

氢化物发生 - 原子荧光光谱法同时测定食品中的镉和锡

杜洪凤¹ 晏易容² 沈月华¹

(1. 四川省疾病预防控制中心, 四川 成都 610031; 2. 沿滩区疾病预防控制中心, 四川 自贡 643000)

摘要:为提高食品中镉和锡的检测水平,建立了氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定食品中的镉和锡的方法。在最佳实验条件下的检出限:镉 0.002 9 ng/ml、锡 0.19 ng/ml;线性范围:镉 0~2 ng/ml,相关系数 0.999 8,锡 0~100 ng/ml,相关系数 0.999 9;在 0.5 ng/ml 时,镉测定的相对标准偏差为 1.5 % (RSD),2.5 ng/ml 时锡的相对标准偏差为 3.1 % (RSD);试样加标回收率:镉 93.0 %~100.5 %,锡 91.3 %~99.2 %。该方法具有操作简便、快速、检出限低、灵敏度高、结果准确等优点,适合于各种食品镉、锡的联合测定。

关键词:光谱法;荧光;食品;镉;锡

Simultaneous determination of cadmium and tin in food by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry

DU Hong-feng, YAN Yi-rong, SHEN Yue-hua

(Sichuan Provincial Center for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610031, China)

Abstract: The method of hydride generation - atomic fluorescence spectrometry was established for the simultaneous determination of cadmium and tin in foods. Under the proposed conditions, the detection limits were 0.002 9 ng/ml for cadmium and 0.19 ng/ml for tin. The linear calibration curve for cadmium was within the range of 0~2 ng/ml with correlation coefficient 0.999 8, and for tin within the range of 0~100 ng/ml with correlation coefficient 0.999 9. The RSDs for cadmium at 0.5 ng/ml and tin at 25 ng/ml were 1.5 % and 2.5 %, respectively. The recovery rates of standard spiking for cadmium and tin were in the range of 93.0 %~100.5 % and 91.3 %~99.2 %, respectively. This method is simple, rapid, sensitive and accurate. It suits the purpose of the simultaneous determination of cadmium and tin in foods.

Key word: Spectrometry; Fluorescence; Food; Cadmium; Tin

镉、锡是食品中重要的卫生监测指标之一,镉、锡的测定方法很多,但氢化物发生-原子荧光法联合测定未见报导,本文就其方法学及实际应用进行了实验研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器 AFS-230E 原子荧光光谱仪(北京海光仪器厂);原子荧光用镉、锡空心阴极灯;恒温电热板;恒温水浴锅。

试剂 所有用水均为二次蒸馏水,酸为保证试剂,其余试剂为保证试剂或分析纯。氢氧化钠溶液(5 g/L);硼氢化钠溶液(20 g/L):称取 2.0 g 硼氢化钠(Germany),溶于氢氧化钠液(5g/L)中,并定容至

100 ml,临用时配制;盐酸溶液(2%,体积分数);硫脲(50 g/L)+维生素 C(50 g/L)混合溶液:分别称取 5 g 硫脲和 5 g 维生素 C 溶于水中,并定容至 100 ml,临用时配制;含钴溶液(1 g/L),称取 0.403 8 g 六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),用水溶解,并定容至 100 ml,临用时稀释成 100 mg/L;硫酸、硝酸、高氯酸;高纯氙气(纯度大于 99.99%);镉(1.00 mg/ml)、锡(1.00 mg/ml)标准贮备溶液:按 GB 5009.15,16—2003 方法配制;镉、锡混合标准使用溶液:将镉、锡标准贮备溶液用盐酸溶液(2%)逐级稀释成每毫升相当于 0.05 μg Cd、2.5 μg Sn 的溶液。

1.2 试样处理

取试样 0.50~1.00 g(ml),试样中如有有机溶剂需沸水浴赶尽,加 10 ml 硝酸+高氯酸混合酸(9+1),电热板上加热消解完全,赶尽硝酸,保留高氯酸,全量转入 50 ml 容量瓶中,加水 30 ml 左右,加入

作者简介:杜洪凤 男 副主任技师

10 ml 硫脲(50 g/L) + 维生素 C(50 g/L) 混合溶液、含钴溶液(100 mg/L) 1.0 ml,加水定容至 50 ml,混匀放置 30 min 后待测,同时做空白实验。

