

8-羟基喹啉快速共沉淀分离富集原子吸收光谱法 测定啤酒中的 Cu 和 Pb

苏耀东, 郝冰冰*, 秦立俊, 甘礼华

同济大学化学系, 上海 200092

摘要 研究了用 8-羟基喹啉-Mg() 共沉淀体系, 以 Mn() 为内标, 快速共沉淀分离富集啤酒中的铜和铅, 并用火焰原子吸收光谱 (FAAS) 测定的方法。共沉淀受 pH 值、载体镁和内标锰用量的影响。结果显示在 pH 为 9 的条件下, 能够定量共沉淀试样中的铜和铅。当试液为 100 mL 时, 方法的检出限分别为铜 $6.28 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Pb $2.26 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 回收率为 97.6% ~ 103.0%, 基本消除了基体干扰, 取得了较为满意的结果。该方法无需收集全部沉淀, 与传统的共沉淀方法比较, 克服了收集沉淀费时的缺点。方法快速、简便、重现性好。

关键词 铜; 铅; 共沉淀; 内标法; 火焰原子吸收光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)03-0589-03

引言

铜是人体必须微量元素之一, 在机体造血、新陈代谢、生长繁殖、维持生产性能、增强机体抵抗力方面有不可替代的作用, 铜缺乏或铜过量均可引发多种疾病。铅是有害元素并具有累积效应, 当血液中铅含量为 $0.6 \sim 0.8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 就会引起铅中毒^[1], 所以铅含量的测定已成为环保和食品检测中的重要指标。各种分离富集法^[2]是提高痕量分析检测能力和消除基体干扰的有效手段。近年来随着新型共沉淀捕集剂的不断涌现以及与流动注射进样^[3]的结合, 共沉淀分离富集法被越来越多地应用于各种样品中的痕量和超痕量分析^[4-6]。然而过滤或离心分离收集沉淀的过程十分费时, 且容易造成痕量元素的损失。Kagaya^[7]等在 2000 年首次提出的快速共沉淀技术克服了上述缺点, 采用 GaPO_4 作为共沉淀捕集剂, 快速共沉淀分离富集废水及生活污水中的铅及铅的火焰原子吸收 (FAAS) 测定。此方法中, 加入了定量的 Ga (Ga_0) 到初始样品中, 在共沉淀后测定 Pb (Pb_1) 和 Ga (Ga_1) 的质量之比, 则初始样品中的 Pb (Pb_0) 含量可通过下式得到:

$$\text{Pb}_0 = (\text{Pb}_1 / \text{Ga}_1) \times \text{Ga}_0$$

由于载体离子以及被测金属元素均匀分布在整个沉淀中, Pb 与 Ga 的回收率之比恒定且与沉淀的回收率无关, 所

以无需收集全部沉淀, 只需快速收集部分沉淀即可取得满意的测定结果, 从而大大缩短了预富集时间。

本文首次提出用 8-羟基喹啉-Mg() 共沉淀体系, 以 Mn() 为内标, 在 pH 为 9 的条件下快速共沉淀分离富集啤酒中的铜和铅, 并用 FAAS 测定的方法。该方法中的内标元素和被测元素符合快速共沉淀的要求, 并成功应用于啤酒中铜和铅的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

3510 型原子吸收分光光度计 (安捷伦上海科技有限公司); pH S-25 型 pH 计 (上海雷磁仪器厂); 80-1 型离心机 (上海手术器械厂)。

Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 的标准储备液: $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其精确浓度需用 EDTA 标定, 临用前将此储备溶液进一步稀释成 $20 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准工作溶液;

Mg^{2+} 溶液 $1.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;

8-羟基喹啉酸性水溶液: 2%, 称取 2 g 8-羟基喹啉溶于 100 mL 酸性水溶液, 临用前配制 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 。

所有试剂均为分析纯, 水为去离子水。

1.2 样品预处理及实验方法

收稿日期: 2005-11-25, 修订日期: 2006-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20473057) 资助

作者简介: 苏耀东, 1947 年生, 同济大学化学系教授

* 通讯联系人

e-mail: bingbinghao 530 @163.com

准确量取 100 mL 啤酒置于干净的平底烧瓶中, 在磁力搅拌器上搅拌除去其中的二氧化碳, 然后在通风橱内缓慢加热, 并慢慢加入 10 mL 浓硝酸和 2 mL 双氧水。轻轻搅动几下, 溶液变为橙红色, 继续加热至近沸, 此时会有连续的气泡产生, 停止加热, 轻轻搅动, 直至无连续气泡冒出, 酒样颜色恢复为啤酒原色且澄清透明, 冷却后用 20% NaOH 调节酸度至中性, 此时颜色又转变为橙红色, 待用。

