

ml 的标样,其峰高过大,而采用 50℃ 既能达到很好的分离效果有便于峰高的测定。而在 50℃ 时,平衡时间在 25min 之后变化不大。

### 3.3 精密度

取甲醇标准溶液,各进行五次平行试验,结果如下,见表 4。

从表 4 可以看出 RSD 在 0.7~2.0 之间,试验的精密度很好。

### 3.4 回收率

取两个样品即沱牌枸杞酒和中国养命酒加入一定量的标准甲醇溶液,结果如表 5:

表 5

样品本底值 (mg/ml)	加入量 (cm/ml)	测得值 (mg/ml)	回收率 (%)
沱牌枸杞酒 0.32	0.20	0.51	95
	0.40	0.70	95
中国养命酒 0.11	0.2	0.32	105
	0.4	0.52	103

从表 5 可以看出回收率:沱牌枸杞酒为 95%,中国养命酒为 103%~105%。两种酒的回收率相差较

大,这可能于这两种酒的成分有关。

3.5 本试验采用 30% 的乙醇作为标准溶液的溶剂是因为这几种酒的乙醇浓度大部分在 30% 左右,他们的酒精浓度分别是:沱牌枸杞酒 35.7%,中国养命酒 27.1%,女仕酒 29.1%,劲酒 35.8%,达神威士忌 19.2%。

## 4 结论

采用 HSGC 法来测定深色酒中的微量甲醇简便,快速,准确,其线性范围宽,准确度与精密度试验结果令人满意。而且该方法分析时间短,对色谱柱的污染少。

### 参考文献

- 1 中华人民共和国国家标准食品卫生标准 GB5008-96.
- 2 孙蓉. 关于测定乙醇中微量甲醇的探讨. 成都大学学报, (自然科学版)1999, 14(4):18~20.
- 3 王宏. 有色酒中甲醇含量测定的预处理方法初探. 质量检测, 1999, 1:1~2.
- 4 张强. 顶空气相色谱法测定香水中甲醇. 色谱, 1995, 53(2):145~146.

# 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉铬汞砷硒有害元素的研究

谢华林 湖南建材高等专科学校 衡阳 421008

T52 A

**摘要** 研究了微波消解样品,试液用 ICP-AES 法同时测定样品中铅、镉、铬、汞、砷、硒的新方法。在选定的最佳条件下测铅、镉、铬、汞、砷、硒的检出限分别为 0.0008、0.0007、0.0018、0.0028、0.0012、0.0046 $\mu\text{g/L}$ ,回收率为 94.5%~104.2%,RSD 为 1.4%~2.6%。本法准确、快速、简便,应用于水产品的测定结果满意。

**关键词** 微波溶样 ICP-AES 水产品 铅 镉 铬 汞 砷 硒

**Abstract** The paper developed a new method of microwave sample digestion by ICP-AES to simultaneously determine Pb, Cd, Cr, Hg, As and Se. Under the optimum conditions, the detection limits of Pb, Cd, Cr, Hg and As were 0.0008, 0.0007, 0.0018, 0.0028, 0.0012, 0.0046 $\mu\text{g/L}$  respectively. The recoveries of the method were 94.5%~104.2%, and RSD 1.4%~2.6%. This method was accurate, quickly-accessible and convenient. It was used in the determination of freshwater with the result satisfactory.

**Key words** Microwave digestion of samples ICP-AES Freshwater Pb Cd Cr Hg As Se

国际上先进的分析实验都极为重视样品前处理工作,采样和样品前处理投入约占全部分析和数据处理投入的 67%。食品样品中的处理通常采用湿法和干法两种<sup>[1]</sup>。干法消化具有简单、快速,干扰少,污染少等

优点,但在消化过程中一些元素易挥发而损失<sup>[2~3]</sup>;而湿法消化则耗时耗力,且极易带入污染物。七十年代中期,国外有人利用微波技术促进样品的湿法消解<sup>[4]</sup>。此后二十多年,国内外对微波消解技术均进行了许

表1 元素分析线及检出限

元素	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Se
检测浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ )	1.00	0.05	1.00	1.00	1.00	1.00
分析线 (nm)	220.353	226.50	267.716	193.759	193.696	196.090
检出限 ( $\mu\text{g/ml}$ )	0.0008	0.0007	0.0018	0.0028	0.0012	0.0046

