

石墨炉原子吸收光谱法测定食盐中钡

戴瑞平¹ 陈世坤²

(1. 江西省食品检验检测研究院, 南昌 330001; 2. 南昌大学 公共卫生学院, 南昌 330001)

摘要 建立了石墨炉原子吸收光谱法测定食盐中钡的方法,不需要对石墨管做任何处理,也无需对样品进行除盐处理,通过优化石墨炉升温程序,极大地改善了食盐样品中钡测定的灵敏度和峰形。钡在0.00~50.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围呈现良好的线性关系,相关系数优于0.999,检出限为0.650 mg/kg(以称样量0.200 g,定容至50 mL计算)。食盐样品钡加标回收率范围为81.3%~105%,相对标准偏差在8.9%以内。方法稳定可靠,准确度较高,适用于食盐中钡的测定。

关键词 石墨炉原子吸收光谱法;食盐;钡

中图分类号:O657.31;TH744.12

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)06-0058-06

Determination of Barium in Table Salt by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

DAI Ruiping¹, CHEN Shikun²

(1. Jiangxi Institute for Food Control, Nanchang, Jiangxi 330001, China;

2. School of Public Health, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330001, China)

Abstract A graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) method was developed for the determination of barium in table salt without any treatment on the graphite tube and sample desalinating, sensitivity and spectra of barium in salt were greatly improved by optimizing the graphite furnace heating program. Barium shows a good linear relationship in the range of 0.00—50.0 $\mu\text{g/L}$, correlation coefficient is better than 0.999, and the detection limit is 0.650 mg/kg (calculated based on a weighing sample of 0.200 g and a fixed volume of 50 mL). The spiked recovery range of barium in table salt samples is 81.3%—105.1%, and the relative standard deviation is within 8.9%. The method is stable, reliable and accurate, and it is suitable for the determination of barium in table salt.

Keywords graphite furnace atomic absorption spectrometry; table salt; barium

前言

成年人每日都必须摄入适当食盐,食盐从其来源可以分为海盐、湖盐(池盐)、井盐和岩盐^[1],在生产食盐的过程中,难免会引入一些杂质和污染物,钡盐就

是其中一种。可溶性钡盐的毒性较高,对人体也具有一定的生物毒性^[2]。GB 2721—2015《食品安全国家标准 食用盐》中规定了钡的限量为15 mg/kg^[3],对应的检测标准 GB 5009.42—2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》中钡的测定是通过钡离子与硫酸

收稿日期:2020-03-21 修回日期:2020-04-22

作者简介:戴瑞平,男,助理工程师,主要从事食品中金属元素检测方法研究。E-mail:dairuiping1314@126.com

本文引用格式:戴瑞平,陈世坤. 石墨炉原子吸收光谱法测定食盐中钡[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 58-63.

DAI Ruiping, CHEN Shikun. Determination of Barium in Table Salt by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 58-63.

根生成硫酸钡沉淀,通过比浊法进行限量测定,该方法并不能对钡含量进行准确测定,而且存在灵敏度低、检出限太高等缺点^[4]。GB/T 13025.12—2012《制盐工业通用试验方法 钡的测定》中通过石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)测定盐产品中的钡^[5],但是其样品前处理过程中需要加入硝酸铵溶液、钒溶液、硅溶液和硝酸溶液,过程繁琐而且易引入污染。为此,本文深入研究了钡在石墨炉原子吸收光谱法测定中的性质变化,对测定条件进行优化,建立了一种简单易行、稳定性较好、准确度较高的石墨炉原子吸收光谱法用于食盐中钡的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪,配有 AS900 系列自动进样器(美国 PerkinElmer 公司),THGA 石墨管,钡空心阴极灯,电子天平(德国 sartorius);纯水机(密理博 Synergy 超纯水系统)。

钡单元素标准储备溶液(1 000 μg/mL):购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

高纯氩气纯度≥99.999%;硝酸钡纯度为 40%左右;磷酸二氢铵为分析纯;氯化钠、硝酸为优级纯,实验用水均为 Milli-Q 二次去离子水。食盐样品均购自当地市场。

