

基纤维素为主要膜材制备的 3 种膜的湿透性随温度升高而降低。非多孔膜的气体通透性随升温而升高, 多孔膜的气体通透性随升温而降低或不变<sup>[7]</sup>。由此推定: 以甲基纤维素为膜材制备可食膜比以羧甲基纤维素为膜材制备的可食膜膜结构致密性高。

### 3 结 论

将甲基纤维素和混和脂质 (W/W=5:1) 配制成水和乙醇 (V/V=95/5) 溶液, 平板涂布, 中温干燥可制备半透明、柔韧、光滑、入口即化, 具有较大拉强, 较小湿透性和空气透性的可食性膜。这种膜带有一定双层膜的特点, 较好统一了改性纤维素的成膜性和长链饱和脂质的阻湿和阻气性。其它改性纤维素和脂质配方及工艺条件下制备的可食膜的性质相对不

如。

### 参 考 文 献

- 1 Dziezak, J. D., Food Tech, 1990, 44 (10): 63~69.
- 2 Kester, J. J., and Fennema, O. R., Food Tech 1986, 40 (2): 47~59.
- 3 Kamper, S. L. and Fennema, O. R. J. Food Sci., 1984 (a, b), 49: 1478~1481, 1482~1485.
- 4 Kamper, S. L. and Fennema, O. R. J Food Sci., 1985, 382~384.
- 5 Vojdani, F. and Torres J, A. J. Food proc, pres, 1989 (a) 13: 417~430.
- 6 张光杰等. 药用辅料应用技术. 中国医药科技出版社, 1989.
- 7 许景文等译. 膜学入门. 上海科学技术文献出版社.

## 平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定乳粉中的铜与铅

曾纪铭 石 岳 尹昭岑 黑龙江大学化学系 150080

**摘 要** 以  $\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  为基体改进剂, 并使用乳化剂 OP 将乳粉均匀分散为稳定的乳浊液, 将乳粉溶液直接注入平台石墨炉中, 测定了乳粉中微量的铜与铅, 结果令人满意。

**关键词** 乳粉 平台石墨炉 原子吸收测定 铜铅

乳粉中铜、铅的含量都很低, 故测定它们需要非常灵敏的分析方法。测定乳粉中的铜与铅的国家标准<sup>[1]</sup>是: 样品经湿消化或干灰化处理后, 以二乙基二硫代氨基甲酸钠为试剂进行比色测定。也有以溶剂萃取法<sup>[2]</sup>进行预处理, 然后以火焰原子吸收法进行测定。但这些方法都十分繁琐费时。

近年来已发展了利用石墨炉原子吸收光谱法直接测定乳粉中痕量元素的方法, 为了避免复杂的预处理过程, M. D. Mingorance 等<sup>[3]</sup>将样品与辛醇一起直接注入石墨炉中以克服奶样的溅失。J. Korechova<sup>[4]</sup>以  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  与

TritonX-100 为基体改进剂测定了牛奶中的铜与铅。我们以  $\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  为基体改进剂, 并使用非离子型表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 (乳化剂 OP) 为乳化剂, 将乳粉溶液分散成均匀而稳定的乳浊液, 试样不经任何预处理即可直接注入热解涂层石墨平台上进行测定。由于我们使用稳定温度平台石墨炉技术, 并结合使用基体改进剂, 使原子化延时到气相温度较高时再进行, 而且降低了有机基体及共存元素的干扰。因为在平台上原子化比管壁原子化灵敏度要高得多, 所以在我们的实验条件下, 应用本法测定铜与铅的特征量分别为 2.7pg 和

7.3pg, 相对标准偏差分别为 3.2%~9.8% 及 12.5%~14.9%, 回收率分别为 95%~106% 及 87%~107% 之间, 使用本法的测定值与干灰化石墨炉 AAS 法基本一致。

