

# 用雾化淀积自动进样无焰原子吸收法 对饮料中的超痕量镉和铅进行同时测定

魏复盛 陈俭龙 尹 方

镉和铅对人体具有很大毒性。从空气、水和食品中摄入微量镉，会蓄积在肾、骨髓和肝脏中，且与原发性高血压症有关；铅能引起蓄积性神经系统中毒<sup>[1]</sup>。各国对于饮用酒和饮用水中的镉和铅含量都作了严格的限定。例如，在饮水中的最高允许浓度镉为0.005~0.010 ppm，铅为0.10 ppm；而在酒中的允许限镉为0.1 ppm，铅为1.0 ppm。因此，监测各种饮料及饮水中超痕量镉和铅对于防止污染，保障人民健康至为重要。

用无焰原子吸收法单独测定水中的镉和铅已见报导。然而，碱金属、碱土金属的氯化物基体常有严重负干扰<sup>[2~5]</sup>。此外，当采用手动进样时，难免液滴向炉壁渗透与流散，在升温挥发时，也不易控制液滴的飞溅或聚集形成粗粒结晶；于是在热解阶段，可能导致待测元素与基体一起挥发或被包藏。这诸多因素都会影响到分析的准确度与精密度<sup>[6]</sup>。近年来，美国实验仪器公司试制的“雾化淀积自动进样器”（IL-254FASTAC）对于减轻上述影响颇为有效。亦即令液样以气溶胶形式喷入预热的管炉中，溶剂立即挥发致使溶质依附于管炉内壁而形成一层细微结晶，从而避免了试样以液滴形式滞留于炉内形成渗透与飞溅。实验证明，此法对于测定铅或镉，在减小试液基体干扰和提高测定重现性方面均获良好效果<sup>[6,7]</sup>。然而，对于镉和铅两元素同时测定，尚未见报

导。本文即采用这种进样法，结合可控高温石墨炉和双波道双光束原子吸收仪，选定了实验条件，并采用硝酸作为基体改良剂，以氘灯进行背景校正，分别对一些日常饮料及饮水进行超痕量镉和铅两元素同时测定。根据本文所测白酒，果酒，果汁、牛奶等18种饮料样品以及饮用水，其镉含量位于0.0002~0.0053 ppm，铅含量位于0.003~0.125 ppm，均在允许限量以下，尤其是中国的几种名酒，如古井贡酒与汾酒镉铅含量都很低，可供食品检验与外贸工作参考。

## 实验部分

### 一、试剂：

1. 镉标准贮备液：88056 AAS standard solution 1000  $\mu\text{g/ml}$  (Alfa products)

2. 镉标准稀溶液：取镉标准贮备液1.00毫升于100毫升容量瓶中，以1.0%硝酸溶液稀释至刻度，摇匀，镉浓度为10.0  $\mu\text{g/ml}$ 。

3. 铅标准贮备液：88075 AAS standard solution 1000  $\mu\text{g/ml}$  (Alfa products)

4. 铅标准稀溶液：10.0  $\mu\text{g/ml}$  (含1%硝酸)

5. 镉铅混合标准操作溶液：取镉标准稀溶液0.50毫升，铅标准稀溶液5.00毫升于100毫升容量瓶中，以1.0%硝酸稀释至刻度，摇匀备用，此溶液含镉50 ppb，铅500 ppb。（临时配制）

中烘干，直至出现黄绿色斑点为止，与标准斑点比较，概略定量。

（9）如用光密度计定量，可用蓝色滤光片以峰高定量。

## 参 考 文 献

Thrasher, J. J., Analytical Toxicology Methods Manual 194~196, Iowa state University Press, 1977

## 6. 硝酸（优级纯）

### 二、仪器及仪器工作条件：

1. IL-951双光束双波道原子吸收分光光度计（工作参数见表1）

IL-951仪器工作参数 表 1

光 源	镉空心阴极灯	铅空心阴极灯
光通带(nm)	1.0	0.5
工作波长(nm)	228.3	283
灯电流(mA)	3.5	7.5
增益电压(V)	530	530
氘灯背景校正	要	要
积 分	峰高吸收	峰高吸收