实验所用的玻璃容器在使用前均使用硝酸溶液(20%)浸泡过夜,用水清洗干净后烘干备用。

1.2 仪器工作参数

钡元素分析波长 553.55 nm,狭缝宽度 0.7 nm,灯电流 25 mA,塞曼背景校正,石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

Table 1 Program of temperature elevation of graphite furnace

步骤	温度/ ℃	坡升时间/ s	持续时间/ s	内部流量/ (mL·min ⁻¹)	气体类型
干燥 1	130	8	30	250	氩气
干燥 2	170	30	30	250	氩气
灰化	1 600	10	20	250	氩气
除盐	600	5	10	250	氩气
原子化	2 400	0	10	0	氩气
净化	2 550	1	10	250	氩气

1.3 实验方法

称取 0.2 g(精确至 0.000 1 g)食盐样品,用 1%(质量分数,下同)硝酸溶液溶解并定容至 50 mL,按

照设定好的仪器工作条件进行测定。

采用基体匹配法配制钡标准工作溶液,称取 0.200 g 优级纯氯化钠试剂(经实验测定钡含量为未检出),用硝酸溶液(1%)溶解并定容至 50 mL,此即为标准工作曲线基质溶液,钡标准使用液用基质溶液逐级稀释至所需浓度。

2 结果与讨论

2.1 石墨管的选择

钡作为一种高温元素,易与碳生成难溶碳化物,降低钡的原子化效率,而且会产生记忆效应,因此需要较高的原子化温度^[6]。有文献报道,通过对石墨管涂覆一层耐高温的涂层,比如涂钨热解石墨管^[7-9],涂钼热解石墨管^[10-12]和涂钽热解石墨管^[13]等,可以有效提高石墨管的原子化温度和降低记忆效应。但是热解涂层石墨管存在涂层使用寿命短和稳定性差等问题,而且在石墨管内壁涂覆涂层耗时较长,使得分析过程繁琐麻烦。本研究未对石墨管做任何处理,仅使用商业化的普通 THGA 石墨管。

2.2 石墨炉升温程序优化

2.2.1 干燥温度优化

干燥条件会直接影响分析结果的准确度和精密度的,一般要求干燥过程平稳进行,为了使样品不发生飞溅,选择斜坡升温方式,而且通过两步干燥过程进行。干燥温度过低会使得高盐基体样品干燥不充分,而干燥温度过高或升温过快则会使样品溶液飞溅而有所损失,降低钡的吸光度值。因此实验中将干燥温度 1 升高至 130℃,坡升时间延长至 8 s,将干燥温度 2 升高至 170℃,坡升时间延长至 30 s,可以使钡在高盐基体中平稳地进行干燥。

2.2.2 灰化温度优化

灰化过程是石墨炉原子吸收光谱法测定钡至关重要的一步,灰化的目的是为了蒸发除去试样中共存的基体和其他组分,以降低背景干扰^[6]。实验中考察了钡在 1%硝酸基质和 0.4%氯化钠溶液基质(含有 1%硝酸)中的灰化过程,结果如图 1 所示。钡在 1%硝酸中的吸光度值随着灰化温度的升高,分别在 600、900 和 1 200℃处出现峰值,这说明在 1%硝酸基质中,并不是灰化温度越高越有益于钡的测定。而当钡在 0.4%氯化钠高盐基体中,相比于在 1%硝酸中,钡的吸光度值会在一定程度上受到基体的抑制,而且灰化温度需要相应地大幅度提高。

