

实验技术与方法

石墨炉原子吸收法测定高盐食品中的铅及其干扰消除的研究

胡曙光^{1,2}, 苏祖俭¹, 蔡文华¹, 何健飞³, 欧天成⁴, 黄振波⁵, 黄伟雄¹, 梁旭霞¹, 张学武¹

- (1. 广东省疾病预防控制中心 国家食品安全风险监测重金属参比实验室, 广东 广州 510300;
2. 中山大学生命科学院, 广东 广州 510275; 3. 清远市疾病预防控制中心, 广东 清远 526060;
4. 肇庆市疾病预防控制中心, 广东 肇庆 526060; 5. 河源市疾病预防控制中心, 广东 河源 517000)

摘要:目的 通过研究高盐食品中石墨炉原子吸收法测定铅的基体干扰模式, 探讨各种基体改进剂、升温程序和校正模式对减少或消除氯化钠干扰的效果与能力, 建立了石墨炉原子吸收法测定高盐食品中铅的方法。方法 采用微波消解、湿法消解、高压罐消解和直接稀释法4种前处理方式, 硝酸钯-磷酸二氢铵为混合基体改进剂, 标准加入法测定高盐食品中铅含量。结果 选择283.3 nm为测定波长, 磷酸二氢铵-硝酸钯作为基体改进剂, 标准加入法为校正模式, 在盐度2.2%以下可消除氯化钠的基体干扰。该方法的线性范围为1.8~40.0 μg/L, 当称样量为0.5 g, 定容量为10 ml时, 定量限为0.036 mg/kg。结论 在较高的盐度中, 该方法可消除石墨炉原子吸收测定食品中铅的基体干扰, 提高了分析结果的准确性和可靠性。本研究为国标的修订与整合做好了技术储备。

关键词: 高盐食品; 铅; 石墨炉原子吸收法; 痕量分析; 食品污染物; 食品安全

中图分类号: R155.5; P618.42 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015)04-0394-05

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.04.010

The determination of lead and interference elimination in high salty food by GFAAS

HU Shu-guang, SU Zu-jian, CAI Wen-hua, HE Jian-fei, OU Tian-cheng, HUANG Zhen-bo,
HUANG Wei-xiong, LIANG Xu-xia, ZHANG Xue-wu

(Reference Laboratory of Heavy Metals of National Food Safety Risk Monitoring, Guangdong Provincial
Centre for Disease Control and Prevention, Guangdong Guangzhou 510300, China)

Abstract: Objective A method of determination of lead in high salty food by GFAAS was established, and the interference model, various matrix modifiers, temperature program and correction model were explored. **Methods** Lead in high salty food was measured by standard addition method with Pd (NO₃)₂-NH₄H₂PO₄ as mixed matrix modifier after four kinds of pretreatment methods including microwave digestion, wet digestion, high-pressure tank digestion and direct dilution were adopted. **Results** While the salinity was below 2.2%, the interference could be eliminated by standard addition method with Pd (NO₃)₂-NH₄H₂PO₄ at the wavelength of 283.3 nm. The linear range was 1.8-40 μg/L. When 0.5 g sample were diluted to 10 ml, the limit of quantification was 0.036 mg/kg. **Conclusion** This method could eliminate the interference of high salinity during lead determination by GFAAS and improve the accuracy and reliability. The study provided good technical reserves for the revision and integration of national standards were established.

Key words: High-salt foods; lead; graphite furnace atomic absorption spectrometry; trace analysis; food contaminant; food safety

铅是慢性和积累性毒物^[1], 经食物链进入人体并造成危害^[2-3], 对儿童生长和智力发育影响较大^[4]。2010年, 食品添加剂与污染物联合专家委员会(JECFA)根据评估结果取消了铅的健康指导阈值, 认为人对铅的摄入量越低越好。为保障公众身

体健康和生命安全, 世界各国及有关国际组织越来越重视食品中铅的暴露状况研究以及相应的风险监测、风险评估和标准制修订^[5-6]。

修订与整合食品中铅测定标准的关键是完善原有的石墨炉原子吸收光谱法^[7], 但原有的国标测定高盐食品存在一些问题, 主要是不使用含钯的基体改进剂时, 氯化钠产生的基体干扰难于避免, 对分析准确性影响较大^[8]。另外, 国家食品安全标准还规定了某些高盐类食品的铅限量值^[9]: 调味品≤1.0 mg/kg, 食用盐≤2 mg/kg, 也对准确测定这类高

