

直接进样石墨炉原子吸收测定黄酒中的铅

宋伟华, 胡贝贞, 马喜花, 邵铁锋

(绍兴出入境检验检疫局, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 研究了稀释后直接上样, 石墨炉原子吸收分光光度计测定黄酒中的铅的含量的方法; 对比了湿法以及干法消解处理后经石墨炉原子吸收分光光度计测定结果的影响。结果表明, 稀释后直接上样方法不仅可达到相应的检测要求, 而且处理方便、简单, 更容易操作; 回收率均在 80%~103%; 对含盐量较高的酒, 添加磷酸二氢铵作基体改进剂, 可消除盐分的影响。

关键词: 黄酒; 铅测定; 石墨炉原子吸收分光光度计

中图分类号: TS262.4; TS261.4; O657.3

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2008)01-0105-03

Determination of Pb Content in Yellow Rice Wine BY GFAAS (Direct Sampling)

SONG Wei-hua, HU Bei-zhen, MA Xi-hua and SHAO Tie-feng

(Shaoxing Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shaoxing, Zhejiang 361004, China)

Abstract: Pb content in yellow rice wine was determined by GFAAS (diluted and direct sampling). Compared with other two GFAAS methods (wet digestion method and dry digestion method), GFAAS (diluted and direct sampling) not only met the corresponding determination requirements but also was more convenient to operate. Its recovery ranged from 80%~103%. As for wine of higher salt content, ammonium dihydric phosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) was used as background modifier to eliminate the interference of NaCl.

Key words: yellow rice wine; Pb determination; graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS)

铅是一种重金属元素。人体经口摄入过量的铅可引发中毒, 因此, 对铅的检测就显得十分重要。一般食品中铅的含量允许在 0.5~5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。根据我国食品卫生标准的要求, 铅是酒类卫生指标的必检项目之一。按照国家标准 GB/T 5009.12-2003 规定的方法, 酒与其他食品一样, 需经消化后再进行测定, 步骤较繁琐。虽然石墨炉原子吸收光谱法测定酒中铅的报道也有不少, 但是多数针对白酒、葡萄酒等^[1-3]。黄酒相关检测方法还鲜有报道, 由于黄酒中含有较多的糖及焦糖色, 直接进样的检测更是很少。本文就黄酒直接进样石墨炉原子吸收光谱法测定其中的铅进行了实验研究。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

日立 Z-8200 型塞曼原子吸收分光光度计; Pb 元素空心阴极灯; 密度石墨管。DNY-1 远红外控温电热板等。

1.1.2 试剂

双氧水: 30%, 使用时稀释至不同的浓度。

混合酸: 硝酸 + 高氯酸 (4+1)。

磷酸二氢铵溶液: 配制 20 g/L 磷酸二氢铵水溶液, 使用前用 1 mol/L 硝酸溶液稀释至 10 g/L, 用于样品的定容。

1.1.3 铅标准溶液

用浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的铅标准储备液配成浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准使用液, 贮存于冰箱中待用。

所用试剂均为优级纯或分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 仪器测定条件

波长 283.3 nm, 灯电流 7.5 mA, 狭缝 1.3 nm; 氩气保护气流量 200 mL/min, 进样量 20 μL ; 峰高吸光度定量。石墨炉升温程序见表 1 和表 2。

表1 黄酒样品石墨炉升温程序

程序 (s)	温度(°C)		阶梯时间 (s)	保持时间 (s)	氩气流量 (mL/min)
	起始温度	最终温度			
Dry	80	120	40		200
Ash	500	500	30		200
Atom	2000	2000		10	30
Clean	2200	2200		4	200
Cool				5	200

1.3 样品测定

收稿日期: 2007-09-26

作者简介: 宋伟华(1982-), 山东人, 硕士研究生, 从事光谱色谱相关研究工作。

表2 含盐黄酒样品石墨炉升温程序

程序 (s)	温度(°C)		阶梯时间 (s)	保持时间 (s)	氩气流量 (L/min)
	起始温度	最终温度			
Dry	80	120	40		200
Ash	700	700	30		200
Atom	2000	2000		10	30
Clean	2200	2200		4	200
Cool				5	200

1.3.1 标准工作曲线

标准曲线 1: 分别吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 标准使用液 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 1.0 mol/L 硝酸溶液稀释至刻度, r^2 0.999。

标准曲线 2: 分别吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用基体改进剂溶液(磷酸二氢铵或双氧水)稀释至刻度, r^2 0.999。

标准曲线 3: 分别吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释一定倍数的空白黄酒(或含盐厨用黄酒)溶液定容至刻度, r^2 0.999。

标准曲线 4: 分别吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用液 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、0.8 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 10 g/L 磷酸二氢铵基体改进剂溶液稀释一定倍数的空白含盐厨用黄酒溶液定容至刻度, r^2 0.999。