餐具容器按 GB 5009 各类样品规定的方法用 4% 乙酸浸泡处理,吸取 5.00 ml 浸泡液稀释至 100 ml,再吸取稀释液 1.00~5.00 ml 于 50 ml 容量瓶中,加入 1.0 盐酸,加水 30 ml 左右,加入 10 ml 硫脲(50 g/L) + 维生素 C(50 g/L) 混合溶液,以下同上操作。

1.3 试样测定

1.3.1 仪器条件

灯电流 镉灯 20 mA、锡灯 50 mA;PMT 负高压 300 V;原子化器高度 10 mm;氩气流速:载气 400 ml/min、屏蔽气 1 000 ml/min;测量方式:校正曲线法;读数方式:峰面积;延迟时间 1 s、读数时间 10 s。

1.3.2 标准系列的配制

精确吸取镉、锡标准混合使用溶液 0、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 ml 置于 50 ml 容量瓶中(标准系列含 Cd 0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 ng/ml,含 Sn 0.5、10、25、50、75、100 ng/ml),各加水 30 ml 左右,盐酸 1.0 ml,10 ml 硫脲(50 g/L) + 维生素 C(50 g/L) 溶液、含钴溶液(100 mg/L) 1.0 ml,并定容至 50 ml,混匀,放置 30 min 后待测。

1.3.3 测定

设置仪器最佳测定条件和参数,分别测定标准系列和试样溶液中镉、锡的 IF 强度,根据校正曲线或仪器自动计算镉、锡的含量。

1.3.4 计算

试样中镉、锡的含量按公式(1)计算

$$X = \frac{S \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

式中: X—试样中镉或锡的含量(以 Cd 或 Sn 计), mg/kg 或 mg/L; S—试样处理溶液中 Cd 或 Sn 的浓度, μg/L; V—试样处理溶液总体积, ml; m—试样质量或体积, g 或 ml。

2 结果与讨论

2.1 仪器工作条件的选择

仪器工作条件的选择试验在含镉 0.5 ng/ml、锡 25 ng/ml 时,在氢化物发生最佳反应条件(见本文 2.2) 0.24 mol/L HCl 酸度、1% 硫脲 + 1% 维生素 C、2 mg/L Co^{2+} 下进行,2% 硼氢化钠作还原剂,0.24 mol/L HCl 作载流。

2.1.1 空心阴极灯电流的选择 灯电流的大小与待测元素检出的荧光强度、荧光强度/背景信号比值有密切的关系,在一定范围内灯电流越大,灵敏度越高,荧光信号越强,但灯电流过大会降低灯的使用寿命。本试验镉灯电流试验范围 5~60 mA、锡灯电

流试验范围 10~80 mA,其试验结果见图 1。

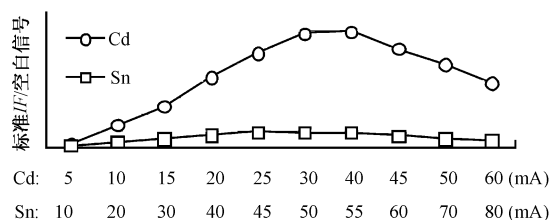


图 1 镉、锡灯电流与相对荧光强度的关系

如图 1 所示,灯电流 5~30 mA 时荧光强度/背景信号比值逐渐增加,30~40 mA 时比值最大,并相对稳定,大于 40 mA 荧光强度/背景信号比值逐渐减小。由于镉的灵敏度非常高,考虑到方法的适用性和镉空心阴极灯的使用寿命,本文选用 20 mA,可得到满意的检测结果。锡灯灯电流 45~55 mA 时荧光强度/背景信号比值比较稳定,本文选用 50 mA。

2.1.2 光电倍增管负高压的选择 PMT 负高压的高低与检出的荧光强度/背景信号比值大小有密切的关系,在一定范围内 PMT 负高压越高,灵敏度越高。文中 PMT 负高压试验范围 200~320 V,其试验结果见图 2。

