

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定粮食中铅和镉

邓雄鹰

(广西河池市疾病预防控制中心, 广西河池 547000)

摘要: 大米是我国南方的主要粮食作物, 也是南方人的日常主食, 它的质量安全事关广大人民群众的身心健康, 大米卫生监测意义重大, 是每年食品安全风险监测必做的项目。铅和镉是大米中常见的有害污染物, 来源主要是环境受到污染、使用不合格的肥料、杀虫剂等, 水稻作物在生长过程中, 通过生物作用和吸附作用吸收而积蓄, 或者在加工、运输等过程中操作不当导致的外来污染。人们食用大米后, 其中的铅和镉进入消化系统, 未被排出的部分在人体的某些部位积蓄, 进而危害人体健康, 可引发蓄积性毒性反应, 铅易损害肝肾, 镉可引起骨痛病, 是具有积蓄性的有害元素, 为食品安全风险监测中元素必测项目, 因此要严格监控大米中铅和镉的含量。目前最新版的食品安全国家标准, 食品中铅的测定方法有石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、火焰原子吸收光谱法、二硫脲比色法, 镉的测定方法有石墨炉原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法^[1-3]。国标方法中前处理方法有压力消解罐消解、湿法消解、干灰化法, 各有优缺点。本报告以混合型磷酸二氢铵-胶体钡作为基体改进剂, 微波消解处理, 耐酸塑料量具定容消化液, 采用石墨炉原子吸收光谱法分别对大米中铅和镉进行测定, 可以做到简单、快速、准确、稳定、方法灵敏度高, 结果令人满意。

关键词: 微波消解; 石墨炉原子吸收光谱法; 基体改进剂; 元素分析; 粮食

1 材料与amp;方法

1.1 仪器 Thermo ICE3500 原子吸收光谱仪(美国赛默飞公司生产), 配备 THGA 石墨炉原子化器、Eee-man 效应背景校正器、赛默飞产铅、镉空心阴极灯、石墨管、自动进样器; TOPEX 微波消解仪(上海屹尧科技有限公司); 电子天平(梅特勒-托利多公司)。

1.2 试剂 铅标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, GBW08619)、镉标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, GBW(E)080119)、大米粉成分分析标准物质(GBW(E)080684a)购自中国计量科学研究院; 硝酸(高纯)、过氧化氢(优级纯)、磷酸二氢铵(优级纯)、胶体钡(高纯); 明澈-D24UV 超纯水系统(18.2M Ω -cm)。

1.3 方法

1.3.1 测定条件 波长: Pb 为 283.3nm; Cd 为 228.8 nm; 灯电流为: 4 mA; 狭缝: 0.5 nm; ; 计算方式: 峰面积定量; 采用塞曼背景吸收校正; 自动进样器进样, 样品进样量 20 μl , 以 2%磷酸二氢铵-胶体钡作为基体改进剂, 进样量 5 μl ; 升温程序见表 1

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度 (°C)		升温时间 (s)		保持时间 (s)		氩气流速(ml/min)	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
干燥 1	80	80	5	5	20	20	250	250
干燥 2	120	105	15	15	30	30	250	250
灰化	750	600	10	10	20	20	250	250
原子化	2300	1800	0	0	3	3	0	0
净化	2500	2500	1	1	3	3	250	250

1.3.2 样品制备 大米样品先粉碎混匀，粉末状大米样品直接混匀，准确称取 0.5g 混匀的样品置于微波消解内罐中，加入 5ml 硝酸和 2ml 过氧化氢，室温放置 1h 后按表 2 的消解程序进行微波消解，冷至室温后取出，150°C 赶酸至 1ml 左右，消解液应呈澄清，用超纯水冲洗内罐数次，合并洗液定容至 25ml。同时做试剂空白。

表 2 样品微波消解程序

步骤	程序设定			实际压力 (atm)
	温度设定(°C)	压力设定 (atm)	保温时间(min)	
1	80	10	10	2.2
2	100	20	20	7.5
3	130	30	30	13.7
4	160	40	40	21.7
5	190	40	45	35

2 结果与讨论

2.1 消解条件的选择 样品的前处理技术是分析检测工作中的一个重要课题，所需要的时间一般占整个分析的 60%以上^[4]。国家标准方法主要是单个元素独立进行消解，以传统敞开式的湿法消解和干灰化法消解为主，此法在实际操作过程中易受到污染、被测组分易挥发损失、试剂消化量大、空白值高，同时样品前处理操作繁琐费时、环境污染重。微波消解技术用于食品样品的前处理克服了传统处理方法的缺点，它是在密闭的高压体系内进行消解，具有简单、快速、节能、省试剂、少污染、空白值低、避免痕量元素挥发损失且易实现自动化控制等优点，近年来已成为元素分析过程中普遍采用的一种样品消解技术。

2.2 试剂空白的控制元素的痕量分析需要将空白控制在一个很低的水平，杜绝外来污染对检测的影响。空白控制是一个实验成功的基础，空白过高会影响检出限及其稳定性，导致实验失败，空白的控制至关重要。玻璃器具具有吸收元素不易洗脱干净的特点，按照清洗程序也不能完全去除，反复清洗使用的玻璃器

具更明显，尤其当 20%硝酸浸泡液使用久浓度下降后，空白污染更加严重，将浓度提高至 50%可明显提高玻璃对铅镉吸附的去除能力，但需要大量的硝酸，易造成环境污染。本研究选择使用耐酸刻度塑料容量瓶，经比对校准容量合格后使用，在相同 20%硝酸浸泡液后，可反复清洗使用，其铅镉空白值显著低于玻璃量具定容的消化液，满足实验要求。

