

炉内消解石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅

张秀尧

(浙江省温州市疾病预防控制中心, 温州 325000)

摘要: 提出以水溶解或稀释作为食品中金属元素测定的样品前处理手段,建立了炉内直接消解石墨炉原子吸收光谱法快速测定食品中铅的方法。适用于能与水形成均匀溶液或乳浊液的样品,且能最大限度避免沾污。检出限为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,测定限为 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,方法应用于 20 多种食品样品的测定,求得 $\text{RSD}(n=5)$ 值在 $2.0\% \sim 7.8\%$ 之间,回收率在 $85.7\% \sim 105.3\%$ 之间。

关键词: 石墨炉原子吸收光谱法; 铅; 食品; 消解

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1001-4020(2007)09-0766-03

GF-AAS Determination of Lead in Food with Direct Sample Digestion in Graphite Furnace

ZHANG Xiu-yao

(Wenzhou Municipal Center for Prevention and Control of Diseases, Wenzhou 325000, China)

Abstract: A GFAAS method for the determination of Pb in food was proposed in this paper. The food sample was prepared by dissolution or dilution with water. The introduced sample was digested in the interior of graphite tube during ashing step. The method is suitable for those homogeneous water-soluble or emulsion samples and contamination can be avoided. Detection limit and determination limit of this method were found as $0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. The proposed method has been applied to the determination of Pb in more than 20 samples with values of $\text{RSD}'s (n=5)$ and recovery in the ranges of $2.0\% - 7.8\%$ and $85.7\% - 105.3\%$ respectively.

Keywords: Graphite furnace atomic absorption spectroscopy; Pb; Food; Digestion

石墨炉原子吸收光谱法测定食品中痕量铅,优点在于只要样品均匀,不管是溶液、乳浊液还是悬浮液,乃至固体均可直接进样测定^[1]。本试验测定的食品样品有 20 多种可与水制成均匀的溶液或乳浊液,可无需预处理,直接进样,在炉内样品的消化与干燥、灰化同步进行,然后原子化测定。由于消除了以往前处理引入的试剂空白、样品沾污等因素造成的误差,使测定结果准确可靠,工作效率明显提高。

1 试验部分

1.1 主要仪器与试剂

AAAnalyst 600 型石墨炉原子吸收光谱仪,配有

THGA 横向加热石墨炉原子化器,纵向 Zeeman 效应背景校正器,热解涂层平台石墨管,AS-800 型自动进样器,铅空心阴极灯。

铅标准溶液: $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用 $\text{HNO}_3(1+99)$ 逐级稀释至 $0.040 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

样品基体改进剂: $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢铵和 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镁的硝酸(1+9)溶液;高盐样品基体改进剂: $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢铵、 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钡和 $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镁的硝酸(1+9)溶液。

试验用器材均用硝酸(1+9)浸泡过夜,用去离子重蒸水冲净晾干备用。水为去离子重蒸水。

1.2 仪器工作条件

波长 283.3 nm ; 灯电流 10 mA ,光谱带宽 0.7 nm ,氩气流量 $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,原子化停气;进样量 $20 \mu\text{L}$,基体改进剂 $5 \mu\text{L}$;石墨炉升温程序见表 1。

收稿日期: 2006-03-13

作者简介: 张秀尧(1962—),男,浙江省平阳县人,主任技师,研究方向为原子吸收光谱法、色谱法、流动注射分析法在卫生理化检验中的应用。

表 1 石墨炉升温程序
Tab. 1 Heating programme

步骤 Step	温度 Temperature $t/^{\circ}\text{C}$	升温时间 Time of temp. raising t/s	保持时间 Time of holding t/s
1	110	1	50
2	130	20	20
3	850	20	20
4	1 600	0	3
5	2 500	1	5

1.3 试验方法

称取适量样品,用水溶解或稀释并定容至 100 mL,混匀。样品进样 20 μL ,基体改进剂 5 μL ,按设定程序测量信号的峰面积。

标准曲线的制备:将 0.040 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准应用液加入样品杯中,置于样品盘上,经仪器自动稀释为 0,0.010,0.020,0.030,0.040 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,并自动加入基体改进剂 5 μL ,在仪器工作条件下测量,自动绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理

