

碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中痕量镉

辛文芳 陈辉 王洪桂

(青海省岩矿测试应用研究所 西宁市盐湖巷 15 号 810008)

摘要 采用碘化钾-甲基异丁基甲酮(KI-MIBK)萃取,以 2% 磷酸二氢铵为基体改进剂,石墨炉原子吸收光谱法测蔬菜中的痕量镉,该方法灵敏度高,加标回收率为 94%—105%,标准偏差为 4.5%,测定结果稳定可靠,结果令人满意。

关键词 碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取,镉,蔬菜,石墨炉原子吸收光谱法。

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)04-0705-03

1 引言

镉是一种稀有的重金属,也是一种蓄积性毒物,人体摄入很微量的镉,将会干扰铜锌钴的代谢,抑制某些酶系统的活性,导致贫血,肝损伤等危害。监测蔬菜中的镉含量是控制人体镉摄入量的重要预防措施。

目前蔬菜中镉的测定方法有比色法,火焰原子吸收光谱法^[1,2],等离子质谱法(ICP-MS)等。因 ICP-MS 法仪器昂贵,有一定的局限性,另外 3 种方法在测低含量镉的蔬菜时灵敏度和精密度都不理想。本实验是将传统的蔬菜中镉的测定方法萃取火焰原子吸收光谱法和无萃取石墨炉原子吸收光谱法结合起来,取长补短,即采用塞曼扣背景,2% 磷酸二氢铵作基体改进剂,在 KI 和抗坏血酸混合液体系中,经 MIBK(甲基异丁基甲酮)萃取,即 KI-MIBK 萃取石墨炉原子吸收光谱法,该法具有很好的灵敏度和精密度,测定结果稳定可靠。

2 实验部分

2.1 仪器

日本日立公司 Z-8100 型塞曼原子吸收分光光度计,镉空心阴极灯,上海实验仪器厂 104-4 型干燥箱,天津中环实验中炉公司 SXZ-8-10 马弗炉,上海梅特勒公司 AL204 型电子天平。石墨炉原子吸收光谱仪工作参数及石墨炉升温程序见表 1、表 2。

表 1 石墨炉原子吸收光谱仪工作参数

波长(nm)	灯电流(mA)	光谱通带(nm)	背景校正	记录方式	进样体积(μ L)
228.3	7.5	1.3	Zeeman	峰面积	10

① 联系人,电话:(0971)3844456; E-mail: shihongqing2004@yahoo.com.cn

作者简介:辛文芳(1975—),女,助理工程师,主要从事光谱仪器分析工作。

收稿日期:2008-04-01;接受日期:2008-04-16

表 2 石墨炉升温程序

步骤阶段	起始温度(℃)	终止温度(℃)	时间(s)	氩气流量(mL/min)
干燥	80	120	20	200
灰化	500	500	20	200
原子化	1800	1800	10	30
除残	2400	2400	4	20

2.2 试剂

- (1) 混合酸(4+ 1): 量取 4 份优级纯硝酸和 1 份优级纯高氯酸混合, 实验用水为去离子水。
- (2) 2% 磷酸二氢铵: 称取 2.0g 分析纯磷酸二氢铵溶于 100mL 去离子水中。
- (3) 碘化钾混合溶液: 称取 30g 分析纯碘化钾和 20g 分析纯抗坏血酸溶解于 100mL 去离子水中。
- (4) 镉标准溶液: 称取高纯金属镉 0.5000g 于 250mL 烧杯中, 加入 10mL HNO₃ 溶解后, 移入 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用, 此储备液 $\rho_{Cd} = 1.000g/L$, 用 1% 的 HNO₃ 逐级稀释, 配制成 Cd 标准工作液 $\rho_{Cd} = 1.0ng/mL$ 。

2.3 样品预处理

将蔬菜放入干燥箱中, 在 60℃ 的条件下干燥 2h, 取出后研碎, 称取 1.000g 研碎的蔬菜样品于瓷坩埚中, 小火炭化至无烟, 移入马弗炉中 500℃ 灰化 6—8h, 冷却, 加入 2mL 混合酸, 低温溶解, 加热, 反复多次直到消解完全(即残渣中无颗粒), 放冷, 用硝酸(1%) 溶解灰分, 将样品消解液过滤入 100mL 容量瓶中, 用少量水多次洗涤瓷坩埚, 洗液合并于容量瓶中, 定容至刻度, 混匀备用, 同时作试剂空白。

