

直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定白酒中铬、铜、铅含量

王书兰^{1*}, 王永¹, 陈尚龙², 李勇², 华丹², 靳远²

(1. 徐州绿健脱水菜有限责任公司, 徐州 221000; 2. 徐州工程学院食品工程学院, 徐州 221111)

摘要: **目的** 建立直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定白酒中铬、铜、铅等微量重金属的方法。**方法** 研究不同基体改进剂、灰化温度、原子化温度对吸光度的影响。通过单因素试验, 分别确定测定铬、铜、铅时各自最佳条件。**结果** 在最佳条件下, 测定白酒中铬、铜、铅的质量浓度分别为 0.765、1.22、0.981 ng/mL, 加标回收率分别为 106.6%、98.2%、97.4%。**结论** 该方法快速、准确、无污染, 在测定白酒中微量重金属方面具有较高的实用价值。

关键词: 直接进样; 石墨炉原子吸收光谱法; 白酒; 微量元素; 铬; 铜; 铅

Detection of Cr, Cu and Pb in white spirit by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrophotometry

WANG Shu-Lan, WANG Yong, CHEN Shang-Long, LI Yong, HUA Dan, JIN Yuan

(1. Xuzhou Lvjian Dehydrated Vegetable Co., Ltd., Xuzhou 221000, China;
2. College of Food Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of Cr, Cu and Pb in white spirits by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Methods** The effects of matrix modifiers, ashing temperature and atomizing temperature on absorbance were investigated. The optimal conditions were determined by single factor experiments. **Results** Under the optimum conditions, the mass concentrations of Cr, Cu and Pb in white spirits were 0.765, 1.22 and 0.981 ng/mL, respectively, and the average recoveries of Cr, Cu and Pb in white spirits were 106.6%, 98.2% and 97.4%, respectively. **Conclusion** This method is rapid, accurate and non-pollution, and has a high practical value in detection of trace heavy metals in white spirits.

KEY WORDS: direct sampling; graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; white spirit; trace element; Cr; Cu; Pb

白酒中微量重金属大多来源于农作物生产过程中使用含微量重金属的农药化学药品, 如杀虫剂。另外, 酿酒过程中与含重金属的设备接触和贮藏运输过程中的污染都会导致酒中的重金属含量上升^[1]。

铬是自然界中广泛存在的一种元素, 主要分布于岩石、土壤、大气、水及生物体中, 动植物体内则

含有微量铬。自然界铬主要以三价和六价的形式存在。三价铬参与人和动物体内糖与脂肪的代谢, 是人体必需的微量元素; 六价铬则是明确的有害元素, 能使人体血液中某些蛋白质沉淀, 引起贫血、肾炎、神经炎等疾病, 长期与六价铬接触还会引起呼吸道炎症并诱发肺癌或者引起侵入性皮肤损害, 严重的六

*通讯作者: 王书兰, 学士, 副总经理, 研究方向为: 食品质量控制。

价铬中毒还会致人死亡^[2]。铜是人体必需的微量元素之一, 体内缺失会导致妇女不育、早产、心血管疾病、儿童贫血、发育停滞等。但当铜含量过多, 在体内蓄积到一定量或者价态发生改变就会具有很强的毒性^[3]。铅是一种毒性重金属, 在人体内没有任何生理功能, 不是必需元素。但它对人体的神经系统、心血管系统、血液系统、消化系统和泌尿系统等各系统都会造成危害, 尤其是中枢神经系统。铅过量还会引起心律失常、腹痛、腹泻、肾功能损害等疾病^[4]。

近年来, 石墨炉原子吸收光谱法以其灵敏度高、进样体积小、检出限低等优点已经成为测定 Cr、Cu、Pb 的首选方法, 但其复杂的前处理^[5-8], 严重影响了其分析速度。因此, 建立一种直接、快速、准确检测 Cr、Cu、Pb 的方法十分必要。本文对石墨炉原子吸收光谱法中基体改进剂、灰化温度和原子化温度的条件进行研究, 利用石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, GF-AAS)直接进样测定白酒中 Cr、Cu、Pb, 达到直接、快速、准确检测白酒中 Cr、Cu、Pb 的目的。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

