

· 论 著 ·

## 不同基体改进剂在 GFAAS 测定珍珠粉中铅的应用

吴明明, 林裕, 鲁燕妮

**摘要** :目的 选择最佳的基体改进剂降低珍珠粉中高含量钙对铅的干扰。方法 分别选择磷酸二氢铵、氯化钼、磷酸二氢铵—抗坏血酸作为基体改进剂,在最佳升温程序条件下,用石墨炉法(GFAAS)测定钙含量为 40%的珍珠粉中铅吸光度,比较它们之间的干扰消除程度。结果 根据分别添加以上三组基体改进剂测定珍珠粉中铅的加标回收率值显示,确定磷酸二氢铵—抗坏血酸为较理想基体改进剂。结论 选择磷酸二氢铵—抗坏血酸作为混合基体改进剂,可以有效消除高浓度钙离子对铅测定结果的干扰,其回收率、定量准确度满足检测要求。

**关键词** :铅;珍珠粉中高含量钙;基体改进剂;石墨炉原子吸收法

中图分类号:R521.1 文献标识码:B 文章编号:1009-9727(2013)3-289-03

Application of different matrix modifier in determination of heavy metals in pearl powder by GFAAS. WU Ming-ming LIN Yu LU Yan-ni.(Hainan Provincial Center For Disease Control and Prevention Haikou 570203 Hainan p. R. China)

**Abstract** :Objective To improve the interference of calcium in pearl powder with heavy metals of lead by selecting the best matrix modifier. Methods Monoammonium phosphate, palladium chloride, monoammonium phosphate-ascorbic acid were chosen respectively as matrix modifier, absorption of lead in pearl powder containing 40% calcium, was detected by GFAAS in the best condition and the elimination results of interference were compared. Results In according to the results of coefficient recoveries of lead in pearl detected by adding respectively three matrix modifiers, monoammonium phosphate-ascorbic acid was determined as the best matrix modifier. Conclusions Interference of high level calcium ion could be effectively eliminated by choosing monoammonium phosphate-ascorbic acid as the matrix modifier with good recovery and satisfactory quantitative and exact results.

**Keywords** :Lead; High concentration calcium in pearl powder; Matrix modifier; GFAAS

珍珠粉是我国传统美颜圣品,它富含多种有益于人体的营养元素和多种人体所需的氨基酸等营养成分,有一定的保健和美容功效,是一种受人们青睐的保健品。现代社会,随着科技的发达,珍珠粉也产生了很多制备方法。其中,化学制备工艺采用了大量的化学物质来参与珍珠粉的制造过程。这样,不仅破坏珍珠粉的天然性及有机性,在珍珠粉中还引入能在人体内长期蓄积的有害重金属元素,比如铅、镉等。铅具有蓄积、多亲和性,铅化合物可以通过呼吸道、消化道侵入机体,从而引起机体神经系统功能或结构损害,长期摄入会引起消化系统和神经系统疾病<sup>[1-2]</sup>。珍珠粉中钙含量高,一般为 5%~10%,有些甚至更高,采用石墨炉原子吸收光谱法测定铅时,会产生强烈的背景吸收干扰,造成较大的分析误差<sup>[3]</sup>。本方法研究在石墨炉法的最佳升温程序条件下,比较在测定珍珠粉中铅时,采用不同基体改进剂消除珍珠粉中高含量钙(约为 40%)对铅干扰的影响,最终选择最佳的基体改进剂以提高样品中铅的回收率。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

1.1.1 仪器 日立 Z-5000 原子吸收分光光度计,附石墨炉及空心阴极灯,IKA C-MAG HP10 可控温式电热板,TE612-L 天平(Sartorius)感量为 0.001g。

1.1.2 试剂 1.000mg/L 铅单元素标准(国家标准物质中心),临用前用 3%硝酸逐级稀释成标准应用液;1.2.2 硝酸(优级纯)、高氯酸(优级纯)、氯化钼(分析纯)、磷酸二氢铵(分析纯)、水为去离子水。

