品处理过程中稀释

倍数高的样品中可能含有的干扰离子浓度远远低于上述最大允许浓度,因此在选定的实验条件下,铅的测定几乎不受样品中其它离子的影响。

2.9 线性范围、检出限

在 1.2 仪器工作条件下,以 $60.00 \mu\text{g/L}$ 铅标准使用液为母液配制铅的标准系列溶液,铅的质量浓度分别为 0, 6.00, 12.00, 24.00, 36.00, 48.00, $60.00 \mu\text{g/L}$, 测定其荧光强度,绘制标准工作曲线。在 $0\sim 60 \mu\text{g/L}$ 范围内,铅的质量浓度 (c) 与荧光强度 (IF) 之间存在良好的线性关系,线性方程为 $IF=113.72c+16.60$, 相关系数为 0.9997。连续 11 次测定空白溶液,其标准偏差为 2.487,得仪器检出限为 $0.066 \mu\text{g/L}$ ($DL=3s/k$)。实验中使用的测试液是由 1g 试样溶解定容至 50mL 得到,故该方法检出限为 $3.3 \mu\text{g/kg}$ 。

2.10 方法精密度和回收率

每种样品平行称取 3 份,分别加入 12, 24, $48 \mu\text{g/L}$ 的铅标准溶液,在 1.2 仪器工作条件下测定,每种浓度平行测定 6 次,测定结果列于表 1。由表 1 可知,本方法测定结果的相对标准偏差 (RSD) 为 1.05%~2.71%,3 水平加标回收率在 95.0%~103.8%之间,表明本法精密度良好,准确度较高。

3 结语

氢化物发生-原子荧光光谱法快速测定无机盐类食品添加剂中的铅含量,操作简单,检测灵敏度高,结果重现性好,样品基体干扰小,使用试剂对操作者几乎零毒害。该方法与传统方法相比,大大缩短了样品前处理时间,有效地提高了工作效率,适用于生产企业及检测机构的日常检测工作。