

[文章编号]1000-9035(2017)03-260-05

DOI:10.13563/j.cnki.jmolsci.2017.03.014

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法 测定纸质包装材料中铅含量

王敏^{* ,1}, 蔡莉², 汪仕韬¹, 冯秀梅¹

(1. 江阴市产品质量监督检验所, 江苏 江阴 214431;

2. 江阴职业技术学院化学纺织工程系, 江苏 江阴 214405)

[摘要] 建立了微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定纸质包装材料中铅含量的方法. 该方法具有良好线性关系, 线性相关系数 R^2 为 0.999 5, 检出限为 0.028 $\mu\text{g/L}$, 回收率为 97%~102%, 其相对标准偏差在 3.14%~5.76% 之间, 优点为检出限低、精密度好、准确度高, 能精确测定纸质包装材料中的铅含量.

[关键词] 纸质包装材料; 铅; 微波消解; 石墨炉原子吸收光谱法

[中图分类号] O 655 **[学科代码]** 150·25 **[文献标志码]** A

随着人类社会经济的不断发展和物质生活水平的逐渐提高, 食品安全越来越受到人们的广泛关注和高度重视. 纸质包装材料作为食品包装的一项重要组成部分, 因其良好的机械操作性能和物理性能等优势, 已成为包装行业中不可或缺的重要原料. 纸质包装材料在现实生产生活中常常被直接用于食品包装, 与食品发生直接接触, 故也被称为“间接食品添加剂”, 其安全性备受人们的关注和重视. 纸质包装材料在生产以及后续加工的过程中往往会被人为添加一些化学物质, 如重金属、增塑剂、固化剂和荧光增白剂等物质, 而这些化学物质很有可能迁移到食品中去, 造成食品的污染, 危害人体健康^[1].

铅是一种积蓄性中毒物质, 大多经由消化道摄入引起, 会严重影响人的免疫功能、智力和体质, 同时对人的肝和肾的危害影响最为严重^[2]. 有迁移实验研究表明铅是纸质食品包装材料中的重要污染物质, 国家标准《食品包装用原纸卫生标准》(GB11680-1989)中就明确规定铅含量不得超过 5 $\mu\text{g/g}$ ^[3]. 目前, 国家标准《食品包装用原纸卫生标准的分析方法》(GB/T5009.78-2003)规定铅的测定前处理主要有干法灰化^[4]、湿法消解^[5]、固相萃取分离^[6]和微波萃取^[7]等, 实验室设备条件测定方法主要有原子荧光光谱法^[8]、原子吸收光谱法^[9]和电感耦合等离子体质谱法^[10]等. 本文采用微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定纸质包装材料中的铅含量, 取样量少, 方法检出限低、操作简便、适用于大批量样品前处理及检测.

1 实验部分

1.1 仪器

微波消解仪(MARS 240/50, CEM, 美国); 原子吸收光谱仪(MKIIM6, Thermo, 美国); 铅空心阴极灯(10 mA, Thermo, 美国); 赶酸仪(BHW-09C, 上海博通化学科技有限公司, 中国); 电子分析天平

收稿日期: 2016-10-26

* 通讯联系人: 王敏, E-mail: 1332503616@qq.com.

(XS205DU,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司,中国);Molcell 细胞型超纯水机(Molcell 1810d,上海摩勒生物科技有限公司,中国)。

1.2 试剂

铅标准溶液(Pb),100 mg/L,核工业北京化工冶金研究院;硝酸(HNO₃),优级纯,江阴市化学试剂厂有限公司;过氧化氢(H₂O₂),优级纯,江阴苏龙微电子材料有限公司;蒸馏水(H₂O),一级水,Molcell 细胞型超纯水机制得。实验玻璃器皿需用 10%的硝酸溶液浸泡 24 h。

1.3 仪器条件

1.3.1 微波消解仪

使用微波消解仪对试样进行前处理,优化的微波消解程序如表 1 所示。

表 1 微波消解程序

操作步骤	升温时间/min	温度/°C	保持时间/min	功率/W
1	6	120	5	1 200
2	6	175	5	1 200
3	4	190	25	1 200

1.3.2 光谱仪

重复测样次数为 2 次;测量时间为 3 s;波长为 283.3 nm;灯电流为 90%;通带为 0.5 nm;背景校正为塞曼;信号为峰高。

1.3.3 石墨炉

石墨管为 ELC;注射温度为 0 °C;程序时间为 89.2 s;气体类型为氦气。

表 2 石墨炉升温程序

操作步骤	温度/°C	时间/s	斜坡/(°C/s)	气体流量/(L/min)
1	90	30.0	15	0.2
2	120	20.0	10	0.2
3	750	20.0	150	0.2
4	1 400	3.0	0	0.0
5	2 500	3.0	0	0.2

