



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.12—2003
代替 GB/T 5009.12—1996

食 品 中 铅 的 测 定

Determination of lead in foods

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准代替 GB/T 5009.12—1996《食品中铅的测定方法》。

本标准与 GB/T 5009.12—1996 相比主要修改如下：

- 修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《食品中铅的测定》；
- 按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改；
- 增加了氢化物原子荧光光谱法作为第二法，单扫描极谱法作为第五法。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准第一法由上海市食品卫生监督检验所、中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所、浙江省医学科学院、北京市卫生防疫站、吉林省食品卫生监督检验所负责起草。

本标准第二法由北京进口食品卫生监督检验所、卫生部食品卫生监督检验所负责起草，四川省食品卫生监督检验所、北京市卫生防疫站参加起草。

本标准第三法由山西省卫生防疫站、湖南省卫生防疫站负责起草。

本标准第四法由卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准第五法由四川省卫生防疫站负责起草，卫生部食品卫生监督检验所、福州市卫生防疫站、攀枝花市卫生防疫站参加起草。

本标准第二法主要起草人：闫军、杨惠芬、强卫国、毛红。

本标准第五法主要起草人：向仕学、汤晓勤、韩宏伟、卢明章、李文最。

本标准于 1985 年首次发布，于 1996 年第一次修订，本次为第二次修订。

引 言

铅是一种具有蓄积性的有害元素,联合国粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO),食品法典委员会(CAC)1993年食品添加剂和污染物联合专家委员会(JECFA),建议每人每周允许摄入量(PTWI)为 $25\text{ }\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw})$,以人体重 60 kg 计,即每人每日允许摄入量为 $214\text{ }\mu\text{g}$ 。为了控制人体铅的摄入量,在食品监督领域中列为重要监测项目。GB 14935—1994《食品中铅限量卫生标准》中规定,铅的允许限量为乳类(鲜) $\leq 0.05\text{ mg/kg}$;蛋类、蔬菜、水果 $\leq 0.2\text{ mg/kg}$ 。现行国家标准 GB/T 5009.12 中的火焰原子吸收光谱法和二硫脲比色法的灵敏度均达不到该卫生标准的要求。石墨炉原子吸收光谱法灵敏度高,但该仪器价格昂贵,对基体复杂试样的测定产生严重的干扰,常对分析结果的准确性带来影响。本次修订提出氢化物原子荧光光谱法测定食品中的铅,以补充现行国家标准方法,该法灵敏度高,使用国产仪器,易推广应用。

食品中铅的测定

1 范围

本标准规定了食品中铅的测定方法。

本标准适用于食品中铅的测定。

本方法检出限:石墨炉原子吸收光谱法为 $5 \mu\text{g/kg}$;氢化物原子荧光光谱法固体试样为 $5 \mu\text{g/kg}$,液体试样为 $1 \mu\text{g/kg}$;火焰原子吸收光谱法为 0.1 mg/kg ;比色法为 0.25 mg/kg ;单扫描极谱法为 0.085 mg/kg 。

第一法 石墨炉原子吸收光谱法

2 原理

试样经灰化或酸消解后,注入原子吸收分光光度计石墨炉中,电热原子化后吸收 283.3 nm 共振线,在一定浓度范围,其吸收值与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

3 试剂

3.1 硝酸。

3.2 过硫酸铵。

3.3 过氧化氢(30%)。

3.4 高氯酸。

3.5 硝酸(1+1):取 50 mL 硝酸慢慢加入 50 mL 水中。

3.6 硝酸(0.5 mol/L):取 3.2 mL 硝酸加入 50 mL 水中,稀释至 100 mL。

3.7 硝酸(1 mol/L):取 6.4 mL 硝酸加入 50 mL 水中,稀释至 100 mL。

3.8 磷酸铵溶液(20 g/L):称取 2.0 g 磷酸铵,以水溶解稀释至 100 mL。

3.9 混合酸:硝酸+高氯酸(4+1)。取 4 份硝酸与 1 份高氯酸混合。

3.10 铅标准储备液:准确称取 1.000 g 金属铅(99.99%),分次加少量硝酸(1+1),加热溶解,总量不超过 37 mL,移入 1 000 mL 容量瓶,加水至刻度,混匀。此溶液每毫升含 1.0 mg 铅。

3.11 铅标准使用液:每次吸取铅标准储备液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸(0.5 mol/L)或硝酸(1 mol/L)至刻度。如此经多次稀释成每毫升含 10.0, 20.0, 40.0, 60.0, 80.0 ng 铅的标准使用液。