样品若用稀酸溶解、稀释,会使某些样品中的蛋白质等成分产生沉淀,而使样品的组成发生变化,导致测定结果不准确,本试验除味精、食盐和尿液等高盐样品用硝酸(3+97)溶解、稀释外其余都用水,制样后应尽快测定,以免容器吸附待测离子。奶粉、炼乳、糖果、果冻、水解蛋白等样品可先用 40~50 $^{\circ}\text{C}$ 的温水溶解,转移入容量瓶中,待冷后再定容。明胶等大分子物质样品先加水室温溶解 1 h,再加热溶解,冷后定容。制样过程中必要时采用超声加速溶解,制成均匀样品。对于明胶、乳制品等粘度大的样品,测定时样品溶液的温度保持在 20 $^{\circ}\text{C}$ 以上,避免样品溶液粘度过高,进样不准确。

溶解、稀释的比例一方面尽可能大些,以减少样品液的粘度和样品基体成分,特别是严重干扰成分如氯化钠等的干扰,提高测定的准确性;另一方面要考虑卫生指标的临界值、方法的灵敏度,如稀释过度,待测物的浓度太低,导致测定误差变大。

经试验,选择以下的取样量(以 100 mL 计):奶粉、蔗糖、糖果、鸡精、液体酱色、味精、酱油取 2.0 g;炼乳、果冻、蜂蜜取 5.0 g;牛奶、无可见颗粒的饮料、食醋、黄酒、啤酒、蒸馏酒和配制酒取 10~20 g;食

盐、洗洁精、明胶、水解蛋白、固体酱色等食品添加剂取 1.0 g;尿样用 HNO_3 (3+97) 稀释 4 倍。

2.2 硝酸浓度的选择

石墨炉测定时,样品液中含有一定量的硝酸对测定有利,硝酸在干燥加热过程中消解样品中有机成分如蛋白质等,并使待测离子保持在氧化态灰化时不损失;硝酸可与氯离子生成盐酸气体在干燥过程中挥发掉,避免待测物在灰化过程中形成易挥发的铅的氯化物而损失^[2]。但硝酸浓度过高会使石墨管的寿命缩短,试剂空白高,经试验选择硝酸(1+9) 5 μL 较好。对于高蛋白含量的样品,硝酸溶液不能和样品同时进样,否则在进样管中蛋白质会发生沉淀而堵塞进样管,这时样品需先注入石墨管,进样管经水清洗后再进含硝酸的基体改进剂。为了减少进样步骤节省分析时间,将所需的基体改进剂混合,配成硝酸(1+9)介质。

2.3 基体改进剂

试验表明,对于一般样品采用 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢铵和 0.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镁的硝酸(1+9)溶液作为基体改进剂,进样 5 μL 。但高盐样品需再加入 5 μg 钡,采用 10 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸二氢铵、1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钡和 0.6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸镁的硝酸(1+9)溶液作为基体改进剂,此时灰化温度提高至 1 000 $^{\circ}\text{C}$,原子化温度为 1 700 $^{\circ}\text{C}$,且线性范围扩大至 0~0.080 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 干燥、灰化和原子化过程

由于样品事先未经消化,基体成分复杂,粘度大,应适当延长干燥时间,并采用多台阶干燥。本试验的干燥程序采用 110 $^{\circ}\text{C}$ 50 s,再斜坡升温 20 s,升至 130 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 s 可获满意结果,适合于大部分样品测定,即使是高粘度高蛋白样品(奶粉)也不会暴沸。低蛋白、基体简单样品可适当减少干燥时间以加快测定速度。试验发现:若在干燥过程产生暴沸,会使结果偏高,且测定结果的离散性比较大、准确性降低,为此对于具体样品干燥程序要作相应调整,防止暴沸。一般样品以磷酸二氢铵和硝酸镁作为基体改进剂,灰化温度 850 $^{\circ}\text{C}$;高盐样品的基体改进剂用钡、磷酸二氢铵和硝酸镁,灰化温度 1 000 $^{\circ}\text{C}$,铅均不损失,而基体成分被消解破坏,背景吸收信号较小,经纵向交流塞曼扣背景后,可获满意结果。

横向加热石墨炉原子化温度较传统纵向加热石墨炉温度要低,本试验一般样品最大功率升温至 1 600 $^{\circ}\text{C}$,高盐样品升温至 1 700 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 s,得到信号对称性好,灵敏度高。

2.5 基体的影响

在试验条件下,高蛋白(奶粉)、高糖(蔗糖)样品的基体不存在干扰,水溶液参比标准的标准曲线法的斜率与标准加入法的回归方程的斜率一致,标准曲线法的加标回收率分别在 97%~102%、98%~103%之间,说明基体不呈干扰^[3]。高盐(酱油、尿样)样品,水溶液参比标准的标准曲线法的斜率与标准加入法的回归方程的斜率也比较相近,斜率的偏差<10%,说明基体干扰不明显,也可采用标准曲线法测定,而要求高精度的测定应选用标准加入法。