2. IL-655可控高温石墨炉原子化器（工作参数见表2）

IL-655原子化器工作参数 表 2

雾化淀积温度	160°C，这样完成后，再干燥5秒
热解温度与时间	160°C升至300°C 10秒 300°C升至500°C 15秒
原子化温度与时间	斜坡升温至2000°C 0秒 快速升温至2000°C并保持高温 5秒
保护气体及流速	纯氮，20立方英尺/小时，原子化时加压为20kg/cm <sup>2</sup>

3. 雾化淀积自动进样器(IL-254FASTAC)（工作参数见表3）

IL-254进样器工作参数 表 3

喷雾提升量	4.0毫升/分
延迟时间	5秒
淀积时间	2~40秒
重复次数	2次
石 墨 管	普通型

### 三、标准曲线的绘制

于5个25-毫升容量瓶中，分别加入镉、铅混合标准操作溶液0，0.5，1.0，1.5，2.0，2.5毫升，加1:1硝酸0.5毫升，以去离子水稀至刻度，摇匀，按仪器工作参数，测量镉和铅的峰值吸收，控制A-C曲线。

### 四、操作步骤

1. 果汁、酒类：移取5~20毫升试液于50-毫升石英坩埚中，逐滴加入浓硝酸3~5毫升，在电热板上蒸至近干，取下稍冷，加入高氯酸0.5毫升，继续加热至高氯酸白烟冒尽，取下冷却，加10%硝酸1.0毫升及少量水，加热煮沸以溶解盐类，待冷后移入10-毫升容量瓶中，加水定容，按绘制标准曲线方法测量峰值吸收，从标准曲线求出镉、铅含量。

2. 饮水：移取20毫升水样于25-毫升容量瓶中，加1:1硝酸0.5毫升，加去离子水至刻度，按仪器工作参数测量峰值吸收。

### 结果与讨论

#### 一、关于基体改良剂

镉、铅氯化物的沸点分别为960°C和950°C，在热解时易于挥发。而试液中存在的大量碱金属、碱土金属氯化物作为基体而言产生了负干扰<sup>[4]</sup>。欲消除这类干扰，可在试液中加入基体改良剂，如HNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、EDTA或抗坏血酸等。本文采用HNO<sub>3</sub>作为改良剂，使试液中的氯化物转化为HCl（在干燥时即可驱除）和NaNO<sub>3</sub>（在400°C以下可以分解除去<sup>[3]</sup>）。据本文测试结果（表4）可见，倘若不用HNO<sub>3</sub>改良基体，而以HCl为介质，则Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等确实对镉、铅的测定产生负干扰。当采用1.0%硝酸来改良基体，则400ppm的Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>，100ppm的K<sup>+</sup>，Mg<sup>2+</sup>等不影响2.0ppb镉和40.0ppb铅的测定。同时，实验结果还表明，硝酸浓度介于0.2~10%之间，测得镉、铅的峰值吸收基本相同，故选用1.0% HNO<sub>3</sub>为介质。

#### 二、保护气体的影响

镉和铅是易挥发的金属元素，其原子蒸气易于从石墨炉中扩散至炉外，因而在原子化时，氮气流速对测定灵敏度有显著影响。本实验在原子化时将氮气加压至20kg/cm<sup>2</sup>以延长原子蒸气在炉内停留时间，从而提高了镉、铅峰值吸收高度40~50%，这与文献<sup>[2]</sup>报导的结果相类似。同时，我们还用氩气作保护气体进行试验，其结果与氮气作保护气体相同。

