

作者:

Kenneth Ong
PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT

石墨炉原子吸收 光谱法测定食品中 的铅和镉

前言

人类能通过各种各样的方式解除到重金属, 其中就包括食用被污染的食物。虽然食物中的重金属含量通常都比较低, 但是长期的接触仍然会对人类的健康产生不良的影响。其中两种较为重要的必须监控

的毒性元素为铅和镉, 它们可通过环境, 污染处理过程以及包装等途径进入到食物中。因此, 对于各种食品基质中低含量的镉和铅进行准确定量显得尤为重要。

目前食品分析过程中主要的挑战在于分析元素的含量较低而且样品的基体干扰大。多年以来, 石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 一直被公认为可靠的分析技术, 并作为此项分析的首选方法, 尤其对镉和铅的分析。

在过去的几年中, 仪器的发展为采用GFAAS测定痕量的铅和镉提供了更可靠的结果以及更好的检出限。这些技术包括采用无极放电灯替代空心阴极灯, 以增加光能量的输出, 以及改善了原有的湿法消解技术 (比如采用微波消解法)。

本实验的研究重点在于采用石墨炉原子吸收光谱法对各类食品样品中的铅和镉进行测定。

实验

原子吸收光谱仪器

所有的分析均是在珀金埃尔默的PinAAcle 900H (见图1) 原子吸收光谱仪上进行的。此仪器装配有Massman型/HGA石墨炉和氘灯连续光源背景校正, AS900自动进样器, 水循环系统, 全自动告诉波长驱动, 灯自动选择, EDL电源供电。PinAAcle900系列原子吸收光谱仪采用尖端的光纤传到技术, 极大提高了光能量的传输效率从而提高了仪器的检测水平。仪器中使用的Sygistix软件包含有方法开发的模块, 可针对不同的基质对每一个元素的升温程序进行自动优化 (前一代的Winlab软件也同样具有此功能)。仪器中的TubeView石墨炉摄像头 (图2) 对于将自动进样器的针头到石墨管的深度调节到合适的位置有非常大的帮助, 还可以监控在整个做样过程中是否有物质残留在石墨管的平台上。此外, 在方法开发过程中, 石墨炉的摄像头也可以监控干燥步骤的升温程序是否合适, 防止样品会出现爆沸或者溅射的情况。



图 1. 带有自动进样器的珀金埃尔默PinAAcle900H原子吸收光谱仪

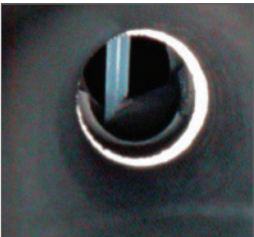


图2. 珀金埃尔默PinAAcle 900H原子吸收光谱仪石墨炉摄像头, 展示了优化进样器针尖到石墨炉中深度的优化

试剂

所有的溶液均是采用超纯的去离子水 (DI) 在聚丙烯的瓶子中配置的。其它试剂:

- 1. 优级纯硝酸 10 (TAMAPURE, Tama Chemicals Co.,Kanagawa Japan)
- 2. 双氧水: 优级纯 (30%), (Kanto Chemical Co.,Tokyo, Japan)
- 3. 铅 (Pb) 和镉 (Cd) 储备液, 1000 mg/L (PerkinElmer). 镉和铅的工作液采用2% (体积/体积) 硝酸稀释储备液配置, 现配现用.
- 4. 改进剂:测定铅时使用10%硝酸基质的硝酸钡和硝酸镁混合改进剂, 测定镉时使用磷酸二氢铵和硝酸镁的混合改进剂。

样品制备

样品通过标配的压力罐方便快捷地进行微波消解, 所有的消解罐在使用前均采用优级纯的硝酸进行漂洗。

准确称取300 mg样品置于消解罐中, 加入7 毫升二次蒸馏硝酸, 将八个消解罐放入转动塔中并根据表1所示的升温程序在微波消解仪中进行消解。

表 1.微波消解升温程序

步骤	温度 (°C)	压力 (Bar)	爬升 (min)	保持 (min)	功率 (%)
1	150	30	5	10	80
2	200	30	5	10	100
3	50	30	0	20	0