2.3 基体改进剂的选择基体改进剂有利于改善石墨炉原子吸收光谱法对铅和镉的测定，它可以提高灰化温度、减少或消除样品的背景干扰、提高灵敏度和稳定性等。石墨炉原子吸收光谱法对铅和镉的测定中，通常使用镁盐、钡盐等作为基体改进剂^[5]。本法采用混合型 2%磷酸二氢铵-胶体钡作为基体改进剂。影响钡剂基体改进效能的主要因素是钡剂的活性成分单质或氧化钡的形成效率及其粒径大小，胶体钡是一种通用型化学改进剂，成核粒径 5nm 左右，在样本干燥阶段即通过“嵌套效应”参与待测元素的基体保护，显著区别于普通钡剂需在灰化阶段才形成活性单质或氧化钡，从而避免待测元素在升温过程中的逸失损耗。另外，胶体钡高比表面积所产生的捕集效应可在较高的灰化温度下维持待测元素稳定，从而显著提升灰化温度，最大限度消除基质干扰，提高分析测定的准确性。磷酸二氢铵能让基体中难挥发成分转化成易挥发磷酸氢盐，在原子化前逸出，可将待测金属和钡组成稳定的合金，采用较高的灰化温度和原子化温度，减少基体干扰，提高测定的灵敏度，精密度和准确度，比单纯使用钡或者磷酸二氢铵要好。经过试验表明，吸入 5 μ l 时吸光度值最大，对于提高灰化温度、降低基体效应、增加信号的稳定性等效果最佳，使铅、镉元素的测定达到最满意的效果。

2.4 工作曲线的线性关系及检出限 配制 20.00 μ g/L 的铅标准应用液和 5.00 μ g/L 的镉标准应用液，仪器自动稀释成 0 μ g/L、2 μ g/L、4 μ g/L、8 μ g/L、10 μ g/L、20 μ g/L 的铅标准系列浓度和 0 μ g/L、0.5 μ g/L、1 μ g/L、2 μ g/L、3 μ g/L、5 μ g/L 的镉标准系列浓度，并自动添加基体改进剂后按仪器条件进行测定，自动生成回归方程。铅在 0 μ g/L~20 μ g/L 与镉在 0 μ g/L~5.00 μ g/L 浓度范围内，有良好的线性关系。分别对试剂空白进行 11 次测定，得出标准偏差，按照 3 倍标准偏差计算最低检出限。线性回归方程、相关系数及检出限见表 3

表 3 线性回归方程、相关系数及检出限

元素	线性回归方程	相关系数 r	检出限 (μ g/L)
Pb	$Y=0.00276x+0.0022$	0.9991	0.43
Cd	$Y=0.02377x+0.0021$	0.9990	0.021

2.5 检测方法的准确度和精密度 配制质量相同的大米样品 7 份，分别加入 2 μ g/L、4 μ g/L、8 μ g/L 铅标准和 1 μ g/L、2 μ g/L、4 μ g/L 镉标准，另一份样品不加标，作为本底值，分别做低、中、高三个浓度的加标回收试验，将加标样品与未加标样品同条件下处理后上机测定，计算其回收率。在相同条件下对每份进行 6 次平行样测定，计算精密度，结果见表 4。选择国家标准物质大米粉成分分析标准物质 GBW (E) 080684a 进行测定，做准确度试验，结果见表 5

表 4 铅和镉加标回收试验(n=6)

名称	元素	本底	加标	测定值 (μg/L)						平均回收率	RSD 值
大米	Pb	2.68	2	4.88	4.64	4.81	4.75	4.79	4.60	102.6	2.24
			4	6.48	6.55	6.61	6.88	6.75	6.69	99.5	2.17
			8	10.89	10.75	10.58	10.23	10.39	10.46	98.4	2.29
	Cd	0.586	1	1.62	1.70	1.58	1.55	1.66	1.72	105.4	4.09
			2	2.79	2.65	2.47	2.54	2.60	2.52	100.7	4.40
			4	4.22	4.46	4.59	4.28	4.37	4.40	95.1	2.99

表 5 铅和镉的准确度试验(n=6)

标准物质名称及编号	元素	测定值 μg/g						平均值 μg/g	标准值 μg/g
GBW (E) 080684a	Pb	0.239	0.238	0.220	0.230	0.240	0.227	0.232	0.226±0.019
	Cd	0.465	0.495	0.460	0.478	0.503	0.462	0.477	0.482±0.028

3 小结

元素分析是目前食品安全风险监测的重要内容之一，其中铅、镉元素因其存在显著生物毒性而成为必测对象。食品中有害元素的检测具有样品基体复杂、需要痕量分析、空白控制要求高等特点。探索一种选择性好、灵敏度高、稳定性好、抗干扰能力强、分析速度快，适用于自身实验室条件的方法成为了必须要做的事情。本报告主要针对食品安全风险监测工作中对有害元素需同时测定的要求，在遵循国标方法的基础上参考各类文献，优化各种实验条件后，建立起一套适用于本单位实验室实际的技术方法并形成作用指导书，其运行稳定，灵敏，准确。通过使用混合型的基体改进剂 2%磷酸二氢铵-胶体钡以提高灰化温度，采用不易吸附元素的耐酸塑料量具定容消化液以降低空白，建立了适宜于本单位实验室实际的微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定大米中铅和镉的方法。试验结果表明，本方法操作简便、快速、准确、污染少、稳定性好、灵敏度高，能满足国家对食品安全风险检测的要求，结果满意，可适用于大批量大米样品中铅和镉的测定。