用量筒准确量取 100 mL 预处理后的啤酒试样, 置于 250 mL 烧杯中, 依次加入 Mn() 溶液(1 000 mg · L⁻¹) 0.5 mL, Mg() 溶液(1.8 g · L⁻¹) 10 mL, 2% 8-羟基喹啉 10 mL, NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液 5.0 mL, 调溶液 pH 至 9。沉淀形成后静置 5 min, 将大部分上层清液滗去, 再离心分离。所得沉淀用浓盐酸溶解, 定容至 5 mL 后再用 FAAS 测定 Cu, Pb 和 Mn 的吸光度。

1.3 测定条件

Cu 的分析线波长: 324.8 nm; Pb 的分析线波长: 283.3 nm; 锰的分析波长: 403.1 nm; 光谱通带: 0.2 nm; 灯电流: 2.0 mA; 测量模式: 保持; 积分时间: 2.0 s; 火焰类型: 空气/乙炔焰; 空气流量: 3.50 L · min⁻¹; 乙炔气流量: 0.50 L · min⁻¹; 燃烧头高度: 6.0 mm。

2 结果与讨论

2.1 铜、铅和锰的最佳共沉淀条件

本文试验了溶液酸度、载体 Mg() 以及沉淀剂 8-羟基喹啉的用量。溶液酸度对 Mn() 和 Cu(), Pb() 的回收率影响显示, 在 pH 为 9.0 时, Mn() 和 Cu(), Pb() 的回收率最接近 100%, 因此本实验选择 pH 9 为最佳沉淀酸度。

试验表明, 在 20 mL 水溶液中 8-羟基喹啉的用量在 2.0 mL 时, 所测元素的吸光度最大, 本文选择 2.0 mL。当试液体积扩大至 100 mL 时, 也相应增加 8-羟基喹啉的用量至 10 mL。

本文试验了沉淀形成后静置时间对吸光度的影响。结果表明, 在 2~60 min 范围内吸光度无明显变化。本文选择陈化时间为 5 min。

2.2 内标应用于快速分离富集的研究

在快速共沉淀技术中, 目标元素的质量是由经过共沉淀的铜(Cu₁)、镉(Cd₁)和锰(Mn₁)的吸光度之比推算而得的。锰作为内标元素, 能和目标元素镉被 8-羟基喹啉-Mg() 定量地共沉淀。为了进一步证明在任一部分沉淀中, 目标元素铜、铅均和内标元素锰保持一定的比例, 并按照 2.1 确定的最佳共沉淀条件做了上述元素的质量关系实验, 曲线呈线性。Mn 与 Cu, Pb 的质量关系曲线的回归方程和相关系数分别为: $m_{Cu} = 0.1014m_{Mn}$, $r^2 = 0.992$; $m_{Pb} = 0.4329m_{Mn}$, $r^2 = 0.994$ 。

结果表明: 无论收集多少沉淀, Cu, Pb, Mn 均匀地分布在整个沉淀中, 且保持一定比例, 因此, 在只需收集部分沉淀的快速共沉淀方法中, 初始样品中 Cu 的含量可由加入的内标元素 Mn₀ 的量计算而得。Cu₀ = (Cu₁/Mn₁) × Mn₀,

而 Cu₁/Mn₁ = A(Cu₁)/A(Mn₁), 所以, Cu₀ = A(Cu₁)/A(Mn₁) × Mn₀, 同理可得 Pb₀ = A(Pb₁)/A(Mn₁) × Mn₀。

当内标法应用于快速共沉淀技术时, 内标物就必须满足快速共沉淀的要求^[7]。即初始样品中内标元素的含量必须小到忽略不计; 加入的内标元素必须沉淀完全; 最终样品中内标元素的量必须能被检测到; 被共沉淀的金属螯合物也必须均匀地分散在整个沉淀物中。为了增加内标元素 Mn 的加入量, 本文经试验后采用 Mn 的次灵敏线 403.1 nm 作为 Mn 的分析线, 以降低锰的测定灵敏度。由于啤酒中所含锰的量极微, 相对于加入的 500 μg 锰可忽略不计, 因此锰作为内标满足快速共沉淀的所有要求。

2.3 标准曲线和标准加入曲线

在 250 mL 烧杯中加入 100 mL 蒸馏水或试液, 再分别加入 1.8 g · L⁻¹ 镁标准溶液 5 mL, 2% 的 8-羟基喹啉 10 mL, 1 000 μg · mL⁻¹ 锰标准溶液 0.5 mL, 20 μg · mL⁻¹ Cu, Pb 的标准溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL, NH₃-NH₄Cl 缓冲溶液 5 mL, 其余步骤如 1.2。结果显示铜、铅的浓度在 0~40 μg 范围内, 其曲线均呈线性。

