

萃取富集-火焰原子吸收法测定活性钙中的痕量铅和镉

THE DETERMINATION OF TRACE Pb AND Cd CONTENTS IN ACTIVATED CALCIUM BY FAAS AFTER EXTRACTION FOR ENRICHMENT

张秀香

(烟台师范学院化学系 264025)

国家标准中要求食品强化剂活性钙中的 $Pb < 0.0001\%$, $Cd < 0.0001\%$ ^[3]。以往对低含量一般采用石墨炉原子吸收法,但由于钙的分子吸收造成背景干扰大。双硫脲-氯仿(或二甲苯)萃取富集法^[4],萃取

剂易挥发,测定的精密度也不高。本文探讨的方法,提高了火焰原子吸收法测定铅和镉的灵敏度和准确度,

收稿日期:1996年12月24日

水溶液中铅含量为 $0.005 \mu\text{g}/\text{m l}$, 镉为 $0.0004 \mu\text{g}/\text{m l}$, 即可准确测出。

1 材料与方法

1.1 仪器

3300 型原子吸收分光光度计(上海分析仪器厂), pH S-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂), AEG-220 型自动天平(日本岛津)。

1.2 试剂

1 mg/m l 铅、镉标准溶液: 分别称取高纯铅和镉各 0.5000 g, 用 6 mol/L HNO_3 溶解, 定容 500 ml 容量瓶贮存。 $1 \mu\text{g}/\text{m l}$ 标准工作液由其逐级稀释; 吡咯啉二硫代氨基甲酸铵溶液(APDC): 0.01 mol/L; 二乙硫代甲酸钠(DDTC): 0.1 mol/L; 溴甲酚紫指示剂: 0.1% 的溴甲酚紫和 20% 的乙醇溶液; 硝酸溶液: 2 mol/L; 氨水溶液: 2 mol/L; M IBK-环己烷混合萃取剂: 4:1。

以上未注明纯度的试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水, 实验中玻璃器皿都用 5% HNO_3 溶液浸泡过夜, 用蒸馏水冲洗干净。

1.3 仪器工作条件

经优化选择仪器工作条件见表 1。

1.4 试验步骤

准确称取活性氧化钙试样 5.0000 g, 用 40 ml 2 mol/L HNO_3 溶解, 定容 100 ml 容量瓶。

取 6 个 100 ml 容量瓶, 分别加入 $1 \mu\text{g}/\text{m l}$ 铅和镉标准溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 ml, 稀释至刻度, 配制标准系列浓度分别为 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020, 0.025 $\mu\text{g}/\text{m l}$ 铅和镉。

分别取 6 个铅、镉标准系列和试样溶液各 50 ml 于 100 ml 分液漏斗中, 各加入 2 滴溴甲酚紫指示剂, 用 2 mol/L 氨水调节到溶液的颜色由黄变为紫色(pH 为 6.5), 混匀后, 准确加入 5 ml 0.01 mol/L APDC 和 5 ml 0.1 mol/L DDTC 溶液, 摇匀, 放置 5 min。再准确加入 5 ml M IBK-环己烷混合萃取剂, 振荡 4 min, 静止分层后, 弃去水相, 将有机相转入 10 ml 具塞试管中, 以 M IBK-环己烷萃取剂为空白, 测定有机相的铅和镉, 计算试样中铅、镉含量。

2 结果和讨论

2.1 酸度对萃取的影响

在 17 个相同量的试液中, 用 2 mol/L HNO_3 和 2 mol/L 氨水调节 pH 值依次为 3.0, 3.5, 4.0, ...,

11.0 (用酸度计测量), 分别加入 5 ml APDC 和 DDTC, 再加入 5 ml M IBK-环己烷萃取, 喷雾有机相进行测定, 计算各溶液的萃取百分率, 结果见图 1。

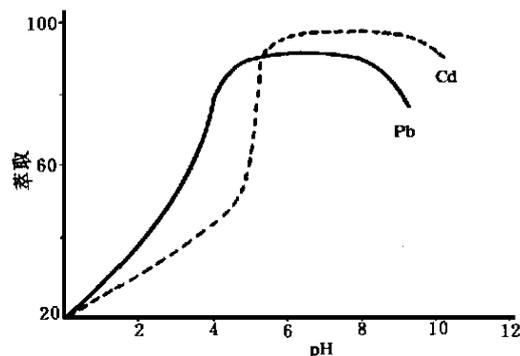


图 1 pH 值对萃取的影响

由图中看出, 为使铅和镉都萃取完全, 选择 pH 值为 6.5 较合适。

2.2 反应时间的影响

在 10 个相同量的试液中, 调其 pH 为 6.5, 加 5 ml APDC 和 DDTC, 控制反应时间从 2~20 min, 以 5 ml M IBK-环己烷萃取测其吸收。实验结果, 3 min 反应已趋稳定, 16 min 以后吸收值开始下降, 故控制 5 min 以后再进行萃取。