1.3.2 样品分析

湿法消解样品: 取 5.0 mL 黄酒, 置于 100 mL 的容量瓶中, 加入少许的玻璃珠, 置于电热板上小火蒸取酒精, 待冷却后, 加入 10 mL(4+1)混合酸, 在电热板上小火加热, 至溶液变为无色, 冷却后加入 20 mL 超纯水, 待瓶口有白色烟雾出现, 然后转移至 50 mL 容量瓶, 超纯水定容, 待测(厨用等含盐酒样用基体改进剂溶液定容)。

干法消解样品: 取 5.0 mL 黄酒, 置于 100 mL 坩埚中, 小火蒸干, 直至不冒烟为止, 将其放入马弗炉中, 于 450 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 6 h, 冷却后加入 1.0 mol/L HNO_3 少许, 将其溶解, 转入 50 mL 容量瓶中, 超纯水定容, 待测(对于厨用等含盐酒样, 使用基体改进剂溶液定容)。

稀释后直接上样: 取 5.0 mL 黄酒, 置于 50 mL 容量瓶中, 超纯水定容, 待测(对于厨用等含盐酒样, 使用基体改进剂溶液定容)。

样品测定: 由自动进样器吸取 20 μL 样品溶液(消解液或原液), 按表 1 或表 2 石墨炉升温程序测定, 浓度由相应的标准曲线读取。

2 结果与分析

2.1 前处理方法的选择

分别采用湿法、干法消解和稀释后直接进样 3 种方式对黄酒样品处理后进行检测。相应处理方法对应添加回收检测结果见表 3。

表3 不同处理方法的回收率 (% , n=3)

酒的类别	样品处理方式	石墨炉测定程序	平均添加回收率($\mu\text{g/L}$)		
			10	30	50
黄酒	湿法消解		72.3	85.0	100.3
	干法消解	见表1		77.4	84.3
	稀释10倍后直接上样		80.1	95.0	95.2
厨用酒	湿法消解		70.5	80.7	90.5
	干法消解	见表2	65.6		80.0
	稀释10倍后直接上样		75.0	83.5	90.0

从表 1 可以看出, 对 3 种不同的样品处理方式的测定结果, 可以看出稀释后直接进样检测回收率和湿法消解差异不大, 有些时候甚至比湿法消解结果好。干法消解由于温度控制不好, 过程中会有较多的损失。湿法消解有时也会因为消解不完全, 而造成回收率偏低, 或者背景严重, 而且 2 种消解的过程均比较繁琐, 还涉及到浓酸。但直接进样会因酒样不同、基体不同而造成数据的稳定性较差。相比 3 种方法, 实验中选用直接进样法, 当有结果偏差比较大时, 用湿法消解进一步验证。

2.2 样品稀释倍数的选择

由于黄酒的基体较复杂, 有机物含量较多, 比其他任何酒都粘稠, 而且重要的是含有很多的焦糖色及糖, 若不经稀释直接进样测定往往会出现基线过度上升或多个吸收峰现象。以不含盐黄酒为例, 为了降低基体成分的干扰, 采用稀释一定倍数后上机检测, 稀释倍数的选择及对检测结果的影响见表 4。

表4 稀释倍数对检测结果的影响

稀释倍数	添加值 ($\mu\text{g/kg}$)	平均测定值 ($\mu\text{g/kg}$, n=3)	回收率 (%)
1	20	4	20
5	20	10	50
10	20	19	90
20	20	15	70
50	20	17	80

从表 4 可以看出, 当稀释倍数较低时, 由于基体成分复杂, 使得检测结果较差, 且背景噪音很高。随着稀释倍数的增大, 有明显的改善, 但是稀释倍数太大, 由于酒中含铅量本来就低的酒样中的铅会无法检出。为此实验中选用稀释 10 倍, 必要时使用萃取浓缩进样方法。

2.3 基体改进剂及用量的选择

黄酒中有一部分酒为厨用酒和料酒, 这些酒中的盐分较高, 一般在 5% 左右, 若采用同普通黄酒一样的进样方式, 则出现基线粗糙, 添加回收率很低的现象。为了

表5 样品的测定值及回收率值(n=3)

样品	1+4混合酸消解(A)				稀释10倍直接上样(B)				0.03 mg/kg 添加			
	测定值		均值		测定值		均值		测定均值		回收率(%)	
	(mg/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)		(mg/kg)		A	B	A	B
塔牌绍兴酒	0.03	0.04	0.03	0.033	0.05	0.04	0.04	0.04	0.063	0.07	100.0	92.2
古越龙山绍兴酒	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.092	0.11	75.3	103.0
会稽山绍兴酒	0.10	0.08	0.08	0.09	0.07	0.07	0.07	0.07	0.13	0.094	103.1	85.5
厨用酒	0.13	0.13	0.12	0.13	0.13	0.15	0.15	0.14	0.157	0.178	80.3	90.3
料酒	0.19	0.17	0.17	0.18	0.17	0.18	0.19	0.18	0.21	0.20	98.5	100.0