2.4 分析步骤

(1) 标准系列配制及富集

吸取镉标准工作液 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0mL 于 25mL 比色管中, 加水至 10mL 加入 2mL 6.0mol/mL HCl, 2mL KI 和抗坏血酸混合液, 摇匀, 富集步骤与样品相同, 配制成 Cd 含量为: 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0ng/mL 的标准系列。

(2) 样品萃取富集

吸取样品溶液 10mL 于 25mL 比色管中, 加入 2mL 6.0mol/mL HCl, 2mL KI 和抗坏血酸混合液, 摇匀, 30min 分别加 MIBK 2.0mL, 手摇振荡 1min, 静置, 待测。

3 结果与讨论

3.1 萃取酸度

萃取酸度对萃取效率影响不显著, 当萃取酸度过高时, MIBK 溶解度增大, 结果偏高。反之, 结果偏低。本实验酸度选择为 1.0mol/L。

3.2 共存元素影响

在 KI-抗坏血酸体系中, 经 MIBK 萃取后, 镉与大部分共存元素分离。在灰化温度 200℃ 时, 进入有机相的 Cu, Fe, Zn, Pb 对测镉均有干扰, 当加入磷酸二氢铵, 并将温度提高到 500℃ 可消除干扰。

3.3 Zeeman 扣背景

用塞曼效应扣除背景, 可以扩大基体浓度范围, 由于整个原子化过程中都在校正, 故将干扰降

低到了最低限度。

3.4 基体改进剂的选择^[3,4]

为防止镉在灰化过程中挥发损失, 选择加入基体改进剂来提高灰化温度, 分别以一定量的磷酸铵, 磷酸二氢铵, 硝酸镁为基体改进剂, 灰化温度均有提高, 其中以 2% 磷酸二氢铵为最佳。见表 3。

表 3 基体改进剂试验

基体改进剂	相关系数(r)	背景吸光度
2% 磷酸铵	0.9973	0.0160
2% 磷酸二氢铵	0.9992	0.0030
1% 硝酸镁	0.9957	0.0102

3.5 方法的精密度

选取一种基准物质进行 12 次重复测定标准偏差为 4.5%。见表 4。

3.6 回收率试验

取 3 份不同蔬菜样加入一定量镉标液做回收试验, 回收率为 94%—105%, 见表 5。

表 4 精密度试验

元素	GBW 08504 甘蓝分次测定值($n=12$)				平均值	RSD(%)
	(mg/kg)					
Cd	0.033	0.031	0.032	0.034	0.032	4.5
	0.032	0.033	0.030	0.032		
	0.032	0.030	0.031	0.034		

表 5 加标回收试验

样品	样品含量	加入量	测得量	回收率(%)
甘蓝	1.62	1.00	2.58	96.0
菠菜	2.43	1.00	3.48	105
卷心菜	2.00	1.00	2.94	94.0

3.7 测定实例

用这种方法测定 3 种不同蔬菜样品及标准物质中的镉, 见表 6。

表 6 样品及标准物质(甘蓝)

样品	标准值	测定值	甘蓝	菠菜	卷心菜
镉(mg/kg)	0.029±0.006	0.0320	0.0162	0.0243	0.0200

参考文献

- [1] 陈金武, 曾法刚. 甲基异丁基酮负载塑富集-原子吸收测岩矿中痕量金银铂镉[J]. 岩矿测试, 1993, 12(2): 85—88.
- [2] 邱得仁编著. 原子吸收光谱分析[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001.
- [3] 贺小平, 苏文周. 石墨炉 AAS 法测定蔬菜中 Pb, Cd, Cr 的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 1993, 12(2): 85—88.
- [4] 李梅. 原子吸收分析中基体改进剂技术[M]. 北京: 北京大学出版社, 1989.

Determination of Trace Cadmium in Vegetables by Graphite Furnace Absorption Spectrometry with KI-MIBK Extraction

XIN Wen-Fang CHEN Hun WANG Hong-Gui
(The Rock and Mineral Test Application Research Institute of Qinghai, Xining 810008, P.R. China)

Abstract Trace cadmium in vegetables was extracted by KI-MIBK extraction and 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ as matrix modifier, and determined by graphite furnace absorption spectrometry. The recovery was 94%—105%. The standard deviation was 4.5%. The method is sensitive, reliable, stable and satisfied.

Key words KI-MIBK Extraction, Cadmium, Vegetables, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry.