

# 氢化物发生——火焰分子发射法测定芦笋中的锡\*

王 伟 孙为德

(盐城工学院化学工程系, 盐城, 224003)

**摘 要** 报道了氢化物发生——火焰分子发射法测定芦笋中的锡, 该方法设备简单, 操作方便, 干扰少, 线性范围为  $1.1 \times 10^{-7} \sim 1.4 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ , 检出限为  $2.27 \mu\text{g/ml}$ , 变异系数小。

**关键词** 锡 氢化物发生 分子发射

**分类号** O611

## 前 言

测定食品中的锡, 通常采用火焰原子吸收法, 这种方法灵敏度低, 干扰严重, 样品溶液须经过富集后, 才能满足痕量分析要求。

本法基于样品与  $\text{NaBH}_4$  溶液反应, 生成的氢化物伴随氢气由载气(氩)带入分子发射室的长缝石英炉中, 由于伴随氢气存在, 炉口即形成火焰, 火焰中的分析物与氧原子之间的复合反应,  $\text{M} + \text{O} \rightarrow \text{MO}^* \rightarrow \text{MO} + \text{hr}$ , 产生非散射发射, 在一定范围内, 信号与浓度成正比。

该方法已应用于多种测试, 成功地测试了水样、地质样品中的砷、食品中的砷。本文是应用于测定芦笋罐头中的锡。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

#### 1.1.1 仪器

采用氢化物发生——火焰分子发射光谱仪, 定时控制  $\text{NaBH}_4$  溶液的加入, 倍增管检出信号经放大器放大后由记录仪记录。采用的新型分子发射炉, 是一根两端封闭的石英管上开一宽 2mm, 长 30mm 的长缝, 管外绕有电阻丝, 氢化物及氢气经过缝隙时形成氢焰并发射光谱。SnO 的发射波长在 490nm。

#### 1.1.2 试剂

**Sn 贮备液:** 称取高纯锡 0.7259g, 用 50ml 浓盐酸, 加入少量  $\text{H}_2\text{O}_2$  于低温下加热溶解, 冷却后移入 500ml 容量瓶中, 用  $1.8 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  定容, Sn 的浓度为  $1.452 \text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$

**$\text{NaBH}_4$  溶液:** 称取 15g  $\text{NaBH}_4$  溶于 2% 的  $\text{NaOH}$  溶液中, 定容至 1000ml,  $\text{NaBH}_4$  浓度为 1.5%, 现配现用, 低温避光可保存数天。

**硫酸:** 优级纯, 其它试剂均为分析纯

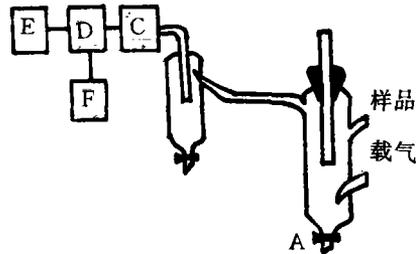


图1 氢化物发生——火焰分子发射光谱仪示意图

A: 氢化物发生瓶; B: 旋流脱水器; C: 分子发射炉室;

D: 光电倍增管; E: 记录仪; F: 负高压

\* 收稿日期: 1996-04-04

水:去离子水

## 1.2 条件选择

### 1.2.1 仪器条件

波长:根据最大吸收原则,选择 490nm。

载气流量的选择:根据信背比的大小选择载气流量,吸收 50 $\mu$ l 稀释 10 倍的贮备液配成 50ml 溶液,测得信背比结果如下表。

根据测定结果,选择 650ml/min 的载气流量。

NaBH<sub>4</sub> 浓度选择、加入量选择:Sn 的发射强度随 NaBH<sub>4</sub> 浓度和流量的增大而增加,但浓度过高,加入量过大,则产生氢气过多,发射强度降低,重现性变差。因此选择 1.5% 的 NaBH<sub>4</sub> 溶液,进样量为在三 s 内进 4ml。

燃烧炉高度的选择:调节测试,火焰观测区高度为 1.58cm 为佳。

负高压:选择 -520V。

### 1.2.2 酸度试验

吸取 50 $\mu$ l 稀释 10 倍的贮备液定容 50ml。

根据不同酸度下的结果,选择 1.8mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为介质。

### 1.2.3 干扰试验

样品通过 ICP 分析有共存元素 Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup> 等。

对 1 $\mu$ g/ml 浓度的锡溶液进行 Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 共存量试验,结果如下。

表 2 干扰离子的影响

离子种类	浓度( $\mu$ g/ml)					
	0	10	50	100	500	1000
Mn <sup>2+</sup>	24.0	23.8	23.0	23.2	23.8	23.8
Ca <sup>2+</sup>	22.5	21.8	21.8	22.2	22.2	白色沉淀
Mg <sup>2+</sup>	19.5	19.2	19.2	19.5	19.0	白色沉淀
Fe <sup>3+</sup>	18.5	18.3	18.0	18.3	18.3	黑色沉淀

