

石墨炉原子吸收绝对分析法测定葡萄酒中的铜、铅

刘达雄¹ 蒋卓勤²

(1. 海珠区疾病预防控制中心,广东 广州 510288;2. 中山大学公共卫生学院,广东 广州 510080)

摘要:为探讨葡萄酒中铜、铅实现绝对分析的可行性,使用日本日立 Z-5000 原子吸收分光光度计,在不同时间检测葡萄酒中铜、铅两元素的“特征质量 m_0 ”值。石墨管使用次数与不同原子化温度对特征质量 m_0 影响不大;铜特征质量 ($3.50 \leq m_0 \leq 3.70$, $RSD\% = 7.5$);铅特征质量 ($8.09 \leq m_0 \leq 8.42$, $RSD\% = 10.2$);不同实验室同型仪器比对 (铜: $RSD\% = 3.2$, 铅: $RSD\% = 7.6$);用绝对分析法按测 m_0 值的相同条件测定茶叶与西红柿叶标准样品,其实测值与标准值基本一致;用绝对分析法对葡萄酒中铜、铅进行不同时间的加标回收测定,其回收率分别为:铜 (91.2%~102.6%),铅 (91.9%~101.3%)。检出限 (铜:0.042 $\mu\text{g/L}$;铅:0.075 $\mu\text{g/L}$);测量范围 (铜:0.10~30.00 $\mu\text{g/L}$;铅:0.10~50.00 $\mu\text{g/L}$)。该方法对葡萄酒中铜、铅两元素实现绝对分析是可行的。
关键词:铜;铅;分光光度法;原子吸收;葡萄酒

Studies on Determination of Lead and Copper in Wine by Absolute Analysis with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

LIU Da-xiong, JIANG Zhuo-qin

(Haizhu District Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Guangzhou 510228, China)

Abstract: The purpose of this study was to explore the feasibility of determination of copper and lead in wine by absolute analysis. It was based on research of characteristic mass m_0 of the elements Cu and Pb in wine with HITACHI Z-5000 GFAA at different times. The frequency of use of the graphite tube had little influence on the characteristic mass m_0 . The m_0 of Cu was determined to be 3.50~3.70 (RSD was 7.5%). The m_0 of Pb was determined to be 8.09~8.42 (RSD was 10.2%). The determination by 6 different laboratories in this district using the same instrument obtained similar results (Cu: $RSD = 3.2\%$, Pb: $RSD = 7.6\%$). The authors also measured the standard samples of tea leaves and tomato leaves under the same experimental condition, and obtained values near the standard values. The recovery rates of copper and lead in wine by absolute analysis were as follows: Cu 91.2%~102.6%; Pb 91.9%~101.3%. The detection limits were Cu 0.042 $\mu\text{g/L}$, Pb 0.075 $\mu\text{g/L}$. The measurement ranges were Cu 0.10~30.00 $\mu\text{g/L}$, Pb 0.10~50.00 $\mu\text{g/L}$. The results indicate that absolute analysis can be used to analyze copper and lead in wine.

Key word: Copper; Lead; Spectrophotometry, Atomic Absorption; Wine

绝对分析,可定义为通过基本物理常数将测量信号与样品中一定质量的分析物相关联的分析,也可定义为无需用标准校正仪器的分析(简称无标样分析)^[1]。绝对分析不仅可以省去许多繁琐的配制标准试样的步骤,还可用以检查仪器性能及分析步骤中存在的问题,也就是说,如果实现了绝对分析,那么只要具有相应的元素灯,就能非常迅速地对待测组分实现定量分析。