#### 1.2 方法

1.2.1 试剂配制 混合酸(硝酸+高氯酸为 9+1);基体改进剂 1 (30g/L 磷酸二氢铵溶液);基体改进剂 2 (0.5%氯化钼溶液);基体改进剂 3(磷酸二氢铵—抗坏血酸混合:称取 5.0g 磷酸二氢铵与 5g 抗坏血酸,加水定容至 100ml)。

1.2.2 样品前处理 采用湿式消解法<sup>[4]</sup>,具体操作为准确称取珍珠粉样品 1.000g 于 100ml 锥形瓶中,放数粒玻璃珠,加 15ml 混合酸,加盖冷消化过夜,置电热板上于 200℃恒温消解,直至冒白烟,消化液呈无色透明或略浅黄绿色,放冷,加 10ml 去离子水赶酸,

作者单位 海南省疾病预防控制中心 海南 海口 570203

作者简介 吴明明(1981~),女,汉族,海南,本科,初级检验医师,主要从事理化检验工作。

直至剩余 2~3ml 液体 转移入 25ml 容量瓶中 用去离子水少量多次洗涤锥形瓶 洗液合并入容量瓶中并定容至刻度 混匀 待测备用。同法平行做试剂空白。

1.2.3 仪器工作条件 灯电流为 6mA, 波长为 283.2nm, 狭缝宽度为 0.4nm, 样品进样体积为 20  $\mu$ l, 基体改进剂的注入量为 10  $\mu$ l

1.2.4 工作曲线 分别吸取 0.5mg/L 铅标准应用液 0、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0ml 于 6 个 50ml 容量瓶中 加 3%硝酸定容至刻度 混匀 配制成浓度为 0、1、5、10、20、40、60  $\mu$ g/L 的标准系列。三种基体改进剂所选用的升温程序分别见表 1~3。

表 1 基体改进剂为磷酸二氢铵的升温程序

Table 1 Temperature programming for monoammonium phosphate as matrix modifier

过程 Ways	温度		梯度时间 ramp time(s)	保持时间 Hold time(s)	气体流速 Gas flow(ml/min)
	Temp(℃)				
	开始 Start	结束 end			
干燥 Dry	80	140	40	0	200
灰化 Ash	800	800	20	0	200
原子化 Atom	1800	---	---	5	30
净化 Clean	2200	---	---	4	200

表 2 基体改进剂为氯化钯的升温程序

Table 2 Temperature programming for palladium chloride as matrix modifier

过程 Ways	温度		梯度时间 ramp time(s)	保持时间 Hold time(s)	气体流速 Gas flow(ml/min)
	Temp(℃)				
	开始 Start	结束 end			
干燥 Dry	80	140	40	0	200
灰化 Ash	700	700	20	0	200
原子化 Atom	2000			0	30
净化 Clean	2200			4	200

表 3 基体改进剂为磷酸二氢铵—抗坏血酸的升温程序

Table 3 Temperature programming for monoammonium phosphate-ascorbic acid as matrix modifier

过程 Ways	温度		梯度时间 ramp time(s)	保持时间 Hold time(s)	气体流速 Gas flow(ml/min)
	Temp(℃)				
	开始 Start	结束 end			
干燥 Dry	80	140	40	0	200
灰化 Ash	500	500	20	0	200
原子化 Atom	2000			5	30
净化 Clean	2200			4	200

## 2 结果

2.1 升温程序的优化 在干燥阶段, 本实验采用延长升温干燥时间的途径, 三组样品中的水分均被完全除去, 同时有效避免此阶段温度迅速升高引起样品爆

溅导致样品损失; 在灰化阶段, 样品中的有机物质被充分破坏成无机物质或挥发除去, 有利消除对测定的干扰, 三组基体改进剂均选择恒温灰化, 以保证样品中的有机物质被完全灰化; 在原子化阶段, 样品中的待测元素铅将被彻底原子化成离子状态, 利用原子吸收光谱的原理, 在其最大吸收波长处产生与其浓度相应的吸光度。

