

络合萃取 - 火焰原子吸收光谱法测定怀山药中铅

张绍均¹, 许文静²

(1. 焦作市疾病预防控制中心, 河南 焦作 454003; 2. 焦作师范高等专科学校, 河南 焦作 454000)

摘要: 建立了 DDTC 络合、四氯化碳萃取、火焰原子吸收光谱测定怀山药中铅的方法, 优化了试验条件, 讨论了共存离子的影响。方法在 0 mg/L ~ 2.00 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.027 mg/L, 样品测定的相对标准偏差为 3.5%, 加标回收率为 92.1% ~ 102%。

关键词: 铅; 火焰原子吸收光谱法; 络合; 萃取; 怀山药

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)05-0040-02

怀山药是河南焦作的特产, 是药食同源的滋补佳品。近年来, 随着人们生活水平的提高和保健意识的增强, 怀山药的市场需求逐年上升, 种植面积不断扩大。铅是一种广泛存在于生活环境中的有毒重金属, 能引起几乎所有器官系统的功能紊乱, 尤其是神经系统^[1]。因此, 在制定产品标准和管理产品品质时, 铅是必测的理化指标之一^[2-3]。

怀山药样品中铅含量较低, 直接火焰原子吸收光谱法的灵敏度难以满足其测定要求。石墨炉原子吸收光谱法虽然灵敏度高, 但仪器价格昂贵, 怀山药产地的市、县级质量检测部门很难配备。双硫腺分光光度法操作繁琐, 干扰因素较多, 操作难度较大。今以二乙基二硫代氨基甲酸钠 (DDTC) 为络合剂、四氯化碳为萃取剂, 采用火焰原子吸收光谱法^[4]测定怀山药中的铅, 方法快速、简便, 灵敏度和准确度均能满足测定需求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GGX-6A 型原子吸收分光光度计, 北京地质仪器厂; 铅空心阴极灯。

1.00 g/L 铅标准储备液, GBW 08619, 中国计量科学研究院; 10.0 mg/L 铅标准工作液, 将铅标准储备液用 1% HNO₃ 溶液逐级稀释而成; 300 g/L 柠檬酸三铵溶液, 经萃取纯化; 20 g/L DDTC 溶液; 茶叶叶标准样品 GBW 07605 标准值 4.4 mg/kg (不确定度 0.3%), 国家标准物质研究中心; 硝酸、高氯酸, 优级纯; 四氯化碳, 分析纯; 试验用水为去离子水。

1.2 仪器工作参数

测定波长 283.3 nm; 光谱带宽 0.4 nm; 灯电流 3.0 mA; 空气流量 9.5 L/min; 乙炔流量 1.8 L/min; 燃烧器高度 7 mm; 塞曼扣背景。

1.3 样品制备

1.3.1 消化

准确称取粉碎后的怀山药样品 0.500 0 g 置于 250 mL 三角烧瓶中, 加入 20 mL 浓硝酸, 盖上小漏斗, 静置过夜。次日置电热板上加热, 待试样溶解、溶液约剩 5 mL 时, 取下冷却, 加入 10 mL V (浓硝酸):V (高氯酸) = 4:1 摇匀, 继续置电热板上加热, 直至棕色烟雾消失、溶液呈无色透明状 (根据样品消解情况可适当补加少量浓硝酸)。加少量去离子水, 继续加热至冒浓白烟, 待溶液近干, 取下冷却, 用 50 mL 1% 硝酸溶液冲洗小漏斗和三角烧瓶内壁, 加热溶解残渣, 冷却后转入 100 mL 容量瓶中, 用 1% 硝酸溶液定容。

1.3.2 萃取

将样品消化液移入 250 mL 分液漏斗中, 加入 300 g/L 柠檬酸三铵溶液 3 mL, 以掩蔽其他离子对铅萃取的干扰。加 1 g/L 溴百里酚蓝指示剂 0.2 mL, 用氨水溶液 (体积比为 1:1) 调节至 pH 值为 7~8 (溶液颜色由黄变为黄绿色, 再加 2 滴)。加 20 g/L DDTC 溶液 3 mL, 充分摇匀, 静置 10 min, 准确加入四氯化碳 15 mL, 震荡 5 min, 静置分层。将四氯化碳层移入 25 mL 干燥比色管中待测, 同时制备空白溶液。