Galan 等指出:“如果已知和样品中待分析物浓度相关的吸收信号的理论表达式,并且这一表达式足够可靠,可以根据它以单次测定的吸收信号直接

计算浓度,即可进行绝对分析”^[2]。L'VOV 认为实现绝对分析法最主要的问题是:(1)彻底消除分析过程中的基体干扰;(2)校正的时间稳定性和对所有同一型号仪器的校正的一致性;(3)基于基本参数和实际的实验条件,实现校正的理论计算。随着 Slavin 提出用“特征质量 m_0 ”来表征石墨炉原子吸收(GFAAS)的测量灵敏度, m_0 定义为产生峰面积吸光度(A)为0.004 4时待测物的质量,单位为 pg。使用 m_0 值便可在无标准样品的情况下,直接用待测物的吸光度求出其相应的浓度,即所谓的原子吸收绝对分析法。目前,石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)绝对分析得到了较显著的发展,其主要原因是 L'VOV 等提出了计算稳定温度平台炉(STPF)中待测元素特征质量的理论模型,并测定了 40 个元素的特征质

作者简介:刘达雄 男 主管技师 硕士
通讯作者:蒋卓勤 男 教授 博士

量值,其中大多数元素的实验值和理论值比较一致。同时,倪哲明和单孝全提出的通用基体改进剂-钼,可以消除石墨炉法测定易挥发元素中的各种干扰,提高灵敏度。大量的研究成果充分说明了在 STPF 条件下可以有效地控制和消除 GFAAS 中基体干扰,实现无干扰测定^[3]。因此,GFAAS 实现绝对分析是可行的。

要将绝对分析应用于实验样品分析,关键是获得仪器的稳定的实验 m_0 值,本研究重点研究了葡萄酒中铜、铅元素 m_0 值的稳定性,同时为了验证绝对分析法测定葡萄酒的实用性,我们用在实验获得的铜、铅元素 m_0 值,同时对葡萄酒的铜、铅元素进行加标回收实验,其回收率令人满意。

1 材料与方法

1.1 材料 日本日立 Z- 5000 原子吸收分光光度计(带自动进样石墨炉),热解涂层石墨炉。1 000 $\mu\text{g/ml}$ 铜、1 000 $\mu\text{g/ml}$ 铅标准溶液,购于国家(北京)标准物质中心;茶叶标准样品(CBW 07605),购于地球物理地球化学勘查研究所(中国廊坊);西红柿叶标准样品(ESP - 1),购于中国环境监测总站(北京);氯化铅,分析纯,使用浓度 0.5 mg/L ;硝酸为保证试剂;纯水为去离子蒸馏水。

1.2 方法

1.2.1 仪器操作参数 见表 1。

表 1 仪器操作参数							
元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	光电倍增 管电压(mV)	时间 常数(s)	进样 体积(μl)	基体 改进剂
铜	324.8	0.4	9	330	0.1	20	PdCl_2
铅	283.3	0.4	8	360	0.1	20	PdCl_2

1.2.2 元素升温程序 见表 2。

表 2 元素升温程序					
元素	步骤	温度 $^{\circ}\text{C}$	斜坡时 间(s)	保持时 间(s)	氦气载流 (ml/min)
铜	起始干燥温度	80	/	/	30
	结束干燥温度	140	40	/	30
	起始灰化温度	600	/	/	30
	结束灰化温度	600	20	/	30
	原子化温度	2700	/	5	10
	清洗温度	2800	/	4	200
铅	起始干燥温度	80	/	/	30
	结束干燥温度	120	40	/	30
	起始灰化温度	550	/	/	30
	结束灰化温度	550	20	/	30
	原子化温度	2100	/	5	10
	清洗温度	2700	/	4	200

注:/表示不需要斜坡时间或保持时间。

1.2.3 试样处理

湿式消解法 称取葡萄酒试样 1.00 ~5.00 g、茶叶和西红柿叶标准样品 0.50 ~1.00 g 各 2 份分别置于锥形瓶中,放数粒玻璃珠,加 10 ml 硝酸,在锥形瓶上加一小漏斗,置于电炉上消解,若变棕黑色,再加硝酸,直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色,放冷用滴管将试样消化液洗入或过滤入 25 ml 容量瓶中,用少量水多次洗涤锥形瓶,洗液合并于容量瓶中,再加入 0.5 ml PdCl_2 (0.5 mg/L),并定容至刻度,混匀备用,同时做试剂空白。