4 仪器

所用玻璃仪器均需以硝酸(1+5)浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

4.1 原子吸收分光光度计(附石墨炉及铅空心阴极灯)。

4.2 马弗炉。

4.3 干燥恒温箱。

4.4 瓷坩埚。

4.5 压力消解器、压力消解罐或压力溶弹。

4.6 可调式电热板、可调式电炉。

5 分析步骤

5.1 试样预处理

5.1.1 在采样和制备过程中,应注意不使试样污染。

5.1.2 粮食、豆类去杂物后,磨碎,过 20 目筛,储于塑料瓶中,保存备用。

5.1.3 蔬菜、水果、鱼类、肉类及蛋类等水分含量高的鲜样,用食品加工机或匀浆机打成匀浆,储于塑料瓶中,保存备用。

5.2 试样消解(可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解)

5.2.1 压力消解罐消解法:称取 1.00 g~2.00 g 试样(干样、含脂肪高的试样<1.00 g,鲜样<2.0 g 或按压力消解罐使用说明书称取试样)于聚四氟乙烯内罐,加硝酸 2 mL~4 mL 浸泡过夜。再加过氧化氢(30%)2 mL~3 mL(总量不能超过罐容积的三分之一)。盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,120℃~140℃保持 3 h~4 h,在箱内自然冷却至室温,用滴管将消化液洗入或过滤入(视消化后试样的盐分而定)10 mL~25 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤罐,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

5.2.2 干法灰化:称取 1.00 g~5.00 g(根据铅含量而定)试样于瓷坩埚中,先小火在可调式电热板上炭化至无烟,移入马弗炉 500℃灰化 6 h~8 h 时,冷却。若个别试样灰化不彻底,则加 1 mL 混合酸在可调式电炉上小火加热,反复多次直到消化完全,放冷,用硝酸(0.5 mol/L)将灰分溶解,用滴管将试样消化液洗入或过滤入(视消化后试样的盐分而定)10 mL~25 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤瓷坩埚,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

5.2.3 过硫酸铵灰化法:称取 1.00 g~5.00 g 试样于瓷坩埚中,加 2 mL~4 mL 硝酸浸泡 1 h 以上,先小火炭化,冷却后加 2.00 g~3.00 g 过硫酸铵盖于上面,继续炭化至不冒烟,转入马弗炉,500℃恒温 2 h,再升至 800℃,保持 20 min,冷却,加 2 mL~3 mL 硝酸(1.0 mol/L),用滴管将试样消化液洗入或过滤入(视消化后试样的盐分而定)10 mL~25 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤瓷坩埚,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

5.2.4 湿式消解法:称取试样 1.00 g~5.00 g 于锥形瓶或高脚烧杯中,放数粒玻璃珠,加 10 mL 混合酸,加盖浸泡过夜,加一小漏斗电炉上消解,若变棕黑色,再加混合酸,直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色,放冷用滴管将试样消化液洗入或过滤入(视消化后试样的盐分而定)10 mL~25 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤锥形瓶或高脚烧杯,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

5.3 测定

5.3.1 仪器条件:根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为波长 283.3 nm,狭缝 0.2 nm~1.0 nm,灯电流 5 mA~7 mA,干燥温度 120℃,20 s;灰化温度 450℃,持续 15 s~20 s,原子化温度 1700℃~2300℃,持续 4 s~5 s,背景校正为氘灯或塞曼效应。

5.3.2 标准曲线绘制:吸取上面配制的铅标准使用液 10.0,20.0,40.0,60.0,80.0 ng/mL(或 μg/L)各 10 μL,注入石墨炉,测得其吸光值并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。

5.3.3 试样测定:分别吸取样液和试剂空白液各 10 μL,注入石墨炉,测得其吸光值,代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中铅含量。

5.3.4 基体改进剂的使用:对有干扰试样,则注入适量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液(20 g/L)一般为 5 μL 或与试样同量消除干扰。绘制铅标准曲线时也要加入与试样测定时等量的基体改进剂磷酸二氢铵溶液。

6 结果计算

试样中铅含量按式(1)进行计算。

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

X ——试样中铅含量,单位为微克每千克或微克每升($\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 $\mu\text{g}/\text{L}$);

C_1 ——测定样液中铅含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

C_0 ——空白液中铅含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V ——试样消化液定量总体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL)。