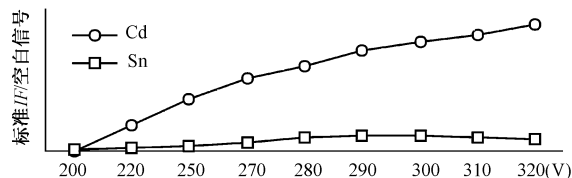


图 2 PMT 负高压与镉、锡相对荧光强度的关系

如图 2 所示,锡荧光强度/背景信号比值在 PMT 负高压大于 280 V 时保持相对恒定;镉荧光强度/背景信号比值在 PMT 负高压在 200~320 V 范围内逐渐增大,选用 300 V 均可达到镉、锡的测定要求。

2.1.3 原子化器高度的选择 原子化器高度与待测元素的原子化率有关,原子化器高度选择范围 5~12 mm,其试验结果见图 3。

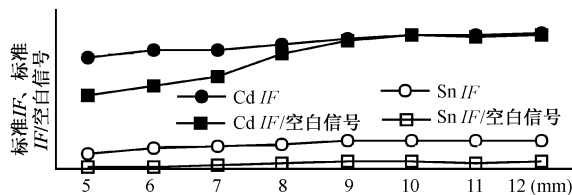


图 3 原子化器高度与 Cd、Sn 荧光强度的关系

如图 3 所示,原子化器高度在 5~9 mm 范围内,镉、锡的荧光强度随原子化器高度的增加而增强;大于 9 mm 后基本恒定。高度为 8~12 mm 时锡的荧光强度/空白信号比值恒定,高度为 9~12 mm 镉的荧光强度/空白信号比值恒定,故选择原子化器高度为 10 mm。

2.1.4 载气流速的确定 载气流速与试样的荧光强度、空白信号有一定的关系,流速越大,信号水平越低。载气流速选择范围 300 - 700 ml/min,试验结果见图 4。

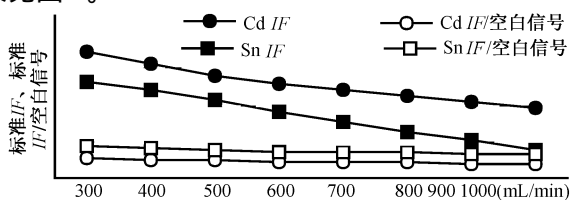


图 4 载气流速对 Cd、Sn 荧光强度的影响

如图 4 可见,镉、锡的荧光强度、信噪比随载气流速的增加而减小,基于载气流速过小,氢-氩焰不够稳定的原因,本试验选择载气流速为 400 ml/min。

2.2 氢化物发生反应条件的选择

氢化物发生反应条件选择体系含 0.5 ng/ml 镉、25 ng/ml 锡。仪器条件(见本文 2.1):灯电流,镉 20 mA、锡 50 mA;PMT 负高压 30 V;原子化器高度 10 mm;载气 400 ml/min、屏蔽气 1 000 ml/min。

2.2.1 硼氢化钠浓度选择 硼氢化钠作为体系中氢化物发生的还原剂,对方法的灵敏度、准确度和稳定性有非常大的影响,浓度过高,产生过量的氢气,灵敏度降低,并引起液相、气相干扰;过低氢化物难以形成。试验中硼氢化钠浓度选择范围 0.5% ~ 3.0%,结果见表 1。

表 1 硼氢化钠浓度对镉、锡荧光强度的影响

NaBH ₄ 浓度 (%)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Cd IF	2.3	185.8	705.8	805.8	865.7	903.7
IF/空白信号	0.05	4.63	18.62	22.02	26.31	29.92
Sn IF	7.1	941.1	887.2	843.4	771.0	680.0
IF/空白信号	0.11	3.89	3.10	2.48	2.14	1.78

由表 1 可见,硼氢化钠浓度在试验范围内镉的 IF 值、信噪比均呈增大趋势;硼氢化钠浓度在 1.0% ~ 3.0% 范围内锡的 IF 值、信噪比均呈降低趋势。综合镉、锡的 IF 及信噪比,硼氢化钠浓度选用 2.0%。

