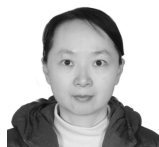


文章编号:1673-9981(2020)04-0317-05

氢化物发生原子荧光光谱法测定一水合硫酸锰中的铅^{*}

王 津, 张 胜

广东省科学院工业分析检测中心, 广东 广州 510650



摘 要:采用水直接溶解样品,以铁氰化钾作为氧化剂,硼氢化钾作为还原剂,控制盐酸酸度为2%,铁氰化钾浓度为13 g/L,硼氢化钾浓度为12 g/L,建立了氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)测定一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)中铅的方法.研究了样品溶液中锰的基体影响,结果表明:锰对铅的测定产生基体效应;该方法的线性范围为10~100 ng/mL,相关系数为0.9996;该方法用于一水合硫酸锰中铅的测定,结果与电感耦合等离子体质谱法相符,相对标准偏差(RSD)为1.7%~2.4%,加标回收率为94%~102%.本方法检测范围为铅含量0.0001%~0.001%,其能满足国家标准对饲料级和食品级硫酸锰中铅含量的要求.

关键词:氢化物发生-原子荧光光谱法;一水合硫酸锰;铅

中图分类号:O657.39

文献标识码:A

铅是一种对人体有害的重金属元素,硫酸锰是一种食品和饲料添加剂,作为饲料添加剂的硫酸锰中的铅会被动物吸收并通过食物链进入人体,另外,大量没有被动物吸收的重金属元素通过排泄物等进入土壤合水体中,对环境造成污染.国家标准^[1-2]对食品添加剂硫酸锰和饲料添加剂硫酸锰中铅含量的限量要求分别是 $w(\text{Pb}) \leq 0.0004\%$ (4 mg/kg)和 $w(\text{Pb}) \leq 0.0005\%$ (5 mg/kg).

目前,对硫酸锰中铅的测定方法有ICP-AES法^[3]、火焰原子吸收法^[4-5]和导数极谱法^[6]等.国家现行标准对食品添加剂硫酸锰中铅的检测方法为GB 29208-2012,对饲料添加剂硫酸锰中铅的检测方法为GB 34468-2017.其中ICP-AES法和火焰原子吸收法均需要对硫酸锰中的铅进行分离富集,并且检测周期长,线性范围窄,试剂使用量大.而导数极谱法由于有汞的存在,容易对环境造成污染.因此,需要建立一套稳定、快速、环境友好的检测方法.

氢化物发生-原子荧光光谱法(HG-AFS)具有灵敏度高、操作简便、快速便捷及仪器成本低等优点,在砷、汞、硒等元素测定中发挥着很大作用^[7-9].

尝试采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定硫酸锰中的铅,通过优化实验条件,不需分离硫酸锰基体,对仪器条件、酸度、试剂浓度、基体干扰等影响因素进行探讨,并对该方法的检出限、精密度、加标回收率进行了检验.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸($\rho=1.42 \text{ g/mL}$)、盐酸($\rho=1.19 \text{ g/mL}$)、盐酸(2+98),试剂均为分析纯,所有试剂均为广州试剂厂生产.实验用水均为一级水.

铅标准溶液液 A(1.0 mg/mL);铅标准溶液 B

收稿日期:2020-05-28

^{*} 基金项目:贵金属材料 ICP 测试技术研究与标准制定(粤科院规字[2019]号 2020GDASYL-20200103124)

作者简介:王津(1974-),女,教授级高工,研究方向:无机材料光谱分析,961229191@qq.com

(10.0 $\mu\text{g/mL}$),移取 1.00 mL 铅标准贮存液于 100 mL 容量瓶中,以盐酸(2+98)稀释至刻度,混匀;铅标准溶液 C(1.0 $\mu\text{g/mL}$),现用现配. 铅标准贮存溶液为国家钢铁材料测试中心生产.

硼氢化钾溶液(13 g/L):称取 2.6 g 硼氢化钾和 2.4 g 铁氰化钾溶解于 200 mL 的氢氧化钠溶液中(12 g/L),混匀,现用现配.

一水合硫酸锰($w(\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \geq 99.99\%$),其铅含量 $w < 0.00005\%$.