计算结果保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

第二法 氢化物原子荧光光谱法

8 原理

试样经酸热消化后,在酸性介质中,试样中的铅与硼氢化钠(NaBH_4)或硼氢化钾(KBH_4)反应生成挥发性铅的氢化物(PbH_4)。以氩气为载气,将氢化物导入电热石英原子化器中原子化,在特制铅空心阴极灯照射下,基态铅原子被激发至高能态;在去活化回到基态时,发射出特征波长的荧光,其荧光强度与铅含量成正比,根据标准系列进行定量。

9 试剂

9.1 硝酸+高氯酸(4+1)混合酸:分别量取硝酸 400 mL,高氯酸 100 mL,混匀。

9.2 盐酸溶液(1+1):量取 250 mL 盐酸倒入 250 mL 水中,混匀。

9.3 草酸溶液(10 g/L):称取 1.0 g 草酸,加入溶解至 100 mL,混匀。

9.4 铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液(100 g/L):称取 10.0 g 铁氰化钾,加水溶解并稀释至 100 mL,混匀。

9.5 氢氧化钠溶液(2 g/L):称取 2.0 g 氢氧化钠,溶于 1 L 水中,混匀。

9.6 硼氢化钠 $[\text{NaBH}_4]$ 溶液(10 g/L):称取 5.0 g 硼氢化钠溶于 500 mL 氢氧化钠溶液(2 g/L)中,混匀,用前现配。

9.7 铅标准储备液(1.0 mg/mL)¹⁾。

9.8 铅标准应用液(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$):精确吸取铅标准储备液(1.0 mg/mL),逐级稀释至 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

10 仪器

10.1 双道原子荧光光度计或同类仪器。

10.2 计算机系统及编码铅空心阴极灯。

10.3 电热板。

11 分析步骤

11.1 试样消化

混消解:称取固体试样 0.20 g~2.00 g,液体试样 2.00 g(或 mL)~10.00 g(或 mL),置于 50 mL~100 mL 消化容器中(锥形瓶),然后加入硝酸+高氯酸(4+1)混合酸 5 mL~10 mL 摇匀浸泡,放置过夜。次日置于电热板上加热消解,至消化液呈淡黄色或无色(如消解过程色泽较深,稍冷补加少量硝酸,

1) 铅标准储备液(1.0 mg/mL)是由国家标准物质研究中心提供的产品。给出这一信息是为了方便本标准的使用者,并不表示对该产品的认可。如果其他产品能有相同的效果,则可使用这些等效的产品。

继续消解),稍冷加入 20 mL 水再继续加热赶酸,至消解液 0.5 mL~1.0 mL 止,冷却后用少量水转入 25 mL 容量瓶中,并加入盐酸(1+1)0.5 mL,草酸溶液(10 g/L)0.5 mL,摇匀,再加入铁氰化钾(100 g/L)1.0 mL,用水准确稀释定容至 25 mL,摇匀,放置 30 min 后测定。同时做试剂空白。

11.2 标准系列制备

取 25 mL 的容量瓶 7 支,依次准确加入铅标准应用液(1.00 μg/mL)0.00、0.125、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 mL(各相当于铅浓度 0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 ng/mL),用少量水稀释后,加入盐酸(1+1)0.5 mL 草酸(10 g/L)0.5 mL 摇匀,再加入铁氰化钾溶液(100 g/L)1.0 mL,用水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min 后待测。

11.3 测定

11.3.1 仪器参考条件

负高压:323 V;铅空心阴极灯电流:75 mA;原子化器:炉温 750℃~800℃,炉高:8 mm;氩气流速:载气 800 mL/min;屏蔽气:1 000 mL/min;加还原剂时间:7.0 s;读数时间:15 s;延迟时间:0.0 s;测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积;进样体积:2.0 mL。

11.3.2 浓度测量方式

设定好仪器的最佳条件,逐步将炉温升至所需温度,稳定 10 min~20 min 后开始测量,连续用标准系列的零管进样,待读数稳定之后,转入标准系列的测量,绘制标准曲线,转入试样测量,分别测定试样空白和试样消化液,每测不同的试样前都应清洗进样器,试样测定结果按式(2)计算。

11.3.3 仪器自动计算结果测量方式

设定好仪器的最佳条件,在试样参数画面,输入以下参数:试样质量或体积(g 或 mL),稀释体积(mL),并选择结果的浓度单位,逐步将炉温升至所需温度,稳定后测量,连续用标准系列的零管进样,待读数稳定后,转入标准系列测量,绘制标准曲线,在转入试样测量之前,先进入空白值测量状态,用试样空白消化液进样,让仪器取其均值作为扣除的空白值。随后即可依次测定试样溶液,测定完毕后,选择“打印报告”即可将测定结果自动打印。