1.2.4 m_0 值计算

$m_0 = 0.0044\ m/A$, 其中 A 为峰面积吸光度, m 为分析物的质量。

1.2.5 茶叶和西红柿叶中铜、铅含量计算

$q(\mu\text{g/g}) = (50 \times N \times A \times m_0)/(4.4V \times G)$, 其中 50 是消解后配成的样液体积, N 为测定时稀释倍数, A 为峰面积吸光度值, m_0 为实验测得的特征质量值($\text{pg}/0.0044\ A \cdot \text{s}$), V 是进样体积(μl), G 是标样的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 热解涂层石墨管使用次数对特征质量 m_0 的影响 葡萄酒试样是在石墨管内灰化、原子化的,因此石墨管的材料、表面致密度、石墨管的结构等直接影响着分析灵敏度及消除基体干扰的效果。本研究对葡萄酒试样中铜、铅的特征质量 m_0 的稳定性做了研究,表 3 中(I)列的数据是在一根较新的石墨管上得出的,(II)列的数据则是在一根使用 100 次以上且进行了日常其它元素分析的石墨管上得出的,(III)则是在一根使用 200 次以上的石墨管上得出的,测定结果见表 3。

表 3 热解涂层石墨管不同使用次数测得葡萄酒试样的特征质量 m_0 pg						
次数	铜 m_0			铅 m_0		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
1	3.50	3.58	3.67	8.02	8.21	8.35
2	3.53	3.61	3.66	8.08	8.30	8.40
3	3.50	3.59	3.70	8.09	8.27	8.45
4	3.51	3.60	3.66	8.01	8.20	8.39
5	3.52	3.62	3.71	8.08	8.29	8.40
6	3.50	3.60	3.69	8.06	8.25	8.42
平均值	3.51	3.60	3.68	8.06	8.25	8.40

从以上数据可以看出,葡萄酒试样中铜、铅的特征质量 m_0 是比较稳定的,使用 100 次以上的石墨管,特征质量值的变化仍很小,即使使用 200 次以

上,灵敏度也才降低 4 %~5 %。相应实验条件下,葡萄酒试样中铜、铅的特征质量 m_0 的理论值分别为 3.0、7.7,这表明理论值与实验值基本一致。

2.2 铜、铅的特征质量 m_0 值 用日本日立 Z-5000 原子吸收分光光度计(带自动进样石墨炉)每隔半个月测定葡萄酒试样中铜、铅的特征质量 m_0 1 次,环境湿度为 60 % $\pm$ 10 %。环境温度为 (25 $\pm$ 3) $^{\circ}\text{C}$,测定结果见表 4。

表 4 葡萄酒试样中铜、铅特征质量 m_0 测定结果 μg		
日期	铜	铅
2005 年 1 月 10 日	3.52	8.15
2005 年 1 月 25 日	3.59	8.09
2005 年 2 月 7 日	3.55	8.42
2005 年 2 月 23 日	3.67	8.31
2005 年 3 月 9 日	3.50	8.16
2005 年 3 月 23 日	3.59	8.26
2005 年 4 月 8 日	3.68	8.30
2005 年 4 月 22 日	3.52	8.19
2005 年 5 月 8 日	3.70	8.28
2005 年 5 月 24 日	3.66	8.35
平均值	3.60	8.25
RSD %	7.50	10.20

以上测定结果表明日本日立 Z-5000 原子吸收分光光度计(带自动进样石墨炉)在不同时间测得的 m_0 值基本稳定,其相对标准偏差 (RSD %) 均小于 L'VOV 所推荐的上限 15 %,符合葡萄酒常规分析的稳定性要求。

