

# 流动注射-氢化物发生-原子荧光法测定食品添加剂中的铅

张 铨<sup>1,2</sup> 韩国才<sup>1</sup>

1(兰州工业高等专科学校基础学科部, 兰州, 730050) 2(西北师范大学化学化工学院, 兰州, 730070)

**摘 要** 建立了流动注射-氢化物发生-原子荧光光谱法测定食品添加剂中铅的方法。样品经硝酸高压消解后, 加干扰抑制剂(100 g/L 硫氰酸钾-100 g/L 草酸)选用以重铬酸钾-铁氰化钾为氧化剂与 HCl 作介质的分析溶液混合进行氧化反应发生铅烷, 然后用氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅, 并对各种分析条件进行了优化和探讨。方法线性范围为 0~80 μg/L, 检出限为 0.35 μg/L, 相对标准偏差(RSD) < 2.7%。应用于实际样品的检测, 加标回收率在 98.0%~103.0%, 精密度 1.8%~3.6% 取得满意的结果。

**关键词** 流动注射, 氢化物发生原子荧光法, 食品添加剂, 铅

食品添加剂已被广泛地应用于各类食品的制作加工过程中, 但由于各类食品添加剂的生产过程和制作原料不同, 往往含重金属铅, 过量铅的摄入将严重影响人的健康, 因而国家标准中对各类食品添加剂中重金属的含量有严格规定, 所以, 对食品添加剂中铅的测定极其必要。目前, 铅的测定方法有: 饱和硫化氢溶液比色法<sup>[1]</sup>、光度比色法<sup>[2,3]</sup>、示波极谱法<sup>[4]</sup>、ICP-AES 法<sup>[5]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[6]</sup>。近年来, 氢化物发生-原子荧光法由于灵敏度高, 检出限低, 且线性范围宽, 在铅的分析中已日益被重视<sup>[7~10]</sup>。本文在前人工作的基础上, 选用以重铬酸钾-铁氰化钾为氧化剂的铅氢化物发生氧化还原体系, 采用连续氢化物发生器, 对原子荧光法测定铅的条件进行了研究, 选定的条件和结果如下: 以 100 g/L 硫氰酸钾-100 g/L 草酸为干扰抑制剂, 测得铅的检出限为: 0.35 μg/L, 相对标准偏差(对 10 μg/L Pb, n = 20) < 2.7%, 对食品添加剂样品进行测定, 结果令人满意。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

AFS-2000 氢化物发生-原子荧光光度计(北京海光仪器公司), 铅空心阴极灯, FIA-12 流动注射分析仪(中科院东方仪器设备公司), 选定的仪器最佳工作条件为测定波长 283.2 nm, 灯电流 60 mA, 负高压 380 V, 载气流量 850 mL/min, 原子化器高度 9.0 mm, 炉温 800℃。

铅标准贮备液(1 mg/mL): 准确称取 0.100 0 g 高纯铅于 50 mL 烧杯中, 加入 5 mL (体积比 1:1) 硝酸, 在电热板上加热至完全溶解并蒸至近干, 取下冷

却后, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 备用。铝标准工作液由标准贮备液逐级稀释而得; 硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)溶液(40 g/L): 称取 0.5 g NaOH 溶于 100 mL 水中, 溶解后加入 4 g NaBH<sub>4</sub>(当天配制); 1.5 g/L 重铬酸钾-7 g/L 铁氰化钾溶液: 当天配制; 100 g/L 硫氰酸钾溶液; 100 g/L 草酸溶液; 酸、碱均为优级纯, 其他试剂为分析纯, 试验用水为去离子水。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 标准曲线

分别移取 1.0 μg/mL 铅标准工作液 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00 mL 于 50 mL 容量瓶中, 分别加入 4 mL 6 mol/L HCl、100 g/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2.0 mL 及 100 g/L KSCN 1.0 mL, 然后用水稀释到刻度, 配制成铅浓度为 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0 和 80.0 μg/L 的标准系列进行测定, 绘制标准曲线。