仪器:AFS-933 原子荧光光度计,北京吉天仪器有限公司生产. 仪器工作条件为负高压 300 V、灯电流为 50 mA,载气流量为 400 mL/min、屏蔽气流量为 800 mL/min,原子化器高度 8 mm.

1.2 实验方法

为了得到更高的荧光强度,以及能够更容易观察到浓度变化带来的影响,以下所有测试中,选择了铅浓度为 20.0 ng/mL,一水合 MnSO_4 浓度为 10 g/L,并将仪器的条件调整到最佳条件.

准确称取 1.00 g 试样,将试样置于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 水,用玻棒搅拌使样品溶解. 移入 100 mL 容量瓶中,以水定容,混匀. 在选定的工作条件下,用原子荧光光度计,以盐酸(2+98)作载流,硼氢化钾溶液(13 g/L)作为还原剂,以铅空心阴极灯为激发光源,测量试样溶液的荧光强度,采用基体匹配法,从校准曲线上查得相应铅的质量浓度. 该方法检测铅含量的范围为 0.0001%~0.001%

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

通过考察 20.0 ng/mL 的铅标准溶液在不同仪器条件下的荧光强度,选择最佳测定条件.

图 1 为铅的荧光强度与灯电流及负压的关系曲线图. 从图 1 可见,铅的荧光强度随着灯电流和负压的增加而增加. 由于随着电流和电压的增加,元件老化速度也会增加. 因此,综合考虑标准曲线的线性范围以及标准曲线最低点的灵敏度,选择适宜的灯电流为 50 mA、负压为 300 V.

图 2 为铅的荧光强度与气体流量的关系. 从图 2 可见,铅的荧光强度随着载气流量的增加而增加,同时铅的荧光强度随着屏蔽气流量的增加而先增后减. 考虑到气流过大,稳定性也会相应降低,因此选择适宜的载气流量为 400 mL/min. 屏蔽气流量及原子化器高度均选择最大值点 800 mL/min 和 8 mm.

2.2 溶样酸度的选择

由于锰具有多个价态^[10],在氢化发生过程中可能会参与反应并消耗试剂. 按照实验方法,在样品溶液中加入硝酸和不同的浓度的盐酸,并同时加入 20.0 ng/mL 的铅标准溶液,测定其荧光强度. 结果列于表 1.

由表 1 可知,酸的加入会不同程度降低荧光强度. 因此,在样品溶解的过程中,只采用水溶解样品.