铜、铅实际测得特征质量 m_0 (3.6、8.25) 比 L'VOV 理论值 (3.0、7.7) 高,主要原因是试样从平台蒸发和原子化,在灰化和原子化过程中炉内气温度滞后于管壁温度,致使自由原子的电离或凝聚,以及向管口和管壁的扩散损失增加,吸收区内自由原子数减少,测得的吸光度值下降^[3];其次,试样在原子化过程中虽然采用光控升温装置,但无法保持原子化阶段的恒温过程,而 L'VOV 提出的 m_0 值理论计算模型是将石墨炉原子化器设想为一个理想的恒温系统,这显然会带来误差;最后日本日立 Z-5000 原子吸收分光光度计采用的永久磁铁产生塞曼效应来校正背景,因而谱线要发生塞曼分裂和磁致增宽甚至发生中心频率位移,致使测量的吸收系数减少,灵敏度降低,求得的 m_0 值增大。但大量实验数据表明,只要确定好最佳测量条件和测定不同元素的线性范围,实测的 m_0 值在一定时期内就有较好的稳定性和重现性,可以作为该仪器在线性范围内进行绝对分析的实际定量参数。

2.3 不同原子化温度对葡萄酒试样中铜、铅元素特征质量 m_0 值的影响 用不同原子化温度对葡萄酒试样中铜、铅元素特征质量 m_0 值进行测定,结果见表 5。

表 5 不同原子化温度对葡萄酒试样中铜、铅元素特征质量 m_0 值的影响			
铜		铅	
原子化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	特征质量 m_0 值 (μg)	原子化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	特征质量 m_0 值 (μg)
2400	3.53	1800	8.22
2450	3.49	1850	8.29
2500	3.55	1900	8.13
2550	3.62	1950	8.26
2600	3.58	2000	8.18
2650	3.55	2050	8.33
2700	3.60	2100	8.25
2750	3.54	2150	8.35
2800	3.62	2200	8.20
RSD %	4.4	RSD %	7.1

以上测定结果表明,不同原子化温度 (铜 2 400 ~ 2 800 $^{\circ}\text{C}$ 、铅 1 800 ~ 2 200 $^{\circ}\text{C}$) 元素特征质量 m_0 值基本稳定,其相对标准偏差 (RSD %) 均小于 L'VOV 所推荐的上限 15 %,符合葡萄酒常规分析的稳定性要求。

2.4 不同实验室间同型仪器的比对 在 6 个不同的实验室按照相同的方法条件,采用同型仪器 [日本日立 Z-5000 原子吸收分光光度计(带自动进样石墨炉)] 测定葡萄酒试样中铜、铅的特征质量 m_0 值,测定结果见表 6。

表 6 不同实验室间同型仪器的葡萄酒试样中铜、铅特征质量 m_0 值测定结果比较 μg		
实验室编号	铜	铅
番禺食品检验室	3.61	8.21
越秀食品检验室	3.57	8.10
白云食品检验室	3.58	8.32
黄埔食品检验室	3.60	8.19
芳村食品检验室	3.59	8.22
荔湾食品检验室	3.52	8.28
RSD %	3.2	7.6

以上测定结果表明不同实验室间同型仪器的葡萄酒试样中铜、铅特征质量 m_0 测定结果基本稳定,其相对标准偏差 (RSD %) 均小于 L'VOV 所推荐的上限 15 %,符合葡萄酒常规分析的稳定性要求。

2.5 标准样品测定与对照 用绝对分析法按测 m_0 值的相同条件测定茶叶与西红柿叶标准样品中铜、

铅吸光度值,并求出其含量。经统计学分析,茶叶与西红柿叶的实测值与标准值差异无显著性 ($P > 0.05$),见表 7、表 8。

表 7 茶叶标准样品的标准值与实测值比较 $\mu\text{g/g}$				
次数	铜		铅	
	实测值	标准值	实测值	标准值
1	17.4	17.3	4.2	4.4
2	16.9	17.3	4.3	4.4
3	17.1	17.3	4.4	4.4
4	17.4	17.3	4.2	4.4
5	16.7	17.3	4.5	4.4
6	16.9	17.3	4.2	4.4
t	- 1.988		- 1.936	
P	> 0.05		> 0.05	