收稿日期: 2015-02-13

基金项目: 广东省医学科研基金课题(A2013068); 2014年食品安全
国家标准整合项目(ZHENGHE-2014-347)

作者简介: 胡曙光 男 副主任技师 研究方向为食品检验与食品
安全风险监测 E-mail: tony_hsg@163.com

盐食品中的痕量铅提出较高的要求。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

VARIAN-240Z 石墨炉原子吸收光谱仪(美国 Varian)、MWS-2 高压密闭微波消解系统(附聚四氟乙烯消解罐,意大利 Milestone ETHOS A)、压力消解罐(配有聚四氟乙烯消解内罐)、AED-440 可调式控温电热炉、恒温干燥箱、LabTech-EH20B 控温电热板。

优级纯硝酸、硝酸钡-磷酸二氢铵混合溶液(0.2 + 20) g/L、铅标准储备液[GSB G 62071-90(8201), 1 000 mg/L, 国家钢铁材料测试中心]、铅标准使用液(100 μg/L)。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理

微波消解:称取样品 0.2 ~ 0.6 g(精确至 0.001 g)于微波消解罐中,加入 5 ml 硝酸,按照微波消解的操作步骤消解样品(参考条件:25 ~ 140 °C 10 min、升至 140 ~ 160 °C 10 min、升至 160 ~ 190 °C 20 min)。冷却后取出消解罐,在电热板上于 140 ~ 160 °C 赶酸至 0.5 ~ 1.0 ml。消解罐放冷后,将消化液转移至 10 ml 容量瓶中,用少量水洗涤消解罐 2 ~ 3 次,合并洗涤液,用水定容至刻度,混匀备用。同时做试剂空白试验。

湿法消解:称取样品 0.5 ~ 3 g(精确至 0.001 g)于带刻度消化管中,加入 10 ml 硝酸、0.5 ml 高氯酸,在可调式电热炉上消解(参考条件:120 °C 0.5 ~ 1 h、升至 180 °C 2 ~ 4 h、升至 200 ~ 220 °C)。若消化液呈棕褐色,再加硝酸,消解至冒白烟,若消化液呈无色透明或略带黄色,取出消化管,冷却后用水定容至 10 ml,混匀备用。同时做试剂空白试验。

高压罐消解:称取样品 0.3 ~ 1 g(精确至 0.001 g)于消解内罐中,加入 5 ml 硝酸。盖好内盖,旋紧不锈钢外套,放入恒温干燥箱,140 ~ 160 °C 保持 4 ~ 5 h。在箱内自然冷却至室温,缓慢旋松外罐,取出消解内罐,放在可调式电热板上于 140 ~ 160 °C 赶酸至 0.5 ~ 1.0 ml。冷却后将消化液转移至 10 ml 容

量瓶中,用少量水洗涤内罐和内盖 2 ~ 3 次,合并洗涤液于容量瓶中并用水定容至刻度,混匀备用。同时做试剂空白试验。

直接稀释法:称取液体样品 0.5 ~ 2 g(精确至 0.001 g)于 10 ml 容量瓶中,加水至刻度。同时做试剂空白试验。

1.2.2 仪器测试条件

调节仪器性能至最佳状态,测定方式:峰高法,塞曼校正背景法。参考条件:波长 283.3 nm,狭缝 0.5 nm,灯电流 8 ~ 12 mA。升温程序为:85 ~ 130 °C 干燥 30 ~ 50 s,600 ~ 800 °C 灰化 20 s,2 000 ~ 2 300 °C 原子化 4 ~ 5 s。

1.2.3 标准曲线法

使用硝酸溶液(1:99, V/V)配置 6 个点以上的标准曲线:0 ~ 30.0 μg/L。取铅标准系列溶液 10 μl、硝酸钡-磷酸二氢铵混合溶液(0.2 + 20) g/L 5 μl,注入石墨炉中测定,测吸光值并绘制标准曲线,然后再测定样品消化液和试剂空白。

1.2.4 标准加入法

分别移取样品制备液 1.00 ml 于 10 ml 容量瓶中,加入铅标准使用液(100 μg/L) 0、0.50、1.00、1.50、2.00、3.00 ml 用水定容至刻度,混匀备用。分别取上述溶液 10 μl,硝酸钡-磷酸二氢铵混合溶液 5 μl(可根据使用仪器选择最佳进样量),注入石墨管,原子化后测其吸光度值。以标准系列浓度为横坐标,以对应的吸光度为纵坐标作图,找出工作曲线延长线在横轴上的截距,再换算出样品中铅的含量。同时做试剂空白试验。