Cu 标准曲线的回归方程和相关系数 r 为:

$$m_{Cu_0} (\mu g) = 26.28 \times [A(Cu_1)/A(Mn_1)] \\ r^2 = 0.9996$$

Cu 标准加入曲线的回归方程和相关系数 r 为:

$$m_{Cu_0} (\mu g) = 25.67 \times [A(Cu_1)/A(Mn_1)] - 0.124 \\ r^2 = 0.9993$$

Pb 标准曲线的回归方程和相关系数 r 为:

$$m_{Pb_0} (\mu g) = 119.85 \times [A(Pb_1)/A(Mn_1)] \\ r^2 = 0.9959$$

Pb 标准加入曲线的回归方程和相关系数 r 为:

$$m_{Pb_0} (\mu g) = 113.86 \times [A(Pb_1)/A(Mn_1)] - 6.234 \\ r^2 = 0.9952$$

标准曲线和标加曲线的斜率无显著差异, 证明本法基本克服了基体干扰。

2.4 检出限

当试液体积为 100 mL 时, 对 12 份空白溶液按实验方法共沉淀并测定铜、铅的含量, 计算它们的标准偏差, 按 3 来计算方法的检出限分别为铜 $7.17 \times 10^{-3} \mu g \cdot mL^{-1}$, 铅 $2.26 \times 10^{-2} \mu g \cdot mL^{-1}$ 。

Table 1 Determination results of copper and in Reeb beer (n = 6)

元素	测定值 (μg · L ⁻¹)	平均值 (μg · L ⁻¹)	相对标准 偏差/ %	回收率 / %
铜	16.2, 16.9, 17.6, 15.4, 16.9, 17.6	16.8	5.1	97.6
铅	53.1, 56.2, 59.3, 62.5, 53.1, 56.2	56.7	3.6	95.0

3 样品分析

取市场上销售的力波啤酒作样品, 用量筒量取 100 mL

预处理后的啤酒于 250 mL 烧杯中,按照 1.2 节的实验方法共沉淀分离富集测定样品中的 Cu, Pb。结果见表 1。按照相同方法进行测定。

薛国庆等^[8]亦曾用火焰原子吸收法测定过中药中的微量元素(Cu, Pb, ……)。

参 考 文 献

- [1] YANG Zhi-ling, JIA Jun-guo(杨智灵, 贾军国). Physical Testing and Chemical Analysis (PartB: Chemical Analysis)(理化检验·化学分册), 1999, 35(4): 188.
- [2] WEI Wei, QU Ling-bo, LI Jian-jun, et al(魏巍, 屈凌波, 李建军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 84.
- [3] XU Shu-kun, FANG Zhao-lun(徐淑坤, 方肇伦). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1999, 27(7): 845.
- [4] WANG Ai-xia, ZHANG Hong, LIU Lin-lin(王爱霞, 张宏, 刘琳琳). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(11): 1284.
- [5] SU Yao-dong, CHENG Xiang-sheng, XIAO Hong-xi(苏耀东, 程祥圣, 肖红玺). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 984.
- [6] DONG Li-ping, FANG Zhao-lun(董立平, 方肇伦). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1994, 14(1): 85.
- [7] Kagaya S, Araki Y, Hasegawa K. Fresenius' Journal of Anal. Chem., 2000, 366(8): 842.
- [8] XUE Guo-qing, LIU Qing, HAN Xiao-mei, et al(薛国庆, 刘青, 韩晓梅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1173.

Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper and Lead in Beer after Preconcentration Using a Rapid Coprecipitation Technique with 8-Oxyquinoline

SU Yao-dong, HAO Bing-bing*, QIN Li-jun, GAN Li-hua

Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract A method was proposed for the determination of trace copper and lead in beer with flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of copper and lead by rapid coprecipitation technique with 8-oxyquinoline-Mg() using manganese as an internal standard at pH 9. The standard addition recovery of lead is between 97.6%-103.0%. The detection limit is $6.28 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ for copper and $2.26 \times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ for lead when the sample volume is 100 mL. The effect of matrix can be overcome by the method and the results are satisfying. The method proposed here is rapid and has good reproducibility.

Keywords Copper; Lead, Coprecipitation; Internal standardization; Flame atomic absorption spectrometry

(Received Nov. 25, 2005; accepted Mar. 6, 2006)

* Corresponding author