表 8 西红柿叶标准样品的标准值与实测值比较 $\mu\text{g/g}$				
次数	铜		铅	
	实测值	标准值	实测值	标准值
1	20.8	21.1	4.88	4.97
2	21.5	21.1	4.92	4.97
3	20.9	21.1	4.99	4.97
4	21.3	21.1	5.01	4.97
5	21.0	21.1	4.95	4.97
6	21.0	21.1	4.93	4.97
t	- 0.155		- 1.200	
P	> 0.05		> 0.05	

2.6 实验葡萄酒加标回收试验 按照测得的 m_0 平均值,用绝对分析法每隔 15 d 取葡萄酒试样测定加标回收率 1 次,并同步用标准校正法进行对比实验^[4],结果见表 9。

用绝对分析法测定的铜回收率在 91.2 % ~ 102.6 % 之间,用标准校正法测定的铜回收率在 93.2 % ~ 101.9 % 之间;用绝对分析法测定的铅回收率在 91.9 % ~ 101.3 % 之间,用标准校正法测定的铅回收率在 93.0 % ~ 102.8 % 之间。经统计学分析,绝

表 9 葡萄酒试样加标回收测定结果 %				
日期	铜		铅	
	绝对分析法	标准校正法	绝对分析法	标准校正法
2005 年 6 月 18 日	96.3	98.9	95.7	96.3
2005 年 7 月 4 日	101.3	101.6	91.9	94.2
2005 年 7 月 20 日	92.6	96.7	101.3	93.0
2005 年 8 月 5 日	98.5	97.9	99.5	101.9
2005 年 8 月 19 日	102.6	96.3	96.7	97.4
2005 年 9 月 1 日	94.2	101.9	94.1	96.6
2005 年 9 月 20 日	91.2	93.2	97.6	100.9
2005 年 10 月 8 日	99.3	97.0	92.6	102.8
2005 年 10 月 20 日	100.4	97.2	92.3	93.1
t	- 0.342		- 1.021	
P	> 0.05		> 0.05	

对分析法与标准校正法测定结果差异无显著性 ($P > 0.05$)。表明不同时间用绝对分析法测定葡萄酒的 m_0 值在一定时期内稳定可靠,再现性好。 m_0 值可作为本仪器进行绝对分析的基本定量参数。
2.7 方法的检出限和测量范围 按照方法条件进行有关检出限及测量范围的测定及计算,获得铜检出限:0.042 $\mu\text{g/L}$,测量范围:0.10 ~ 30.00 $\mu\text{g/L}$;铅检出限:0.075 $\mu\text{g/L}$,测量范围:0.10 ~ 50.00 $\mu\text{g/L}$ 。

参考文献

[1] 邓勃编,著. 原子吸收分光光度法[M]. 北京:清华大学出版社,1981. 137.
[2] 杨为民,倪哲明. 石墨炉原子吸收光谱绝对分析法的进展[J]. 光谱学与光谱分析,1997,(17)2:104-108.
[3] 龙斯华,刘冬云,尹鸿飞. 石墨炉原子吸收光谱绝对分析法的实验特征质量值研究[J]. 光谱学与光谱分析,1996,(16)1:107-112.
[4] 汤峰. 饮用水中重金属元素石墨炉原子吸收绝对分析法研究[J]. 现代仪器,2001,4:39-40.

[收稿日期:2006 - 04 - 12]

中图分类号:R15;O657.31 文献标识码:B 文章编号:1004 - 8456(2006)04 - 0320 - 04