

表1 酒样品中甜蜜素的测定结果($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Table 1 Determination results of wine samples

| 样品 | 检出数 | 最小值 | 最大值 |
|-----|-----|-------|------|
| 白酒 | 5 | 0.096 | 60.8 |
| 黄酒 | 6 | 0.027 | 69.6 |
| 葡萄酒 | 2 | 487 | 891 |

3 结论

本试验采用超高压液相-质谱联用技术测定市售30种酒中甜蜜素的含量。该方法较为灵敏、高效。样品测定结果表明,白酒、黄酒和葡萄酒中存在滥用甜蜜素现象,应该引起重视。

参考文献

- [1] 白艳玲,王丽玲.超声提取气相色谱法快速测定食品中甜蜜素含量的研究[J].中国热带医学,2004,4(2):190-191.
- [2] 周华.毛细管柱气相色谱法测定食品中的甜蜜素[J].中国卫生检验杂志,2007,17(4):649-686.
- [3] 沈伟健,黄娟,沈崇钰,等.气质联用法测定含蛋白食品中的甜蜜素[J].分析试验室,2007,26(6):93-95.
- [4] 姜文良,钱玉根,杨民.GC-MS法测定黄酒中的甜蜜素[J].中国食品添加剂,2008(5):156-158.
- [5] 李智红,尹艳春.反相离子对高效液相色谱法快速分离和定量测定食品中的甜蜜素[J].色谱,1999,17(3):278-279.
- [6] Casals I, Reixach M, Amat J, et al. Quantification of cyclamate and cyclohexylamine in urine samples using high-performance

liquid chromatography with trinitrobenzenesulfonic acid pre-column derivatization [J]. J Chromatogr A, 1996, 750 (1-2): 397-402.

- [7] 曾绍东,杜海群,郭宏斌,等.超高压液相色谱-质谱法测定水果中添加的3种人工合成甜味剂[J].食品安全质量检测学报,2013,4(1):239-244.
- [8] Sheridan R, King T. Determination of cyclamate in foods by ultraperformance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J AOAC INT, 2008, 91(5):1095-1020.
- [9] 郑屏,陈昌骏,盛旋.液相色谱-质谱法测定食品中甜蜜素[J].理化检验:化学分册,2007,43(7):567-568.
- [10] ZHU Y, GUO Y, YE M, et al. Separation and simultaneous determination of four artificial sweeteners in food and beverages by ion chromatography [J]. J Chromatogr A, 2005, 1085(1):143-146.
- [11] Biemer T A. Analysis of saccharin, acesulfame-K and sodium cyclamate by high-performance ion chromatography [J]. J Chromatogr, 1989, 463(2):463-8.
- [12] Sjöberg A M, Alanko T A. Spectrophotometric determination of cyclamate in foods: NMKL collaborative study [J]. J Assoc Off Anal Chem, 1987, 70(3):588-590.
- [13] 刘兆霖,光度法间接测定环己基氨基磺酸钠[J].理化检验:化学分册,2002,38(7):335-336.
- [14] 陈霞.2010—2011年泰州市部分食品中甜蜜素检测[J].中国食品卫生杂志,2013,25(1):71-72.
- [15] 刘维华,郭银燕.薄层层析法同时测定饮料中甜蜜素和糖精钠[J].中国公共卫生,2000,16(8):63.

实验技术与方法

石墨炉原子吸收法快速测定血铅的研究

黄逊,黄会秋

(平阳县疾病预防控制中心,浙江 平阳 325400)

摘要:目的 建立一种新的石墨炉原子吸收法测定血铅的快速方法。方法 采用含40 ml/L硝酸与6 ml/L过氧化氢的混合提取液,脱去全血中的蛋白,以硝酸钼(1 g/L)为基体改进剂,石墨炉原子吸收光谱法直接上机测定。结果 线性范围0~100 $\mu\text{g}/\text{L}$,最低检出限4 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率88.1%~110.3%,相对标准偏差为(RSD)3.4%~9.1%。结论 该方法已成功应用于全血样品的铅测定,结果满意。