#### 1.2.2 样品分析

称取 0.500 0 g 样品于高压罐中, 加入 HNO<sub>3</sub> 4 mL, 盖好罐盖, 置于电热恒温干燥箱内, 于 130℃ 消化 2 h 取下冷却, 用少量水冲洗器壁, 加入 6 mol/L 的 HCl 1.5 mL 及适量水, 加热至沸取下。冷却后移入 50 mL 容量瓶中, 加入 100 g/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2.0 mL 及 100 g/L KSCN 1.0 mL, 然后用水稀释到刻度, 在选定的最佳仪器工作条件下与标准系列同时测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 介质及其浓度的选择

对于氢化物的发生, 酸及酸度的选择是一个重要的条件, 在较低的酸度下, 酸的影响一般很小(但 HF 在低浓度时有干扰), 但是酸度太低的溶液中某些共存的金属离子可产生干扰。而且在低酸度下, 容易产

第一作者: 硕士研究生, 高级工程师。

收稿日期: 2005-03-31, 改回日期: 2005-07-07

生固态氢化物泡沫;酸浓度太高时,  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  可能对信号产生抑制干扰。比较了不同浓度的  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  对铅荧光值的影响,选定  $0.5 \text{ mol/L}$   $\text{HCl}$ 。

## 2.2 $\text{NaBH}_4$ 浓度的选择

在选定的最佳仪器条件下进行测定,结果表明,  $\text{NaBH}_4$  的浓度对铅荧光强度影响很大,  $\text{NaBH}_4$  浓度太低,反应不完全;浓度太高,由于产生大量的  $\text{H}_2$  引起荧光淬灭,使灵敏度降低。分别以浓度为  $0.5$ 、 $1.0$ 、 $2.0$ 、 $3.0$ 、 $4.0$ 、 $5.0 \text{ g/L}$  的  $\text{NaBH}_4$  进行试验,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,  $\text{NaBH}_4$  浓度在  $5 \sim 40 \text{ g/L}$  之间荧光强度较稳定,本试验选定  $40 \text{ g/L}$ 。

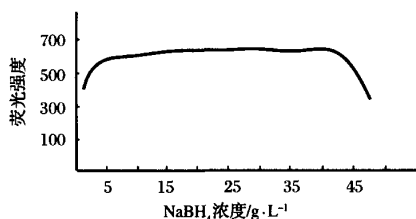


图 1  $\text{NaBH}_4$  浓度对荧光强度的影响

## 2.3 共存离子的影响

对于干扰离子的消除,本文采用  $100 \text{ g/L}$  硫氰酸钾- $100 \text{ g/L}$  草酸为干扰抑制剂,选取  $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$  等 15 种常见元素,分别按不同的加入量与  $10 \text{ } \mu\text{g/L}$  的铅标准工作液在选定的试验条件下进行测定。结果表明,下列量 ( $\text{mg/L}$ ) 元素:  $\text{K}^+$  (200)、 $\text{Na}^+$  (200)、 $\text{Ca}^{2+}$  (100)、 $\text{Mg}^{2+}$  (100)、 $\text{Cu}^{2+}$  (80)、 $\text{Co}^{2+}$  (100)、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  (80)、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  (30)、 $\text{Cd}^{2+}$  (10)、 $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  均不干扰  $10 \text{ } \mu\text{g/L}$  铅的测定。

## 2.4 氢化物生成效率的影响

不同价态的铅元素生成氢化物的效率是不同的。常规的氢化物发生条件测定痕量铅时,由于其转化力不足,形成的氢化物不稳定,因此检出限很差,需采用预氧化的办法,也就是加入适量的氧化剂,将铅由低价态氧化为高价(亚稳态的四价),再与  $\text{NaBH}_4$  反应,生成相应的高价铅氢化物。本试验选定重铬酸钾-铁氰化钾体系为氧化剂。

## 2.5 载气及载气流量的影响

为了防止待测元素被空气氧化成难溶的金属氧化物,必须采用惰性气体为载气并保持管内气流和温度平衡,本试验用不同流量的氮气进行试验,选定  $850 \text{ mL/min}$ 。