将转动塔从微波消解仪中取出, 并使其冷却至室温。小心地将罐在通风橱中打开, 并用去离子水清洗罐的内壁。最后加入1毫升双氧水, 并将样品定容到20毫升待测。

GFAAS 测定铅和镉

采用石墨炉法测定铅和镉的波长及仪器的参数见表2.对热解涂层的HGA平台石墨管进行纵向加热。校准曲线采用外标法来进行拟合 (空白和五个校准点)。所有的样品平行测定三次。在分析过程中, 每隔10个样品会采用标准曲线的中点作为QC测定一次, 以此来校正校准曲线的斜率。如图3所示, QC的读数会通过软件中的QC趋势监控功能进行趋势图的绘制。每个样品都采用仪器系统中的加标功能进行了加标回收实验。

表 2. PinAAcle 900H仪器参数

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯类型	灯电流 (mA)	读数延迟 (sec)	读数时间 (sec)
Cd	228.8	0.7	HCL	4	0.5	2.5
Pb	283.3	0.7	HCL	10	0.5	3.5

所有样品的BOC时间为5秒.

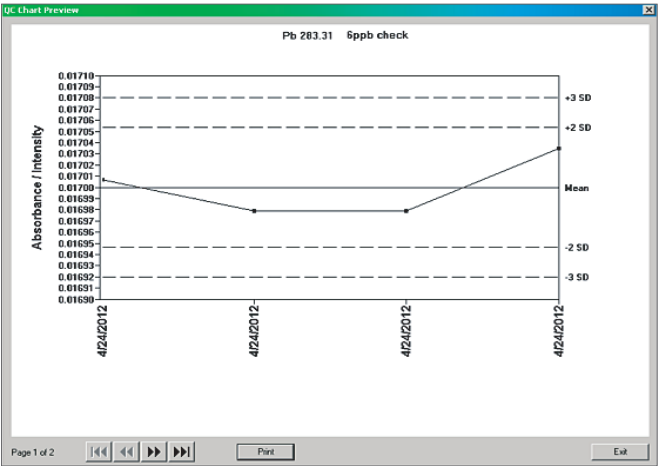


图3. Pb QC样品的趋势图.

结果与讨论

石墨炉方法开发

方法开发的目的是希望在分析过程中能通过使用一个改进剂即可完成两个元素的测定. 改进剂的功效是能在灰化阶段将基体转变为容易挥发的物质, 并且增加待测元素的稳定性. 这样能确保将待测的元素与干扰分开, 从而使测定过程没有任何的干扰存在. 因此, 只需要采用水溶液标液即可, 无需使用标准加入法来进行测定. 结果表明, 在测定铅时, 能使峰形最好而且回收率最佳的改进剂为0.06%的硝酸镁和0.1%的硝酸钡的混合液, 而在测定镉时, 最佳的改进剂为0.1%的磷酸二氢铵和0.06%的硝酸镁混合液以确保最好的峰形及回收率. 在两个元素的测定过程中, 未使用改进剂时非特征背景均比较高. 铅和镉的标准峰形图见图4和图5.