加入离子的影响

表 4

介 质	加 入 离 子 (形式)	加 入 量 (ppm)	加入量/ 镉含量	镉含量测得值	回 收 率 (%)	加入离子量/ 铅含量	铅含量测得值	回 收 率 (%)
HNO <sub>3</sub>	无	0.0	0.0	2.0	100	0.0	40.0	100
2.0% HCl	Na <sup>+</sup> (NaCl)	400	200000	1.24	62.0	10000	39.7	99.3
	K <sup>+</sup> (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	400	200000	1.06	53.0	10000	35.4	88.5
	Ca <sup>2+</sup>	100	50000	1.03	51.5	2500	26.1	65.3
	Mg <sup>2+</sup>	100	50000	1.17	58.5	2500	26.1	65.3
1.0% HNO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup> (NaCl)	400	200000	2.02	101	10000	40.1	100
	Na <sup>+</sup> (NaNO <sub>3</sub> )	400	200000	1.98	99.0	10000	40.1	100
	K <sup>+</sup> (KCl)	100	50000	1.88	94.0	2500	39.0	97.5
	Ca <sup>2+</sup> (Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	400	200000	2.20	110	10000	40.1	100
	Mg <sup>2+</sup> (Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	100	50000	2.06	103	2500	40.1	100
	Zn <sup>2+</sup> (ZnSO <sub>4</sub> )	5.0	2500	2.02	101	125	42.0	105
	Cu <sup>2+</sup> (CuSO <sub>4</sub> )	5.0	2500	2.20	110	125	40.0	100
	Fe <sup>3+</sup> (NH <sub>4</sub> ·Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	5.0	2500	1.88	94.0	125	44.0	110
	Mn <sup>2+</sup> (MnSO <sub>4</sub> )	5.0	2500	1.81	90.5	125	40.1	100
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100	50000	2.0	100	2500	40.3	101
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	50.0	25000	1.81	90.5	1250	40.0	100

### 三、雾化淀积时间的影响

实验结果见图 1。由图 1 可见，吸光度与雾化淀积时间（即相当于进样量）之间具有良好的直线关系，因此在测试样品时，可随样品中实际含镉、铅的量来调定雾化淀积时间，使测得吸光度落在 0.020~0.40 之间。对于含量低的样品，可增加喷雾淀积时间，以提高测定的灵敏度。

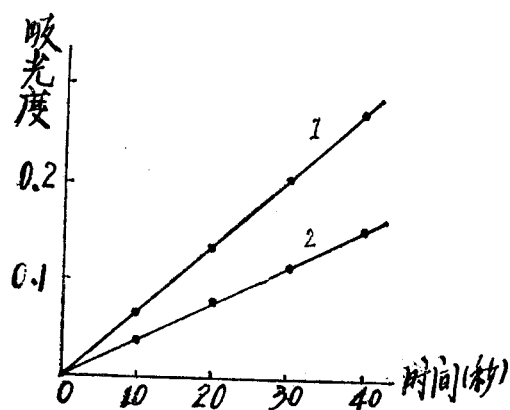


图 1 雾化淀积时间的影响  
1. Cd 2.00ppb 2. pb 40.00ppb

### 四、标准曲线法与标准加入法的比较

选取香槟酒和饮水样品作标准加入法实

验，在相同条件下，所得镉、铅加入法曲线分别与镉、铅的标准曲线相平行（见图 2, 3），从而说明以硝酸为改良剂，并用氘灯作背景校正，足以消除基体的干扰。从图象打印机记录的标准溶液和香槟酒的吸收峰形（见图 4, 5）也可看出，二者很相似，而样品的背景吸收（图中虚线）很小。因此，可以直接采用标准曲线法进行测定。这就使操作手续大为简捷，完成一个样品中的两元素二次平行测定仅需时二分钟。

