

冷原子吸收光谱法测定儿童首饰中可溶性镉

蒋小良^{1*} 邓小文² 张海娟² 黄钧¹ 苏淑坛¹

(1 江门出入境检验检疫局, 广东 江门 529000; 2 广州出入境检验检疫局, 广东 广州 510000)

摘要 研究了儿童首饰中可溶性镉的冷原子化反应体系。在酸性介质中, 用硼氢化钠将镉离子还原为镉原子, 用载气将镉蒸气导入石英管, 原子吸收光谱仪在波长 228.8 nm 处进行测定。对载气流速、NaBH₄ 浓度、增敏剂加入量和介质酸度的影响, 以及共存离子的干扰进行了研究。方法简便快速, 在优化的实验条件下, 方法的检出限为 0.05 mg/kg。加标回收率为 98.3%~103.1%, 相对标准偏差小于 2.2%。该方法具有快速、准确、灵敏度高、经济实用等优点, 用于儿童首饰中痕量镉的测定, 结果令人满意。

关键词 冷原子化; 儿童首饰; 镉; 增敏剂

中图分类号: O657.31; TH744.12+5 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0069-04

Determination of Soluble Cadmium in Children's Jewelry by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry

JIANG Xiaoliang¹, DENG Xiaowen², ZHANG Haijuan², HUANG Jun¹, SU Shutan¹

(1 Jiangmen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Jiangmen, Guangdong 529000, China;

2 Guangzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou, Guangdong 510000, China)

Abstract The chemical reaction system used for determination of soluble cadmium in children's jewelry by cold vapor atomic absorption spectrometry was studied. In acid medium Cd²⁺ was reduced to Cd element by KBH₄. The cadmium vapor was carried into the quartz absorption tube by carrier gas and determined by atomic absorption spectrophotometry at the wavelength of 228.8 nm. The influences of flow velocity of carrier gas, concentrations of NaBH₄, volume of sensitization reagent, acidity of medium, interference of co-existence ions were tested. It concluded that this method is convenient and fast. Under the optimized conditions, the limit of detection of the method for Cd was 0.05 mg/kg and the recoveries were in the range of 98.3%~103.1% with relative standard deviation(RSD) below 2.2%. The method is fast, simple, accurate, highly sensitive and economical. It was used in the determination of trace cadmium in children's jewelry with satisfactory results.

Keywords cold-vapor generation; children's jewelry; cadmium; sensitization reagent

1 前言

最近有媒体报道, 在国外销售的儿童首饰中检测出高含量的“可溶性镉”^[1]。镉是有毒重金属, 儿童长期佩戴含镉首饰饰品, 首饰中可溶性镉会通过

皮肤渗入体内。进入体内的镉, 在体内形成镉硫蛋白, 可以通过血液循环到达身体每个部位, 并可以选择性地蓄积于肾、肝、脾和胰等器官中, 容易引起肾萎缩及骨骼疏松软化, 影响儿童正常的生长发育, 严重时能致癌、致畸等^[2]。由于人们对镉的使用及其

收稿日期: 2011-6-16 修回日期: 2011-07-09

作者简介: 蒋小良, 男, 工程师, 主要从事进出口商品分析检测工作。E-mail: liang96@yeah.net

健康危害的日益关注,美国康涅狄格州、伊利诺斯州和明尼苏达州等州密集推出有关限制儿童产品(包括儿童首饰)中限制镉的新规定,设定了在儿童首饰中可溶性镉的含量不超过 0.0075% 的苛刻要求。为了确保进出口的儿童首饰满足相关出口国及地区的要求,建立快速、方便、准确的测试方法是势在必行,同时也为儿童首饰等产品监管提供重要的技术支持。

目前测定镉的方法有 ICP-AES 等^[4],冷原子吸收光谱法测定镉的报道不多^[5-8],而用于儿童首饰中镉的测定未见报道。彭谦等^[7]研究了硼氢化钾-盐酸-铁氰化钾-盐酸羟胺反应体系测定食品中痕量镉,结果表明原子化温度在室温下,所得分析信号最大,吴政宙等^[8]研究了冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定食品中镉的方法,结果表明室温下镉吸收峰面积最大而且稳定,随着加热石英管温度升高,石英管内的气相膨胀,导致新生产的挥发性镉原子浓度稀释,造成吸收峰面积下降。采用微型化学原子化

