

微波消解- 分光光度法 快速检测水果中铅含量

□杜萍 周彤

一、前言

我国食品卫生标准把铅列为十大类食品中的重要毒物指标,对其含量要求严格限制。铅对人体的影响是全身性的,可对神经系统、造血系统、泌尿系统、心血管系统等多个系统造成影响。本文采用微波消解仪对试样进行消解,研究了溶液中微量Pb()的简便、快捷测定新方法。

二、实验部分

1.主要仪器

U-3010紫外分光光度计;微波消解系统;Aanalyst700原子吸收分光光度计(PE公司)。

2.试剂

铅标准储备液100mg/mL(GBW(E)080537),中国计量科学研究院化学所研制;十六烷基三甲基溴化胺(CTMAB)、六次甲基四胺、二甲酚橙(XO)、抗坏血酸、氟化铵、双氧水、硝酸,以上试剂均为分析纯,待测水果样品为市售苹果。

3.实验方法

(1)微波消解步骤

消解效果除与消解溶剂有关外,还与微波消解条件有直接的关系。一般水果中有机物质含量较高,有机物与酸反应会产生大量的气体而使消解罐内压力迅速增大,从而进一步加速水果样品的分解。另外,考虑到仪器的性能和操作的安全性,本微波消解系统采用二步程序升温,最高温度设为170℃,整个消解时间为20min,如表1所示。

表1 微波消解步骤

步骤	功率(W)	发射率(%)	升温时间(min)	压力(Pa)	温度(℃)	保持时间(min)
1	600	100	5	350	120	3
2	600	100	6	350	170	6

(2)微波消解方法

将苹果置于玛瑙研钵中捣碎,分别称取3.0g试样于消化内罐中,分别加入浓硝酸5.0mL、过氧化氢2.0mL,将消化内罐放入消化外罐中。消解后取出,冷却后开罐,将消解液转移到烧杯内,用蒸馏水反复冲洗,将烧杯置于加热套中加热至溶液剩余(1~2)mL,将液体转移至50mL容量瓶中,定容至50mL备用。同时做空白试验。

(3)标准曲线绘制及样品测定

分别吸取0mL、0.5mL、1.0mL、1.5mL、2.0mL、2.5mL的10mg/mL铅标准使用液和5mL苹果消解液于25mL比色管中,依次加入3.6mL六次甲基四胺溶液(400g/L)、1.0mL抗坏血酸溶液(2.0g/L)及2.0mL NH₄F(2.0g/L),混匀,加入1.6mL二甲酚橙溶液(2.0g/L),混匀,再加入2.5mL CTMAB溶液(2.0g/L),混匀,静置5min,用1cm比色皿,于570nm下测定吸光度。

三、结果与讨论

1.波长选择

在pH=5.4的六次甲基四胺缓冲溶液中,Pb()与XO、CTMAB形成三元配合物并显色,其吸收曲线如图1所示。

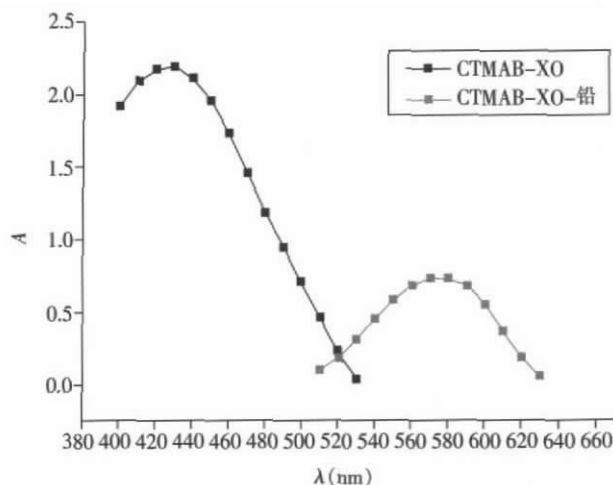


图1 配合物与试剂空白的吸收曲线

由图1可知,配合物的最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}=(570\sim 580)\text{nm}$ 相应试剂空白的最大吸收波长为420nm,对比度 $\Delta\lambda=150\text{nm}$ 。为获得较好的灵敏度,选择570nm为测定波长。

2.工作曲线绘制及测定结果

测定结果如表2所示。

表2 XO分光光度法测量标准曲线及试样数值

铅含量 C (10 $\mu\text{g/mL}$)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	空白	苹果 消解液
吸光度 A	0.530	0.550	0.570	0.591	0.609	0.628	0.595	0.610