12 结果计算

试样中铅含量按式(2)进行计算。

$$X = \frac{(c - c_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

X——试样中铅含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

c——试样消化液测定浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

c₀——试剂空白液测定浓度,单位为纳克每毫升(ng/mL);

m——试样质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL);

V——试样消化液总体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留三位有效数字。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

第三法 火焰原子吸收光谱法

14 原理

试样经处理后,铅离子在一定 pH 条件下与 DDTc 形成络合物,经 4-甲基戊酮-2 萃取分离,导入原

子吸收光谱仪中,火焰原子化后,吸收 283.3 nm 共振线,其吸收量与铅含量成正比,与标准系列比较定量。

15 试剂

15.1 硝酸-高氯酸(4+1)。

15.2 硫酸铵溶液(300 g/L):称取 30.0 g 硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$,用水溶解并加水至 100 mL。

15.3 柠檬酸铵溶液(250 g/L):称取 25.0 g 柠檬酸铵,用水溶解并加水至 100 mL。

15.4 溴百里酚蓝水溶液(1 g/L)。

15.5 二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)溶液(50 g/L):称取 5 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠,用水溶解并加水至 100 mL。

15.6 氨水(1+1)。

15.7 4-甲基戊酮-2(MIBK)。

15.8 铅标准溶液:操作同 3.10 和 3.11。配制标准使用液为 $10\mu\text{g/mL}$ 铅。

16 仪器

原子吸收分光光度计附火焰原子化器,其余同 4.2、4.3、4.4 和 4.5。

17 分析步骤

17.1 试样处理

17.1.1 饮品及酒类:取均匀试样 10.0 g~20.0 g 于烧杯中,酒类应先在水浴上蒸去酒精,于电热板上先蒸发至一定体积后,加入硝酸-高氯酸(4+1)消化完全后,转移、定容于 50 mL 容量瓶中。

17.1.2 包装材料浸泡液可直接吸取测定。

17.1.3 谷类:去除其中杂物及尘土,必要时除去外壳,碾碎,过 20 目筛,混匀。称取 5.0 g~10.0 g,置于 50 mL 瓷坩埚中,小火炭化,然后移入马弗炉中,500℃以下灰化 16 h 后,取出坩埚,放冷后再加少量混合酸,小火加热,不使干涸,必要时再加少许混合酸,如此反复处理,直至残渣中无炭粒,待坩埚稍冷,加 10 mL 盐酸(1+11),溶解残渣并移入 50 mL 容量瓶中,再用水反复洗涤坩埚,洗液并入容量瓶中,并稀释至刻度,混匀备用。

取与试样相同量的混合酸和盐酸(1+11),按同一操作方法作试剂空白试验。

17.1.4 蔬菜、瓜果及豆类:取可食部分洗净晾干,充分切碎混匀。称取 10.00 g~20.00 g 置于瓷坩埚中,加 1 mL 磷酸(1+10),小火炭化,以下按 17.1.3 自“然后移入马弗炉中……”起依法操作。

17.1.5 禽、蛋、水产及乳制品:取可食部分充分混匀。称取 5.00 g~10.00 g 置于瓷坩埚中,小火炭化,以下按 17.1.3 自“然后移入马弗炉中……”起依法操作。

乳类经混匀后,量取 50 mL,置于瓷坩埚中,加磷酸(1+10),在水浴上蒸干,再加小火炭化,以下按 17.1.3 自“然后移入马弗炉中……”起依法操作。

17.2 萃取分离

视试样情况,吸取 25.0 mL~50.0 mL 上述制备的样液及试剂空白液,分别置于 125 mL 分液漏斗中,补加水至 60 mL。加 2 mL 柠檬酸铵溶液,溴百里酚蓝指示剂(3~5)滴,用氨水(1+1)调 pH 至溶液由黄变蓝,加硫酸铵溶液 10.0 mL,DDTC 溶液 10 mL,摇匀。放置 5 min 左右,加入 10.0 mL MIBK,剧烈振摇提取 1 min,静置分层后,弃去水层,将 MIBK 层放入 10 mL 带塞刻度管中,备用。分别吸取铅标准使用液 0.00, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 mL (相当 0.0, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 μg 铅)于 125 mL 分液漏斗中,以下操作与试样相同。