2 结果与分析

2.1 测定波长的选择

在不同含盐基体条件下,比较石墨炉原子吸收法在 217.0 和 283.3 nm 两条最常用的灵敏线测定铅的参数^[10],由表 1 可知采用 283.3 nm 波长测得的各项技术参数要好于采用 217.0 nm 的。因此选择 283.3 nm 为石墨炉原子吸收法测定高盐食品中铅的测定波长。

表 1 两条灵敏线测定含盐基体溶液中铅的各项参数

Table 1 Parameters of lead determination in saline solution between two sensitive lines

波长 /nm	线性相 关系数	LOD /(μg/L)	LOQ /(μg/L)	RSD(水) /%	RSD(0.1% NaCl) /%	RSD(0.5% NaCl) /%
217.0	0.997 2	0.60	2.0	3	7	10
283.3	0.999 9	0.43	1.4	2	2	3

注:测定 RSD 的铅含量为 20 μg/L,测定次数为 7 次;LOD 和 LOQ 由 21 次空白的标准偏差测得

2.2 氯化钠对铅测定的干扰机理

在铅含量为 20 μg/L、波长为 283.3 nm 和不加基体改进剂的条件下,采用 450、550 和 650 °C 3 种灰化

温度测定并制作盐度-回收率曲线(见图 1),可发现 450 °C 灰化温度只存在一种正偏离,而 550 和 650 °C 灰化温度则存在着测定先抑制、后上扬的正、负两种

偏离。因此,氯化钠对石墨炉原子吸收仪测定铅同时存在着两种干扰机理:形成氯化铅损失干扰^[11]——在高盐和高温体系中,容易形成氯化铅(熔点 501 °C,沸点 950 °C)而造成损失。即低于氯化铅熔点的 450 °C 灰化温度曲线没有负偏离,不会造成铅损失,而 550 或 650 °C 灰化温度曲线有负偏离,可造成不同程度的铅损失;形成氯化钠分子吸收干扰^[11-12]——随着盐度的增加,与石墨炉测定波长 283.3 nm 相互叠加的氯化钠分子吸收越来越强,形成的正偏离越来越大,即 450 °C 灰化温度在 0.8% 盐度逐渐产生正偏离,而 550 和 650 °C 灰化温度在 1.4% 盐度和 1.6% 盐度出现正偏离,并越来越大。

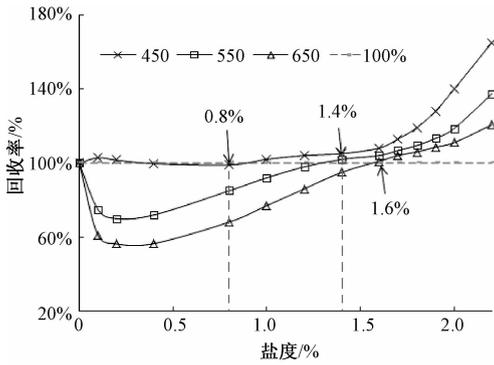


图 1 3种灰化温度的盐度-回收率曲线

Figure 1 Salinity-recover curves of three ash temperatures

2.3 基体改进剂与升温程序的选择

2.3.1 各种基体改进剂的最佳升温程序

模拟基体(1% 氯化钠、1% 蔗糖、1% 麦芽糖和 1% 可溶性淀粉)试验中,用正交优选法对各种基体改进剂^[7,13]的升温程序进行 3 个因素(基体改进剂、灰化温度和原子化温度)的选择,并作了一些研究与探讨。以 1 800 °C 作为原子化温度测定模拟基体中 20 μg/L 铅,得到最佳灰化温度和各种基体改进剂的灰化温度-吸收度曲线,见表 2 和图 2。在各种基体改进剂的最佳灰化温度下测定模拟基体中 20 μg/L 铅,得到各种基体改进剂的原子化温度-吸收度曲线和最佳原子化温度,见图 3 和表 2。经过

表 2 不同基体改进剂的最佳升温条件

Table 2 Best temperature programming of different matrix modifiers

基体改进剂	灰化温度/°C	原子化温度/°C	最大吸光度	盐度/%
无	450	1 200	0.166 2	0.8
磷酸二氢铵(20 g/L)	500	1 350	0.159 4	1.0
硝酸铵(20 g/L)	500	1 250	0.121 2	1.2
硝酸钡(0.2 g/L)	600	1 600	0.205 7	1.4
磷酸二氢铵-硝酸钡(20 + 0.2 g/L)	650	1 800	0.219 4	1.6