多研究<sup>[5-9]</sup>。

水产品中富含多种微量金属和非金属元素。由于鱼虾类本身对水体中的各种元素有一定的富集作用,因此水产品中微量元素的含量高低也反映了水体质量的好坏,水体中有害金属和非金属元素主要为铅、镉、铬、汞、砷、硒,世界卫生组织和我国水质标准均有严格限制。ICP-AES法是近期发展起来的一种新的分析技术,它具有灵敏度高、干扰少、线性范围宽和同时测定或顺序测定多元素等优点。微量元素的ICP-AES连续测定已有报导<sup>[10,12]</sup>,但水产品中有害元素的同时测定目前国内尚无见报导。本文采用微波消解试样,用ICP-AES同时测定水产品中铅、镉、铬、汞、砷、硒六种金属元素,得到了满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Orient MDS-9000型微波消解系统(西安奥瑞特科技发展公司);岛津ICPS-1000 II电感耦合等离子体光谱仪,Czerny-Turner单色器,1m焦距,光栅刻线3600条/mm。

标准溶液:用光谱纯的金属氧化物或盐类配成1.000mg/ml的铅、镉、铬、汞、砷、硒单元素标准贮备液,然后根据不同元素测定的需要,配制适当浓度的标准溶液。

硝酸、过氧化氢均为优级纯,水为亚沸蒸馏水。

### 1.2 样品微波消解

精确称取新鲜鲤鱼(产于湘江)样品0.500g于消解罐中,置于红外干燥箱内蒸发至近干,分别加入5.0ml HNO<sub>3</sub>,2.0ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,拧紧罐盖,进行消解。设定控制压力为400kPa,微波消解程序为200W120s,300W300s,400W480s。消解结束,待冷却后取出消解罐,置于红外干燥箱内蒸发至近干,冷却后转移至100.0ml容量瓶中,用硝酸(1+99)定容,待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解酸的选择

水产品富含蛋白质与矿物质,各成分的物理化学性质(吸附、挥发性、溶解度及氧化还原性)差异很大。

根据基体的组成及不同酸对微波吸收率,对大量样品进行了实验,提出了用HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O体系为消解样品最佳体系,由于鱼体内富含有机物,过氧化氢分解所产生的氧非常有利于消解有机物,但由于能导致瞬间压力的上升,其用量不宜超过3.0ml。溶液的最终酸度控制在5%以内,以适宜ICP-AES法的测定。

### 2.2 消解压力的选择

微波消解样品时最重要的参数是压力和温度,在消解安全限度内,我们对罐内压力、微波功率、消解时间进行了实验,结果表明,压力设定为400kPa时,在400W功率下3s之内即可达到所设压力。为安全起见,采用逐渐升温升压操作。

### 2.3 仪器的工作条件

取标准溶液,考察了载气量及功率的影响,在不同的条件下测背景等效浓度(BEC),根据BEC同时为最小时的条件为工作条件。通过实验,本文选择射频功率1200W,载气0.5L/min,冷却气15L/min,样品提升量1.2L/min,观察高度15mm,积分时间5s。

### 2.4 分析条件的选择

通过谱线扫描选择分析线,绘制标准曲线后,用空白溶液和标准溶液连续测定计算其相对标准偏差,取3倍标准偏差所对应的浓度为各元素的测出限(见表1)。

### 2.5 共存元素的干扰

考察了多谱线的Fe对Pb、As、Se线的光谱干扰;Al光谱对As193.759nm线的翼展干扰和对Se线的背景辐射干扰;Sb对Se196.090nm线的斜坡背景等一系列因素。由于共存元素的干扰与其在样品中的含量有关,实验结果表明,样品中干扰元素含量均相当低,对待测元素的干扰非常小,我们可以通过标准溶液的匹配克服。

### 2.6 待测元素间的干扰

分别测定各元素标准溶液(1 $\mu\text{g/ml}$ )及混合标准工作溶液的谱线强度变化,实验结果经t检验,说明各待测元素间基本无干扰。

### 2.7 测定结果与精密度

对样品进行10次平行测定,其结果见表2。

### 2.8 方法的准确度

为考察方法的准确度,做了回收实验,其结果见

表2 样品的分析结果

元素	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Se
测定结果 $\mu\text{g/g}$	1.830	1.865	0.124	0.116	0.069	0.979
RSD %	1.6	2.6	2.1	1.8	2.3	1.4