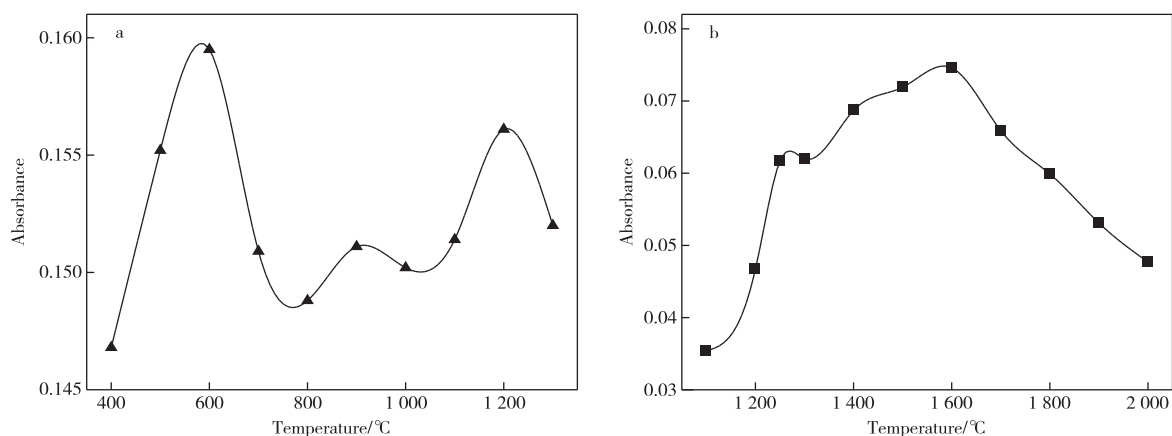


图1 灰化温度对钡测定的影响(a:1%硝酸溶液基质;b:0.4%氯化钠+1%硝酸溶液基质)

Figure 1 Effect of ashing temperature on determination of barium in 1% nitric acid(a) and 0.4% sodium chloride-1% nitric acid(b).

钡在不同基质中的灰化过程存在巨大差异,实验结果如图2所示。为了便于对比分析,作图时将钡在不同灰化温度下谱图的吸光度值做了归一化处理。从图2中可以看出,钡在0.4%氯化钠基质中,当灰化温度小于1300℃时,钡在出峰前出现了一个倒峰,而且倒峰随着灰化温度降低而变得更明显,而钡在1%硝酸基质中却没有倒峰出现。所以这个倒峰应该是钡的吸收峰在扣除氯化钠基质产生的背景吸收峰之后产生的,引起钡产生倒峰的这个背景吸收峰在灰化温度达到1300℃时基本消失。随着灰化温度的提升,钡在1%硝酸基质中谱峰的出峰时间提前,而钡在0.4%氯化钠基质中谱峰的出峰时间几乎没有太大的变化。从图1b中可以看出,当灰化温度达到1600℃时,钡在0.4%氯化钠基质中的吸光度值达到最大,因此钡在食盐中测定的灰化温度选择1600℃。

2.2.3 除盐温度优化

普通的石墨炉升温程序包括干燥、灰化、原子化和净化阶段,本研究在灰化和原子化步骤中间插入600℃除盐步骤。钡是一种高温元素,经过1600℃灰化步骤之后,然后回到低温再瞬间升温到原子化温度,能够改善氯化钠的基体干扰和高温元素普遍存在的记忆效应。如图3所示,钡经过除盐步骤后,吸光度值增大了1倍多,而且出峰时间也相对延迟,说明在灰化和原子化步骤中间加入除盐步骤,效果还是非常显著的,因此除盐步骤对于高盐基体中钡的测定至关重要。升高除盐温度,钡的出峰时间略微提前,但是对于吸光度值的影响可以忽略不计,综合考虑选择600℃为最后的除盐温度。

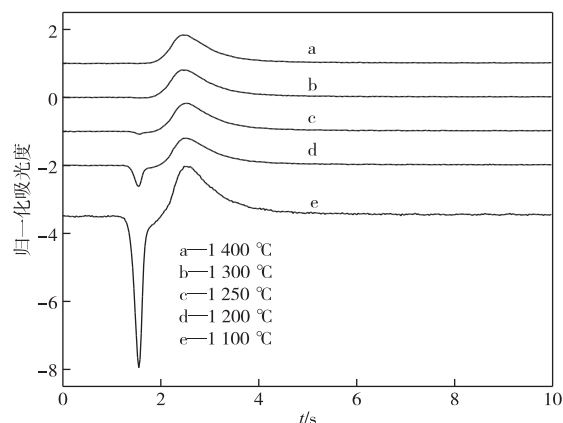


图2 钡在0.4%氯化钠-1%硝酸溶液基质中不同灰化温度下的谱图

Figure 2 Spectrum of barium in 0.4% sodium chloride-1% nitric acid at different ashing temperature.