器^[9-10]研究了儿童首饰中可溶性镉的测定方法,研究了载气流量、硼氢化钠浓度、溶液酸度和共存离子等条件对测定过程的影响。结果表明,该方法快速(测试时间约为 16 s)、准确、操作方便、试液消耗少等优点。

2 实验部分

2.1 仪器及装置

AA-800 原子吸收光谱仪(美国 PerkinElmer 公司);MCA-101 微型化学原子化器(ZL 2004 2 0084256.7)(智通仪器);石英管原子化器:T 形石英管,管长 140 mm,内径 7 mm,支管长 80 mm,内径 3 mm;镉空心阴极灯(美国 PerkinElmer 公司);Synergy UV 超纯水系统(美国 Millipore 公司);SHA-CA(WHY-2)型水浴恒温振荡器(金坛市晶玻实验仪器厂)。

仪器操作条件如表 1 所示。

表 1 仪器操作条件

Table 1 Instrumental operation conditions

| AAS 测定条件 | | | | 氢化物发生条件 | | | |
|----------|----------|------|------|-----------|--------|----------------------|---------|
| 灯电流 | 波长 | 读数方式 | 积分时间 | 载气流速 | HCl 浓度 | NaBH ₄ 浓度 | 5% 镉增敏剂 |
| 6 mA | 228.8 nm | 峰面积 | 16 s | 1.0 L/min | (4+96) | 2.5% | 2.0 mL |

2.2 主要试剂

镉标准溶液(1000 mg/L),国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;镉增敏剂(将硫脲和硝酸镍混合而成);硝酸(分析纯);HCl(优级纯);过氧化氢(分析纯);硼氢化钠(分析纯);氢氧化钠(分析纯)。

模拟液:0.07 mol/L 的盐酸溶液。

2.5% 硼氢化钠溶液(含 0.8% 的氢氧化钠溶液):称取 2.5 g 硼氢化钠和 0.8 g 氢氧化钠于烧杯中,加 100 mL 水溶解,现用现配。

2.3 样品处理及测定

称取已处理好的样品 0.50 g(精确到 0.0001 g)于 100 mL 锥形瓶中,准确加入 25.0 mL 模拟液,于 37 °C ± 0.5 °C 的恒温水浴振荡器中,避光恒温振荡 1 h,并在同样的条件下恒温静置 1 h,然后冷却至室温,过滤到 50 mL 容量瓶中,并用模拟液洗涤三次后合并到容量瓶中,然后加入 2.0 mL 浓盐酸,4.0 mL 镉增敏剂(5%),用水定容至刻度摇匀,静置,在选择试验条件下测定可溶性镉的含量。

3 结果与讨论

3.1 实验条件选择

3.1.1 载气流速的选择

采用高纯氩气(纯度 > 99.999%)作为载气,载气流速会影响新生成的挥发性镉物质从反应器中带出的速度,同时也会影响挥发性镉物质在原子化器中停留时间,如果载气流速太小,就不能快速把生成的挥发性镉物质带入 T 型石英管;但是如果载气流速太大,将会稀释挥发性镉物质的浓度使吸收峰面积变小。实验了载气流速在 0.4~1.4 L/min 时对吸收峰面积的影响,实验结果表明,当载气流速小于 0.8 L/min 时,镉吸收峰存在严重的拖尾,当载气流速在 0.8~1.2 L/min 之间时,镉的吸收峰面积稳定且峰型对称,当载气流速大于 1.2 L/min 时,镉吸收峰面积反而逐渐变小。实验选择载气流速为 1.0 L/min。

3.1.2 盐酸浓度的影响

氢化物发生反应需要一定的酸度条件才能完成。因此,样品酸度的选择是十分重要的,实验通过控制反应体系中的盐酸浓度调节酸度。实验不同盐酸浓度对镉吸收峰面积的影响。实验结果见表 2,结果表明盐酸酸度对镉的测定影响较大,当盐酸浓度(体积百分比)为 4.0%,吸收峰面积达到最大值。

所以选择盐酸的浓度(体积百分比)为4.0%。

表2 盐酸浓度对镉测定的影响

Table 2 Effect of HCl concentration on Cd determination

| HCl/% | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 | 10 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 峰面积 | 0.826 | 2.425 | 3.448 | 3.144 | 3.068 | 2.314 |