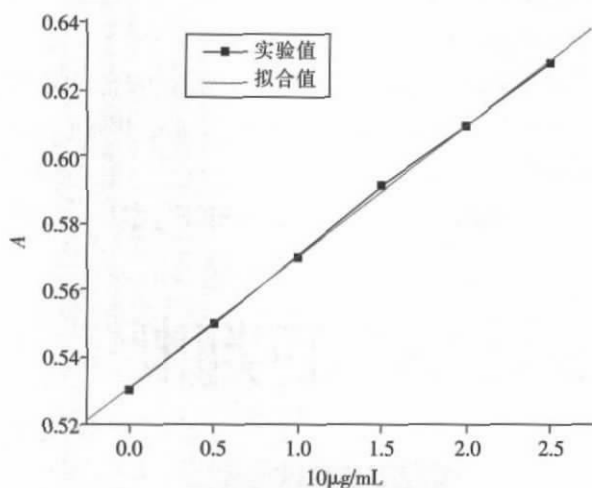


图2 标准曲线

由标准曲线(见图2)可以看出,线性关系良好,在 $\text{pH}=5.4$ 的六次甲基四胺缓冲溶液中, $\text{Pb}(\quad)$ 、XO与CTMAB能形成稳定的有色三元配合物,配合物的最大吸收波长为570nm,回归方程为

$$A=0.53052+0.0393\times C, R=0.9995$$

根据回归方程计算,苹果消解液中铅的含量为3.82 μg ,苹果中铅的含量为0.32 $\mu\text{g/g}$ 。

3.pH值的影响

改变溶液的酸度并测定显色体系的吸光度,试验结果表明,试液的 pH 值在5.2~6.0之间时,吸光度大且受酸度变化的影响小。故本实验采用3.6mL的六次甲基四胺缓冲溶液。

4.二甲酚橙用量的影响

按照实验方法,做二甲酚橙用量影响的实验,结果如图3所示,溶液的吸光度随着二甲酚橙用量的增加而增加,当XO溶液用量在1.5~2.0之间时,吸光度最大且稳定,再增加XO溶液的用量时,吸光度却变小,所以实验选择2.0g/L二甲酚橙用量为1.6mL。

