

Determination of arsenic and lead in guar gum by atomic fluorescence spectrometry

Fan Zhigang

Shandong Chemical Research Institute, Jinan

Abstract: Arsenic and lead in guar gum were determined by hydride generation - atomic fluorescence spectrometry. Methods the detection limits of arsenic and lead were 0.01 g/L, the precision (RSD, n=6) was 5.94% ~ 10.7%, the recovery rate of arsenic was 96.5%, and that of lead was 92.9%.

Key words: Analytical chemistry; Guar gum; Atomic fluorescence spectrometry; Hydride; Arsenic; Lead

Received: 2019-08-29; Accepted: 2019-09-18; Published: 2019-09-30

基于原子荧光光谱法的瓜尔胶中砷和铅的测定

樊志刚

山东省化工研究院，济南

邮箱: zgfan.2008@gmail.com

摘要: 采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定瓜尔胶中砷和铅，对仪器工作条件和氢化物发生条件进行选择 and 优化。方法对砷和铅的检出限均为 $0.01 \mu\text{g/L}$ ，精密度 (RSD, $n=6$) 为 $5.94\% \sim 10.7\%$ ，砷平行加标回收率为 96.5% ，铅平行加标回收率为 92.9% 。

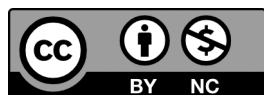
关键词: 分析化学；瓜尔胶；原子荧光光谱法；氢化物；砷；铅

收稿日期：2019-08-29；录用日期：2019-09-18；发表日期：2019-09-30

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



由于瓜尔胶独特的性能，瓜尔胶及其衍生物目前已作为增稠剂、稳定剂、起泡剂、絮凝剂等而广泛用于食品、纺织、医药、石油、造纸、炸药、化妆品等领域中，是除纤维素之外用量最大的天然高分子。对于用作食品添加剂，瓜

尔胶能提高食品粘度或与食品形成凝胶,使食品获得所需的形状和硬、软、黏稠等各种口感。北京天然植物胶发展中心就食品类瓜尔胶制定了企业标准,其中对砷、铅等对人体有害的元素规定其技术要求为砷 $\leq 3.0 \mu\text{g/g}$,铅 $\leq 10.0 \mu\text{g/g}$ 。测定痕量砷铅的方法主要有光度法、原子荧光光谱法、电热原子吸收光谱法、ICP-AES法、ICP-MS法等,而氢化物发生-原子荧光光谱法由于具有较好的抗干扰能力,线性范围宽,分析速度快,单位分析的消耗低等优点而被广泛应用。利用硝酸-高氯酸消解瓜尔胶样品,氢化物发生-原子荧光法测定了其中砷、铅,该法简便易行,快速准确。

1 实验方法

1.1 主要仪器和试剂

测试仪器为PF6多道全自动原子荧光光谱仪,带有石英炉原子化器,断续流动仪及微机处理系统。使用砷空心阴极灯和铅空心阴极灯。

使用的主要试剂有硝酸-高氯酸(4+1)混合酸、盐酸(1+1)、硫脲(50g/L)-抗坏血酸(50g/L)混合溶液、硼氢化钾溶液(15g/L)由 3gKBH_4 溶于200mLKOH溶液(10g/L)配制而成、铁氰化钾溶液(100g/L)、高纯氩气(质量分数不小于99.999%)。砷标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)和铅标准储备溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)均由国家标准物质研究中心配制。砷标准溶液(1 $\mu\text{g/mL}$)由砷标准储备溶液逐级稀释配制,铅标准溶液(1 $\mu\text{g/mL}$)由铅标准储备溶液逐级稀释配制。

试验中所用盐酸、硝酸、高氯酸均为高纯试剂,硼氢化钾、氢氧化钾均为优级纯试剂。用水为超纯水(18.2M Ω)。

1.2 样品溶液的制备

称取2.00g(精确至0.0001g)试样,置于100mL烧杯中,加入10mL硝酸-高氯酸混合酸,摇匀浸泡,放置过夜。次日置于电热板上加热消解,至消化液呈淡黄色或无色(如消解过程色泽较深,稍冷补加少量硝酸,继续消解),稍

冷加入 20mL 水再继续加热赶酸, 至消解液 0.5 ~ 1.0mL, 冷却后用少量水转入 25mL 容量瓶中, 并加入 0.5mL 盐酸 (1 + 1), 以水定容。同时做空白实验。

1.3 砷待测液的制备

分别移取适量样品溶液 (2 ~ 10mL) 及空白溶液于 100mL 容量瓶中, 加入 2mL 盐酸, 5mL 硫脲 (50g/L) - 抗坏血酸 (50g/L) 混合溶液, 以水定容, 放置 30min。以盐酸 (1 + 49) 为载流, 硼氢化钾溶液 (15g/L) 为还原剂, 砷以 AsH_3 形式逸出, 在原子荧光光谱仪上, 以水调零, 与标准溶液系列同时测量砷的荧光强度。减去随同试样的空白溶液的荧光强度, 从工作曲线上查出相应的砷的质量浓度。