注:GB 5009.12—2010《食品安全国家标准 食品中铅的测定》^[7]采用磷酸二氢铵为基体改进剂

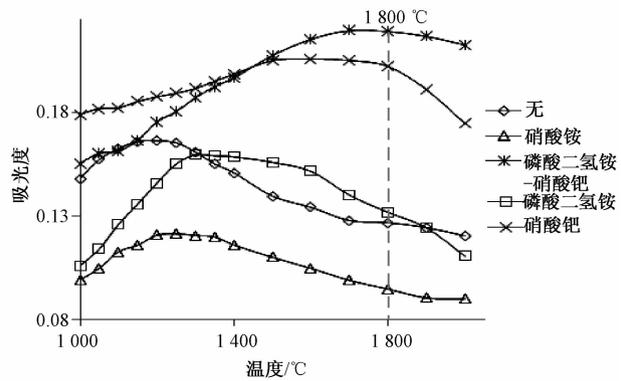


图 2 各种基体改进剂的灰化温度-吸光度曲线

Figure 2 Ash temperature-absorbency curves of different matrix modifiers

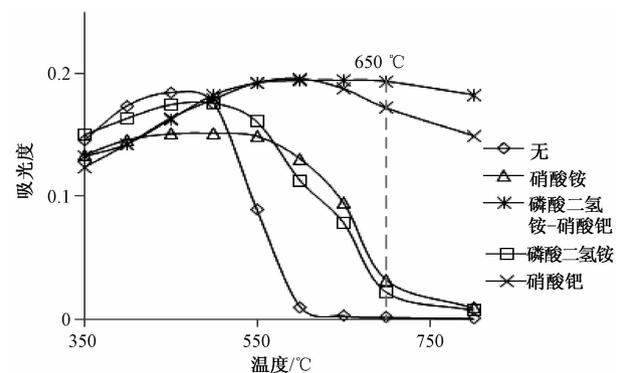


图 3 各种基体改进剂的原子化温度-吸光度曲线

Figure 3 Atomic temperature-absorbency curves of different matrix modifiers

试验,确认最佳基体改进剂为硝酸钡-磷酸二氢铵,最佳升温程序为 650 °C 灰化,1 800 °C 原子化。

2.3.2 各种基体改进剂的抗盐能力

采用各种基体改进剂的最佳升温条件,测定了不同盐度体系中 20 μg/L 铅的盐度-回收率曲线,见图 4。随着盐度增加,使用硝酸钡(灰化温度 600 °C)、磷酸二氢铵(灰化温度 500 °C)和硝酸铵(灰化温度 500 °C)基体改进剂都产生不同程度的负偏离的回收率,而不使用基体改进剂(灰化温度 450 °C)和使用磷酸二氢铵-硝酸钡(灰化温度 650 °C)都没有产生负偏离(氯化铅损失干扰)。这说明足量的磷酸二氢铵-硝酸钡基体改进剂既能提高灰化温度,又具有最佳的改进效果:在高温灰化时可去除氯化钠和抑制氯化铅的产生,避免铅损失^[11,14-15]。

但随着盐度的增加,无论哪种基体改进剂都会产生正偏离的回收率,其中磷酸二氢铵-硝酸钡在盐度 1.6% 产生正偏离,抗盐能力最强,即磷酸二氢铵-硝酸钡的抗盐能力(盐度 1.6%) > 硝酸钡(盐度 1.4%) > 磷酸二氢铵(盐度 1.2%) > 硝酸铵(盐度 1.0%) > 不使用基体改进剂(盐度 0.8%)。

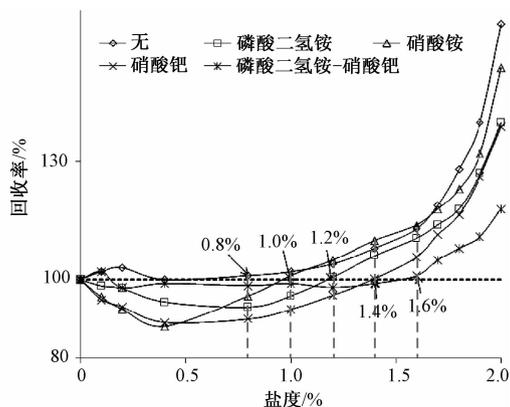


图4 各种基体改进剂的盐度-回收率曲线

Figure 4 Salinity-recover curves of different matrix modifiers

2.3.3 最佳基体改进剂的选择

通过图2、3和4,可得出不同基体改进剂的最佳升温条件和抗盐能力(见表2)。因此,原有国标采用的磷酸二氢铵作为基体改进剂并不是最佳选择,采用磷酸二氢铵-硝酸钡作为基体改进剂才是最佳选择,可得到最高的灰化温度、灵敏度和抗盐能力。