3.1.3 硼氢化钠浓度的影响

作为整个反应体系中的还原剂,硼氢化钠浓度对挥发性镉物质的形成影响很大。实验了不同浓度硼氢化钠对测试结果的影响,结果见表3(镉浓度为20 μg/L),结果表明,硼氢化钠浓度较小时,难以满足氢化物发生反应的要求,导致氢化物反应不彻底,吸收峰面积偏小,影响测定结果;当硼氢化钠浓度超过一定范围时,过量的硼氢化钠与盐酸反应生成大量气体,使得测定的稳定性变差,当硼氢化钠浓度在2%以下时,信号小,在2.5%~3.0%时信号稳定,所以选择硼氢化钠浓度为2.5%。

表3 硼氢化钠浓度对镉吸收峰面积的影响

Table 3 Effect of NaBH₄ concentration on Cd determination

| NaBH ₄ /% | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 峰面积 | 0.545 | 1.635 | 2.958 | 3.455 | 3.365 | 2.724 |

3.1.4 镉增敏剂用量的影响

溶液中加入少量镍离子和硫脲后,镉信号的灵

表4 方法精密度试验

Table 4 Results of method precision testing(*n*=7)

| 标准溶液编号 | 测定结果 | | | | | | <i>C</i> /(μg·L ⁻¹) | RSD/% |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|
| 1 | 4.914 | 5.135 | 5.075 | 5.094 | 4.924 | 4.852 | 5.089 | 2.2 |
| 2 | 10.15 | 9.894 | 10.09 | 10.22 | 9.885 | 10.19 | 9.835 | 1.6 |
| 3 | 30.52 | 29.69 | 30.25 | 29.72 | 30.34 | 29.82 | 29.72 | 1.2 |

由表4可见,方法的精密度(RSD)在1.2%~2.2%之间。研究中发现,使用该化学原子化器测定镉,不仅基体影响很小,而且记忆效应也很小。

表5 样品测定及回收率试验

Table 5 Testing results and recoveries

| 样品 | 试液含量 | 加标量 | 测定值 | 回收量 | 回收率 R/% |
|-----|--------|--------|--------|--------|---------|
| 样品1 | 4.425 | 5.000 | 9.364 | 4.939 | 98.8 |
| 样品2 | 5.867 | 5.000 | 11.020 | 5.153 | 103.1 |
| 样品3 | 9.658 | 10.000 | 19.490 | 9.832 | 98.3 |
| 样品4 | 11.210 | 10.000 | 21.450 | 10.240 | 102.4 |
| 样品5 | 16.240 | 20.000 | 36.350 | 20.110 | 100.6 |

由表5可见,对5.0~20 μg/L的镉进行加标,所得回收率为98.3%~103.1%,表明该方法用于儿童首饰中镉的测定是可行的。

3.5 与石墨炉原子吸收法的比较

敏度和精密度都得到很大的改善,根据这一原理自制镉增敏剂,配制5%镉增敏剂溶液,改变加入的量,结果表明,5%镉增敏剂对镉吸收峰面积有很大的影响,当加入量在2.0~3.0 mL时吸收峰面积达到最大值,故选择镉增敏剂用量为2.0 mL。

3.2 共存离子的影响

Pb²⁺和Cu²⁺对镉的测定有比较大的干扰,按照实验方法对20 μg/L镉进行了共存离子影响实验,当相对误差在±5%范围时,500倍的Pb²⁺和300倍的Cu²⁺对镉的测定才产生影响,所以测定儿童首饰样品中痕量镉不予考虑铅与铜的干扰。

3.3 线性范围、检出限及精密度实验

采用0~40 μg/L镉的工作曲线。在6个25 mL的容量瓶中分别加入0, 0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0 μg的镉,加入盐酸1.0 mL, 2.0 mL镉增敏剂(5%),用水稀释至刻度摇匀。在试验选择的条件下测定其吸收峰面积,结果表明当镉含量在0.05~40.0 μg/L的范围内,其回归方程为 $y = 0.1696x + 0.0175$, $r = 0.9999$,方法检出限为0.05 mg/kg。

在试验选择的条件下,连续测定5.0, 10.0, 30.0 μg/L镉的标准溶液各7次,结果见表4。

3.4 回收率试验

按照2.3对样品进行处理,加入不同浓度的镉标准溶液,计算回收率,结果见表5。

分别采用冷原子吸收光谱法和石墨炉原子吸收光谱法对儿童首饰中的镉含量进行测定。将测定结果进行比较(表6),经*t*检验,其差异无统计学意义不显著($\chi = 1.52, P > 0.05$)。