白酒: 市售; 浓 HNO₃, 优级纯; 磷酸二氢铵、氯化铵、酒石酸、硝酸镁、硝酸铵、硫酸铵、抗坏血酸和柠檬酸, 均为分析纯; Cr、Cu、Pb 标准溶液(质量浓度 1 mg/mL), 国家化学试剂质检中心提供; 实验

用水皆为超纯水(电阻率: 18.2 MΩ·cm); 高纯氩气(纯度 ≥ 99.99%); 玻璃器皿均用 5%硝酸溶液浸泡 24 h 以上。

1.2 仪器与设备

TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); CascadaTMBIO 型实验室超纯水系统(美国 PALL 公司); FA-2004B 电子天平(上海越平科学仪器有限公司); 移液器(德国艾本德公司)。

1.3 方法

1.3.1 仪器工作条件和石墨炉加热程序

仪器工作条件见表 1, 石墨炉加热程序见表 2。

1.3.2 基体改进剂溶液的配制

分别称取 0.5000 g 磷酸二氢铵、氯化铵、酒石酸、硝酸镁、硝酸铵、硫酸铵、抗坏血酸和柠檬酸于 100 mL 容量瓶中, 用 0.15 mol/L HNO₃ 溶液定容至刻度, 配制成质量浓度为 5 mg/mL 的基体改进剂溶液。

1.3.3 标准工作曲线的配制

用 0.15 mol/L HNO₃ 将 Cr 标准溶液逐级稀释至质量浓度为 500 ng/mL 的 Cr 标准使用液。取 6 只 10 mL 容量瓶, 依次加入镉标准使用液 0.1、0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL, 用 0.15 mol/L HNO₃ 定容至刻度, 得到质量浓度为 5、10、20、40、60、80、100 ng/mL 的 Cr 标准系列溶液。

其它 2 种元素标准系列溶液的配制过程与 Cr 相似, 即分别得到质量浓度为 10、20、40、80、120、160 ng/mL 的 Cu 标准系列溶液和 5、10、20、30、40、

表 1 仪器工作条件
Table 1 Working conditions of GF-AAS

元素	波长/nm	光谱带宽/nm	灯电流/mA	载气	进样体积/μL	基体改进剂体积/μL
Cr	357.9	0.4	4.0	高纯氩气	10	10
Cu	324.7	0.4	3.0	高纯氩气	10	10
Pb	283.3	0.4	2.0	高纯氩气	10	10

表 2 石墨炉加热程序
Table 2 Temperature-rising program of graphite furnace

程序	温度/℃			升温时间/s	保持时间/s	载气流量/(mL/min)
	Cr	Cu	Pb			
干燥	90	90	90	10	5	中/300
	110	110	110	10	5	中/300
灰化	700	700	500	10	10	大/450
原子化	1800	2000	1700	0	3	停气
净化	2200	2200	2200	1	1	大/450

80 ng/mL 的 Pb 标准系列溶液。

1.3.4 样品处理

吸取 300 mL 酒样, 在旋转蒸发仪中蒸发浓缩, 浓缩至 10 mL, 用于测定 Cr; 吸取 100 mL 酒样, 在旋转蒸发仪中蒸发浓缩, 浓缩至 10 mL, 用于测定 Cu 和 Pb。

2 结果与分析

2.1 基体改进剂的选择

实验比较了磷酸二氢铵、氯化铵、酒石酸、硝酸镁、硝酸铵、硫酸铵、抗坏血酸和柠檬酸这 8 种基体改进剂对样品溶液吸光度的影响后, 发现这 8 种基体改进剂对 Cr、Cu、Pb 的增敏效果都不显著, 为了便于实验操作, 在测定 Cr、Cu、Pb 元素时, 实验选择不加入任何基体改进剂。

