

- [4] CALBIANI F, CAERI M, ELVIRI L, et al. Accurate mass measurements for the confirmation of Sudan azo-dyes in hot chilli products by capillary liquid chromatography-electrospray tandem quadrupole orthogonal-acceleration time of flight mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2004, 1058: 127-135.
- [5] 喻凌寒, 杨运云, 闫世平, 等. LC-ESI/MS 分析食品中微量苏丹红 I ~ IV [J]. 分析测试学报, 2005, 24(4): 28-31.
- [6] 苏小川, 黄梅, 甘宾宾, 等. 调味品辣椒粉和腌料中苏丹 I 染料的 GC-MS 分析 [J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(9): 1073-1074.

## 论著

# 持久性化学改进剂铱用于电热原子吸收光谱法直接测定酒中痕量铅

高 舸<sup>1</sup> 张钦龙<sup>1</sup> 王 玲<sup>2</sup>

(1. 成都市疾病预防控制中心, 四川 成都 610041;

2. 四川大学华西公共卫生学院, 四川 成都 610041)

**摘要:**目的 使用持久性化学改进剂铱, 建立了酒中痕量铅的电热原子吸收光谱测定法。方法 用铱作为持久性化学改进剂处理石墨平台进行试验, 考察了灰化温度、原子化温度及各项分析性能指标。结果 样品加标回收率在 95.7% ~ 104.6% 之间, 相对标准偏差  $RSD(n=5)$  在 0.3% ~ 2.8% 之间, 检出限为 0.4  $\mu\text{g/L}$ , 特征质量为 30 pg。结论 该方法准确、灵敏、简便, 符合痕量元素分析要求。

**关键词:**持久性化学改进剂; 铱; 电热原子吸收光谱法; 铅; 酒

中图分类号: R123.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2010)04-0312-03

## Use of Permanent Chemical Modifier Iridium for the Detection of Lead in Wine by Electro-Thermal Atomic Absorption Spectrometry

GAO Ge, ZHANG Qin-long, WANG Ling

(Chengdu Municipal Center for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610041, China)

**Abstract: Objective** To establish a method for the detection of lead in wine by using iridium (Ir) as a permanent chemical modifier for electro-thermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). **Method** Using iridium (Ir) as a permanent chemical modifier coated on the integrated platform of transversely heated graphite atomizer (THGA). Pyrolysis temperature, atomization temperature and analysis performances were estimated. **Results** With the use of Ir, the  $RSDs$  ( $n=5$ ) were in the range of 0.3% - 2.8% and the recoveries were in the range of 95.7% - 104.6%. Detection limit for lead was 0.4  $\mu\text{g/L}$ , the characteristic mass was 30 pg. **Conclusion** This method was accurate, simple and sensitive, and met the demands for analyzing trace elements.

**Key words:** Permanent Chemical Modifier; Iridium; ETAAS; Lead; Wine

酒是餐桌上常见的一类含酒精的饮料, 如果用铁桶储运酒或用锡壶盛酒就有可能造成铅污染。铅是一种蓄积性毒物, 长期积累可造成慢性中毒。我国国家标准对酒中铅有限量规定, 如蒸馏酒及配制酒  $\leq 1.0 \text{ mg/kg}$ <sup>[1]</sup>、发酵酒  $\leq 0.5 \text{ mg/kg}$ <sup>[2]</sup>。

目前国家标准食品卫生检验方法<sup>[3]</sup>中提供的

铅的分析方法有原子吸收法、原子荧光法、双硫脲比色法、极谱法。其中电热原子吸收光谱法(ETAAS)由于其灵敏度高、检出限低, 成为痕量元素分析的主要技术之一, 目前已被广泛应用。

基体干扰为 ETAAS 分析中常见干扰, 一般需加入化学改进剂消除。1992 年 Shuttler<sup>[4]</sup> 提出的持久性化学改进技术改变了几十年来化学改进剂需每次随样品同时加入原子化器的经典方法, 不仅降低了空白信号值, 改善了检出限和精密度, 而且还大大延长了石墨管的使用寿命。近年来国外有文献报道了单元素贵金属作持久性化学改进剂的 ETAAS

收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 四川省卫生厅科学基金项目 (05147)

作者简介: 高 舸 女 主任技师 研究方向为卫生理化检验, 原子光谱分析 E-mail: ggkddy@sina.com

法<sup>[5-7]</sup>,国内高舸等<sup>[8,9]</sup>采用钨-铱作持久性化学改进剂测定了水和植物性食品中的镉、水中的砷和硒。

本文成功建立了酒中痕量铅的 ETAAS 测定法。采用铱作持久性化学改进剂制备石墨平台,优化了 ETAAS 升温程序,由于无需每次进样加入化学改进剂,因此极大提高了分析速度。灵敏度高,且背景信号值低,较低的原子化温度,延长石墨管使用寿命。考察了各项分析性能指标均符合痕量元素分析要求。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器和试剂