2.4 校正方式的选择

采用磷酸二氢铵-硝酸钡作为基体改进剂,使用两种校正方式测定 20 μg/L 铅的盐度-回收率曲线(见图5),可发现两种校正方式的校正能力(抗盐能力)。把回收率开始偏离的盐度,作为校正方式无效、不能避免干扰的终点。即:0%~1.6%盐度时,

采用磷酸二氢铵-硝酸钡为基体改进剂的标准曲线法测定,可避免基体干扰;0%~2.2%盐度时,采用磷酸二氢铵-硝酸钡为基体改进剂的标准加入法测定,可避免基体干扰。

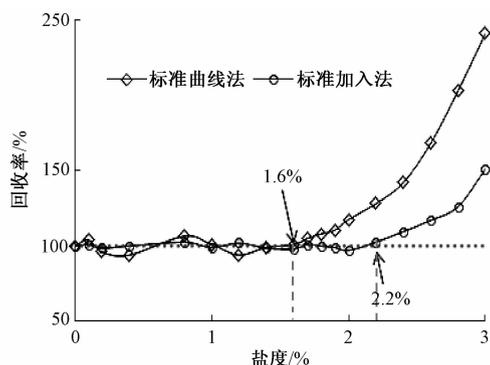


图5 各种校正方式的盐度-回收率曲线

Figure 5 Salinity-recover curves between two calibration modes

两种校正方式的测定参数见表3,由于标准加入法在抗盐度以及方法定量限都略优于标准曲线法。因此,石墨炉原子吸收法测定高盐食品中铅尽可能采用标准加入法的校正模式。

2.5 4种前处理方式的比较

采用4种前处理方式,石墨炉原子吸收标准加入法测定酱油和含盐饮料的各项参数见表4,4种前处理方式的加标回收率和精密度无明显差异。

表3 两种校正方式的测定参数

Table 3 Parameters of lead determination between two calibration modes

校正方式	线性范围 /(μg/L)	线性方程	线性系数 <i>r</i>	LOD /(μg/L)	LOQ /(μg/L)	方法定量限 /(mg/kg)	盐度 /%
标准曲线	2.0~40.0	$y = 0.00821x - 0.00047$	0.999 6	0.6	2.0	0.040	1.6
标准加入	1.8~30.0	$y = 0.00320x + 0.00857$	0.998 9	0.5	1.8	0.036	2.2

注:方法定量限按照称样量为0.5 g,定容量为10 ml计算

表4 4种前处理方式测定样品中铅的加标回收率和精密度

Table 4 Recovers and precisions of lead determination of four digestions

前处理方式	加标值 /(mg/kg)	酱油				含盐饮料			
		本底测定(<i>n</i> = 7)		加标测定(<i>n</i> = 3)		本底测定(<i>n</i> = 7)		加标测定(<i>n</i> = 3)	
		均值 /(mg/kg)	相对偏差 /%	均值 /(mg/kg)	平均回收率 /%	均值 /(mg/kg)	相对偏差 /%	均值 /(mg/kg)	平均回收率 /%
微波消解	0.100			0.318	106			0.182	98
	0.200	0.202	2.1	0.402	99	0.081	2.4	0.292	95
	0.400			0.591	92			0.460	104
湿消解	0.100			0.296	90			0.190	101
	0.200	0.193	4.5	0.397	104	0.079	3.0	0.304	109
	0.400			0.593	92			0.462	95
高压罐消解	0.100			0.306	90			0.183	103
	0.200	0.203	2.5	0.404	106	0.080	2.3	0.284	102
	0.400			0.590	96			0.473	95
直接稀释	0.100			0.306	98			0.180	101
	0.200	0.204	1.5	0.404	98	0.080	1.0	0.281	99
	0.400			0.601	104			0.484	102

2.6 各类高盐食品中铅的测定结果

采用微波消解法,石墨炉原子吸收标准加入法测定广东各地区部分高盐食品中铅含量测定结果,见表5。测定结果表明,大多数高盐食品铅含量范围在 $<0.036 \sim 0.77$ mg/kg,本方法能满足大多数高盐食品中铅含量的检测要求。