17.3 测定

17.3.1 饮品、酒类及包装材料浸泡液可经萃取直接进样测定。

17.3.2 萃取液进样,可适当减小乙炔气的流量。

17.3.3 仪器参考条件:空心阴极灯电流 8 mA;共振线 283.3 nm;狭缝 0.4 nm;空气流量 8 L/min;燃烧器高度 6 mm;BCD 方式。

18 结果计算

试样中铅的含量按式(3)进行计算。

$$X = \frac{(c_1 - c_2) \times V_1 \times 1\,000}{m \times V_3 / V_2 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X ——试样中铅的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

c_1 ——测定用试样液中铅的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_2 ——试剂空白液中铅的含量,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL);

V_1 ——试样萃取液体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——试样处理液的总体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——测定用试样处理液的总体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留二位有效数字。

19 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

第四法 二硫腈比色法

20 原理

试样经消化后,在 pH8.5~9.0 时,铅离子与二硫腈生成红色络合物,溶于三氯甲烷。加入柠檬酸铵、氰化钾和盐酸羟胺等,防止铁、铜、锌等离子干扰,与标准系列比较定量。

21 试剂

21.1 氨水(1+1)。

21.2 盐酸(1+1):量取 100 mL 盐酸,加入 100 mL 水中。

21.3 酚红指示液(1 g/L):称取 0.10 g 酚红,用少量多次乙醇溶解后移入 100 mL 容量瓶中并定容至刻度。

21.4 盐酸羟胺溶液(200 g/L):称取 20.0 g 盐酸羟胺,加水溶解至 50 mL,加 2 滴酚红指示液,加氨水(1+1),调 pH 至 8.5~9.0(由黄变红,再多加 2 滴),用二硫腈-三氯甲烷溶液提取至三氯甲烷层绿色不变为止,再用三氯甲烷洗二次,弃去三氯甲烷层,水层加盐酸(1+1)呈酸性,加水至 100 mL。

21.5 柠檬酸铵溶液(200 g/L):称取 50 g 柠檬酸铵,溶于 100 mL 水中,加 2 滴酚红指示液,加氨水(1+1),调 pH 至 8.5~9.0,用二硫腈-三氯甲烷溶液提取数次,每次 10 mL~20 mL,至三氯甲烷层绿色不变为止,弃去三氯甲烷层,再用三氯甲烷洗二次,每次 5 mL,弃去三氯甲烷层,加水稀释至 250 mL。

21.6 氰化钾溶液(100 g/L):称取 10.0 g 氰化钾,用水溶解后稀释至 100 mL。

21.7 三氯甲烷:不应含氧化物。

21.7.1 检查方法:量取 10 mL 三氯甲烷,加 25 mL 新煮沸过的水,振摇 3 min,静置分层后,取 10 mL 水液,加数滴碘化钾溶液(150 g/L)及淀粉指示液,振摇后应不显蓝色。

21.7.2 处理方法:于三氯甲烷中加入十分之一至二十分之一体积的硫代硫酸钠溶液(200 g/L)洗涤,

再用水洗后加入少量无水氯化钙脱水后进行蒸馏,弃去最初及最后的十分之一馏出液,收集中间馏出液备用。

21.8 淀粉指示液:称取 0.5 g 可溶性淀粉,加 5 mL 水搅匀后,慢慢倒入 100 mL 沸水中,随倒随搅拌,煮沸,放冷备用,临用时配制。

21.9 硝酸(1+99):量取 1 mL 硝酸,加入 99 mL 水中。

21.10 二硫脲三氯甲烷溶液(0.5 g/L):保存冰箱中,必要时用下述方法纯化。

称取 0.5 g 研细的二硫脲,溶于 50 mL 三氯甲烷中,如不全溶,可用滤纸过滤于 250 mL 分液漏斗中,用氨水(1+99)提取三次,每次 100 mL,将提取液用棉花过滤至 500 mL 分液漏斗中,用盐酸(1+1)调至酸性,将沉淀出的二硫脲用三氯甲烷提取 2 次~3 次,每次 20 mL,合并三氯甲烷层,用等量水洗涤二次,弃去洗涤液,在 50℃ 水浴上蒸去三氯甲烷。精制的二硫脲置硫酸干燥器中,干燥备用。或将沉淀出的二硫脲用 200、200、100 mL 三氯甲烷提取三次,合并三氯甲烷层为二硫脲溶液。