2.2.2 酸度的影响 氢化物发生需要适当的酸度,本试验中酸度选择范围 0.12 ~ 0.36 mol/L [H⁺],其试验结果见图 5。

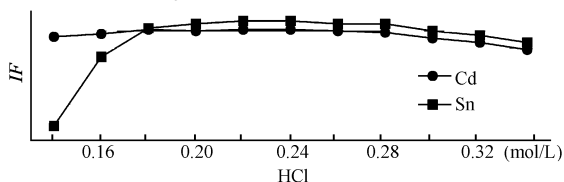


图 5 酸度对镉、锡荧光强度的影响

如图 5 所示,镉氢化物发生适宜酸度范围 0.16 ~ 0.28 mol/L [H⁺],锡的氢化物发生适宜酸度范围

0.18 ~ 0.28 mol/L [H⁺],盐酸、硫酸、高氯酸等都可以达到同样的效果,本试验采用 0.24 mol/L HCl。

2.2.3 硫脲 + 维生素 C 浓度选择 在试样测定中,硫脲 + 维生素 C 浓度与方法的灵敏度和检出限密切相关,并可消除部分共存离子的干扰,文中硫脲 + 维生素 C 浓度试验范围 0.0% ~ 2.5%,其试验结果见图 6。

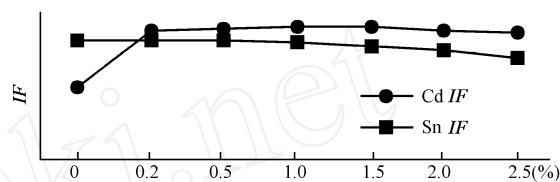


图 6 硫脲 + 维生素 C 浓度对 Cd、Sn 荧光强度的影响

如图 6 所示,反应体系中硫脲 + 维生素 C 浓度 0.2% ~ 2.5% 之间,镉的荧光强度基本保持恒定;锡的荧光强度随硫脲 + 维生素 C 浓度的增加,有逐渐降低的趋势。本试验体系中硫脲 + 维生素 C 浓度选用 1.0%。

2.2.3 钴离子浓度对镉、锡荧光强度的影响 钴离子与硫脲协同作为镉氢化物发生的增强剂,反应体系中钴离子的浓度直接关系着方法的检出限、灵敏度。钴离子对锡的氢化物发生可能有轻微的抑制作用,试验结果见图 7。

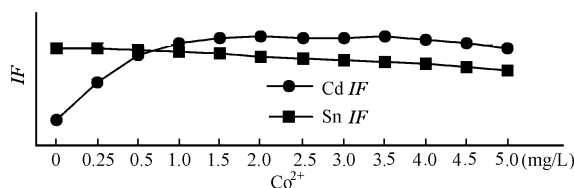


图 7 体系中钴离子浓度对 Cd、Sn 荧光强度的影响

如图 7 所示,体系中钴离子浓度在 1.5 ~ 3.5 mg/L 范围内,镉的荧光强度保持基本恒定;钴离子浓度在试验范围内,锡的荧光强度随钴离子浓度的增加而减弱。本文选用 2.0 mg/L。以上的氢化物发生条件适用于任意浓度的镉、锡。

2.3 镉、锡校正曲线及线性范围

原子荧光光谱法有比较宽的线性范围,在拟定的测定条件下对此进行了试验。标准系列含镉 0、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00 ng/ml;含锡 0.5、10、25、50、75、100 ng/ml 按 1.3.2、1.3.3 节的方法测定其荧光强度,并进行回归分析。镉:相关系数 0.999 8、回归方程: $IF = 1530.425C + 7.566$;锡:相关系数 0.999 9、回归方程: $IF = 36.027C - 12.453$,试验结果见表 2。

如表 2 所示,镉含量在 0 ~ 2.00 ng/ml、锡含量在 0 ~ 100 ng/ml 范围内,线性关系良好。

表2 镉、锡线性范围试验结果

	ng/ml						
Cd 浓度	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00
Cd <i>IF</i> 值	0.00	156.425	310.793	781.560	1572.150	2264.985	3078.298
Sn 浓度	0	5	10	25	50	75	100
Sn <i>IF</i> 值	2.691	175.036	347.899	890.974	1750.416	2669.311	3623.529

2.4 检出限

根据本仪器给定的检出限测定程序,连续测定标准空白溶液和标准系列的荧光信号,自动计算出本方法的检出限,镉 0.002 9 ng/ml、锡 0.19 ng/ml。

2.5 准确度

以加标回收率表示。分别在午餐肉罐头、炼乳、不锈钢饭盒的试样中,按最终定容体积加入镉标准品 0.10、0.50、2.00 ng/ml、锡标准品 5、50、100 ng/ml,分别按 1.2 节、1.3 节的方法处理、测定其镉、锡含量,镉的回收率在 93.0%~100.5% 之间,锡的回收率在 91.3%~99.2% 之间。结果见表 3。