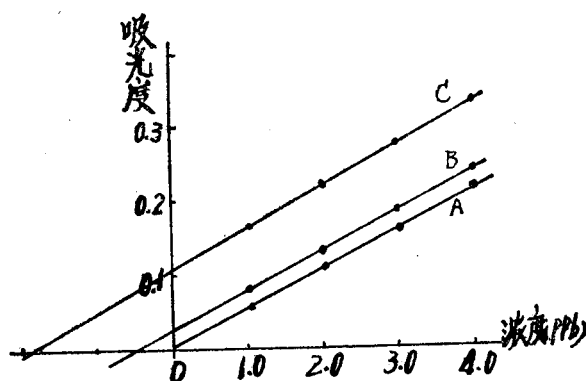


图 2 镉的标准曲线与加入法曲线  
A: 镉的标准曲线; B: 香槟酒加入法曲线; C: 含镉水样加入法曲线进样时间 10 秒

五次重复测定精密度的比较

表 5

样 品	镉					均 值	相对标准 偏 差 (%)	铅					均 值	相对标准 偏 差 (%)
	1	2	3	4	5			1	2	3	4	5		
古井贡酒	均小于0.20					<0.20	—	12.0	12.5	12.4	12.6	13.0	12.5	3.0
汾 酒	0.40	0.41	0.40	0.39	0.41	0.40	2.2	6.8	6.9	7.1	7.0	7.2	7.0	0.23
竹叶青酒	0.19	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	5.0	12.0	12.5	12.1	11.5	12.0	12.0	3.0
青岛啤酒	0.20	0.19	0.20	0.21	0.19	0.20	4.4	55.5	55.5	55.0	54.5	55.0	55.0	0.73
五星啤酒	0.21	0.21	0.18	0.20	0.20	0.20	5.0	44.0	44.5	44.2	43.5	43.5	44.0	1.0
苹 果 酒	0.51	0.51	0.51	0.45	0.50	0.50	7.2	53.5	53.1	53.5	53.0	52.0	53.0	1.2
葡萄酒(萧县)	0.68	0.65	0.75	0.71	0.70	0.70	5.1	124	126	126	125	124	125	1.1

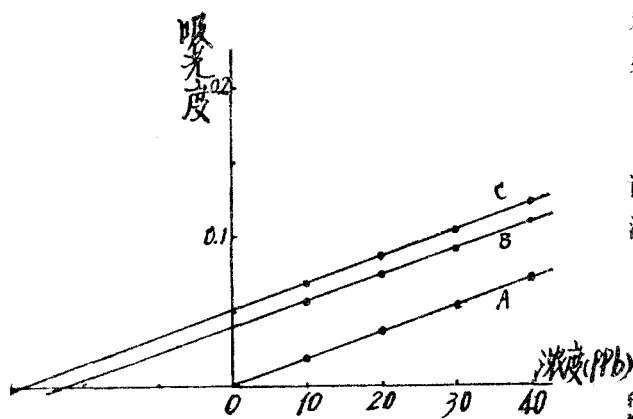


图 3 铅的标准曲线与加入法曲线

A: 铅的标准曲线; B: 香槟酒加入法曲线; C: 含铅水样加入法曲线进样时间10秒

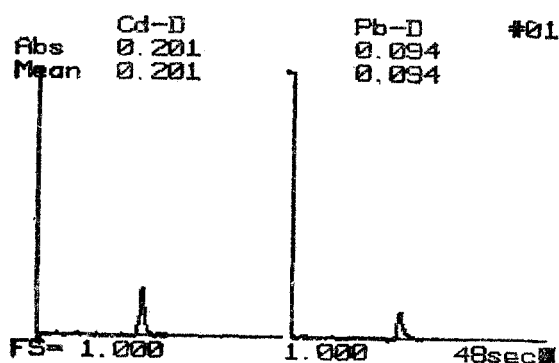


图 4 镉、铅标准溶液的峰值吸收图形

cd 4.0ppb pb 50.0ppb进样时间10秒

### 五、方法的精密度

取古井贡酒等七种酒样分别进行5次重复测定,结果列于表5。由表5可见,本方法相

对标准偏差为0.78~7.2%,亦即精密度较好。

### 六、回收率试验

取古井贡酒等4种酒样和饮水进行回收率试验,结果列于表6。由表6可见,除竹叶青酒中铅的回收率为80%以外,其它样品的镉、铅回收率均在90~110%之间,这说明此方法的准确度也是令人满意的。

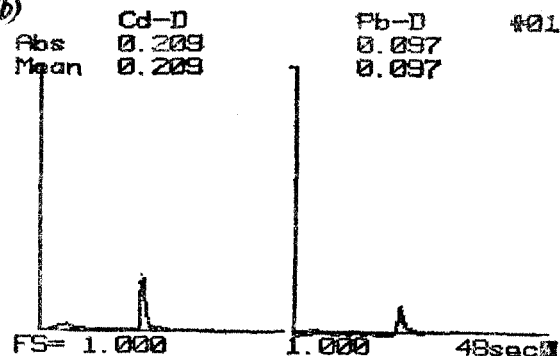


图 5 香槟酒加cd 3.0ppb, pb 30.0ppb峰值吸收图形进样时间10秒

回收率试验结果 表 6

样品名称	镉			铅		
	加入标准量(ppb)	测定值(ppb)	回收率(%)	加入标准量(ppb)	测定值(ppb)	回收率(%)
古井贡酒	2.0	1.94	97	50.0	51.5	103
汾 酒	2.0	2.04	102	50.0	50.5	101
竹 叶 青	2.0	2.20	110	50.0	40.0	80
香 槟 酒	2.0	1.94	97	50.0	50.0	100
饮 水	2.0	1.96	98	50.0	45.5	91