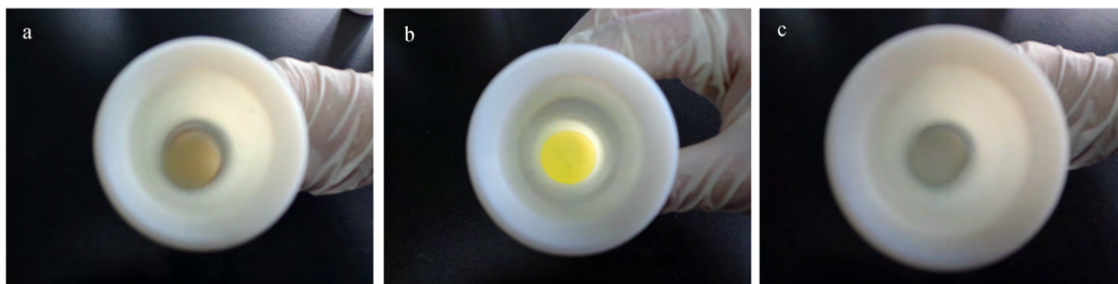
1.4 实验方法

将纸质包装材料试样剪碎(一般剪成 1 mm×1 mm 小块),混合均匀,准确称取 0.200 0 g 试样(精确至 0.1 mg)置于消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸和 3 mL 过氧化氢,安装消解罐后,置于微波消解仪中,按照表 1 选定的微波消解程序进行微波消解。微波消解完成后待微波消解仪内温度冷却至室温后,将消解罐取出放置到赶酸仪上加热赶酸,直至消解罐中残留液剩余约 1 mL,冷却后过滤至 25 mL 在容量瓶中用水定容至 25 mL,摇匀静置待测。

2 结果与讨论

2.1 消解试剂的选择

硝酸的氧化能力强且易于纯化,常常被用于有机物质含量较高的样品消解。同时通过查阅相关文献资料研究发现,如果将过氧化氢与硝酸放在一起使用可以在很大程度上提高并加强硝酸的氧化能力。实验分别考察了单独使用 HNO₃ 和 HNO₃ 与 H₂O₂ 以体积比为 5:2 和 5:3 混合的 3 种状态下的消解情况(见图 1)。实验结果表明:按照表 1 的微波消解程序进行消解,HNO₃ 与 H₂O₂ 体积比为以 5:3 混合可使 0.2 g 样品完全消解,消解液澄清透明;HNO₃ 与 H₂O₂ 以体积比为 5:2 混合时,0.2 g 样品可以消解,但消解液出现明显颜色;单独使用 HNO₃ 时则无法达到上述的消解效果。因此,最终选择了 HNO₃ 与 H₂O₂ 以体积比为 5:3 混合的消解试剂,即 5 mL 的 HNO₃ 混合 3 mL 的 H₂O₂。



a: 单独使用 HNO_3 ; b: $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 : 2$; c: $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}_2) = 5 : 3$.

图 1 不同消解试剂消解图

2.2 微波消解仪的条件选择

微波消解的好坏程度主要受消解功率、消解温度和消解时间的影响,同时消解的是否完全还直接影响着样品测量结果的准确性^[11].由此可见,实验过程中选择合适的微波消解功率、消解温度、消解时间尤为重要.

2.2.1 消解功率的选择

功率的选择是根据实验过程中使用消解罐的个数来确定.实验过程中所使用的 CEM 公司 MARS 240/50 微波消解仪可自动调节功率输出,在设定方法时应注意功率平台与容器数目的匹配关系,一般情况下:1~2 罐使用功率 300 W,3~5 罐使用功率 600 W,6~8 罐使用功率 1 200 W,8~12 罐使用功率 1 600 W,样品微波消解尽量采用功率最小化原则.此次实验根据 CEM 密闭微波消解系统操作规程推荐和样品实际消解情况,选择了微波消解功率 1 200 W.