PE800 型原子吸收分光光度计及配套的石墨炉自动进样器,横向加热平台一体化石墨管,铅空心阴极灯。

铅标准储备液:吸取浓度为 1 000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  铅标准溶液(购自钢铁总院)1.00 ml 至 100 ml 容量瓶中,加入 0.2 ml 重蒸硝酸,超纯水定容制得标准储备液,浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。持久性化学改进剂:1 000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  铱(购自钢铁总院)。

### 1.2 样品前处理

吸取 1.0 ml 酒样于 10 ml 容量瓶中,加入 1 滴重蒸硝酸,摇匀待测。

### 1.3 标准系列配制

临用前准确量取 1.00 ml 标准储备液于 100 ml 容量瓶中,加入 0.2 ml 重蒸硝酸后,超纯水定容,该标准溶液为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。由仪器自动稀释得标准系列:20.0、40.0、60.0、80.0、100.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

### 1.4 测定条件

波长 283.8 nm,灯电流 10 mA,狭缝 0.7 nm,进样量为 20  $\mu\text{l}$ ,石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	斜坡时间(s)	保持时间(s)	氩气流速( $\text{ml}/\text{min}$ )
1	110	5	20	250
2	130	5	20	250
3	900	10	10	250
4	1600	0	3	0
5	2200	1	3	250

表 3 铱持久化学改进剂涂布石墨平台的步骤

步骤	加入量及升温程序
1	加入 50 $\mu\text{l}$ 1.0 g/L 的铱至石墨平台
2	运行加热程序:120 $^{\circ}\text{C}$ (1 s, 25 s), 150 $^{\circ}\text{C}$ (5 s, 60 s), 1000 $^{\circ}\text{C}$ (10 s, 10 s), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (1 s, 5 s)
3	重复步骤 1 和 2 两次
4	重复步骤 1, 然后运行加热程序:120 $^{\circ}\text{C}$ (1 s, 25 s), 150 $^{\circ}\text{C}$ (5 s, 60 s), 1000 $^{\circ}\text{C}$ (10 s, 10 s), 1400 $^{\circ}\text{C}$ (1 s, 5 s), 2000 $^{\circ}\text{C}$ (1 s, 3 s)

3.2.1 灰化温度及时间的影响 灰化的目的是尽可能将试样基体除尽,同时又不损失待测元素,以减

## 2 结果

### 2.1 线性范围和检出限

铅浓度在 0 ~ 100.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  范围内有良好的线性关系( $r > 0.999$ )。测定试剂空白溶液( $n = 10$ ),并按 IUPAC 的规定计算方法检出限为 0.4  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,特征质量为 30 pg。

### 2.2 准确度和精密度

按照拟定的分析方法测定了酒样的加标回收率,并计算其精密度  $RSD(n = 5)$ ,结果见表 2。样品中 3 种浓度的加标回收率在 95.7% ~ 104.6% 之间, $RSD$  在 0.3% ~ 2.8% 之间。可见,方法准确度和精密度完全符合痕量分析要求。

表 2 酒样测定的精密度和准确度( $n = 5$ )

样品	本底值( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	标准加入量( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	测得总量( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	回收率(%)	$RSD$ (%)
蒸馏酒	1.76	10	11.57	98.1	2.1
		40	41.45	99.2	2.8
		80	80.37	98.3	0.5
高粱酒	ND	10	10.22	102.2	1.9
		40	39.91	99.8	1.0
		80	83.72	104.6	0.3
保健酒	0.51	10	10.42	99.1	2.0
		40	39.52	97.5	2.3
		80	77.07	95.7	2.2

注: ND 表示未检出。

## 3 讨论

### 3.1 持久性化学改进剂的选择及平台的制备

常用的单元素持久性化学改进剂有铈、铱、钨和钼等,其中铱的熔点和沸点均为最高,分别为 2 410  $^{\circ}\text{C}$  和 4 527  $^{\circ}\text{C}$ ,因而在高温条件下稳定性最好。由于石墨平台在涂布了改进剂后,须经高温多次纯化处理,故本文选用铱作为持久改进剂,并参照文献[10]报道的方式处理石墨平台,见表 3。

石墨平台经上述处理后,石墨管可连续使用至少 400 次以上,仍能保持良好的灵敏度和重现性。若在使用过程中,出现峰形严重拖尾、双峰及灵敏度下降现象,可将石墨管经 2 400  $^{\circ}\text{C}$  清扫 4 次,每次 5 s,再按照前述步骤处理即可。

### 3.2 升温程序的优化

少甚至完全排除基体的影响。其有效性取决于灰化温度和灰化时间的选择。本文观察了不同灰化温度

和灰化时间对酒中铅测定信号的影响,见图1。当灰化温度在700~900℃之间时,铅的吸收信号值达到最大且保持恒定,大于900℃吸光度开始下降。而灰化时间大于10s时,吸光度开始出现平台,见图2。本文选择900℃、保持10s进行灰化。