1.4 样品测定

收稿日期: 2008-03-17 修订日期: 2008-06-05

作者简介: 张绍均 (1967-), 男, 河南焦作人, 主管技师, 本科, 从事理化检验工作。

分别取铅标准工作液 0 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.25 mL、2.50 mL、3.75 mL、5.00 mL 于 25 mL 比色管中,用 1% HNO₃ 溶液稀释配制成 0 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L 标准溶液系列,萃取处理后,按试验条件测定吸光值,以吸光值对质量浓度绘制标准曲线。在同一条件下测定样品消化液和空白液吸光值,由标准曲线计算结果。

2 结果与讨论

2.1 消化条件的选择

为既有利于结果的可比性,又便于推广,该试验采用国标法消化怀山药样品。

2.2 络合条件的选择

2.2.1 DDTC 用量

试验表明,加入 3 mL~5 mL 20 g/L DDTC 溶液对测定基本无影响。该试验选择加入 DDTC 溶液 3 mL。

2.2.2 络合介质的选择

文献 [5] 以 APDC 和等量 DDTC 为协同萃取体系,在 pH 值 5~7 时,测定了水中微量铅,以及以 APDC-MIBK 为萃取剂,在 pH 值 > 6.2 时,测定了面粉中的铜、铁、铅和镉。试验表明,在 pH 值 7~8 的弱碱性介质中,DDTC 络合铅的效果较理想。

2.3 萃取剂用量

萃取剂四氯化碳加入体积过少,会因萃取不完全而影响测定结果。试验表明,加入 10 mL、15 mL、20 mL 四氯化碳对测定结果影响不大,故选择加入 15 mL。

2.4 萃取液稳定性

将盛有萃取液的比色管加盖,避光,于室温放置 0.5 h~4.0 h,测定结果无变化,能够满足日常检测需要。

2.5 共存离子影响

在选定条件下,2.000 mg/g 钙、镁,10 mg/g 铁、锰、铜、锌、镉均不干扰铅的萃取和测定。怀山药中上述共存离子^[6]远构不成干扰。

2.6 校准曲线与检出限

用该方法测定 0 mg/L~2.00 mg/L 标准溶液系列,以吸光值对质量浓度绘制标准曲线,回归方程为

$$y = 0.1026x - 0.0002 \quad \text{相关系数 } r = 0.9998$$

对试剂空白溶液测定 22 次,计算标准偏差,以 4.6 倍标准偏差确定检出限为 0.027 mg/L。

2.7 精密度与准确度试验

对怀山药样品测定 6 次,相对标准偏差为 3.5%。加入 2.0 mg/kg 铅作加标回收试验,回收率为 92.1%~102%。

2.8 标准样品测定

用该方法测定茶叶标准样品 GBW 07605 6 次测定均值为 4.5 mg/kg 相对标准偏差为 3.4%。

2.9 比对试验

用该方法和双硫脲分光光度法^[7]同时测定怀山药样品,结果见表 1。

表 1 两种方法测定结果 (n=6)

| 样品 | 该方法 | | 双硫脲法 | |
|-----|--------------------------|-----|--------------------------|-----|
| | 测定均值 | RSD | 测定均值 | RSD |
| | w/(mg·kg ⁻¹) | % | w/(mg·kg ⁻¹) | % |
| 怀山药 | 0.62 | 3.5 | 0.61 | 3.3 |

对两种方法测定结果进行 t 检验,取置信度 95%,查表 $t_{(0.05,10)} = 2.23$,计算得 t 值为 0.80 说明两方法测定结果间无显著性差异。

[参考文献]

- [1] 郭瑞娣. 简便快速测定尿铅的石墨炉原子吸收法 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 57-58.
- [2] 邢补泉, 李保国, 李文成. DDTC-MIBK 络合萃取法在不同样品 Pb 含量分析中的应用 [J]. 职业与健康, 2006, 22(16): 1263-1264.
- [3] 吴通华, 田真, 孟江. 共沉淀-火焰原子吸收光谱法同时测定白酒中的 Pb 和 Mn [J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(3): 46-47.
- [4] 中华人民共和国卫生部卫生法制与监督局. GB/T 5750-2001 生活饮用水卫生规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001: 117-119.
- [5] 邓汉芹, 宋耀. DDTC-MIBK 萃取火焰原子吸收法测定荧光级氧化锆和氧化钇中铜、铅和铁 [J]. 冶金分析, 1997, 17(6): 37-38.
- [6] 赵曦, 郭淑云, 王德印, 等. 四大怀药的研究与应用 [M]. 西安: 陕西师范大学出版社, 1992: 62-63.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.12-2003 食品中铅的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 94-97.