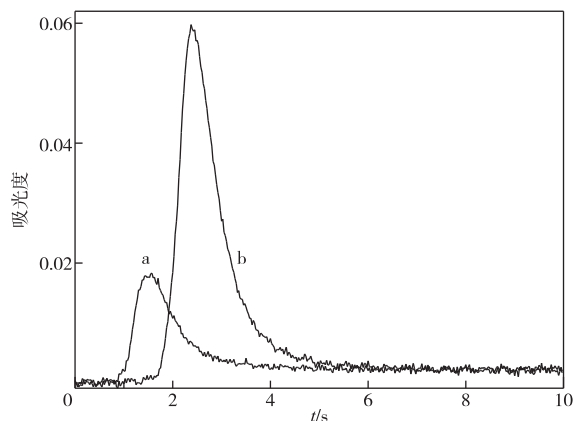


图3 钡在无除盐步骤(a)和有除盐步骤(b)时的谱图

Figure 3 Spectra of barium without desalting step(a) and with desalting step(b).

2.2.4 原子化温度优化

原子化步骤是为了使试样中待测元素转变为基态原子蒸气,然后测定其对特定波长的吸收值。原子化温度过低不利于元素原子化,会导致信号值降低;原子化温度过高,则会使得谱峰拖尾严重,影响元素定量测定。实验考察了 2 200、2 250、2 300、2 350、2 400、2 450、2 500 ℃ 系列原子化温度,钡在 0.4%氯化钠基质中原子化温度优化结果如图 4 所示。钡对于原子化温度非常敏感,当原子化温度为 2 200 ℃ 时,钡几乎不起峰,随着原子化温度升高,吸光度值也显著增大,但同时谱峰拖尾现象变得更为严重。综合考虑钡的吸光度值和拖尾现象,最终原子化温度还是选择仪器默认的 2 400 ℃,但延长原子化时间至 10 s。

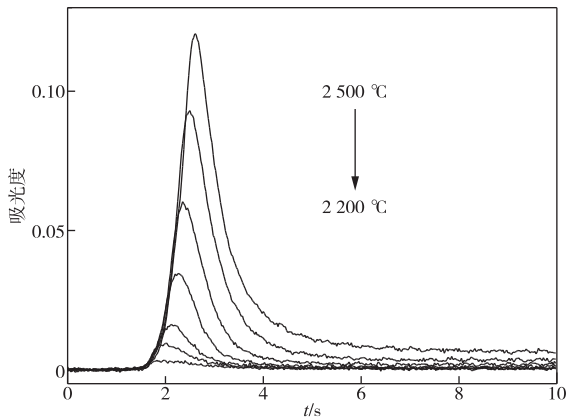


图 4 原子化温度对钡测定的影响(谱图从上往下分别对应原子化温度为 2 500、2 450、2 400、2 350、2 300、2 250、2 200 ℃)

Figure 4 Effect of atomization temperature on determination of barium(The spectra from top to bottom correspond to atomization temperatures of 2 500,2 450,2 400,2 350,2 300,2 250,and 2 200 ℃,respectively).

2.2.5 净化温度优化

净化步骤是为了将石墨管中残存的基体和未完全原子化的待测元素完全蒸发除去。仪器默认条件为 2 450 ℃,坡升 1 s,持续 3 s。在该条件下,钡的记忆效应依然较强,实验中将净化温度升高至 2 550 ℃,坡升 1 s,持续 10 s,然后在此基础上,加上额外的石墨炉清洗步骤,基本上可以把钡的记忆效应降至最低。

2.3 基体改进剂的考察

选择了硝酸钡和磷酸二氢铵两种常见的基体改进剂进行研究,浓度都为 0.1%。实验中发现不管是硝酸钡还是磷酸二氢铵对钡在高盐基体中测定的吸光度值和峰形影响都非常小,因此,实验中选择不加基体改进剂。

2.4 基体浓度的考察

钡的吸光度值会受到高盐基体一定程度的抑制,实验考察了钡分别在氯化钠含量为 0%、0.01%、0.02%、0.05%、0.1%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、2.0% 中的吸光度值,结果如图 5 所示。钡的吸光度值随着氯化钠含量的增大而一直下降。当氯化钠含量达到 1% 时,钡吸光度值也基本上降到最低值。