2.2 工作曲线 按 1.2.3 仪器工作条件对三组基体改进剂中的铅元素进行测定所得结果分别如下: 磷酸二氢铵为基改时工作曲线回归方程为  $A_1=0.0063x+0.0025$  相关系数  $r=0.9993$  氯化钯为基改时工作曲线回归方程为  $A_2=0.0042x+0.0016$  相关系数  $r=0.9990$  磷酸二氢铵—抗坏血酸为混合基改时工作曲线回归方程为  $A_3=0.0069x+0.0020$  相关系数  $r=0.9996$  由所得数据显示, 添加三组基体改进剂测定标准溶液中铅所得工作曲线的线性、相关系数均良好。

2.3 基体改进剂消除高浓度钙离子干扰效应的对比 选择磷酸二氢铵作为基体改进剂, 目的是增加待测元素的稳定性。氯化钯作为基体改进剂, 在消除珍珠粉中氯化钠干扰的同时, 也消弱待测元素铅的吸光度; 抗坏血酸是一种强还原剂, 选择磷酸二氢铵—抗坏血酸作为混合基改, 既可以消除氯化钠的干扰, 又可以降低铅的表面温度防止其在检测过程中的损失。

2.4 不同比例磷酸二氢铵—抗坏血酸基体改进剂效果 对铅浓度为 6.55  $\mu$ g/L 的珍珠粉样品 (40%钙含量) 进行重复测定后, 铅的吸光度值结果见表 4。

表 4 三种比例组合的基体改进剂测定铅吸光度值比较

Table 4 Comparison of lead absorption use of three kinds combination matrix modifier

基体改进剂 Matrix modifier	混合配比 Mix proportion	吸光度 A 均值 Absorption average value
抗坏血酸 - 磷酸二氢铵 Monoammonium phosphate-ascorbic acid	1:2	0.0182
抗坏血酸 - 磷酸二氢铵 Monoammonium phosphate-ascorbic acid	2:1	0.0133
抗坏血酸 - 磷酸二氢铵 Monoammonium phosphate-ascorbic acid	1:1	0.0236

对比三组不同的比例混合的基体改进剂测定铅的吸光度值, 表明以 1:1 比例混合的磷酸二氢铵—抗坏血酸能更有效提高珍珠粉中铅元素的吸光度。

2.5 分别选择 磷酸二氢铵、氯化钯、抗坏血酸—磷酸二氢铵(1:1)作为基体改进剂测定钙含量约为 40% 的珍珠粉中的铅含量, 每种浓度的加标样品均重复测定 6 次, 比较加标回收率结果见表 5~7。

表 5 基体改进剂为磷酸二氢铵的铅加标回收

Table 5 Lead recovery of monoammonium phosphate as matrix modifie

样品中铅含量( $\mu\text{g/L}$ )	加入标准值( $\mu\text{g/L}$ )	测定加标值( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率(%)
Lead content	Value of Standard	Detected value	Recovery
6.55	20	16.59	50.2
6.55	30	25.18	62.1
6.55	40	29.83	58.2

表 6 基体改进剂为氯化钯的铅加标回收

Table 6 Lead recovery of palladium chloride as matrix modifie

样品中铅含量( $\mu\text{g/L}$ )	加入标准值( $\mu\text{g/L}$ )	测定加标值( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率(%)
Lead content	Value of Standard	Detected value	Recovery
6.55	20	19.17	63.1
6.55	30	27.04	68.3
6.55	40	30.75	60.5

表 7 基体改进剂为抗坏血酸—磷酸二氢铵(1:1)的铅加标回收

Table 7 Lead recovery of monoammonium phosphate-ascorbic acid as matrix modifie

样品中铅含量( $\mu\text{g/L}$ )	加入标准值( $\mu\text{g/L}$ )	测定加标值( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率(%)
Lead content	Value of Standard	Detected value	Recovery
6.55	20	25.12	92.8
6.55	30	35.17	95.4
6.55	40	43.22	91.7

通过以上三组加标回收率的结果对比,选择磷酸二氢铵与抗坏血酸以一定比例混合配成基改添加到样品中,能有效消除珍珠粉中高浓度钙离子对待测元素的干扰屏蔽,可以很大程度提高样品中铅的回收率。

2.6 精密度 选择抗坏血酸—磷酸二氢铵(1:1)作为基改,分别添加三种不同浓度铅标准在等量样品中,均重复测定 6 次,结果如下表 8 所示。

表 8 添加三种不同浓度铅标准在等量样品中分别重复测定 6 次结果比较

Table 8 Comparison of the 6 results in the same samples added three different kinds of concentration of lead