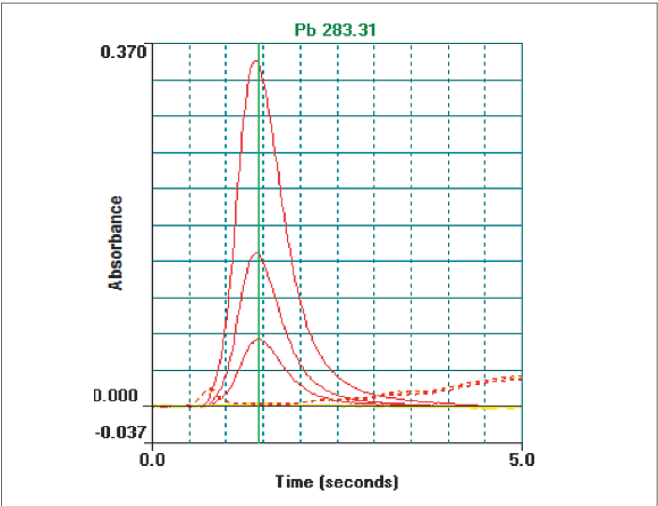


图4. 6 µg/L, 16 µg/L, 和 40 µg/L.铅标准溶液的峰形叠加图

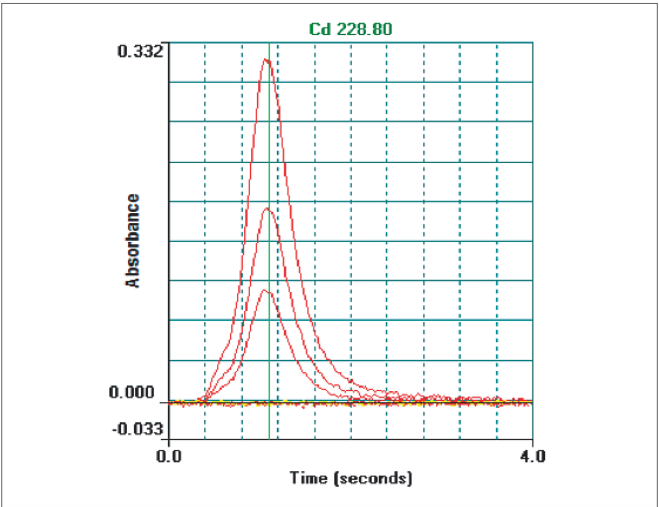


图5. 0.5 µg/L, 1 µg/L, 和 2 µg/L.镉标准溶液峰形叠加图

铅和镉的石墨炉升温程序见表3和表4

表3. 铅石墨炉升温程序

温度 (° C)	爬升 (sec)	保持 (sec)	内气流量 (mL/min)
110	5	25	250
130	15	20	250
800	10	20	250
2000	0	5	0
2600	1	3	250

表4. 镉石墨炉升温程序 (Cd).

温度 (° C)	爬升 (sec)	保持 (sec)	内气流量 (mL/min)
110	5	25	250
130	15	25	250
850	10	20	250
1650	0	5	0
2600	1	5	250

校准范围

铅的测定采用0.003毫克硝酸镁+0.005毫克硝酸钡的混合液作为改进剂, 采用6 ug/L, 16ug/L和40 ug/L作为校准点, 标准曲线的相关系数由于0.995, 结果见图6a.

镉的测定采用0.005毫克磷酸二氢铵+0.003毫克的硝酸镁作为改进剂, 采用0.5 ug/L, 1ug/L和2 ug/L作为校准点, 相关系数由于0.995, 结果见图6 b.

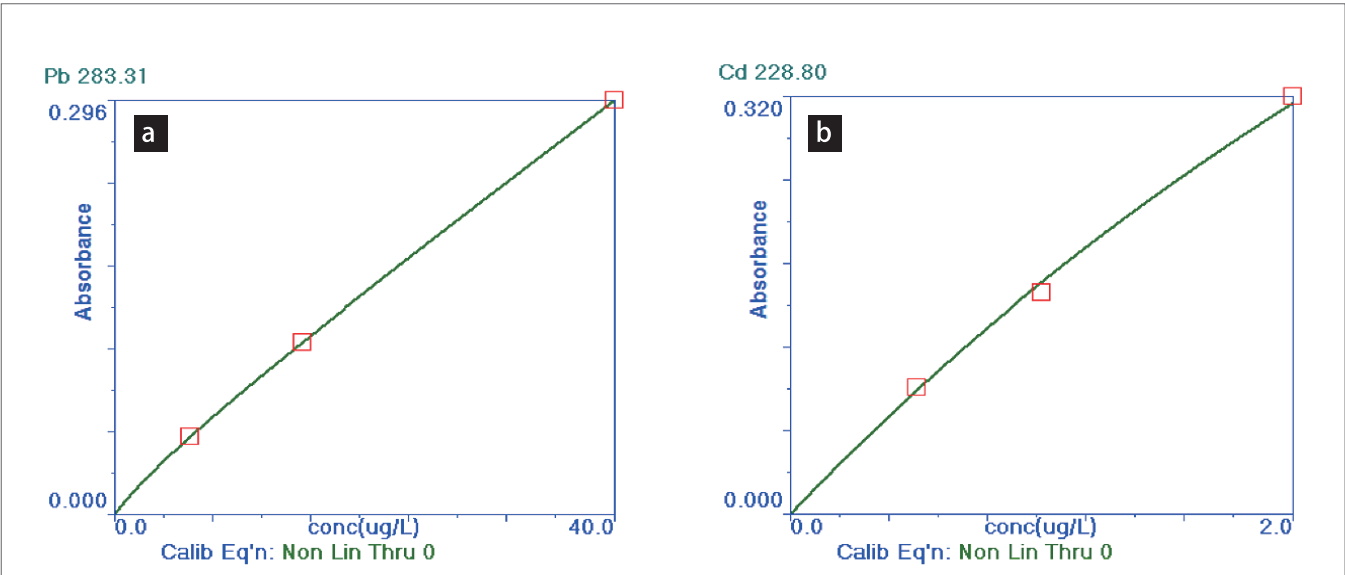


图6. Pb (a) 和 Cd (b)标准曲线.