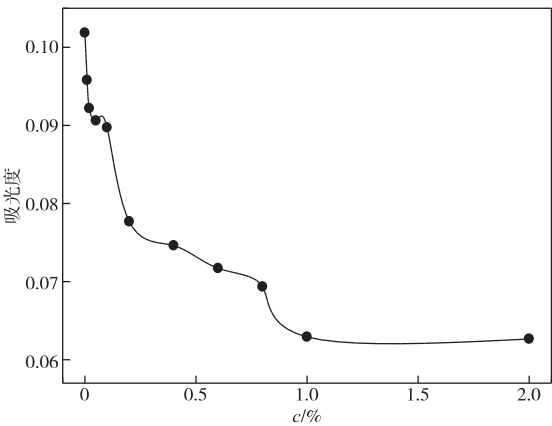


图 5 氯化钠浓度对钡测定的影响
Figure 5 Effect of sodium chloride concentration on determination of barium.

2.5 准确度和精密度实验

氯化钠基体对钡测定的吸光度值有一定的抑制作用,因此实验中使用 0.4%氯化钠溶液(含有 1%硝酸)的基质溶液将 1 000 μg/mL 的钡标准储备溶液稀释成 50.0 μg/L 的钡标准使用液,通过仪器自动稀释功能设置 0.00、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 μg/L 标准浓度点。钡标准曲线的线性范围及相关系数见表 2。钡在 0.00~50.0 μg/L 浓度范围呈现良好的线性关系。按照实验方法对空白溶液(即氯化钠基质溶液)平行测定 11 次,以空白溶液吸光度值标准偏差的 3 倍计算食盐中钡的检出限(以称样量 0.200 g,定容至 50 mL 计算)为 0.650 mg/kg。

表 2 标准曲线的线性范围和相关系数
Table 2 Linear range and correlation coefficient of standard curve

线性范围/ (μg · L ⁻¹)	校准方式	线性回归方程	相关系数
0.00~50.0	线性,计算截距	y = 0.001 61x + 0.000 55	0.999 6

通过对食盐样品添加钡标准溶液和测定加标回收率进行方法验证,实验共进行了 3 水平 3 平行加标实验,实验结果如表 3 所示。钡加标回收率范围为 81.3%~105.1%,回收率相对标准偏差范围为 3.4%~8.9%,方法具有较高的准确度和精密度。

表 3 食盐样品中钡添加回收率测定

Table 3 Determination of spiked recovery of barium in salt sample($n=3$)

本底值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)			回收率/%		相对标准偏差/%
-	1.25	4.260	4.820	4.065	85.2	96.4	81.3
	5.00	20.54	19.93	19.00	103	99.6	95.0
	10.0	40.68	39.29	42.04	102	98.2	105

2.6 样品分析

于当地采购了 5 个食盐样品,按照实验方法对其进行前处理和测定分析,对每个样品做加标处理,加标浓度为 1.25 mg/kg 。同时采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法对这 5 个食盐样品中的钡进行测定,钡标准工作溶液同样用氯化钠基质溶液配制,以此验证方法的准确性,测定结果见表 4。结果显示,5 个食盐样品中钡的含量都没有超出 GB 2721—2015 中钡的限量值^[3],石墨炉原子吸收光谱法有 4 个样品未检出,1 个样品检出,电感耦合等离子体质谱法有 4 个样品检出,1 个样品未检出,检出样品二者结果之间偏差为 4.61% ,两种测定方法加标回收率范围分别为 $85.8\% \sim 93.8\%$ 和 $81.7\% \sim 94.8\%$,结果较为满意。虽然电感耦合等离子体质谱法测定食盐中钡检出限更低,但是高盐基体容易堵塞采样锥和截取锥,高离子通量也会使得内标和钡信号值偏移严重。石墨炉原子吸收光谱法测钡虽然检出限更高,但是更适合于高盐和复杂基质样品的测定,而且分析成本更为低廉,完全能够满足日常食盐样品中钡的测定。

表 4 样品分析结果

Table 4 Analytical results of samples

样品 编号	GF-AAS 法		ICP-MS 法	
	测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收率/ %	测定结果/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标回收率/ %
1#	-	90.3	0.029 6	91.0
2#	-	87.2	0.030 4	89.5
3#	-	88.9	-	81.7
4#	-	85.8	0.250	94.8
5#	1.06	93.8	1.11	90.6