21.11 二硫脲使用液:吸取 1.0 mL 二硫脲溶液,加三氯甲烷至 10 mL 混匀。用 1 cm 比色杯,以三氯甲烷调节零点,于波长 510 nm 处测吸光度(A),用式(4)算出配制 100 mL 二硫脲使用液(70%透光率)所需二硫脲溶液的毫升数(V)。

$$V = \frac{10 \times (2 - \lg 70)}{A} = \frac{1.55}{A} \quad \dots\dots\dots (4)$$

21.12 硝酸-硫酸混合液(4+1)。

21.13 铅标准溶液:精密称取 0.159 8 g 硝酸铅,加 10 mL 硝酸(1+99),全部溶解后,移入 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 1.0 mg 铅。

21.14 铅标准使用液:吸取 1.0 mL 铅标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液每毫升相当于 10.0 μg 铅。

22 仪器

所用玻璃仪器均用硝酸(10%~20%)浸泡 24 h 以上,用自来水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

分光光度计。

23 分析步骤

23.1 试样预处理

同 5.1 的操作。

23.2 试样消化

23.2.1 硝酸-硫酸法

23.2.1.1 粮食、粉丝、粉条、豆干制品、糕点、茶叶等及其他含水分少的固体食品:称取 5.00 g 或 10.00 g 的粉碎试样,置于 250 mL~500 mL 定氮瓶中,先加水少许使湿润,加数粒玻璃珠、10 mL~15 mL 硝酸,放置片刻,小火缓缓加热,待作用缓和,放冷。沿瓶壁加入 5 mL 或 10 mL 硫酸,再加热,至瓶中液体开始变成棕色时,不断沿瓶壁滴加硝酸至有机质分解完全。加大火力,至产生白烟,待瓶口白烟冒净后,瓶内液体再产生白烟为消化完全,该溶液应澄清无色或微带黄色,放冷。(在操作过程中应注意防止爆沸或爆炸)加 20 mL 水煮沸,除去残余的硝酸至产生白烟为止,如此处理两次,放冷。将冷后的溶液移入 50 mL 或 100 mL 容量瓶中,用水洗涤定氮瓶,洗液并入容量瓶中,放冷,加水至刻度,混匀。定容后的溶液每 10 mL 相当于 1 g 试样,相当加入硫酸量 1 mL。取与消化试样相同量的硝酸和硫酸,按同一方法做试剂空白试验。

23.2.1.2 蔬菜、水果:称取 25.00 g 或 50.00 g 洗净打成匀浆的试样,置于 250 mL~500 mL 定氮瓶中,加数粒玻璃珠、10 mL~15 mL 硝酸,以下按 23.2.1.1 自“放置片刻……”起依法操作,但定容后的

溶液每 10 mL 相当于 5 g 试样,相当于加入硫酸 1 mL。

23.2.1.3 酱、酱油、醋、冷饮、豆腐、腐乳、酱腌菜等:称取 10.00 g 或 20.00 g 试样(或吸取 10.0 mL 或 20.0 mL 液体试样),置于 250 mL~500 mL 定氮瓶中,加数粒玻璃珠、5 mL~15 mL 硝酸。以下按 23.2.1.1 自“放置片刻……”起依法操作,但定容后的溶液每 10 mL 相当于 2 g 或 2 mL 试样。

23.2.1.4 含酒精性饮料或含二氧化碳饮料:吸取 10.00 mL 或 20.00 mL 试样,置于 250 mL~500 mL 定氮瓶中,加数粒玻璃珠,先用小火加热除去乙醇或二氧化碳,再加 5 mL~10 mL 硝酸,混匀后,以下按 23.2.1.1 自“放置片刻……”起依法操作,但定容后的溶液每 10 mL 相当于 2 mL 试样。

23.2.1.5 含糖量高的食品:称取 5.00 g 或 10.0 g 试样,置于 250 mL~500 mL 定氮瓶中,先加少许水使湿润,加数粒玻璃珠、5 mL~10 mL 硝酸后,摇匀。缓缓加入 5 mL 或 10 mL 硫酸,待作用缓和停止起泡沫后,先用小火缓缓加热(糖分易炭化),不断沿瓶壁补加硝酸,待泡沫全部消失后,再加入火力,至有机质分解完全,发生白烟,溶液应澄明无色或微带黄色,放冷。以下按 23.2.1.1 自“加 20 mL 水煮沸……”起依法操作。

23.2.1.6 水产品:取可食部分试样捣成匀浆,称取 5.00 g 或 10.0 g(海产藻类、贝类可适当减少取样量),置于 250 mL~500 mL 定氮瓶中,加数粒玻璃珠、5 mL~10 mL 硝酸,混匀后,以下按 23.2.1.1 自“沿瓶壁加入 5 mL 或 10 mL 硫酸……”起依法操作。