表3 回收率试验

试样	ng/ml							
	本底均值		加标量		测定值		回收率(%)	
	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn	Cd	Sn
午餐肉 罐头	0.52	18.60	0.10	5	0.61	23.42	94.0	96.4
			0.50	50	1.00	68.95	96.0	94.7
			2.00	100	2.53	114.50	100.5	91.3
炼乳	0.27	9.73	0.10	5	0.36	14.43	97.0	94.0
			0.50	50	0.76	58.13	98.0	96.8
			2.00	100	2.13	105.63	93.0	95.9
不锈钢 饭盒	0.88	32.50	0.10	5	0.90	37.43	96.0	98.6
			0.50	50	1.35	82.35	94.0	99.2
			2.00	100	2.87	125.20	99.5	92.7

2.6 精密度

2.6.1 标准溶液测定精密度 根据本仪器设计精密度测定程序,连续测定 0.50 ng/ml 镉标准溶液、25 ng/ml 锡标准溶液的荧光信号,其相对标准偏差(*RSD*)为镉:1.5%、锡:3.1%。

2.6.2 试样测定精密度 取午餐肉罐头、炼乳、不锈钢饭盒,分别按 1.2 节、1.3 节的方法处理、测定其荧光强度。连续 6 d,每天 1 次,镉的相对标准偏差(*RSD*)在 1.9%~3.8% 之间;锡的相对标准偏差

(*RSD*)在 4.3%~6.1% 之间。

2.7 干扰实验

本文就食品中常见的部分共存离子和可形成氢氧化物的部分离子进行了干扰情况的试验,在 0.50 ng/ml 镉、2.5 ng/ml 锡混合标准溶液中加入被测试干扰离子,测定其荧光强度,并与未加干扰离子的标准比较,结果见表 4。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Pb^{2+} 、 NO_3^- 等离子对镉、锡的测定均有不同程度的干扰。10 Cu^{2+} ng/ml、100 Pb^{2+} ng/ml、200 Zn^{2+} ng/ml、2 Fe^{3+} $\mu\text{g/ml}$ 、1.0 Al^{3+} $\mu\text{g/ml}$ 、0.1% HNO_3 (体积分数)、100 Mg^{2+} $\mu\text{g/ml}$ 、1 000 Ca^{2+} $\mu\text{g/ml}$ 、2 Mn^{2+} $\mu\text{g/ml}$ 、1 Ba^{2+} $\mu\text{g/ml}$ 、0.1 $\mu\text{g/ml}$ As (Sb 、 Hg 、 Se 、 Cr 、 Ge) 对镉、锡的测定未发现干扰存在。

表4 各种干扰离子对镉、锡荧光信号的影响

元素	浓度 (ng/ml)	信号抑制(%)		元素	浓度 (ng/ml)	信号抑制(%)	
		镉	锡			镉	锡
Cu^{2+}	50	-32.00	-13	Fe^{3+}	1.0×10^4	-18	-13
	10	-0.85	0		2.0×10^3	0	0
Pb^{2+}	500	-70.0	-13.2	Al^{3+}	5.0×10^3	-50	+18
	100	-4.2	-3.8		1.0×10^3	0	+3
Zn^{2+}	1.0×10^3	-32.0	-7.4	NO_3^-	1% HNO_3	-34	0
	200	-2.7	0.0		0.1% HNO_3	-1.2	0

参考文献

- [1] GB/T 5009.1—2003. 食品卫生检验方法理化部分 总则[S].
- [2] GB/T 5009.15—2003. 食品中镉的测定[S].
- [3] GB/T 5009.16—2003. 食品中锡的测定[S].
- [4] Guo Xiaowei, Guo Xuming. Studies on the reaction between cadmium and potassium tetrahydroborate in aqueous solution and its application in atomic fluorescence spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 1995, 310: 377-385.

[收稿日期:2004-09-17]

中图分类号:R15;Q657.31

文献标识码:B

文章编号:1004-8456(2005)01-0023-04