2.6 标准曲线和回归方程

在试验条件下,铅的质量浓度在 0.040 mg·L⁻¹以内与峰面积吸光度呈线性关系,回归方程为 $A=0.000\ 90+2.410\ x$,相关系数为 0.999 8;高盐样品铅的质量浓度在 0.080 mg·L⁻¹以内与峰面积吸光度呈线性关系,回归方程为 $A=-0.000\ 42+1.939\ x$,相关系数为 0.999 2。

2.7 检出限和定量限

考虑到婴幼儿配方奶粉含有相当数量的蛋白质、糖类、脂肪和矿物质,基体比较有代表性,对铅含量为 0.05 mg·kg⁻¹的样品连续测定 11 次,求得信号值的标准差为 0.000 31;若 2.0 g 样品用水溶解稀释至 100 mL,按 $k=3$ 计求得检出限为 0.02 mg·kg⁻¹;按 $k=10$ 计求得定量限为 0.07 mg·kg⁻¹,满足国标要求($\leq 0.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[4]。含乳饮料 20 g 用水稀释并定容至 100 mL,测得检出限为 0.002 mg·kg⁻¹ ($k=3$),远低于国标限量值($\leq 0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)^[5]。

2.8 标准物质测定、加标回收试验和精密度

按试验方法对国家标准物质人尿中铅(GBW

09104)按高盐样品的标准加入法五次测定的平均值为 0.113 mg·L⁻¹,相对标准偏差为 7.9%,与证书值[(0.107±0.016) mg·L⁻¹]相符合。选择有代表性的不同类型的样品,在比较有意义的卫生指标临界值附近浓度进行加标回收试验,结果见表 2。

表 2 样品测定及加标回收试验($n=5$)

Tab. 1 Sample analysis and recovery test				
样品 Sample	测得平均值 Mean found $w/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	加标量 Am't of standard added $w/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	回收率 Recovery /%	RSD /%
白糖	<0.07	0.50	98.0	3.4
		1.00	103.1	2.0
奶粉	0.05(8.8)	0.50	94.2	4.8
		1.00	105.3	2.0
酱油	0.16(5.8)	0.50	101.5	3.8
		1.00	95.8	2.4
蜂蜜	0.039(9.9)	0.20	90.2	4.5
		0.40	95.5	4.3
		0.60	98.3	3.8
酱油	0.23(5.4)	0.50	85.7	7.8
		1.00	88.4	5.4

参考文献:

- [1] 许春向,邹学贤.现代卫生化学[M].北京:人民卫生出版社,2000:273-280.
- [2] 孙汉文.原子吸收光谱分析技术[M].北京:中国科学技术出版社,1992:156.
- [3] Richard D Beaty, Jack D Kerber. Concepts. Instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry[M]. 2nd ed. Norwalk CT USA: The Perkin-Elmer Corporation, 1993:3-4.
- [4] GB 10766-1997 婴儿配方乳粉Ⅱ、Ⅲ[S].
- [5] GB11673-2003 含乳饮料卫生标准[S].

(上接第 765 页)

感谢赵慧香老师的帮助。

参考文献:

- [1] 张育川.二羟丙酮(DHA)[J].精细与专用化学品,2003,11(22):21.
- [2] Fedoroko M. Determination of DL-glyceraldehyde, dihydroxyacetone, and methylglyoxal in a mixture [J]. J Electroanal Chem, 1967,14(3):356-367.
- [3] GB 6324.5-1986 羰基化合物含量的测定容量法[S].
- [4] Fedoronko M, Fuleova E, Danieliszyn W. Estimation of DL-glyceraldehyde, dihydroxyacetone, methylglyox-

al by oxidation with sodium periodate[J]. Chem Zvesti, 1973,27(1):67-73.

- [5] 郑裕国,张霞,沈寅初.微生物转化甘油生产 1,3-二羟基丙酮的菌株筛选[J].浙江工业大学学报,2001,29(2):124-127.
- [6] 杭州大学化学系分析化学教研室编.分析化学手册:第三分册[M].2版.北京:化学工业出版社,1997:524.
- [7] Walter R Campbell. The quantitative determination of dihydroxyacetone[J]. J Biol Chem, 1926,67(1):59-68.
- [8] Otto Folin, Hsien Wu. A system of analysis [J]. J Biol Chem, 1920,41(3):367-374.
- [9] Garcia R, Besson M, Gallezot P. Chemo selective catalytic oxidation of glycerol with air on platinum metals[J]. Applied Catalysis A: General, 1995,127(2):165-176.