23.2.2 灰化法

23.2.2.1 粮食及其他含水分少的食品:称取 5.00 g 试样,置于石英或瓷坩埚中,加热至炭化,然后移入马弗炉中,500℃灰化 3 h,放冷,取出坩埚,加硝酸(1+1),润湿灰分,用小火蒸干,在 500℃烧 1 h,放冷。取出坩埚。加 1 mL 硝酸(1+1),加热,使灰分溶解,移入 50 mL 容量瓶中,用水洗涤坩埚,洗液并入容量瓶中,加水至刻度,混匀备用。

23.2.2.2 含水分多的食品或液体试样:称取 5.00 g 或吸取 5.00 mL 试样,置于蒸发皿中,先在水浴上蒸干,再按 23.2.2.1 自“加热至炭化……”起依法操作。

23.3 测定

吸取 10.0 mL 消化后的定容溶液和同量的试剂空白液,分别置于 125 mL 分液漏斗中,各加水至 20 mL。

吸取 0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 mL 铅标准使用液(相当 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 μg 铅),分别置于 125 mL 分液漏斗中,各加硝酸(1+99)至 20 mL。于试样消化液、试剂空白液和铅标准液中各加 2.0 mL 柠檬酸铵溶液(200 g/L), 1.0 mL 盐酸羟胺溶液(200 g/L)和 2 滴酚红指示液,用氨水(1+1)调至红色,再各加 2.0 mL 氰化钾溶液(100 g/L),混匀。各加 5.0 mL 二硫脲使用液,剧烈振摇 1 min,静置分层后,三氯甲烷层经脱脂棉滤入 1 cm 比色杯中,以三氯甲烷调节零点于波长 510 nm 处测吸光度,各点减去零管吸收值后,绘制标准曲线或计算一元回归方程,试样与曲线比较。

24 结果计算

试样中铅的含量按式(5)进行计算。

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 1\,000}{m_3 \times V_2 / V_1 \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X——试样中铅的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

m_1 ——测定用试样液中铅的质量,单位为微克(μg);

m_2 ——试剂空白液中铅的质量,单位为微克(μg);

m_3 ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL);

V_1 ——试样处理液的总体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——测定用试样处理液的总体积,单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。

25 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

第五法 单扫描极谱法

26 原理

试样经消解后,铅以离子形式存在。在酸性介质中, Pb^{2+} 与 I^- 形成的 PbI_4^{2-} 络离子具有电活性,在滴汞电极上产生还原电流。峰电流与铅含量呈线性关系,以标准系列比较定量。

27 试剂

27.1 底液:称取 5.0 g 碘化钾,8.0 g 酒石酸钾钠,0.5 g 抗坏血酸于 500 mL 烧杯中,加入 300 mL 水溶解后,再加入 10 mL 盐酸,移入 500 mL 容量瓶中,加水至刻度(储藏于冰箱,可保存两个月)。

27.2 铅标准储备溶液:准确称取 0.100 0 g 金属铅(含量 99.99%)于烧杯中,加 2 mL (1+1) 硝酸溶液,加热溶解,冷却后定量移入 100 mL 容量瓶并加水至刻度,混匀(此溶液含铅为 1.0 mg/mL)。

27.3 铅标准使用溶液:临用时,吸取铅标准储备溶液 1.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀(此溶液含铅为 10.0 $\mu\text{g/mL}$)。

27.4 混合酸:硝酸-高氯酸(4+1)。量取 80 mL 硝酸,加入 20 mL 高氯酸,混匀。

28 仪器

所用玻璃仪器均应用 10% 硝酸溶液浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用蒸馏水洗干净,干燥备用。

28.1 极谱分析仪。

28.2 带电子调节器的万用电炉。

29 分析步骤

29.1 极谱分析参考条件

单扫描极谱法(SSP法)。选择起始电位: -350 mV,终止电位: -850 mV,扫描速度 300 mV/s,三电极,二次导数,静止时间: 5 s 及适当量程。在峰电位 -470 mV 处,记录铅的峰电流。

29.2 标准曲线绘制

准确吸取铅标准溶液 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 mL (相当于含 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 μg 铅)于 6 支 10 mL 比色管中,加底液至 10.0 mL,混匀。将各管溶液依次移入电解池,置于三电极系统。按上述极谱分析参考条件下测定,分别记录铅的峰电流。以含量为横坐标,其对应的峰电流为纵坐标,绘制标准曲线。