砷工作曲线。移取 1.00mL 砷标准溶液 ($1\mu\text{g}/\text{mL}$) 于 100mL 容量瓶中, 加入 2mL 盐酸, 5mL 硫脲 (50g/L) - 抗坏血酸 (50g/L) 混合溶液, 以水定容, 放置 30min。利用仪器所带全自动进样器实现溶液自动稀释功能, 制作一套标准溶液系列, 其浓度分别为 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 砷, 在与样品溶液相同条件下, 测定标准溶液系列荧光强度, 绘制工作曲线。

1.4 铅待测液的制备

分别移取适量样品溶液 (2 ~ 10mL) 及空白溶液于小烧杯中, 水浴蒸至近干, 转移入 100mL 容量瓶中, 加入 2mL 盐酸, 加入 20mL 铁氰化钾溶液 (100g/L), 以水定容, 放置 30min。以盐酸 (1 + 49) 为载流, 硼氢化钾溶液 (15g/L) 为还原剂, 铅以 PbH_4 形式逸出, 在原子荧光光谱仪上, 以水调零, 与标准溶液系列同时测量铅的荧光强度。减去随同试样的空白溶液的荧光强度, 从工作曲线上查出相应的铅的质量浓度。

铅工作曲线。移取 1.00mL 铅标准溶液 ($1\mu\text{g}/\text{mL}$) 于 100mL 容量瓶中, 加入 2mL 盐酸, 加入 20mL 铁氰化钾溶液 (100g/L), 以水定容, 放置 30min。利用仪器所带全自动进样器实现溶液自动稀释功能, 制作一套标准溶液系列, 其浓度分别为 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 铅, 在与样品溶液相同条件下, 测定标准溶液系列荧光强度, 绘制工作曲线。

2 试验结果与讨论

表 1 仪器工作参数

元素	负高压 /V	灯电流 /mA	读数时间 /s	延迟时间 /s	观测高度 / mm	载气流量 / (L · min ⁻¹)	屏蔽气流量 / (L · min ⁻¹)
As	280	60	12	1	8	400	900
Pb	280	60	10	1	8	400	900

2.1 仪器工作条件的选择仪器工作参数如表 1 所示。

2.2 酸度的影响

氢化物发生需要一定的酸度。比较了不同浓度的盐酸、硝酸、高氯酸作为反应介质对砷、铅荧光强度的影响,结果表明,盐酸作为反应介质最好。比较了不同浓度盐酸介质对测定砷、铅荧光强度的影响,结果表明,在砷的测定中,酸度允许范围较宽,在 2% ~ 15% 范围均可。然而,在铅的测定中,对酸度的要求十分严格,范围较窄,在 1.5% ~ 2% 范围较好,若盐酸浓度较高会产生过多的氢气,稀释铅烷气体,降低荧光强度,影响测定结果。选择 2% 盐酸作为反应介质和载流。

2.3 还原剂浓度的影响

KBH_4 浓度对砷、铅荧光强度影响很大。 KBH_4 浓度太低,反应不完全,太高则会产生大量的氢气引起荧光猝灭,使灵敏度降低。移取 1.00mL 砷标准溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 100mL 容量瓶中,加入 2mL 盐酸,5mL 硫脲(50g/L)-抗坏血酸(50g/L)混合溶液,以水定容,放置 30min。改变 KBH_4 溶液的浓度(其中 KOH 浓度不变,为 10g/L),测定砷荧光强度,结果表明 KBH_4 溶液浓度在 10 ~ 40g/L 之间,砷的荧光强度最大且稳定。移取 1.00mL 铅标准溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 100mL 容量瓶中,加入 2mL 盐酸,20mL 铁氰化钾溶液(100g/L),以水定容,放置 30min。改变 KBH_4 溶液的浓度(其中 KOH 浓度不变,为 10g/L),测定铅荧光强度,结果表明 KBH_4 溶液浓度在 15 ~ 20g/L 之间,铅的荧光强度最大且稳定。因此选择 15g/L KBH_4 作为反应体系的还原剂。

2.4 铁氰化钾的影响

铅的氢化物发生必需有氧化剂或螯合剂的存在,才能提高铅烷(PbH_4)的发生效率。文献[2]报道铁氰化钾是氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的最佳氧化剂和增敏剂。然而,陶锐等[3]比较了大量数据,发现使用铁氰化钾为增敏剂存在的重要问题是试剂空白值较高及检出限值变异较大,并证实高空白值来源于分析纯铁氰化钾试剂中的杂质铅,由此给分析过程带入的偶然误差是产生噪声的化学离散源,直接影响分析方法检出限。该文献还报道经用酸洗活性炭处理铁氰化钾试剂可除去杂质铅,极大地降低空白值,改善检出限。试验也使用经酸洗活性炭吸附处理过的铁氰化钾溶液。