表6 石墨炉原子吸收法和冷原子化法测定的结果比较

Table 6 Comparison of analytical results for determination of trace Cd by GF-AAS and cold-vapor generation AAS

| 方法 | 样品测定结果 | | | | | | | t | P |
|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | |
| 石墨炉法 | 5.785 | 9.125 | 12.22 | 14.38 | 18.56 | 19.45 | 25.12 | 1.52 | < 0.05 |
| 冷原子化法 | 5.782 | 9.132 | 12.19 | 14.39 | 18.62 | 19.38 | 25.24 | | |

数据表明,采用冷原子吸收光谱法测定儿童首饰中痕量的镉,与用石墨炉原子吸收光谱法测定结果一致。

4 结语

建立了用冷原子吸收法测定儿童首饰中可溶性镉的方法,相对标准偏差小于2.2%,方法的回收率为98.3%~103.1%,检出限为0.05 mg/kg,可用于进出口儿童首饰中可溶性镉含量的检测。

参考文献

- [1] 陈丛菲. 儿童首饰含镉安全性探究[J]. 中外玩具制造, 2010, (06): 74-75.
- [2] 毛跟年, 许牡丹, 黄建文. 环境中有毒有害物质与分析检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 158-159.
- [3] BS EN 1122: 2001. Plastics determination of cadmium-wet decomposition method[S].
- [4] 何飞顶, 李华昌, 冯先进. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)法测定红土镍矿中的Cd、Co、Cu、Mg、

Mn、Ni、Pb、Zn、Ca 9种元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 39-41.

- [5] Guo Xiaowei, Guo Suming. Determination of cadmium at ultratrace levels by cold vapour atomic absorption spectrometry[J]. Anal At Spectrom, 1995, 10(11): 987-991.
- [6] Jamshid L. Manzoori, Hossein Abdolmohammad-Zadeh, Mohammad Amjadi. Ultratrace determination of cadmium by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with a simplified cloud point extraction methodology[J]. Talanta, 2007(71): 582-587.
- [7] 彭谦, 王光建, 张克荣. 冷蒸气发生原子吸收光谱法测定食品中痕量镉[J]. 理化检验: 化学分册, 2003, 39(3): 133-135.
- [8] 吴政宙, 陈文君. 食品中痕量镉的测定[J]. 光谱实验室, 2005, 22(4): 814-818.
- [9] 龚治湘. 微型多功能进样装置[P]. ZL 2004 2 0084256. 7.
- [10] 蒋小良, 贾长生, 叶林, 等. 冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定日用陶瓷浸泡液中痕量镉[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 431-434.

(上接第45页)

4 结语

通过在铂金坩埚内壁制备四硼酸锂保护层的手段,使得电解锰的整个预氧化过程安全可靠,经长期使用后铂金坩埚仍能保持光滑无腐蚀。采用熔融制样后,制成的玻璃熔片实际上是一种固体溶液,可以完全消除样品的矿物效应和粒度效应,分析结果得到了最大程度的优化。取得了很好的分析准确度和精密度,能够满足日常分析测试的要求。

参考文献

- [1] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 5686.1-2008 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰含量的测定 电位滴定法、硝酸铵氧化滴定法及高氯酸氧化滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 5686.2-2008 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 硅含量的测定 钼蓝光度法、氟硅酸钾滴定法和高氯酸重量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 5686.4-2008 锰铁、

锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 磷含量的测定 钼蓝光度法和碱量滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [4] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 8654.2007 金属锰、锰硅合金、锰铁和氮化锰铁 铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法和三氯化钛-重铬酸钾滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 朱泽民, 杜治国, 蒋学良, 等. X射线荧光光谱熔融法测定镍永磁体氧体中各组分含量[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 69-72.
- [6] 邓军华, 曲月华, 王一凌. X射线荧光光谱法快速测定钢基中锰元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 63-65.
- [7] Blanchette J. A quick and reliable fusion method for silicon and ferrosilicon[J]. Advances in X-ray Analysis, 2002, 45: 415-420.
- [8] Blanchette J, Claisse F. Fused beads from metal drilling and chips, example of application to tin-lead alloys[J]. Advances in X-ray Analysis, 2001, 44: 405-408.
- [9] 国家认证认可监督管理委员会. SN/T 1427-2004 金属锰中硅、铁、磷含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.