市售商品测定结果表

表 7

样 品 名 称 (产地)	镉 含 量 (ppm)	铅含量 (ppm)
古井贡酒(安徽亳县古井酒厂)	<0.0002	0.0125
汾 酒(山西杏花村汾酒厂)	0.0004	0.007
竹叶青酒(山西杏花村汾酒厂)	0.0002	0.012
青岛啤酒(国营青岛啤酒厂)	0.0002	0.055
上海啤酒(上海啤酒厂)	0.0002	0.003
五星啤酒(北京五星啤酒厂)	0.0002	0.044
高炉白酒(安徽涡阳高炉酒厂)	0.0004	0.0055
黄 酒(浙江绍兴)	0.0053	0.08
香 槟 酒(安徽全椒汽水厂)	0.0008	0.024
苹果酒(合肥园艺厂)	0.0005	0.053
苹果汽酒(山东省果树研究所酒厂)	0.0005	0.013
味美葡萄酒(吉林通化市葡萄酒厂)	0.0003	0.011
红葡萄酒(安徽萧县葡萄酒厂)	0.0007	0.125
葡 萄 酒(安徽固镇县果酒厂)	0.0004	0.0185
葡 萄 酒(郑州葡萄酒厂)	0.0003	0.029
鲜桔原汁(井岗山冷冻厂)	0.0017	0.059
浓缩菠萝汁(安徽蚌埠市饮料厂)	0.0037	0.059
牛 奶(合肥牛奶场)	0.0004	0.052
自来水1*(合肥市)	<0.0002	0.009
自来水2*(合肥市)	<0.0002	0.005

## 七、商品饮料检测

按前述操作步骤进行,测定了市售酒类、果汁、牛奶以及饮水中的镉、铅,结果列示于表 7, 中国几种名酒的镉、铅含量均很低。

## 参 考 文 献

- [1] N.M.Trieft, "Environment and Health", Ann Arbor science publishers Inc. p 579 (1980)
- [2] M.P.Bertenshaw et al., Analyst, 106, 23~31 (1981)
- [3] 安田诚二等, 分析化学(日), 23, 306(1974)
- [4] E.J.Czobik et al., Anal.Chem., 50, 2 (1978)
- [5] R.Guevremont, Anal.Chem.52(11)1574~1578 (1980)
- [6] Mary K. Conley, John J. Sotera and Herbert L. Kahn Instrumentation Laboratory Inc.AID Report No. 149(1981)
- [7] 魏复盛, 尹方, "雾化淀积自动进样无焰原子吸收法测定饮水中超痕量锰"(待发表)
- [8] 倪哲明, 分析化学, 7(3) 217 (1979)

# 小麦粉在面糖制品中的应用

胡 嘉 鹏

## 一、小麦粉的分类和分级

各国小麦粉的分类和分级都有些不同,主要是以蛋白质含量与性质来分类,以灰分含量来分级的,表 1、2 分别是日本小麦粉的分类与分级指标。

小麦粉中的蛋白质主要为麦胶蛋白与麦谷

蛋白,在不同品种的小麦中,它们的总含量与它们之间的含量比往往不同,因此加工后适应性也不同。面糖制品业中,对小麦粉的质量要求还是很严格的,如果使用不当就会影响产品的品质。

成熟的小麦粒中,90%是胚乳淀粉,在小

日本小麦粉的分类指标

表 1

类 别	面 筋 含 量	面 筋 质	蛋白质含量	粒 度	使用小麦(例)	主 要 用 途
强筋力粉	极 多	强 韧	13.5~12.0	粗	加拿大诺桑小麦	主食面包
次强筋力粉	多	强	11.5~10.5	粗	美国硬小麦	点心面包, 面类
中筋力粉	中	稍 软	10.5~9.0	中	澳大利亚F.A.Q	面类、烹调
弱筋力粉	少	粗 弱	7.0~8.5	细	美国西部小麦	糕 点
超弱筋力粉	极 少	弱	5.0~6.5	极 细	美国西部小麦之分级粉	松 饼 类
硬质小麦粉	多	软	11.5~12.5	极 粗	硬质小麦	通 心 粉