表3 样品回收率试验

元素	Pb	Cd	Cr	Hg	As	Se
加标量 $\mu\text{g}$	20.0	20.0	5.00	5.00	5.00	5.00
测得量 $\mu\text{g}^*$	19.6	18.9	5.04	5.21	4.93	4.87
回收率 %	98.0	94.5	100.8	104.2	98.6	97.4

\* 五次测定平均值,已扣除样品中的含量

表3。

## 参考文献

- 李述信主编. 分析样品的预处理. 北京, 中国光学学会光谱专业委员会, 1985, 503.
- Casey CE, Nevill MC, Hambidge K et al. Am J Clin Nutr, 1989, 49 (5): 773.
- Arnaud J, Bouillet M C, Alary J Food Chem, 1992, 44 (3): 213.
- Abu - Samra A, Morris J S, Koirtiyohann S R. Anal Chem, 1975, 47: 1475.
- 曾宪津, 李秋莹. 分析化学, 1991, 19 (5): 605.
- 朱利中, 戚文彬. 冶金分析, 1995, 15 (1): 25.
- Aysola P. Anal chem, 1987, 59: 1586.
- Matusiewicz H, Sturgeon R E. Prog Anal Spectrosc, 1989, 12: 21.
- 陈天裕, 单芳. 分析试验室, 1998, 17 (2): 47.
- 郭伊苻, 刘春明, 赵晓亮. 分析测试学报, 1997, 16 (1): 54.
- 杨元, 谯斌宗, 高玲等. 理化检验 - 化学分册, 2000, 36 (9): 404.
- 张小林, 曹槐, 杨丽霞等. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (3): 364.

## 对乙酰基偶氮胂动力学光度法测定铜的研究

罗川南 周长利 魏琴 耿永强 山东建材学院应用化学系 济南 250022

065 A

**摘要** 在弱酸性介质中, 活性剂  $\alpha, \alpha$ -联吡啶存在下, 痕量铜(II)对抗坏血酸还原对乙酰基偶氮胂褪色的反应有强烈的催化作用。本文研究了这一催化褪色反应的最佳条件和动力学参数, 建立了灵敏地测定痕量铜的新方法。该方法的最低检测限为  $3.15 \times 10^{-10} \text{g/ml}$ , 测定的线性范围  $0.3 \sim 1.0 \mu\text{g}/25\text{ml}$ , 用于食品中痕量铜的测定, 结果满意。

**关键词** 动力学光度法 铜 对乙酰基偶氮胂

**Abstract** A new Kinetic Spectrophotometry method for the determination of copper has been established, in which p-acethylarsenazo was reduced to discolour by ascorbic acid in HAc - NaAc, with copper used as the catalyst and  $\alpha, \alpha$ -bipyridine as the activator. The kinetic conditions have been studied. The detection limit of the method was  $3.15 \times 10^{-10} \text{g/ml}$ . The linear range of determination was  $0.3 \sim 1.0 \mu\text{g}/25\text{ml}$  for copper. Satisfactory results were obtained for the determination of copper in food and water.

**Key words** Kinetic spectrophotometry Copper P-acethylarsenazo

铜是人体必需的微量元素之一, 铜参与酶催化功能, 也是人体血液、肝脏和脑组织等铜蛋白的组成部分。缺铜也会引起贫血。成年人每日最低铜摄取量为  $2 \sim 3 \text{mg}$ 。但摄取过量会引起肝脏损害, 出现慢性和活动性肝炎症状。所以食品中铜的允许限量一般不超过  $5 \sim 20 \text{mg/Kg}^{[1]}$ 。测定食品中铜的含量是食品检验中的一项重要工作。对乙酰基偶氮胂是我国学者合成的一

种优良显色剂, 多用于稀土、铬和镍<sup>[2-3]</sup>等元素的光度分析。我们在研究中发现, 在弱酸性介质中, 活化剂  $\alpha, \alpha$ -联吡啶存在下, 痕量铜(II)对抗坏血酸还原对乙酰基偶氮胂褪色的反应有强烈的催化作用。据此, 本文对该反应做了系统的研究, 探讨了各种反应条件, 测定了反应在一定温度下的速率常数及反应的表现活化能。建立了催化还原褪色光度法测定痕量铜的新方