2.2 灰化温度对吸光度的影响

在石墨炉原子吸收光谱法测定微量元素过程中, 灰化温度是影响测定结果比较明显的因素之一。灰化温度低, 灰化不完全, 导致吸光度偏低; 灰化温度高, 元素在灰化过程中损失大, 导致吸光度偏低。固定其他条件, 只改变灰化温度, 测定其吸光度, 结果如图 1。

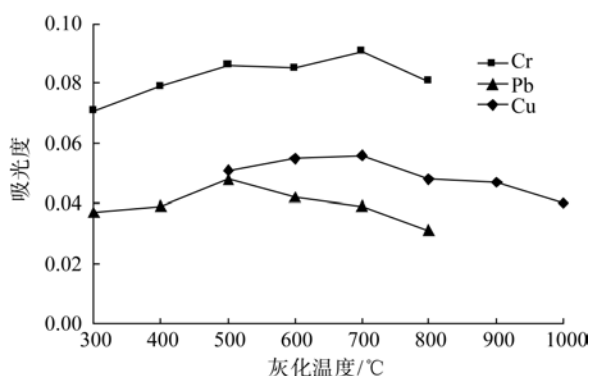


图 1 灰化温度对吸光度的影响

Fig. 1 Effect of ashing temperature on absorbance

由图 1 可知, 在测定 Cr 和 Cu 元素时, 灰化温度选择 700 °C; 在测定 Pb 元素时, 灰化温度选择 500 °C。

2.3 原子化温度对吸光度的影响

在石墨炉原子吸收光谱法测定微量元素过程中, 原子化温度也是影响测定结果比较明显的因素之一。

固定其他条件, 只改变原子化温度, 测定其吸光度, 结果如图 2。

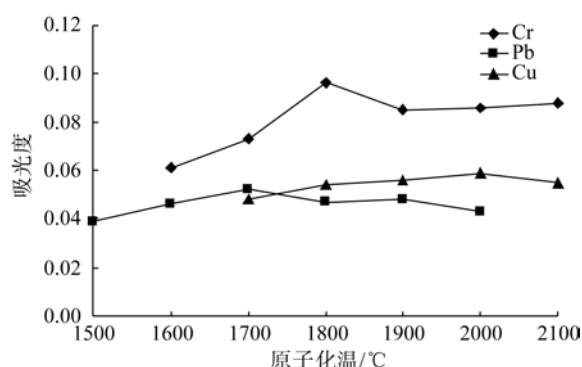


图 2 原子化温度对吸光度的影响

Fig. 2 Effect of atomizing temperature on absorbance

由图 2 可知, 在测定 Cr 元素时, 原子化温度选择 1800 °C; 在测定 Cu 元素时, 原子化温度选择 2000 °C; 在测定 Pb 元素时, 原子化温度选择 1700 °C。

2.4 标准工作曲线和检出限

在选定的测定条件下, 测定各元素标准系列溶液的吸光度, 以质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线, 得到线性回归方程见表 3。对空白溶液进行连续 12 次测定, 计算标准偏差(σ), 再根据标准工作曲线的斜率(b), 由 $3\sigma/b$ 计算出检出限^[9]见表 3。

由表 3 可知, 在确定的质量浓度范围内, 各元素的质量浓度与吸光度呈现良好的线性关系, 仪器的检出限低。

2.5 样品测定和方法的精密度实验

按 1.3.4 方法配制 6 组平行溶液, 在选定的测定条件下测定, 结果见表 4。

由表 4 可知, 白酒中 Cr、Cu、Pb 含量分别为 0.765、1.22、0.981 ng/mL, 低于食品污染物限量(中华人民共和国国家标准 GB2762-2005)中所规定的上限。

2.6 加标回收率实验

表 5 可知, Cr、Cu、Pb 的加标回收率分别是 106.6%、98.2%、97.4%, 表明用本法测定白酒中的 Cr、Cu、Pb, 结果准确可靠。

表 3 标准工作曲线和检出限($n=12$)
Table 3 Standard working curve and detection limit($n=12$)