结果表明,在溶液澄清的情况下,Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 均不干扰测定。

As<sup>3+</sup> 产生的干扰比较严重,可以通过控制 pH 值来消除,本实验使用 5% 的柠檬酸来掩蔽。结果表明,掩蔽效果很好。

## 2 样品分析与结果

### 2.1 样品处理

将市售芦笋罐头中芦笋取若干,用去离子水冲洗几遍,放入烘箱,用 120℃ 温度烘干 8 小时,至炭化,冷却,称取 3g 左右,加 20ml 浓 HNO<sub>3</sub> 放置过夜,将样品溶液于低温下保持微沸状态加热,至固体溶解、冷却,加 0.5ml HClO<sub>4</sub>,低温加热至样品成为白色或淡黄色晶体,如颜色过深,加适量 HNO<sub>3</sub> 继续消化,直至蒸干为白色晶体,然后以 1.8mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 定容至

表 1 载气流量对信背比的影响

载气流量 ml/min	350	500	650	800
空白	19.8	18.4	18.0	16.8
信号	48.5	48.8	49.9	45.5
信背比	2.45	2.65	2.77	2.70

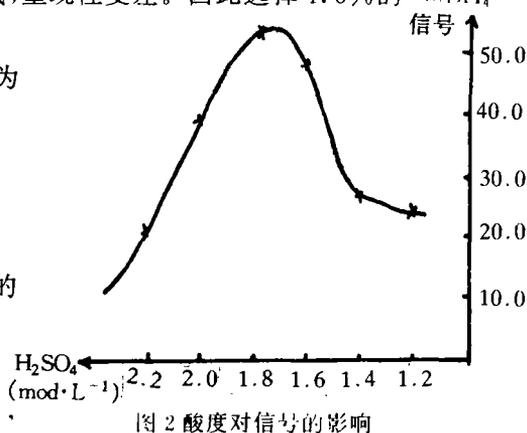


图 2 酸度对信号的影响

10ml。

### 2.2 工作曲线

使用锡的浓度为 14.52 $\mu\text{g/ml}$  的工作液,以 1 : 9 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质(含 5% 的柠檬酸),分别配成 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 $\mu\text{g/ml}$  浓度的标准锡溶液,对该标准系列溶液进行测定,其标准工作曲线如图 4 所示。

### 2.3 样品分析结果

在选择的条件下,对处理好的样品进行测试,结果如表 3、表 4:

### 2.4 回收率试验

在称量好烘干的芦笋样品以后,加入一定量的标准 Sn 溶液,然后进行样品处理,对结果测定,计算得到如表 4 所列的回收率。

## 3 讨论

1、改变了以前小体积进样为现在大体积进样,原来采用微量进样器吸取浓度较高的工作液注入反应瓶,这种方法不易使反应瓶里浓度均匀,现选用先稀释好的溶液一次进样,这样得到的结果比较稳定,重现性好。

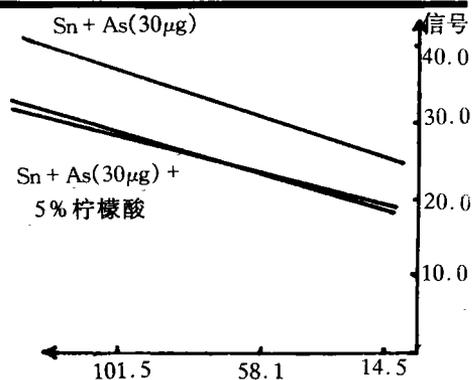


图 3 柠檬酸对  $\text{As}^{3+}$  的掩蔽

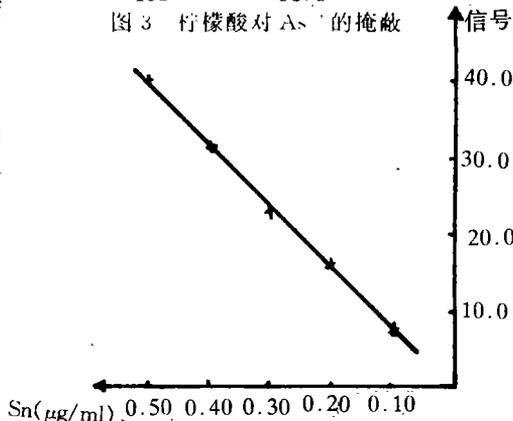


图 4 标准工作曲线

表 3 测定结果

测定次数	结果 $\mu\text{g/ml}$	平均值	ICP 对照法
1	2.19	2.24	2.25
2	2.25		
3	2.28		
4	2.24		

表 4 回收率试验

样品含量 $\mu\text{g}$	加入量 $\mu\text{g}$	测得量 $\mu\text{g}$	回收率	平均回收率
9.14	14.52	23.64	99.9%	99.2%
9.14	14.52	23.62	99.7%	
9.14	14.52	23.53	99.1%	
4.86	6.53	11.30	98.6%	
4.86	6.53	11.28	98.3%	
4.86	6.53	11.37	99.7%	

2、本法测定的结果往往较高,因为是将样品烘干至炭化的情况下称重,计算得到的含量。

3、处理样品中的消化过程, $\text{HNO}_3$  加入量不宜过多,加热温度不宜太高,否则会产生不溶于水的偏锡酸,使结果偏低。另外,锡的卤代络合物沸点均不高,反应过程中有  $\text{HClO}_4$  的处理,也易使锡损失。

### 参考文献

- 尹哲俊,汤晓英. 食品与发酵工作. 1990, 3
- Robert S. Braman and Michael A. Tompkins ANALYTICAL CHEMISTRY 1979, 50(1)
- 胡晓温,陈德芳,郭小伟. 上海环境科学. 1991, 10(2)
- 高俊. 食品科学. 19991, 11