铁氰化钾浓度会影响铅的荧光强度,试验表明随着铁氰化钾浓度的增大,铅荧光强度增大,当其浓度大于10g/L时,铅的荧光强度达到最高且稳定,考虑到铁氰化钾还可以极大的提高共存干扰离子的允许量,选择20g/L铁氰化钾为增敏剂。

2.5 硫脲和抗坏血酸浓度的选择

在相同测定条件下,砷(V)比砷(III)产生的荧光强度弱很多,选择硫脲-抗坏血酸混合溶液预还原砷(V)为砷(III)。分别移取1.00mL砷(V)和砷(III)于100mL容量瓶中,加入2mL盐酸,按表2加入不同量硫脲(50g/L)-抗坏血酸(50g/L)混合溶液,以水定容,放置30min后测定砷的荧光强度。

表2 硫脲-抗坏血酸用量对砷荧光强度的影响

硫脲-抗坏血酸用量/mL	砷(V)荧光强度	砷(III)荧光强度
0	389.2	1058.3
1	696.3	1061.2
3	956.4	1066.4
5	1065.5	1065.3
7	1065.9	1066.1
10	1066.2	1065.7

表2表明,硫脲-抗坏血酸用量在5~10mL之间,砷(III)和砷(V)荧光强度一致,选择硫脲(50g/L)-抗坏血酸(50g/L)混合溶液用量为5mL。

2.6 共存离子的干扰

在选定的试验条件及仪器工作条件下,测定 $2.0 \mu\text{g/L}$ 铅和 $2.0 \mu\text{g/L}$ 砷时,1000 倍以上的 Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{6+} , V^{5+} , 800 倍的 Te^{4+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Ag^{+} , 100 倍的 Se^{4+} , 50 倍的 Sn^{2+} , Bi^{3+} 均无干扰,而 50 倍的 As^{3+} 不干扰铅的测定,1000 倍以上的 Pb^{2+} 不干扰砷的测定。此共存离子的允许量大大超过瓜尔胶中各杂质元素含量,满足分析要求。

2.7 标准曲线、检出限与精密度

在选定的最佳仪器工作条件下,砷和铅在 $0 \sim 50 \mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系均良好,线性方程分别为: $I_f(\text{As}) = 104.1024 * c + 6.2395$, 相关系数 $r = 0.99992$; $I_f(\text{Pb}) = 94.5268 * c - 3.5626$, 相关系数 $r = 0.99988$ 。对空白样品平行测定 11 次,得出 As 和 Pb 检出限 (3σ) 均为 $0.01 \mu\text{g/L}$ 。分别对 $5.00 \mu\text{g/L}$ 的 As 和 Pb 标准溶液测定 7 次,其相对标准偏差 RSD 分别为 0.46% 和 0.67%。

3 样品分析

根据所建立的分析方法,对所生产的瓜尔胶中砷、铅进行了测定,其测定结果见表 3。并同时样品瓜尔胶 1# 进行了加标回收率试验,砷平行加标回收率为 96.5%,铅平行加标回收率为 92.9%。

表 3 样品分析结果

Table 3 Sample analysis results

样品	测定元素	测定值	均值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%
瓜尔胶 1#	As	1.2, 1.2, 1.1, 0.99, 0.95, 1.0	1.1	9.99
瓜尔胶 1#	Pb	3.5, 3.6, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0	3.6	5.94
瓜尔胶 2#	As	0.97, 1.1, 1.1, 1.0, 0.92, 0.91	1.0	8.41
瓜尔胶 2#	Pb	2.4, 2.8, 3.2, 2.5, 3.0, 2.8	2.8	10.7

参考文献

[1] 闫军, 杨惠芬, 强卫国, 等. GB/T5009.12-2003 食品中铅的测定[S]. 北京:

- 中国标准出版社, 2003.
- [2] 高舸, 陶锐. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(4): 509-512.
- [3] 陶锐, 高舸. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的研究(1)铁氰化钾试剂的影响[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(3): 282-284.
- [4] 邹爱美, 刘勇, 陈明丽, 等. 氢化物发生新体系-原子荧光法同时测定铅和镉[J]. 分析化学, 2008, 36(2): 162-166.
- [5] 麦洁梅, 成晓玲, 张琪. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定铅的最佳酸度条件选择[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(7): 1225-1226.
- [6] 高舸, 陶锐. 氢化物发生-无色散原子荧光光谱法测定乳与乳制品中痕量铅[J]. 理化检验(化学分册), 2007, 43(7): 591-594.
- [7] 于力, 汤淑芳. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定金锭中砷[J]. 冶金分析, 2008, 28(s1): 482-485.
- [8] 符斌. 有色冶金分析手册[J]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 537.
- [9] 王守箐. ICP-AES法测定淀粉中的铅、汞、镉、砷[J]. 化学分析计量, 2005, 14(4): 43-44.
- [10] 吴莉, 胡明芬. ICP-MS法测定中成药中微量砷铅镉和汞[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(4): 525-526.