元素	线性回归方程	线性相关系数	线性范围/(ng/mL)	检出限/(ng/mL)
Cr	$Y=0.0036X-0.0031$	0.9995	5~100	3.37
Cu	$Y=0.0035X+0.0009$	0.9999	10~160	2.91
Pb	$Y=0.0038X-0.0013$	0.9993	5~80	2.11

表 4 白酒中 Cr、Cu、Pb 的含量($n=6$)
Table 4 The contents of Cr, Cu and Pb in white spirits($n=6$)

元素	测定值/(ng/mL)						平均值/(ng/mL)	RSD/%
Cr	0.786	0.773	0.741	0.773	0.761	0.754	0.765	2.09
Cu	1.29	1.23	1.18	1.21	1.18	1.21	1.22	3.36
Pb	0.981	1.012	0.965	0.982	0.978	0.969	0.981	1.69

表 5 加标回收率测定($n=6$)^[10]
Table 5 Recoveries of Cr, Cu and Pb in white spirits($n=6$)^[10]

元素	待测样品质量浓度/(ng/mL)	加标质量浓度/(ng/mL)	测定质量浓度/(ng/mL)	加标回收率/%
Cr	22.95	10	33.61	106.6
Cu	12.20	20	31.83	98.2
Pb	9.81	10	19.55	97.4

3 小 结

实验研究了直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定白酒中 Cr、Cu、Pb; 通过单因素实验, 分别确定了测定 Cr、Cu、Pb 时各自最佳条件。在此条件下, 测定白酒样品中 Cr、Cu、Pb 的质量浓度分别为 0.765、1.22、0.981 ng/mL, 低于食品污染物限量(中华人民共和国国家标准 GB2762-2005)中所规定的上限, 加标回收率分别为 106.6%、98.2%、97.4%。

参考文献

[1] Mena C, Cabrera C, Lorenzo ML, *et al.* Cadmium levels in wine, beer and other alcoholic beverages: possible sources of contamination[J]. *Sci Total Environ*, 1996, 181(3): 201–208.

[2] 王利民. 石墨炉原子吸收法直接测定葡萄酒中铅[J]. *理化检验-化学册*, 2000, 36(7): 322.

[3] 董国庆, 汪皓, 黄爱娣, 等. 矮小身材儿童全血锌、铜、铁、钙、镁含量分析[J]. *中国妇幼保健*, 2007, 22(23): 3288–3290.

[4] 宋伟华, 胡贝贞, 马喜花, 等. 直接进样石墨炉原子吸收测定黄酒中的铅[J]. *酿酒科技*, 2008(1): 105–106.

[5] 杨振萍, 边清泉. 火焰原子吸收光谱法测定海螵蛸中 15 种微量元素含量[J]. *食品科学*, 2010, 31(6): 190–192.

[6] 李茵萍, 关明, 杜为军, 等. 微波消解-火焰原子吸收法测定新疆野蔷薇果中金属元素[J]. *食品科学*, 2010, 31(8): 143–145.

[7] Luo Y, Zhang B, Chen M, *et al.* Rapid and Simultaneous Determination of Essential Minerals and Trace Elements in Human Milk by Improved Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) with Microwave Digestion[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 388(17): 9396–9400.

[8] 林建原, 倪明峰. 非完全消化-悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定海产品中微量元素[J]. *食品科学*, 2009, 30(10): 222–224.

[9] 王北洪, 马智宏, 付伟利. 密封高压消解罐消解-原子吸收光谱法测定土壤重金属[J]. *工业工程学报*, 2009, 24(S2): 255–259.

[10] 郭金英, 李丽, 刘开永, 等. 石墨炉原子吸收光谱直接进样法测定红葡萄酒中铅[J]. *食品科学*, 2009, 27(18): 233–236.

(责任编辑: 孙媛媛)

作者简介



王书兰, 1972 年生, 学士学位, 副总经理, 研究方向: 食品质量控制。