## 2.6 检出范围、线性方程与检出限

取铅标准储备液逐级稀释成  $5.0$ 、 $10.0$ 、 $20.0$ 、 $40.0$  和  $80.0 \text{ } \mu\text{g/L}$  系列标准溶液,在选定的最佳工作条件下进行测定,以峰面积( $A$ )和浓度( $C$ )作定量工作曲线,线性方程为:  $A = 14.089C + 25.007$ ,相关系数  $r = 0.9990$ 。在  $0 \sim 80 \text{ } \mu\text{g/L}$  浓度范围内呈线性关系良好。按本方法进行 20 次空白测定,结果表明,方法检出限为  $0.35 \text{ } \mu\text{g/L}$ 。通常,食品添加剂中重金属(以  $\text{Pb}$  计)的允许量  $\leq 0.001 \text{ mg/kg}$ ,故此方法检出限完全满足食品分析的要求。

## 2.7 方法的精密度和回收率

取  $10 \text{ } \mu\text{g/L}$  铅标准溶液  $20 \text{ mL}$ ,按试验方法处理并平行测定 20 次,考察方法的精密度的,得其相对标准偏差为  $2.7\%$ 。表明本法具有良好的重复性。

分别取 3 个不同品牌的食品添加剂按 1.2.2 处理,分别加入  $1.0$ 、 $2.0 \text{ } \mu\text{g}$  2 种不同的铅标准溶液,按试验方法测定样品的回收率,每个样品平行测定 3 次,结果见表 1。由表 1 可见,样品回收率在  $98.0\% \sim 103\%$  之间,相对标准偏差在  $1.8\% \sim 3.6\%$  之间。

表 1 样品的测定及加标与精密度的试验结果 ( $n = 5$ )

样品	样品测定值/ $\mu\text{g}$	加入量/ $\mu\text{g}$		测定值/ $\mu\text{g}$		回收率/%		RSD/%	国标法/ $\mu\text{g}$
1#	0.28	1.00	2.00	1.31	2.24	103.0	98.0	3.6	0.26
2#	0.17	1.00	2.00	1.18	2.23	101.0	103.0	2.1	0.15
3#	0.19	1.00	2.00	1.08	2.10	99.0	100.5	1.8	0.18

## 2.8 分析结果对比

用国标法同时进行测定,将本法测定值与国标法测定值对照(结果见表 1)。结果表明,2 种分析方法的结果基本一致,但本方法的线性范围较国标法宽,选择性大,更适合于食品添加剂中铅的测定。

## 参 考 文 献

- 1 国家标准总局. 食品添加剂中重金属的测定[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 454~457
- 2 李启隆, 冯晓红. 铅-二甲酚橙配合物吸附波及食糖中铅的测定[J]. 环境化学, 1989, 8(4): 57
- 3 杨振华.  $\text{Pb}(\text{II})$ -KI-罗丹明 B 离子缔合物萃取光度法测定皮蛋中的微量铅[J]. 理化检验-化学分册, 1999, 35(1): 35

- 4 秦汉明. 示波极谱法测定皮蛋中的铅[J]. 理化检验-化学分册, 2000, 38(11): 573~574
- 5 Aanassova D, Stefanova V, Russeva E. Co-precipitative pre-concentration with sodium di-ethyldithiocarbamate and ICP-AES Determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water[J]. Talanta, 1998, 47: 1 237
- 6 Ltif E, Ugur S, Sibel O. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate co-precipitation[J]. Talanta, 1997, 44: 1 017
- 7 张佩瑜, 胡志勇. 铅的氢化物发生原子吸收光谱法研究及在化学样品中铅的测定[J]. 分析化学, 1987, 45(5): 404~408
- 8 翟毓秀, 郝林桦. 氢化物发生原子荧光光谱法测定食品和饲料中的铅[J]. 分析化学, 2000, 28(4): 176~179
- 9 陶锐, 周宏刚. 氢化物发生-原子吸收分光光度法测定食品中铅[J]. 分析化学, 1985, 13(2): 283~285
- 10 白萍, 周丽沂. 植物和入发中痕量铅的氢化物发生原子荧光测定[J]. 分析化学, 1998, 26(4): 422~424