检出限和定量限

方法考核很重要的一个方面是对检出限的测定。对于检出限而言, 通过多次测定空白溶液, 得出仪器的检出限 (IDL), 而通过多次测定样品空白 (或者含有相当低浓度的待测元素的样品) 计算标准偏差获得的为方法的检出限 (MDL)。

Table 5.使用 PinAAcle 900H.的IDL, MDL 以及线性范围

元素	IDL (μg/L)	MDL (μg/L)	线性范围 (μg/L)
Cd	0.03	0.08	2.50
Pb	0.3	0.4	100

结果和回收率

为了使开发的方法获得准确可靠的结果, 本实验还开展了样品的加标回收项目。对于铅的加标浓度为8 ug/L, 而对于Cd的加标浓度为0.5 ug/L。铅和镉的加标回收结果分别列于表6和表7中。回收率均在100±15%间, 符合复杂基体食品样品分析的最大允许偏差范围。

表6. 铅加标回收实验结果.

样品	样品结果 (μg/L)	加标结果 (μg/L)	% 回收率
牛奶	1.42	8.68	90.7
蘑菇	5.72	13.9	95.7
咖啡 1	2.37	9.73	92.0
咖啡 2	2.57	9.59	87.8
黄豆	4.37	12.4	99.8
食用油	1.24	9.11	98.5

表7. 镉加标回收实验.

样品	样品结果 (μg/L)	加标结果 (μg/L)	% 回收率
牛奶	1.98	3.75	88.6
蘑菇	3.80	5.85	102
咖啡 1	1.56	2.07	103
咖啡 2	1.69	2.17	94.9
黄豆	1.97	2.44	94.9
食用油	<MDL	0.44	87.8

结论

珀金埃尔默PinAAcle 900H原子吸收光谱仪采用封闭式炉体设计, 两侧有简易拆装的石英窗用于密闭炉体。封闭式炉体设计为实验提供了一个可控的, 可重复的分析条件。独立控制的内气和外气流量, 为分析系统了最大的灵活性, 且做大幅度延长了管的寿命, 提高了仪器的灵敏度。

PinAAcle 900H系统采用加强型电源控制电路系统以保证均匀的加热速度, 因此不管系统位于什么地方, 均能提供杰出和稳定的性能。PinAAcle 900H, 配备有HGA石墨炉, 已证明其能应对消解的不同基质的食品样品。在食品基体中重金属检测项目中, 仪器能提供优良的灵敏度及优异的精度, 从回收实验中我们可验证这一点。

Tube View石墨炉摄像头对于在灰化钱优化干燥温度及保持时间来说是一个非常方便的工具。通过软件中方法开发的帮助功能以及石墨炉摄像头, 开发方法时可大大缩短操作者的时间, 能更快捷和简便地获取样品的结果。

AS900自动进样器的使用确保了取样的精确性, 在分析过程中, 即使有高浓度样品, 进样针也不需要任何额外的清洗和维护。自动进样器还为样品提供了自动加标回收功能。QC样品, 标准以及其它的样品均可以通过QC图表向导进行趋势绘图。限值范围, 平均值或期望值均可以在图表中显示出来。质量控制图也可以通过软件快速轻松获得。

部件	描述	货号
镉灯	无极放电灯 (EDL)	N3050615
铅灯	无极放电灯 (EDL)	N3050657
石墨管	改进型热解涂层平台管	N9307834 (5-pack) N9307835 (20-pack)
	热解涂层平台管	B3001262 (5-pack) B3001264 (20-pack) N9300651 (40-pack)
样品杯	1.2 mL 聚丙烯 (2000)	B0510397
镉标液	1000 ppm	N9300176 (125 mL) N9300107 (500 mL)
铅标液	1000 ppm	N9300175 (125 mL) N9300128 (500 mL)
Mg(NO ₃) ₂	1% Mg, 100 mL	B0190634
Pd(NO ₃) ₂	1% Pd, 50 mL	B0190635
NH ₄ H ₂ PO ₄	10%, 100 mL	N9303445

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问[http:// www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs](http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs)

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。