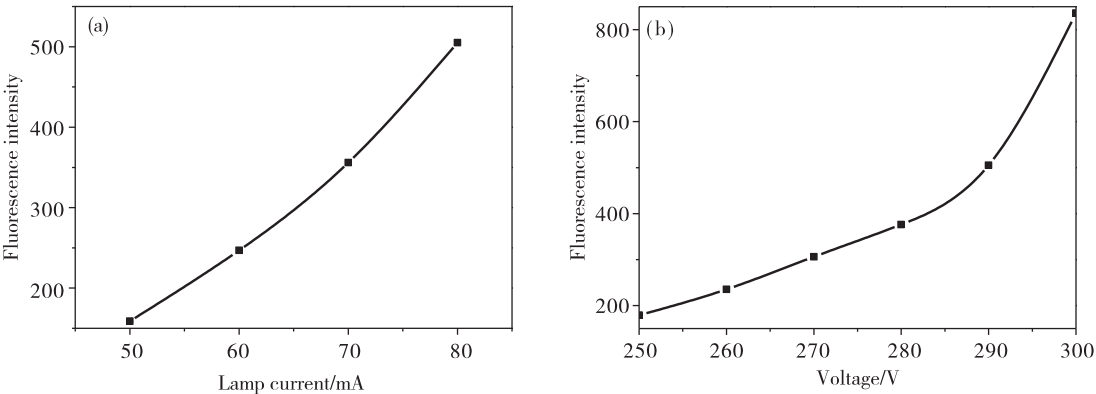


图 1 铅的荧光强度与灯电流及负压的关系曲线图

(a)灯电流;(b)负压

Fig. 1 Effect of lamp current and negative pressure on fluorescence intensity

(a) lamp current;(b) negative pressure

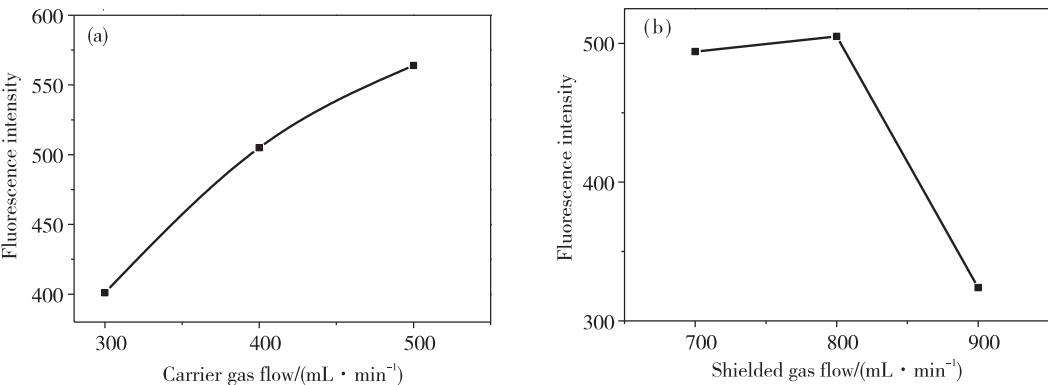


图 2 载气流量和屏蔽气流量对铅的荧光强度的影响

(a)载气流量;(b)屏蔽气流量

Fig. 2 Effect of carrier gas and shielded gas on fluorescence intensity

(a)carrier gas;(b) shielded gas

表 1 不同介质下铅的荧光强度

Table 1 Fluorescence intensity of differentsovent

介质	荧光强度
水	443
1%盐酸	436
2%盐酸	285
3%盐酸	231
1%硝酸	399

2.3 硼氢化钾质量浓度的选择

由于硼氢化钾质量浓度的改变对铅的荧光强度有一定的影响,因此按照实验方法进行了硼氢化钾质量浓度在 5~20 g/L 范围内对含铅量 20.0 ng/mL 的铅荧光强度的影响. 图 3 为硼氰化钾浓度对铅荧光强度的影响.

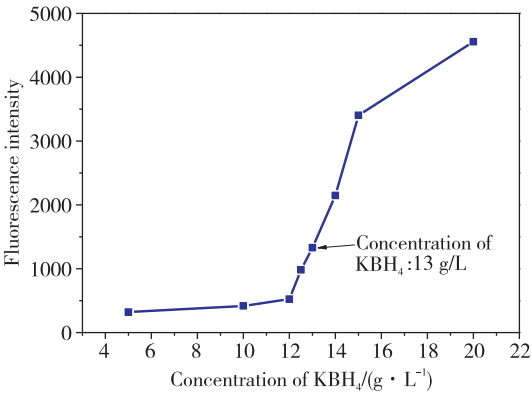


图 3 硼氰化钾浓度对铅荧光强度的影响

Fig. 3 Influence of the concentration of KBH4

从图 3 可见:当硼氢化钾质量浓度低于 10 g/L 时,铅的荧光强度较低;当硼氢化钾质量浓度大于 12 g/L 时,铅的荧光强度随着硼氢化钾质量浓度的增加而增加. 因此,综合考虑标准曲线的线性范围及试剂成本,选择硼氢化钾的质量浓度为 13 g/L.

2.4 铁氰化钾质量浓度的选择

参照铝及铝合金的标准方法^[11],实验选择铁氰化钾为铅的氧化剂. 按照实验方法进行了铁氰化钾质量浓度在 2~20 g/L 范围内对含铅量 20.0 ng/mL 的铅荧光强度的影响.

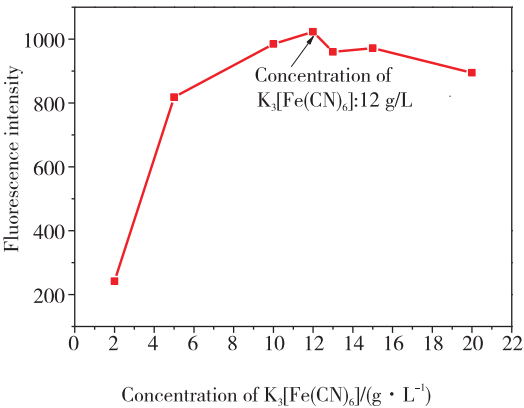


图 4 铁氰化钾浓度对铅荧光强度的影响

Fig. 4 Influence of the concentration of K₃[Fe(CN)₆]

图 4 为铁氰化钾浓度对铅荧光强度的影响. 从图 4 可见:铁氰化钾质量浓度在 2~12 g/L 之间时,铅的荧光强度随着铁氰化钾的浓度增加而增加;当铁氰化钾浓度在 12~20 g/L 之间时,铅的荧光强度随着铁氰化钾浓度的增加,略有降低. 因此,选择铁氰化钾的浓度为 12 g/L.