3 结论

通过优化石墨炉干燥温度、灰化温度、原子化温度和清洗温度,并在灰化步骤和原子化步骤中间插入除盐步骤,可以极大地改善食盐样品中钡测定的吸光度和峰形。建立了食盐样品溶解稀释后直接进样,石墨炉原子吸收光谱法测定钡的分析方法,该方法不需要对石墨管做任何处理,也无需对食盐样品进行复杂的除盐操作,方法稳定可靠,准确度较高,能够满足日常对食盐样品中钡元素的检测及监管需求。

参考文献

- [1] 朱新苗. 食盐来源及其历史[J]. 盐业与化工, 2014, 43(6): 26-28.
ZHU Xinmiao. Source and brief history of salt[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2014, 43(6): 26-28.
- [2] 李雪花. 原子吸收分光光度法测定水中钡的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011.
LI Xuehua. Study on the determination of barium in water by atomic absorption spectrophotometric method[D]. Changchun: Jilin University, 2011.
- [3] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食用盐: GB 2721—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
National Health and Family Planning Commission of PRC. National food safety standard, Edible salt: GB 2721—2015[S]. Beijing: China Standard Press, 2015.
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食盐指标的测定: GB 5009. 42—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
National Health and Family Planning Commission of PRC. National food safety standard, Determination of table salt index: GB 5009. 42—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2016.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 制盐工业通用试验方法 钡的测定: GB/T 13025. 12—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of PRC, Standardization Administration of PRC. General test method in salt industry, Determination of barium: GB/T 13025. 12—2012[S]. Beijing: China Standard Press, 2012.
- [6] 梁延鹏, 刘辉利, 朱义年, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中微量钡[J]. 干旱环境监测, 2006, 20(2): 65-68.
LIANG Yanpeng, LIU Huili, ZHU Yinian, et al. Determination of trace barium in water by GFAAS[J]. Arid Environmental Monitoring, 2006, 20(2): 65-68.
- [7] 周珊. 石墨炉原子吸收光谱法测定生活饮用水中砷的方法优化[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 13-16.

- ZHOU Shan. Optimized method for the determination of arsenic in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 13-16.
- [8] 季海冰, 刘劲松, 庞晓露. 石墨管涂覆-塞曼效应石墨炉原子吸收法测定土壤和沉积物中钡[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(11): 2349-2352.
- JI Haibing, LIU Jinsong, PANG Xiaolu. Graphite tube coating-Graphite furnace atomic absorption method with zeeman effect correction for determination of barium in soil and sediment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(11): 2349-2352.
- [9] 何自冀. 涂钨热解石墨管-石墨炉原子吸收法测定天然水中痕量钡[J]. 岩矿测试, 1996, 15(2): 97-103.
- HE Ziming. Tungsten coated pyrolytic graphite tube-Determination of trace barium in natural water by graphite furnace atomic absorption method[J]. Rock and Mineral Analysis, 1996, 15(2): 97-103.
- [10] 韩华云, 林琳, 陈克, 等. 涂钨石墨管-电热原子吸收法测定环境样品中微量钡[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(1): 143-145.
- HAN Huayun, LIN Lin, CHEN Ke, et al. Lanthanum coated graphite tube-Determination of trace barium in environmental samples by electrothermal atomic absorption method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22(1): 143-145.
- [11] 孙忠, 王艳, 刘彤. 石墨炉原子吸收法测定生活饮用水中的微量钡[J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(4): 224-226.
- SUN Zhong, WANG Yan, LIU Tong. Determination of trace barium in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Public Health Engineering, 2008, 7(4): 224-226.
- [12] 孙春晓. 石墨炉消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定硫磺中6种微量元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 1-3.
- SUN Chunxiao. Simultaneous determination of 6 trace elements in sulphur by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES) with graphite furnace digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 1-3.
- [13] 杨秋菊, 孔凡茂. 钽涂层石墨炉原子吸收法测定环境中微量钡的研究[J]. 山东化工, 2008, 37(6): 34-36.
- YANG Qiuju, KONG Fanmao. Determination of trace barium in environmental samples by electric-heated AAS with tantalum-coated graphite tube[J]. Shandong Chemical Industry, 2008, 37(6): 34-36.