添加标准浓度( $\mu\text{g/L}$ )	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
Value of standard	First	Second	Third	Forth	Fifth	Sixth
20	27.551	22.655	25.361	22.312	26.589	26.222
30	33.016	35.112	36.371	34.261	36.582	35.651
40	45.892	42.961	43.62	42.116	41.213	43.512

添加标 1 浓度均值为  $25.12 \mu\text{g/L}$ ,相对标准偏差为 7.85%;添加标 2 浓度均值为  $35.17 \mu\text{g/L}$ ,相对标准偏差为 3.5%;添加标 3 浓度均值为  $43.22 \mu\text{g/L}$ ,相对标准偏差为 3.4%。

2.7 检出限 选择抗坏血酸—磷酸二氢铵作为基改测定样品,连续测定样品空白溶液吸光值 15 次,计算

其相对标准偏差 S,用 3 倍的相对标准偏差值除以其相应的曲线斜率所得结果值为  $0.088 \mu\text{g/L}$ 。

### 3 讨论

当测定钙含量较低的样品中铅元素时,提高灰化温度,不仅可以在降低背景干扰的同时,还能增加待测元素铅信号的稳定性;此外,在不影响定量检测待测元素铅的情况下,将样品稀释到一定倍数后加入磷酸二氢铵作为基体改进剂,可以得到稳定可靠的结果值;但是,当样品中钙含量过高时,单独使用磷酸二氢铵或是氯化钯作为基体改进剂,会与样品中待测元素铅形成稳定的络合物从而影响铅的测定。珍珠粉中含有丰富的有机物质以及高含量钙等矿物质,在原子化阶段时有同为正二价离子的钙等多种离子对样品中铅元素的吸光度产生屏蔽干扰,加入适量基体改进剂,可以改变待测元素对温度的稳定性,提高其挥发温度,促进机体成分的挥发,排除干扰物质<sup>[5]</sup>。但是,如果选择单一的基体改进剂,无法在提高待测元素铅的吸光度的同时,降低高浓度钙离子对铅元素的干扰效应并不明显,因此,本实验通过研究发现,采用配比为 1:1 抗坏血酸—磷酸二氢铵[U1]作为混合基体改进剂,在优化后的升温程序条件下,不但弥补单独使用一种基体改进剂的不足之处,还可以大大提高该方法消除钙离子作为背景干扰的优势。

### 参考文献:

- [1] Wang XR. Virological basis [M]. Forth Version, Beijing People's Medical Publishing House, 2005, 248-249. (In Chinese)  
(王心如. 病毒学基础 [M]. 第 4 版, 北京: 人民卫生出版社, 2005, 248-249)
- [2] Qin JF, Li ZX, Li FZ. Trace element lead and humanbeing [M]. Zhengzhou: Henan Medical University Press, 2001, 16. (In Chinese)  
(秦俊法, 李增禧, 李凤芝. 微量元素铅与人 [M]. 郑州: 河南医科大学出版社, 2001, 16)
- [3] Liang HJ, Liang CS, Hu SG. Research about elimination of matrix interference of lead in high calcium food by GFAAS [J]. Chin J Hlth Lab, 2003, 13(4): 418. (In Chinese)  
(梁红杰, 梁春穗, 胡曙光. GFAAS 法测定高钙食品中铅的基体干扰及消除试验研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13(4): 418)
- [4] Determination of lead in food by Graphite furnace atomic absorption spectrometry. National standard of food safety. China Standard Press, 2010. (In Chinese)  
(石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅 [S]. 食品安全国家标准出版社, 2010)
- [5] Xun Y. Determination of lead in urine by Graphite furnace atomic absorption spectrometry use of palladium chloride as matrix modifier [J]. J Lab Med Clin, 2012, 9(1): 84. (In Chinese)  
(荀晔. 氯化钯作改进剂石墨炉原子吸收法测定尿中铅 [J]. 检验医学与临床杂志, 2012, 9(1): 84.)

收稿日期 2012-06-24 编辑 符式刚