关键词:石墨炉原子吸收法;全血;铅

中图分类号:R155;O614.433 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)03-0256-03

Determination of lead in whole blood by graphite furnace atomic absorbance spectrometry

Huang Xun, Huang Huiqiu

(Pingyang Center for Disease Control and Prevention, Zhejiang Pingyang 325400, China)

Abstract: Objective To establish a new method for the determination of lead in whole blood by graphite furnace atomic absorbance spectrometry (GFAAS). **Methods** After the protein in blood was removed by 800 μl solution of 40 ml/L

收稿日期:2013-02-04

基金项目:平阳县医学和软科学项目(Y2011A54)

作者简介:黄逊 女 主管检验师 研究方向为理化检验 E-mail:412670893@qq.com

nitric acid mixed with 6 ml/L hydrogen peroxide and centrifugal separation, the whole blood lead was determined by GFAAS using Pd (NO₃)₂ (1 g/L) as matrix modifier. **Results** The linear range was 0–100 μg/L, the detection limit was 4 μg/L, the RSD was 3.4%–9.1%, and the recovery was 88.1%–110.3%. **Conclusion** The method was satisfying and had been successfully applied to the determination of lead in whole blood.

Key words: GFAAS; whole blood; lead

铅是对人体有毒性作用的重金属,广泛存在于人的生活环境和食物链中,当生活环境不变,铅暴露基本稳定的情况下,血铅能反映近期人体铅接触水平,也在一定程度上反映体内的铅负荷和危害。研究表明,血铅是当前最可行、最能灵敏反映铅对人体危害的指标^[1]。

血铅的测定方法有石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)^[2-3]、微分电位溶出测定法^[4-5]、氢化物原子荧光光度法^[6]等,石墨炉原子吸收光谱法因其操作简便、灵敏度高,一直作为血铅分析的首选方法。目前血铅的前处理,主要有消解(化)法与直接法。本研究采用含40 ml/L硝酸与6 ml/L过氧化氢的混合提取液,脱去全血中的蛋白,以硝酸钡(1 g/L)为基体改进剂,石墨炉原子吸收光谱法直接上机测定。测定过程简单、步骤少,不易受污染,效果良好。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

AA800 原子吸收分光光计、AS800 石墨炉自动进样器、铅空芯阴极灯、热解涂层平台石墨管、5430R 高速冷冻离心机(配1.5或2 ml转子)。

铅标准溶液(1 000 mg/L,国家标物中心)、硝酸(超纯)、硝酸钡、过氧化氢、硝酸镁、磷酸二氢铵(均为优级纯),水(电导率<3 μS/cm)。

混合提取液:含40 ml/L硝酸与6 ml/L过氧化氢的水溶液。

1.2 方 法

1.2.1 样品前处理

用微量移液器吸取200 μl血样置于1.5 ml塑料离心管中(经1+9硝酸浸泡、凉干),加入800 μl混合提取液(见1.1部分),旋涡混合1 min,静置20 min,12 000 r/min,4℃冷冻离心6 min,吸取上清液上机测定。

1.2.2 测定条件

测定波长283.3 nm,空心阴极灯电流10 mA,狭缝0.7 nm,测定方式为峰面积,进样体积20 μl,基体改进剂5 μl,石墨炉升温程序见表1。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理建立

血液基体复杂,其有机和无机成分都会对血液

表1 石墨炉升温程序

Table 1 Graphite furnace temperature program

| 程序 | 温度(℃) | 斜波时间(s) | 保留时间(s) | 氩气流量(ml/min) |
|-----|-------|---------|---------|--------------|
| 干燥1 | 110 | 5 | 30 | 250 |
| 干燥2 | 130 | 15 | 30 | 250 |
| 灰化 | 1 000 | 15 | 30 | 250 |
| 原子化 | 2 100 | 0 | 5 | 0 |
| 清洗 | 2 450 | 1 | 3 | 250 |