消除 NaCl 对检测结果和回收率的影响, 根据参考文献[4~5]及仪器使用方法手册上的建议, 选定了双氧水和磷酸二氢铵 2 种试剂作为基体改进剂, 及其操作条件参考表 2。通过实验发现, 双氧水和磷酸二氢铵在添加回收率方面均能满足实验的要求, 但是考虑到双氧水具有较强的氧化性, 不仅使用过程中要小心, 而且对石墨管也会产生严重的氧化作用, 为此实验中选用磷酸二氢铵作为基体改进剂。直接进样 20 μ L 以硝酸 1 mol/L+ 磷酸二氢铵 20 g/L (1+1) 稀释定容后的黄酒, 检测回收率在 80% 以上。

2.4 石墨炉工作条件的选择

在石墨炉原子吸收测定的条件中, 影响测定结果比较明显的就是灰化和原子化温度。依据仪器方法操作说明书以及铅元素和黄酒的特点而选用了表 1 与表 2 的温度条件: 灰化温度为原子化温度为 2000 时, 样品(黄酒)灰化温度试验表明, 当温度超过 500 后, 铅有较大程度的损失; 低于 500 如 400 时, 由于酒样粘稠难以完全灰化好, 造成回收率低。选定灰化温度为 500。对于厨用酒, 加入磷酸二氢铵后, 灰化温度可允许达 800; 但在 700 时, 实验已经显示有很好的回收率结果, 基线比较平稳, 因此, 将其灰化温度定为 700。原子化温度则定为 2000。

2.5 实际样品检测及添加实验

取不同酒样, 采用本方法各连续测定 3 次。在上述酒样中加入的铅标准使用液使检测浓度为 30 μ g/L, 测

定值及回收率值见表 5。

2.6 乙醇的影响

有报道^[6], 乙醇浓度对测定结果有影响, 但本方法中未发现有明显的乙醇的干扰。

3 结论

用石墨炉原子吸收分光光度计测定黄酒中的铅的含量; 采用样品稀释后直接上样方法不仅可达到相应的检测要求, 而且处理方便、简单, 更容易操作; 回收率均在 80%~103%; 对含盐量较高的酒, 添加磷酸二氢铵作基体改进剂, 可消除盐分的影响。

参考文献:

- [1] 王利民, 左银虎. 石墨炉原子吸收法直接测定葡萄酒中铅[J]. 理化检验(化学分册), 2000, 36(7): 322.
- [2] 左正运, 张敏, 孙致安, 等. 磷酸二氢铵为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定葡萄酒中铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 859-861.
- [3] 王艳春, 王宝旺. 石墨炉原子吸收法直接测定蒸馏酒中铅、锰含量[J]. 中国卫生检验, 2005, 15(7): 809-810.
- [4] 王会存, 施良, 叶晓东. 以钨-硝酸镁为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定高盐食品中的铅[J]. 中国卫生检验, 2006, 16(7): 814-815.
- [5] 程大明, 安宏. 药酒中微量元素铅的测定[J]. 黑龙江医药, 2000, (1): 12.
- [6] 陶锐, 高舸, 黄敏. 快速程序升温石墨炉原子吸收光谱法直接测定蒸馏酒中的铅和锰[J]. 中国卫生检验, 1996, 6(2): 66.

四川省食品发酵学会第七届会员代表大会暨 2007 年度学术年会召开

本刊讯: 四川省食品发酵学会第七届会员代表大会暨 2007 年度学术年会于 2007 年 12 月 28~29 日在成都市温江召开。来自四川及省外的食品与发酵相关部门、科研单位、大专院校及企事业单位参加了会议。四川省食品药品监督管理局、四川省科学技术协会、四川省食品工业协会等有关领导到会祝贺并作了重要讲话。

会议审议通过了《第六届理事会工作报告》、《第六届理事会财经报告》、《第六届理事会章程修改意见》修改稿。选举产生了第七届理事会, 其中: 理事 67 人, 特邀理事 4 人。

会上还进行了专题学术演讲: 四川水井坊股份有限公司副总经理、高级工程师赖登燊作了《浓香型白酒生产中“增己降乳”科学、合理性的研究》演讲; 西南大学食品科学学院系主任、教授曾凡坤作了《果蔬活性成分开发利用》演讲; 四川大学轻纺与食品学院系副主任、教授张学文作了《中国白酒和日本烧酒工艺技术及香气成分之比较》演讲。

会议一致认为, 本次大会开得很成功, 充分发扬了民主, 广泛征求了意见, 大会选举出的领导机构涵盖专业面较广泛, 注重老中青结合, 具有较广泛的代表性并富有生气与活力。第七届理事会将带领全体会员, 团结协作, 与时俱进, 开拓创新, 积极开展学会各项活动, 为促进四川省的食品与发酵行业快速发展而努力奋斗。(孙恒)