5.CTMAB溶液用量的影响

改变CTMAB溶液的用量并测定显色体系的吸光

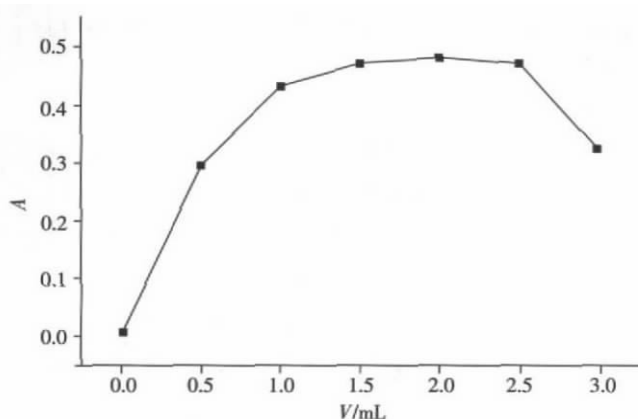


图3 二甲酚橙用量对溶液吸光度的影响

度。当CTMAB溶液的用量为2.5mL时,吸光度值随着时间的增加无变化,因此,本实验选用2.0g/L的CTMAB用量为2.5mL。

6.显色时间及络合物的稳定性

在 $\lambda_{\text{max}}=570\text{nm}$ 的条件下,对实验中2.5mL铅管进行稳定性测量,结果如表3所示。

表3 络合物稳定性随时间变化

$t(\text{min})$	10	20	30	40	50	60
吸光度 A	0.499	0.500	0.499	0.500	0.501	0.500

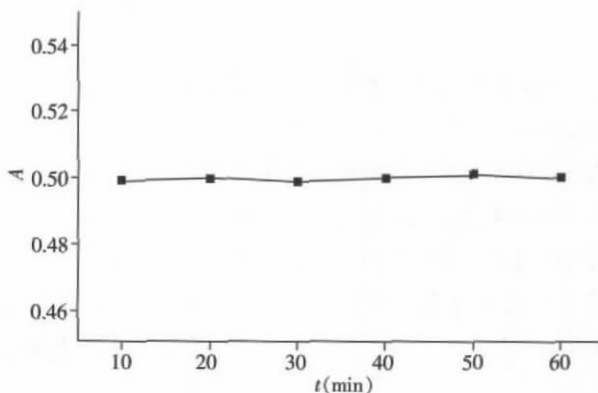


图4 络合物吸光度随时间变化曲线

由表3、图4可知, $\text{Pb}(\quad)$ -XO-CTMAB三元配合物于室温下10min内显色完全,并至少可以稳定1.0h。

7.共存离子的影响

下面对共存离子中可能对本法产生干扰的因素进行研究:在实验条件下,对25 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 的 Pb^{2+} 进行测定,当相对误差不大于5%时,下列水中常见离子(以 μg 计)不干扰测定结果为 Ba^{2+} (400 μg)、 Ca^{2+} (200 μg)、 Mg^{2+} (450 μg)、 F^{-} (500 μg)、 Cl^{-} (500 μg)、 NO_3^{-} (350 μg)、 Na^{+} (500 μg)。实验了多种常见掩蔽剂的抗干扰作用,结果表明,加入2g/L的抗坏血酸1mL可以掩蔽 Fe^{3+} ,加入2g/L

的 NH_4F 可以掩蔽 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子,当其含量甚微时可不予考虑。

8. 分光光度法与原子吸收法测定值的比较

本文用原子吸收法来验证分光光度法,原子吸收法的条件是波长为283.3nm、空心阴极灯电流为6mA、乙炔气流量为2.0L/min、空气流量为8.0L/min、光谱带宽为0.2nm、燃烧器高度为5.0mm,氛灯背景扣除。

从表4可以看出,本文研究建立的水相-可见分光光度法测定苹果中的铅含量与原子吸收分光光度法的测定结果无显著性差异,结果基本一致。

表4 分光光度法与原子吸收法测试样中铅含量的结果对比

检测方法	分光光度法	火焰原子吸收法	相对偏差(%)
苹果中铅含量($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.32	0.30	5.3

四、结论

1.本章研究了采用XO水相法测定水果中铅含量的测定方法,对实验过程中的各种变量进行了讨论,最终确定了实验的最佳分析条件,绘制了标准曲线,相关系数为0.9998。

2.实验采用微波消解仪对试样进行消解,试样分解速度快、分解完全且试剂用量少,从而污染小、空白值低、操作简单,大大减轻了劳动强度。

3.本文还采用原子吸收法对试样进行了测定,并且测定结果对比无显著差异,因此确定此方法可以满足日常分析检测要求。

采用微波消解-分光光度法测定水果中的铅具有快速、准确、污染小等优点,为快速测定水果中其他重金属元素提供了一定的理论依据。

作者单位【黑龙江省计量检定测试院】

标准物质均匀性检验统计量 F 的判断

□ 阚莹 张正东

标准物质的均匀性是标准物质的基本属性,用于描述标准物质特性的空间分布特征。其是指与物质的一种或多种特性相关的具有相同结构或组成的状态。测量取自不同包装单元(如瓶、包等)或取自同一包装单元不同位置的规定大小的样品,测量结果落在规定不确定度范围内,则可认为该标准物质对指定的特性量是均匀的。凡成批制备并分装成最小包装单元的标准物质,必须进行均匀性检验。

标准物质均匀性检验通常采用的统计学模式为方差分析法(F 检验法)。

本文将概述标准物质均匀性检验的 F 检验法,并将对 F 检验统计量的数据判断进行阐述,使读者清晰了解 F 检验法,以消除目前在日常工作中认为均匀性检验的统计量 F 值越小越好的错误认识。

一、方差分析法(F 检验法)进行标准物质均匀性检验

在标准物质的研制过程中必须进行均匀性检验,以证明其具有良好的均匀性。

方差分析法(F 检验法)是均匀性检验过程中常用的检验方法之一。此法是通过组间方差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统偏差。

通常采用如下方式:从标准物质总体单元中抽取 m 个单元,选择不低于定值方法精密度和灵敏度的测量方法,在相同条件下得到 m 组等精度测量数据,如下所示:

$$x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1n_1}, \text{平均值 } \bar{x}_1;$$

$$x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2n_2}, \text{平均值 } \bar{x}_2;$$

.....

$$x_{m1}, x_{m2}, \dots, x_{mn_m}, \text{平均值 } \bar{x}_m.$$

$$\text{设 } \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}$$

$$N = \sum_{i=1}^m n_i$$

$$\text{组间差方和 } Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

$$\text{组内差方和 } Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

$$\nu_1 = m - 1$$

$$\nu_2 = N - m$$

$$S_1^2 = Q_1 / \nu_1$$

$$S_2^2 = Q_2 / \nu_2$$