### 1 仪器及工作条件

岛津 AA-670 型原子吸收分光光度计,

表 1 仪器工作条件

| 元 素                       | Cu         | Pb         |
|---------------------------|------------|------------|
| AA-670 型原子吸收分光光度计:        |            |            |
| 波 长(nm)                   | 324.8      | 283.3      |
| 空心阴极灯电流(mA)               | 8          | 5          |
| 光谱通带(nm)                  | 0.5        | 1.0        |
| GFA-AA 石墨炉:               |            |            |
| 干燥:温度(C),斜坡时间(s)/保持时间(s)  | 150,25/15  | 200,40/10  |
| 灰化温度(C),斜坡时间(s)/保持时间(s)   | 1100,20/10 | 1000,20/15 |
| 原子化:温度(C),斜坡时间(s)/保持时间(s) | 2300,0/4   | 1900,0/5   |
| 烧净:温度(C),斜坡时间(s)/保持时间(s)  | 2400,1/3   | 2100,1/3   |

### 2 试剂

铜、铅标准溶液: 1.00mg/ml, 按常规法配制, 用时逐级稀释。

基改剂的配制: 称取  $\text{PdCl}_2$  0.5 g,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  0.5 g 溶解后于 50ml 容量瓶中定容至刻度, 配成浓度为 10 mg/ml 待用。

聚乙二醇辛基苯基醚(乳化剂 OP) 5% 水溶液。

### 3 工作曲线的绘制

称取 1.00 g 乳粉置于 25ml 比色管中, 加入 5% 乳化剂 OP 2.5ml, 用水稀释至刻度, 充分振荡, 取此均匀的乳浊液 2ml 于 4 支 10ml 比色管中, 加入 1 ml 已配制好的基改剂溶液。然后分别加入 100 ppb 的铜标液 0, 0.4, 0.8, 1.2ml 配制成含铜为 0, 4, 8, 12 ppb 的铜标准加入系列, 及 100 ppb 的铅标准溶液 0, 0.5, 1.0, 1.5ml 配成含铅为 0, 5, 10, 15ppb 的铅标准加入系列, 分别稀释至刻度。分别取 20ml 注入石墨平台上, 按表 1 工作条件制得 Cu 与 Pb 的标准加入系列。我们还制得了 Cu 与 Pb 的水溶液工作

GFA-4A 型石墨炉, 日本滨松光电子公司 Cu、Pb 空心阴极灯, 岛津热解涂层石墨管, 用旧石墨管自制瓦形平台 ( $4.5 \times 8\text{mm}$ )。氩灯扣背景, 氩气流速为 1.0 L/min, 使用最大功率升温, 原子化阶段停气, 峰面积测量吸收信号, 进行 20 $\mu\text{l}$ , 其他条件如下:

曲线, 发现两条曲线基本平行, 从而进一步说明在我们的工作条件下样品中的复杂基体对 Cu 和 Pb 的测定没有干扰。

### 4 结果和讨论

#### 4.1 灰化温度与原子化温度的选择

由于乳粉中铜、铅含量都很低, 在乳粉溶液中加入铜、铅标准溶液, 使被测溶液中含铜、铅浓度各为 8ppb 及 28ppb, 进样 20 $\mu\text{l}$ , 测定在不同温度下样品溶液的灰化曲线和原子化曲线, 结果见图 1。

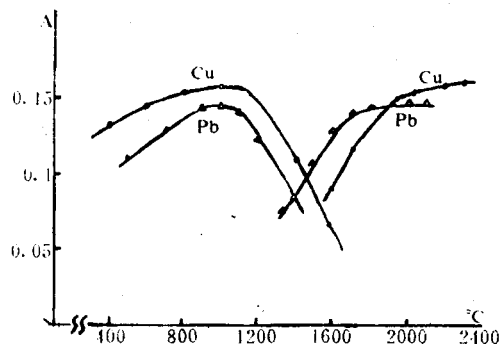


图 乳粉中铜与铅的灰化—原子化曲线

由于我们使用了  $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  的基体改进剂, 使灰化温度对 Cu 和 Pb 分别提高到了

1100℃和 1000℃, 比正常情况下提高 600~700℃, 并结合使用平台技术, 使原子化延迟到气相温度较高时再进行, 从而大大避免了基体及共存元素的干扰。在乳化剂 OP 存在下, 我们在干燥与灰化阶段采用较长的斜坡升温时间, 因而有效地防止了样品的溅失和起泡。据图, Cu 和 Pb 的灰化温度分别为 1100℃和 1000℃, 原子化温度分别为 2300℃和 1900℃。