2.2.2 消解温度和消解时间的选择

消解实验中使用了硝酸和过氧化氢消解纸质包装材料样品,为了避免纸质包装材料样品消解时产生的大量气体,造成消解罐里的压力骤增,导致在泄压时造成待测元素含量损失.研究中选择了程序升温方式,即升温→保持→升温→保持→升温→保持的加热方式,以保证温度快速、平稳上升,确保消解的平稳进行,保证消解质量.根据选定的功率和实际样品消解温度条件,研究设计多条程序升温路径,通过多次试验确定了实验微波消解程序如图 2 所示,即先用 6 min 由室温升至 120 °C(保持 5 min),再用 6 min 由 120 °C 升至 175 °C(保持 5 min),最后再用 4 min 由 175 °C 升至 190 °C(保持 25 min).运用上述微波消解程序,对样品进行平行实验,结果表明平行性良好,此消解程序可保证样品完全消解.

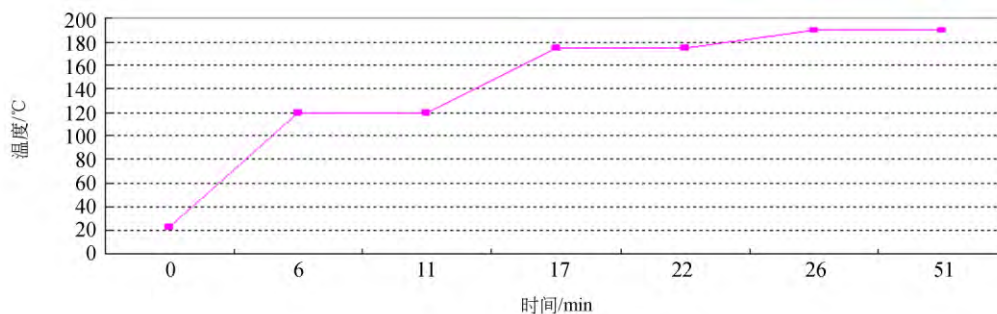


图 2 微波消解程序升温图

2.3 标准曲线绘制及检出限

准确吸取一定量的铅标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{L}$)于 100 mL 容量瓶中,加蒸馏水定容至刻度,摇匀,再通过逐级稀释配成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的铅标准使用液.利用石墨炉自动进样器分别稀释成浓度为 0, 2.5, 5.0, 8.0 和 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作溶液.按照 1.3 确定的仪器条件进行实验.以铅的浓度为横坐标(x),峰高为纵坐标(y)绘制标准曲线,结果见图 3,线性回归方程为 $y = 0.0111x + 0.0014$,相关系数 R^2 为 0.9995,铅的浓度与吸收峰高在 0~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 呈现良好线性关系.根据检出限的定义,以空白溶液测定

结果相对标准偏差的3倍方法为检出限,通过计算检出限为 $0.028 \mu\text{g/L}$.

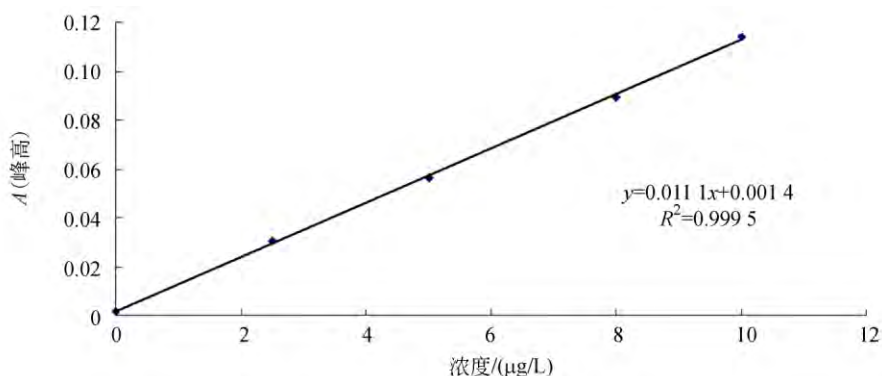


图3 铅标准曲线图

2.4 精密度实验

选取3个不同铅含量的纸质包装材料作为样品,对其中的铅含量进行8次平行测试,测定结果见表3,从表3中可看出铅含量的测定结果相对标准偏差为 $2.13\% \sim 3.38\%$.

表3 精密度实验结果

样品	检出结果/(ng/g)								平均值/(ng/g)	RSD/%
1	0.218	0.223	0.209	0.225	0.221	0.224	0.223	0.205	0.218	3.38
2	0.700	0.697	0.710	0.686	0.690	0.696	0.732	0.691	0.700	2.13
3	0.935	1.015	0.994	0.951	0.991	0.975	0.954	1.014	0.979	3.04

2.5 回收率实验

取已知铅含量的纸质包装材料,分别加入一定量的铅标准溶液,通过上述仪器条件进行分析.根据建立的标准曲线定量,计算样品的加标回收率,相同条件下测定6次,取其平均值进行计算,结果见表4,加标回收率在 $97\% \sim 102\%$,相对标准偏差在 $3.14\% \sim 5.76\%$.