中铅元素的测定产生干扰。目前血铅的前处理,主要有消解(化)法与直接法。前者为湿法消化^[7]、微波消解^[8]与干法灰化^[9],后者为全血稀释^[3]、强酸脱蛋白^[10]等。消解(化)法能较好地去除基体的有机干扰,但前处理时间较长,操作步骤多,易受污染,同时由于方法本身的限制,稀释倍数较大,检出限相对较高。直接法采用全血稀释,易致石墨管积碳,精密度不佳。强酸脱蛋白能够将血液中的绝大部分有机物沉淀分离,能较好地去除基体干扰,但较高的酸度使石墨管使用寿命降低。因此本试验采用强酸脱蛋白法,但在酸液中加入一定量的过氧化氢,即采用含40 ml/L硝酸与6 ml/L过氧化氢的混合提取液,提取全血中的铅。结果表明,既不影响血液中铅的提取,又降低了提取液的酸度,效果良好。

2.2 样品提取液的组成确定

2.2.1 过氧化氢含量

分别用含2、4、6、8、10、12 ml/L过氧化氢(按100%折算)的水溶液,按“1.2.1样品前处理”中漩涡混合1 min来操作,结果表明,由于8 ml/L及以上的过氧化氢添加量,反应过于激烈,提取液直接溢出离心管,故综合考虑过氧化氢的氧化能力,本试验选择6 ml/L的过氧化氢。

2.2.2 硝酸含量

分别用含10、20、30、40、50、60、80、100 ml/L硝酸与6 ml/L的过氧化氢的混合提取液,按“1.2.1样品前处理”操作,结果表明,10~30 ml/L的硝酸含量未能有效地脱除血液蛋白,40 ml/L及以上的硝酸含量,酸层未见红色,澄清透明,脱蛋白效果显著。考虑到酸度过高,影响石墨管使用寿命,本试验选择40 ml/L的硝酸含量。

2.3 提取时间的选择

分别选用5、10、15、20、30 min提取时间,用含

有 40 ml/L 硝酸和 6 ml/L 过氧化氢的混合提取液,按“1.2.1 样品前处理”操作,结果表明,5~10 min 的提取时间未能有效地脱除血液蛋白,15 min 以上脱蛋白效果显著,本试验选用 20 min。

2.4 基体改进剂的选择

方法选择磷酸二氢铵(20 g/L)、磷酸二氢铵(20 g/L) + 硝酸镁(3 g/L)、硝酸钡(1 g/L)、硝酸钡(1 g/L) + 硝酸镁(3 g/L) 4 组基体改进剂,分别比较了以 0.5% 硝酸溶液与混合提取液(1.1 部分)配制的标准溶液的原子化过程。试验表明,添加硝酸钡时,灰化温度较磷酸二氢铵要高 300~500 ℃,原子化时背景较低,考虑到硝酸镁相对较高的空白因素,方法最终选择以硝酸钡为原子化基体改进剂。

2.5 原子化条件

方法在仪器推荐的铅元素测定条件下,进行了适当的改进:①降低干燥与灰化的斜坡升温速率,即延长斜坡时间;②增长干燥与灰化的保留时间。试验最后选定的原子化条件如表 1 所示,试验过程未发现干燥与灰化过程的“暴沸”现象,原子化过程顺利。

2.6 线性方程与检出限

用混合提取液(1.1 部分)为溶剂配制标准系列:0、5、10、20、30、50、80 μg/L,测定其吸光度值,经回归处理得到标准曲线回归方程 $C = 0.00195S + 0.0017$ (C : 标液浓度, S : 峰面积),相关系数 $r = 0.9991$ 。连续测定试剂空白吸光值 12 次,用 3 倍空白溶液的吸光值的标准偏差除以方法曲线斜率,得出上机液检出限为 0.8 μg/L,折算为方法检出限为 4 μg/L。