#### 4.2 乳化剂 OP 的影响

乳化剂 OP 能均匀分散乳粉溶液, 而且乳浊液稳定的时间长<sup>[5]</sup>。我们的实验表明, 当乳化剂 OP 在被测液中的含量为 0.05%~0.2%时, 可得到一致的结果。因此我们选择乳化剂 OP 的含量为 0.1%, 我们发现当乳化剂 OP 存在时, 在较长的斜坡升温时间内, 在干燥与灰化阶段未发现样品的起泡与溅失现象。而在样品的水溶液中, 此现象就经常发生。

#### 4.3 基体及共存元素对 Cu 与 Pb 测定的影响

乳粉中含有大量的蛋白质、脂肪及糖类等有机物质及钾、钠、钙、镁、磷酸盐等无机物。如果灰化温度较低, 残留的基体将引起严重的背景吸收干扰, 氘灯不能有效地扣除。由于我们采用了基体改进剂及平台石墨炉技术, 大大降低了干扰。我们对 K、Na、Ca、Mg 等常见元素及 Mn、Zn、Fe 等微量元素对铜与铅测定的影响, 曾做过详细的实验。发现当常量元素超过乳粉中正常含量的 5~10 倍时, 微量元素含量超过 10~30 倍时, 对测定基本没有影响。我们还制做了婴儿奶粉中铜与铅的标准加入曲线和它们的水溶液工作曲线, 得到标准加入曲线与水溶液工作曲线的斜率比为 0.94 和 0.90, 由于标准加入曲线与工作曲线斜率比愈接近 1 基体干扰愈小。由上述结果可知, 使用本法基体没有大的影响。

#### 4.4 乳粉样品中铜与铅的测定结果

由表 2 表 3 的结果可知, 使用本法测定数

表 2 乳粉中 Cu、Pb 标准加入回收实验

| 样品名称             | 样品含量<br>ng ml <sup>-1</sup> |     | 加入量<br>ng ml <sup>-1</sup> |    | 回收量<br>ng ml <sup>-1</sup> |    | 回收率<br>%          |    |
|------------------|-----------------------------|-----|----------------------------|----|----------------------------|----|-------------------|----|
|                  | Cu                          | Pb  | Cu                         | Pb | Cu                         | Pb | Cu                | Pb |
| 红星奶粉<br>(黑龙江安达市) | 2.8                         | 4.9 | 4 5<br>8 10                |    | 6.46 9.21<br>11.02 12.96   |    | 95 93<br>102 87   |    |
| 婴儿奶粉<br>(黑龙江双城市) | 3.0                         | 4.2 | 4 5<br>8 10                |    | 6.93 9.84<br>11.66 14.48   |    | 99 107<br>106 102 |    |

表 3 样品分析结果及精密度(n=5)

| 样品名称              | 平均值<br>μg g <sup>-1</sup> |      | 相对标准偏差<br>% |      | 干灰化 AAS 法<br>μg g <sup>-1</sup> |      |
|-------------------|---------------------------|------|-------------|------|---------------------------------|------|
|                   | Cu                        | Pb   | Cu          | Pb   | Cu                              | Pb   |
| 红星奶粉<br>(黑龙江安达市)  | 235                       | 3.65 | 9.8         | 12.5 | 247                             | 3.24 |
| 婴儿奶粉<br>(黑龙江双城市)  | 214                       | 2.69 | 5.6         | 13.5 | 204                             | 2.78 |
| 母乳化奶粉<br>(河北石家庄市) | 306                       | 3.17 | 3.2         | 14.9 | 325                             | 3.39 |

据的精密度及准确度均好, 并与干灰化原子吸收光谱法测定结果一致。由于本法样品不需进行预处理, 因而分析简单快速, 应用于实际样品的测定, 取得了令人满意的结果。

#### 参 考 文 献

1 乳、乳制品及其检验方法, 中华人民共和国国家标

准, GB-5413-85.

- O. K. Borggard et al. Milk Sci Int 1984, 39, 725.
- M. D. Mingorance et al. Anal Lett. 1985, 18 (A12), 1519.
- J. Korechoua, et al., Chim. Listy. 1986, 80, 1309.
- 尹仲潮, 分析测试通报, 1985, 4 (5), 22.