表4 回收率实验结果

加入量/ μg	扣除本底检出量/ μg	回收率/%	RSD/%
0.5	0.46,0.45,0.50,0.51,0.47,0.53	97.34	3.14
2.0	2.03,1.95,1.93,2.06,2.02,2.07	100.50	5.76
5.0	5.51,5.06,5.03,5.09,5.12,5.07	101.73	4.32

2.6 与标准方法比较

选取同一样品,用所建立的微波消解法和标准方法进行测定,测定结果($n=6$)如表5所示.

表5 不同方法测试所得铅含量结果

序号	测试方法	检出结果/(ng/g)						平均值 \bar{x} /(ng/g)
1	微波消解-石墨炉法	0.225	0.204	0.219	0.221	0.223	0.211	0.217
2	干法灰化-石墨炉法	0.206	0.218	0.220	0.217	0.210	0.219	0.214

采用 t 检验法:

$$t_{\text{计}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_n} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad S_n = \sqrt{\frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2i} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

得到 $t_{\text{计}}=0.7698$,查表 $t_{\text{表}}=2.228$, $t_{\text{计}} < t_{\text{表}}$,表明2种方法测试的结果无显著差异(显著水平 $\alpha=0.05$).

3 结论

采用微波消解法代替传统的干法灰化法对样品进行前处理,建立了微波消解-石墨炉原子吸收光

谱法测定纸质包装材料中铅含量的方法. 通过实验, 探讨了消解液的种类和比例、消解仪的功率、温度和消解时间, 以及赶酸温度对检测结果的影响, 确立了微波消解和原子吸收光谱法的最佳工作条件. 实验结果表明, 本文方法检出限低、精密度好、准确度高, 可用于实际生活中纸质包装材料中铅含量的测定.

[参考文献]

- [1] 宋欢, 王天娇, 李波, 等. [J]. 食品科学, 2009, 30(17): 339-344.
- [2] 张瑞. [J]. 食品安全导刊, 2015(8): 69.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 11680-1989. [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [4] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009. 78-2003 食品包装用原纸卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [5] 冷波, 郭桦, 谭诗珂, 等. [J]. 山东化工, 2014, 44(6): 79-80.
- [6] 覃文霞. 固相萃取分离—电感耦合等离子体发射光谱法测定食品包装材料中镉、铜、锌、砷、铅、镍、锰和铬的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015.
- [7] 李宣, 梁淑雯, 卢瑜, 等. [J]. 光谱实验室, 2006, 23(4): 702-706.
- [8] 鲁丹, 赵珊红, 蒋永祥. [J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(4): 455-457, +460.
- [9] 彭湘莲, 李忠海, 王利兵, 等. [J]. 中国食品学报, 2013, 13(7): 195-199.
- [10] 禄春强, 罗婵, 孙多志, 等. [J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(1): 111-113.
- [11] 苏淑坛, 卫佳欢, 蒋小良, 等. [J]. 化学分析计量, 2013, 22(2): 31-34.

Microwave digestion-determination of lead in paper packaging materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry

WANG Min^{*1}, CAI Li², WANG Shi-tao¹, FENG Xiu-mei¹

(1. Jiangyin Product Quality Supervision and Testing Institute, Jiangyin 214431, China;

2. Department of Chemical and Textile Engineering, Jiangyin Polytechnic College, Jiangyin 214405, China)

Abstract: Method of microwave digestion-determination of lead in paper packaging material by graphite furnace atomic absorption spectrometry was established. The linear correlation coefficient was 0.999 5 and the detection limit was 0.028 $\mu\text{g/L}$. The average recoveries varied from 97% to 102% with the relative standard deviations (RSDs) of 3.14%~5.76%. This method has the advantageous of low detection vimit, good precision, high accuracy, and accurately quantifying the content of Pb in the paper packaging materials.

Keywords: paper packaging materials; plumbum; microwave digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry



知网查重限时 **7折** 最高可优惠 **120元**

本科定稿，硕博定稿，查重结果与学校一致

立即检测

免费论文查重: <http://www.paperyy.com>

3亿免费文献下载: <http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重: http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载: <http://ppt.ixueshu.com>