2.7 回收率与精密度

选取 3 个不同浓度水平的血液样品,各按其 0.5、1、2 倍添加铅标液,做回收率试验,结果见表 2。回收率在 88.1%~110.3% 之间。

表 2 样品回收率测定结果

| 样品序号 | 本底值(μg/L) | 加标量(μg/L) | 测得值(μg/L) | 回收率(%) |
|------|-----------|-----------|-----------|--------|
| 1 | 14.3 | 7.5 | 21.3 | 96.5 |
| | | 15.0 | 29.0 | 97.9 |
| | | 30.0 | 42.6 | 88.1 |
| | | 30.0 | 105.0 | 110.3 |
| 2 | 68.0 | 60.0 | 125.0 | 95.6 |
| | | 120.0 | 182.0 | 91.2 |
| | | 90.0 | 255.0 | 94.8 |
| 3 | 174.0 | 180.0 | 363.0 | 105.2 |
| | | 350.0 | 509.0 | 91.4 |

选取 3 个不同浓度水平的血液样品,按本法测试,分别平行测定 6 次,考查方法精密度,结果见表 3。 RSD 为 3.4%~9.1% 之间。

表 3 精密度试验结果

Table 3 The results of precision test

| 样品序号 | 6 次测定值(μg/L) | | | | | | RSD (%) |
|------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| 1 | 13.2 | 15.5 | 12.2 | 14.9 | 13.7 | 15.1 | 9.1 |
| 2 | 67.3 | 62.9 | 72.1 | 64.8 | 69.3 | 71.6 | 5.4 |
| 3 | 178.0 | 166.0 | 181.0 | 174.0 | 169.0 | 179.0 | 3.4 |

2.8 质控样测定

取冻干牛血铅标准质控样品分别按 GBW 09139 和 GBW 09140 方法测定,测定值分别 119 和 361 μg/L,结果均在定值范围内。

3 小结

本试验采用硝酸与过氧化氢的混合处理液沉淀血液中蛋白,能较好地去除基体的干扰,并降低了单一强酸^[9]处理液的酸度,有效地减少对石墨管的损害;校准曲线不加空白血样,直接用混合处理液配制,采用磷酸二氢铵与硝酸镁作基体改进剂直接测定上清液中的铅,测定过程简单、步骤少,不易受污染,结果准确可靠,效果良好,适用于健康人群和职业接触者血铅的测定。

参考文献

- [1] 余晓刚,颜崇淮.血铅检测方法的新进展[J].国外医学:临床生物化学与检验学分册,2004,2(2):191-192.
- [2] 陈晓红,于笑宇.Zeeman-石墨炉原子吸收测定全血中微量铅[J].光谱学与光谱分析,2005,25(3):477-478.
- [3] 陈夏芳,陈桂仙.直接稀释-石墨炉原子吸收法测定全血中的铅[J].中国卫生检验杂志,2008,18(6):1100-1102.
- [4] 赵海玲,邱宏萌,雷琼,等.微分电位溶出法测定血中的铅[J].实验与检验医学,2008,26(5):561-562.
- [5] 金米聪,王立,陈晓红.微分电位溶出法快速测定全血中铅[J].理化检验:化学分册,2002,38(6):293-294.
- [6] 麦洁梅,成晓玲,张琪.氢化物发生-原子荧光光谱法测定全血中铅的研究[J].中国卫生检验杂志,2007,17(8):1416-1418.
- [7] 杨巧珍.恒温消解石墨炉原子吸收法测定微量血液中的铅和镉[J].中国社区医师:医学专业,2010,12(34):176.
- [8] 黄树梁.微波消解-原子吸收法测定全血中铁锌钙镁铜铅镉[J].中国卫生检验杂志,2006,16(7):250-251.
- [9] 蒋炜,唐洪,刘中春,等.干法灰化石墨炉原子吸收光谱法测定全血铅[J].中国卫生检验杂志,2008,18(3):464-465.
- [10] 张宜明,俞锡林,丁华.全血铅测定的前处理优化与质控检测[J].中国卫生检验杂志,2007,17(2):250-251.