## Determination of the Lead in Food Additive by Flow Injection Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry

Zhang Li<sup>1,2</sup> Han Guocai<sup>1</sup>

1(Basic Course Apartment, Lanzhou Polytechnic College, Lanzhou, 730050, China)

2(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, 730070, China)

**ABSTRACT** Determination lead in food additive by Flow Injection Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry was proposed. The sample was digested under pressure with nitric acid, lead hydride was generated from the merging of an acidified sample solution with oxidative catalyst containing potassium dichromate and potassium ferricyanide. The detection limits is  $0.35\mu\text{g/L}$  in the linear range of  $0\sim 80\mu\text{g/L}$  with relative standard deviations of less than 2.7%. The recovery was between 98%~103% when applied in the actual sample analysis.

**Key words** flow injection, hydride generation-atomic fluorescence spectrometry, food additive, lead

行业动态

### 2005'中国国际调味品博览会众“星”云集抢占商机

### 2005'中国国际调味品博览会及中国调味品协会成立十周年庆典新闻发布会在京召开

近日,在“2005'中国国际调味品博览会及中国调味品协会成立十周年庆典新闻发布会”上获知,经中华人民共和国商务部批准(商贸批[2005]136号),由中国调味品协会、中国调味品网和《中国调味品产业》主办,北京中味华夏投资咨询有限公司承办的2005'中国国际调味品博览会将于11月23~25日在北京国际会议中心召开。届时,中国调味品协会成立十周年庆典也将同时进行。目前招展工作已经结束,参展势头远远超出原计划。

据介绍,此次博览会是中国调味品业界公认的唯一品牌展会,集权威、商贸性、国际性为一体,顺应了调味品企业的愿望和要求,因而获得了广泛的支持。消息一经发布,不但获得了天立独流、王致和、太太乐、李锦记、海天、利民、恒顺、广东省食品进出口集团、灯塔、胡玉美、水塔、联合利华、玉兔、味华、龙门和田宽、宝鼎、鼎丰、豪美佳、佳隆等企业的热情赞助,还得到了中国连锁经营协会、中国烹饪协会、中国疾病预防控制中心食物强化办公室以及各地方调味品协会的大力支持。博览会网上观众登记现已开通,此次展会仅对专业人士开放,为免去人员入场登记办卡时的等候,请于2005年7月25日~11月10日登陆中国调味品网([www.chinacondiment.com](http://www.chinacondiment.com))进行网上登记。届时将把胸卡寄给参观人士。如未能收到胸卡,可凭打印的网上预登记回执到展会现场免费领取入门胸卡。参展企业可以登陆中国调味品网下载参展商手册。

在新闻发布会上还获悉,为了丰富办展形式,更好地为调味品及相关企业提供交流学习、宣传品牌和贸易洽谈的平台,此次博览会还同期举行以庆祝中国调味品协会成立十周年为主题的系列活动。

除此之外,中国调味品协会还将与中国烹饪协会联合举办“调味品产品创新与餐饮业结合应用研讨会”,与中国连锁经营协会共同举办“调味品终端运作与进店洽谈及技巧讲座”,新增的“调味品营销专题讲座”和“经销商分销渠道运作研讨和技巧讲座”等更是为此次活动锦上添花。另外,展会上还将设立大型连锁超市采购专区和调味品餐饮采购专区,将组织企业进行一对一的合作洽谈,推动调味品生产企业与超市或餐饮企业之间的交流和实质性的合作;博览会上还将协助召开企业客户联谊会,发布调味品行业及相关产业的新产品、新技术、新工艺信息,增进企业与客户之间的沟通和交流,进行产品推广和项目转让。吸引了众多企业个人踊跃报名参与。

随着我国调味品市场不断壮大,为企业搭建一个高品质的有效的交流合作平台显得日益重要。2005'中国国际调味品博览会与中国调味品协会十周年庆典同时举行,是我国调味品行业真正的盛会,必将为推进我国调味品行业的健康发展做出贡献。