表5 广东各地区部分高盐食品中铅含量的测定结果(mg/kg)

样品种类	测定数	均值	中位数	范围
食盐	16	0.14	0.19	$<0.036 \sim 0.27$
酱油	17	0.05	<0.036	$<0.036 \sim 0.17$
辣椒酱	15	0.05	<0.036	$<0.036 \sim 0.10$
沙拉酱	12	0.10	0.08	$<0.036 \sim 0.18$
腌制蔬菜	24	0.08	0.04	$<0.036 \sim 0.30$
腌制肉类	15	0.07	0.05	$<0.036 \sim 0.22$
咸蛋	17	0.12	0.17	$<0.036 \sim 0.77$
盐渍凉果	21	0.06	0.08	$<0.036 \sim 0.16$
含盐饮料	22	0.04	<0.036	$<0.036 \sim 0.08$

3 小结

本文通过试验,阐明了氯化钠对石墨炉法测定铅的两种共同作用的基体干扰模式:氯化铅汽化损失(负干扰)和氯化钠分子吸收(正干扰),优选了铅测定的波长、基体改进剂、升温程序和校正方式,为国家食品安全标准修订与整合做好了技术储备。

参考文献

[1] Reily C. 食品的金属污染[M]. 第一版. 北京:轻工业出版社, 1986:90-130.

- [2] Eklund G, Oskarsson A. Exposure of cadmium from infant formulas and weaning foods [J]. Food Additives and Contaminants, 1999, 16(12):509-519.
- [3] Oskarsson A, Widell A, Ing-Marie O, et al. Cadmium in food chain and health effects in sensitive population groups [J]. Biometals, 2004, 17(5):531-534.
- [4] Heard M J, Chamberlain A C. Effect of minerals and food on uptake of lead from the gastrointestinal tract in humans [J]. Human Toxicology, 1982, 1(4):411-415.
- [5] 全国人民代表大会常务委员会. 中华人民共和国食品安全法[J]. 中国食品卫生杂志, 2009, 21(2):172-182.
- [6] Smith M. Food safety in Europe (FOSIE): risk assessment of chemicals in food and diet; overall introduction [J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40(2/3):141-144.
- [7] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.12—2010 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [8] 姜杰, 林凯, 张慧敏, 等. 高盐食品中铅的石墨炉原子吸收光谱测定法[J]. 职业与健康, 2012, 28(2):187-189.
- [9] 中华人民共和国卫生部. GB 2762—2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2013.
- [10] 张萍. 邻近非共振线背景校正-火焰原子吸收法测定酱油中铅[J]. 化学分析计量, 2006, 15(4):66-67.
- [11] 殷秋妙, 余爱平, 赵沛华. GFAAS 测定铅镉的基体改进技术研究进展[J]. 广东农业科学, 2011(8):138-142.
- [12] 郭明才. 邻近非共振线校正背景-火焰原子吸收光谱法测定高盐食品中的铅[J]. 光谱实验室, 2013, 30(6):3017-3021.
- [13] 庄会荣, 刘长增, 陈继诚, 等. 原子吸收光谱法测定铅的进展[J]. 理化检验:化学分册, 2003, 39(7):430-433.
- [14] 王春来. GFAAS 测定高钙样品中铅含量的基体改进剂探讨[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(4):626-627.
- [15] 刘献新, 李清昌. 石墨炉原子吸收分析中的基体改进技术及应用[J]. 分析实验室, 2008, 27(增刊):477-480.

· 资讯 ·

美国修订氟酰胺的最大残留限量

7月22日,美国环保署发布对氟酰胺(Novaluron)的残留限量要求,本规则于2015年7月22日起生效,具体限量如下:

农药名称	产品中英文名称	产品英文名称	限量要求/(ppm)
氟酰胺(Novaluron)	鳄梨	Avocado	0.6
	肉质豆类	Bean, succulent	0.7
	胡萝卜	Carrot	0.05
	樱桃亚组 12~12A	Cherry subgroup 12-12A	8
	仁果类水果,组 11~10	Fruit, pome, group 11-10	3
	桃亚组 12~12B	Peach subgroup 12-12B	1.9
	李子	Plum, prune, dried	3
	李亚组 12~12C	Plum subgroup 12-12C	1.9
	瓜类蔬菜,组 9	Vegetable, cucurbit, group 9	0.2
	果实类蔬菜,组 8~10	Vegetable, fruiting, group 8-10	1

(来源:食品伙伴网)

(相关链接:<http://news.foodmate.net/2015/07/320697.html>)