2.5 盐酸浓度的选择

按照实验方法,测定体系中 0.5 %~5 % 的盐酸载流的浓度对 20.0 ng/mL 铅荧光强度的影响。

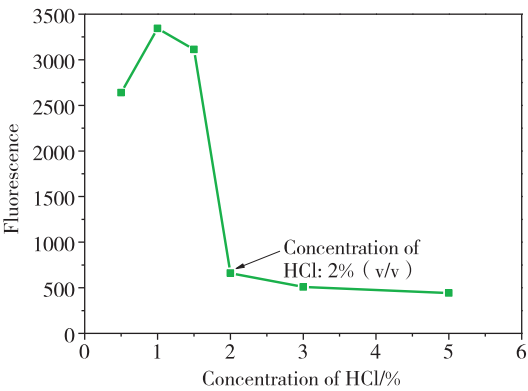


图 5 盐酸浓度对铅荧光强度的影响

Fig. 5 Influence of the concentration of HCl

图 5 盐酸浓度对铅荧光强度的影响. 从图 5 可见,盐酸浓度对测定结果有较大的影响. 当盐酸浓度(体积分数)小于 1 % 时,铅的荧光强度显示较高,但是从仪器谱图显示的峰值来看,此荧光强度为干扰峰值. 当盐酸浓度(体积分数)大于 2 % 时,荧光强度随着盐酸浓度的增加而降低. 因此,选择测定介质中盐酸载流的浓度(体积分数)为 2 %.

2.6 基体干扰

按照实验方法,考察了不同浓度的锰基体对 20.0 ng/mL 的铅的荧光强度的影响,图 6 为硫酸锰基体的影响. 从图 6 可见,随着锰基体浓度的增加,铅的荧光强度呈现先增强后减弱的趋势. 结果表明,锰对铅的荧光强度产生基体效应,因此采用基体匹配法测定.

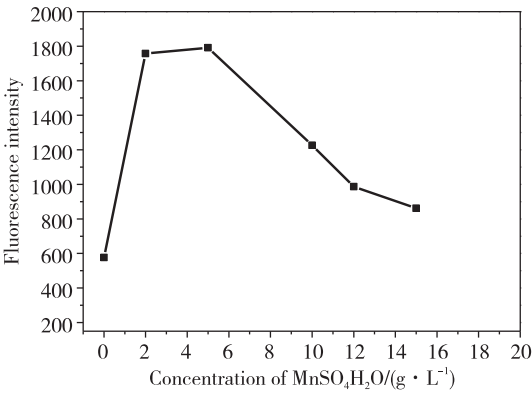


图 6 硫酸锰基体的影响

Fig. 6 Influence of the concentration of MnSO₄

2.7 校准曲线的绘制

分别移取 0, 1.00, 2.00, 4.00, 5.00 和 10.00 mL 的铅标准溶液 B 于 100 mL 的容量瓶中,分别加入准确称取并预先溶解完全的一水合硫酸锰溶液,配制含一水合硫酸锰 10 g/L 的标准系列溶液. 在选定的工作条件下,按实验方法操作,测量溶液中铅的荧光强度. 在与测量试液相同的条件下,测量标准溶液的铅荧光强度,减去“零”浓度标准溶液的荧光强度,以铅的质量浓度为横坐标,荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线. 测定结果显示,在选定的工作条件下,铅质量浓度在 10~100 ng/mL 范围内呈线性关系,相关系数 $R_2 = 0.9996$.

2.8 加标回收和精密度试验

按照实验方法,在样品中分别加入不同浓度的铅标准溶液,考察其回收率及精密度,结果列于表 2.