2.3 萃取时间的影响

在 5 个相同量的试液中, 均加入 APDC-DDTC, 反应 5 min 后, 加入混合萃取剂后, 分别控制萃取时间 2~10 min。测试结果表明, 4 min 后, 足以达到平衡。

2.4 DDTC 和 APDC 及配合物的稳定性

据报道, DDTC 在 pH = 3 的溶液中, 稳定时间不足 3 min^[5], 因此不能在 pH < 3 时应用。APDC 在酸性溶液的稳定性更差, 中性溶液只能保存 1d, 必须现用现配^[6]。但 DDTC 和 APDC 一旦与铅和镉生成配合物, 在 pH = 6.5 时, 至少可稳定 15 min 以上, 已具有应用价值。而铅和镉与 DDTC 和 APDC 的配合物在 M IBK-环己烷中具有相当的稳定性, 实验放置 3 h, 其吸收值不变。

2.5 萃取剂的选择

M IBK 在水中溶解度较大, 每 100 ml 水可溶解 2.15 ml^[7]。试验若用 5 ml M IBK 萃取, 只能得到 3.5 ml 有机相。在 M IBK 中加入环己烷, 降低 M IBK 在水相中溶解度, 提高萃取率。实验结果, M IBK 和环己烷按 4:1 混合时, 萃取效果最佳, 加入 5 ml 混合液, 可

得 4.8 ml 有机相。

2.6 共存元素干扰

根据试样中可能共存的元素做了干扰实验, 被测

元素 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度分别为 $0.03 \mu g/ml$, 实验结果见表 2。

表 1 各元素测定条件

待测元素	分析线 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	燃烧器高度 (mm)	乙炔气流量 (L/min)	空气流量 (L/min)
Pb	283.3	8	0.7	5	2.0	7
Cd	218.8	7	0.7	5	2.5	7

表 2 干扰离子允许存在量($\mu g/ml$)

干扰离子	Na^+	K^+	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}
允许存在量	3×10^4	3×10^4	1×10^2	1×10^2	1×10^3	1×10^3	50	1×10^2	1×10^2	50	50

表 3 5 种 CaO 中的铅、镉测定结果(%)

样品号	铅含量	镉含量
1	0.002 456	0.000 836
2	0.000 511	0.000 158
3	0.000 098	0.000 081
4	0.000 093	0.000 101
5	0.000 042	0.000 026

由表看出, 大部分阳离子不干扰, 而 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 在其含量高时, 使 Pb^{2+} 测定结果偏低, 钙基体对测定

无影响。

2.7 样品分析结果

测定 5 份不同海区的牡蛎制成的氧化钙中铅和镉含量, 结果见表 3。表中看出, 1 号铅、镉严重超标, 2 号较差, 3 号和 4 号合格, 5 号含量最低。

2.8 回收率实验

在 3 号试液中, 加入一定量的标准铅和镉溶液, 测其回收率和相对标准偏差, 结果见表 4, 看出准确度和精密度都较高。

表 4 回收率实验(%)

3 号试样	含量	加入量	测定次数	测定值	RSD	回收率(%)
Pb	0.000 098	0.000 100	8	0.000 196	2.5	98
Cd	0.000 081	0.000 100	8	0.000 181	1.8	101

参考文献

- [1] 谢学忠等, 1996. 食品工业科技 3: 53~ 56.
 [2] 秦秀娟, 1996. 食品工业科技 3: 57~ 59.
 [3] GB9990-88, 1989. 中国标准出版社, 7~ 10.
 [4] 李玉珍等, 1990. 原子吸收分析应用手册. 科学出版社,

- 236~ 238.
 [5] 迟锡增等, 1981. 北京师范大学学报 2: 69~ 70.
 [6] 南开大学化学系仪器分析编写组, 1984. 仪器分析 168~ 169.
 [7] 迟锡增等, 1980. 北京师范大学学报 2: 55~ 56.