29.3 试样处理

粮食、豆类等水分含量低的试样,去杂物后磨碎过 20 目筛;蔬菜、水果、鱼类、肉类等水分含量高的新鲜试样,用匀浆机制成匀浆,储于塑料瓶。

29.3.1 试样处理(除食盐、白糖外,如粮食、豆类、糕点、茶叶、肉类等):称取 1.0 g~2.0 g 试样于 50 mL 三角瓶中,加入 10 mL~20 mL 混合酸,加盖浸泡过夜。置带电子调节器万用电炉上的低档位加热。若消解液颜色逐渐加深,呈现棕黑色时,移开万用电炉,冷却,补加适量硝酸,继续加热消解。待溶液颜色不再加深,呈无色透明或略带黄色,并冒白烟,可高档位驱赶剩余酸液,至近干,在低档位加热得白色残渣,待测。同时作一试剂空白。

29.3.2 食盐、白糖:称取试样 2.0 g 于烧杯中,待测。

29.3.3 液体试样:称取 2.0 g 试样于 50 mL 三角瓶中(含乙醇、二氧化碳的试样应置于 80℃ 水浴上驱赶)。加入 1 mL~10 mL 混合酸,于带电子调节器万用电炉上的低档位加热,以下步骤按 29.3.1“试样处理”项下操作,待测。

29.4 试样测定

于上述待测试样及试剂空白瓶中加入 10.0 mL 底液,溶解残渣并移入电解池。以下按 29.2“标准曲线绘制”项下操作。分别记录试样及试剂空白的峰电流,用标准曲线法计算试样中铅含量。

30 结果计算

试样中铅含量按式(6)进行计算。

$$X = \frac{(A - A_0) \times 1\,000}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

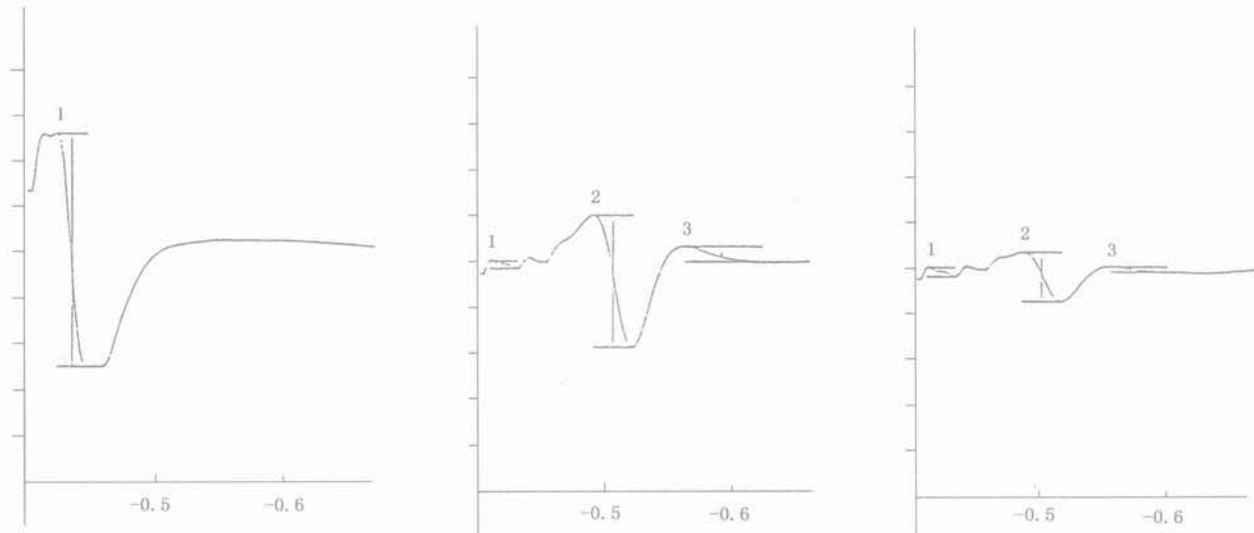
- X——试样中铅含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);
- A——由标准曲线上查得测定样液中铅的质量,单位为微克(μg);
- A₀——由标准曲线上查得试剂空白液中铅的质量,单位为微克(μg);
- m——试样的质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL)。

31 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 5.0%。

32 试剂空白、铅标准及茶叶中铅极谱图

试剂空白、铅标准及茶叶中铅极谱图见图 1a)、图 1b)和图 1c)。



a) 试剂空白极谱图 b) 铅标准极谱图 c) 茶叶中铅极谱图
图 1