表 2 加标回收和精密度试验

Table 2 Test of recovery of standard solution

加入铅 的浓度 /(ng · mL ⁻¹)	测定铅 的浓度 /(ng · mL ⁻¹)	回收率 /%	相对标准 偏差 RSD (n=5)/%
20	20.4	102	2.4
50	49.5	99	1.7
100	94.0	94	2.4

由表 2 可知,样品的加标回收率为 94%~102%,相对标准偏差(RSD)为 1.7%~2.4%,能够满足方法检测要求.

3 方法比对

按照实验方法,对广州化学试剂厂生产的分析纯一水合硫酸锰进行测定,并采用 ICP-MS 对照结果. 结果列于表 3. 由表 3 可知,本方法测定结果低于试剂标签值,与 ICP-MS 检测结果一致,能够满足方法检测要求.

表 3 不同仪器测试结果对比

Table 3 Comparison test of different apparatus /(mg · kg⁻¹)

试剂标签值	本方法测定值	ICP-MS 测定值
≤2	<1	<1

4 结 论

选择了以水直接溶解硫酸锰,以最佳的仪器工作条件(负高压 300 V、灯电流为 50 mA,载气流量为 400 mL/min、屏蔽气流量为 800 mL/min,原子化器高度 8 mm),和最佳的试剂条件(盐酸酸度为 2%,铁氰化钾浓度为 13 g/L,硼氢化钾浓度为 12 g/L),达到准确测定的目的. 样品测定结果与电感耦合等离子体质谱法相符,能满足国家标准对饲料级和食品级硫酸锰中铅含量的要求.

参考文献:

- [1] 中国国家标准委员会. GB 29208-2012 食品添加剂-硫酸锰[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [2] 中国国家标准委员会. GB 34468-2017 饲料添加剂-硫酸锰[S]. 北京:2017.
- [3] 等周利英,戴璐,倪小波,等. 微波消解 ICP-AES 法同时测定饲料中 8 种重金属元素[J]. 饲料工业,2018(1): 46-48.

- [4] 苏耀东,程祥圣,肖红玺. 硫酸锰中痕量铅的不加载体离子共沉淀分离富集及原子吸收光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2003,23(5):984-986.
- [5] 林冠春,覃丽霞,许光,等. 火焰原子吸收光谱法测定饲料级硫酸锰中铅的不确定度评定[J]. 光谱实验室, 2010,27(6):2227-2230.
- [6] 潘文化,李力,田宗平. 导数极谱法测定硫酸锰中微量铅[J]. 中国锰业, 2005, 23(1):30-31.
- [7] 戴亚明. 氢化物发生-原子吸收光谱测定钢铁中痕量铅[J]. 理化检验-化学分册,2005,10:712-717.
- [8] 苏成华,陈少芳,谢学海. 食品添加剂中铅的氢化物原子荧光测定法[J]. 职业与健康,2011,27(3):289-290.
- [9] 唐莲仙,吴晓,郑少成. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定白酒中的痕量铅[J]. 化学分析计量,2008,17(2): 34-36.
- [10] 罗树常. 锰及其化合物教学改革初探[J]. 化学教育, 2014,24:17-19.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T20975.11-2018 铝及铝合金化学分析方法 第 11 部分:铅含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2018.

Determination of lead in manganese sulfate monohydrate by hydrogen generation atomic fluorescence spectrometry

WANG Jin, ZHANG Sheng

Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: This method is established by water dissolve the sample, using potassium ferricyanide(13 g/L) as oxidizing agent, potassium borohydride (KBH_4) (12 g/L) as reducing agent, HCl (2 %, v/v) as current carrying, and determination of lead content by Atomic Fluorescence Spectrometry. The optimum conditions of experiment are obtained by the instrument condition and the concentration of each reagent as well as matrix interference, etc. The experimental results indicate that the concentration of matrix can interfere with the result. This method has a linearity range of 10 ~ 100 ng/mL and the dependent coefficient is 0.9996. The method was applied to the determination of lead in manganese sulfate monohydrate, the results were consistent with those of ICP-MS. This method has well recovery rate at 94% ~ 102%, and the relative precision is 1.7% ~ 2.4%. The detection range of this method is between 0.0001 ~ 0.001%, and can satisfy the detection of lead content in manganese sulfate monohydrate.

Key words: hydrogen generation atomic fluorescence spectrometry; manganese sulfate monohydrate; Pb