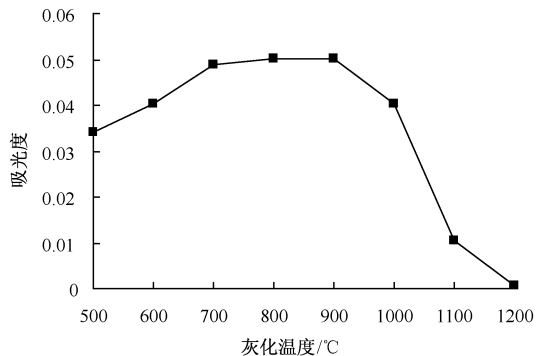


图1 灰化温度曲线

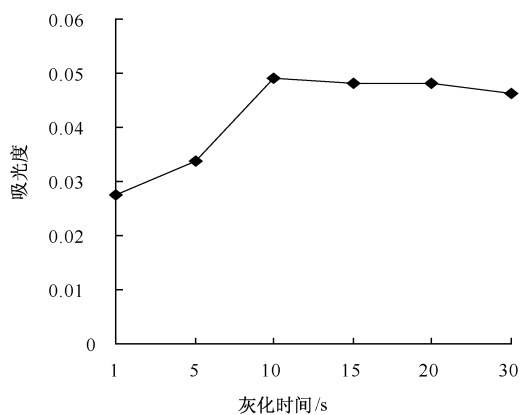


图2 灰化时间的影响

3.2.2 原子化温度及时间的影响 原子化温度直接影响原子化效率和测定灵敏度。温度过低,待测元素不能被完全原子化,温度过高将缩短石墨管使用寿命,同时还可能导致涂布在平台上的改进剂脱落,影响测定结果。本文观察了不同原子化温度和原子化时间对酒中铅测定信号的影响,见图3。当原子化温度低于1600℃时,易产生双峰或拖尾峰。因此,本文选择1600℃、保持3s进行原子化。

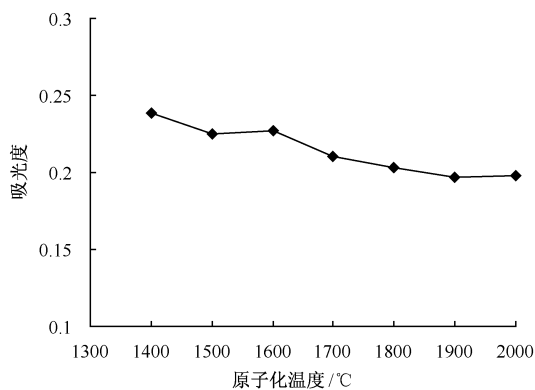


图3 原子化温度曲线

### 3.3 乙醇浓度的影响

由于酒样的主要成分为乙醇,本文观察了不同浓度乙醇对铅吸收信号的影响,见表4。结果显示乙醇浓度大于6%,铅信号值开始出现下降。由于酒样中乙醇的浓度一般不超过60%,故本实验将酒样按1:10稀释后进行测定。

表4 乙醇浓度的影响

乙醇浓度(%)	0	1	2	4	6	8
铅测定值(μg/L)	100.0	101.8	99.8	97.9	97.2	96.0

### 3.4 背景信号

采用铈作为持久性化学改进剂测定酒中的铅,背景信号值较低,这是因为在涂布过程中经多步高温热解,使改进剂中的不纯物挥发,起到原位纯化的作用,因而有效地减少样品中基体干扰,降低背景信号值。

### 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB 2757—1981 蒸馏酒及配制酒卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,1981.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB 2758—2005 发酵酒卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009—2003 食品卫生检验方法理化部分(一)[S]. 北京:中国标准出版社,2004:89-98.
- [4] SHUTTLE I L, FEUERSTEIN M. Long-term stability of a mixed Pd-Ir trapping reagent for insitu hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer[J]. J Anal At Spectrom, 1992, 7(8): 1299-1301.
- [5] SILVA J B B, SILVA M A M, CUTIUS A J, et al. Determination of Ag, Pb and Sn in aqua regia extracts from sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier[J]. J Anal At Spectrom, 1999, 14(11): 1737-1742.
- [6] GRINBERG P, CAMPOS R C. Ir as permanent modifier in the determination of lead in whole blood and rine by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochim Acta, 2001, 56B(10): 1831-1843.
- [7] ZHOU Y, PARSON P J, ALDOUS K M, et al. Rhodium as permanent modifier for atomization of lead from biological fluids using tungsten filament electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochim Acta, 2002, 57B(4): 727-740.
- [8] 高舸,陶锐,张钦龙. 持久性化学改进剂钨-铈用于电热原子吸收光谱法测定水和植物性食品中痕量镉[J]. 理化检验化学分册, 2008, 44(5): 391-394.
- [9] 高舸,张钦龙,时炜. 水中痕量砷和硒的持久性化学改进剂钨-铈的电热原子吸收光谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2009, 26(4): 346-348.
- [10] LIMA E C, BARBOSA F, Jr, KRUG F J. The use of W - Ir permanent chemical modifier for cadmium determination in decomposed samples of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2000(409): 267-274.