

Atomic Absorption

作者：

Qiuli Liu

PerkinElmer Inc.
Shanghai, China

石墨炉原子吸收光谱法搭配氘灯背景校正技术对大米中的铅和镉进行快速消解分析

简介

铅 (Pb)、镉 (Cd) 等有毒元素因环境污染进入食物链。大米是亚洲地区最常见的粮食。大米能够从土壤中快速吸收铅和镉元素，进而通过饮食严重影响人体健康。^{1,2} 因此需对这些有毒元素的浓度进行严格监测。亚洲国家，尤其是中国，对食物中铅和镉的限定浓度有着严格规定；因此，开发一种简单、可靠的大米中铅和镉微量浓度测定方法尤为重要。

欧盟和中国规定粮食中铅和镉的最大允许浓度必须低于 0.2mg/kg (欧洲委员会条例 EC 1881/2006 和中国国标 GB 2715-2016《卫生标准》)。石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 是一项官方推荐的用于检测各类食物中微量元素的技术 (GB/T 5009.15-2017、GB/T 5009.12-2017 和 EN 14083:2003)。在 GFAAS 分析前，通常利用微波消解、压力罐消解、干法灰化、湿法消解等方法对食物样品进行预处理。这些常规消解程序通常操作很复杂且耗时较长 (2-4 小时甚至更长)。此外，这些方法需要大量具有腐蚀性和氧化性的试剂，增加了样品污染的可能性，从而导致分析结果不准确。然而，由 PerkinElmer 公司开发并验证³ 的快速消解能够有效缩短样品制备的时间，同时还能减少强腐蚀性酸和氧化剂的使用并降低样品污染的可能性。

在该实验中，首先通过快速消解对米粉进行预处理，然后利用珀金埃尔默 PinAAcle™ 900H 石墨炉原子吸收光谱仪进行分析。据此建立并验证了一种快速、经济、准确的稻米中铅和镉微量浓度分析方法。

实验条件

样品制备

通过方便迅速的快速消解方法对样品进行预处理，操作过程如下：精确称取 0.5g 米粉样品于 50mL 聚丙烯离心管中；加入 1.5mL 浓硝酸后，将离心管放置于石墨消解装置（珀金埃尔默 SPB 系列）中；此时离心管加盖但不完全旋紧；在 120℃ 下加热 30 分钟后即可，所得溶液如图 1 所示；最后利用去离子水将样品定容至 25mL。样品消解过程大大缩短至半个小时。

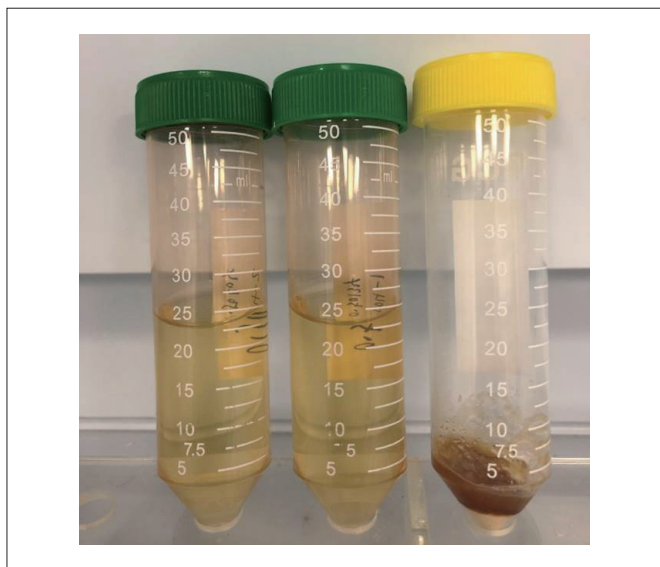


图 1. 大米粉快速消解前（黄色盖子）、快速消解后（绿色盖子）示意图。

仪器

利用 PinAAcle 900H 原子吸收（AA）光谱仪（美国康涅狄格州谢尔顿市珀金埃尔默公司）进行测量—PinAAcle 900T、900Z 光谱仪也可用于此应用。³ PinAAcle 900H 配备了 Syngistix™ 原子吸收软件用于样品分析、数据报告和结果存档—还可以使用 Syngistix™ AA Express™ 软件。PinAAcle 900H 还配备了 HGA 石墨炉和氙灯连续光源背景校正功能、AS900 自动进样器、水再循环装置系统、高速自动波长传动装置、灯源自动选择功能以及无极放电灯（EDL）电源。PinAAcle 900 光谱仪中光纤的使用最大限度地提高了光通量，从而改善了检出水平。

本次实验中对未知样品 A 和能力验证测试样品 B 中的铅（Pb）和镉（Cd）进行了测量。同时利用有证标准物质（CRM）—米粉 NIST 1568 来验证消解和分析方法。各样品通过快速消解制备两份（FD1, FD2）。仪器条件如表 1 所示，石墨炉温度程序如表 2 和表 3 所示。

表 1. 使用 PinAAcle 900H 光谱仪分析稻米中铅和镉浓度的仪器条件

参数	铅 (Pb)	镉 (Cd)
波长 (nm)	283.31	228.80
狭缝宽度 (nm)	0.7	0.7
灯类型 *	HCL	EDL
信号处理	峰面积	峰面积
读数时间 (sec)	5	5
样品体积 (μL)	12	12
稀释剂体积 (μL)	12	12
基体改进剂	0.05% Pd(NO ₃) ₂	0.3% Pd(NO ₃) ₂
基体改进剂体积 (μL)	5	5
校准方程	标准加入法, 校准	标准加入法, 校准
加入标准浓度 (μg/L)	0, 5, 10, 15, 20	0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0

* 大米中镉浓度测定结果可通过 HCL 灯和 EDL 灯获得。但是，实际使用了检出限和灵敏度更好的镉 EDL 灯。

表 2. 使用 PinAAcle 900H 光谱仪分析稻米中铅浓度的优化温度程序

铅 (Pb)				
温度 (°C)	坡升 (s)	保持时间 (s)	内部气体流量 (mL/min)	气体类型
120	5	30	250	正常
150	30	30	250	正常
700	10	20	250	正常
1800	0	5	0	正常
2600	1	5	250	正常

表 3. 使用 PinAAcle 900H 光谱仪分析稻米中镉浓度的优化温度程序

镉 (Cd)				
温度 (°C)	坡升 (s)	保持时间 (s)	内部气体流量 (mL/min)	气体类型
120	5	30	250	正常
150	30	30	250	正常
650	10	20	250	正常
1900	0	5	0	正常
2600	1	5	250	正常

结果和讨论

铅和镉的标准加入校准曲线如图 2 所示，相关系数 R^2 值均 ≥ 0.999 ，证明分析线性较好。校准标准品和样品的峰型如图 3 和图 4 所示。相同的出峰时间和峰型证明标准加入法有效消除了基体干扰。

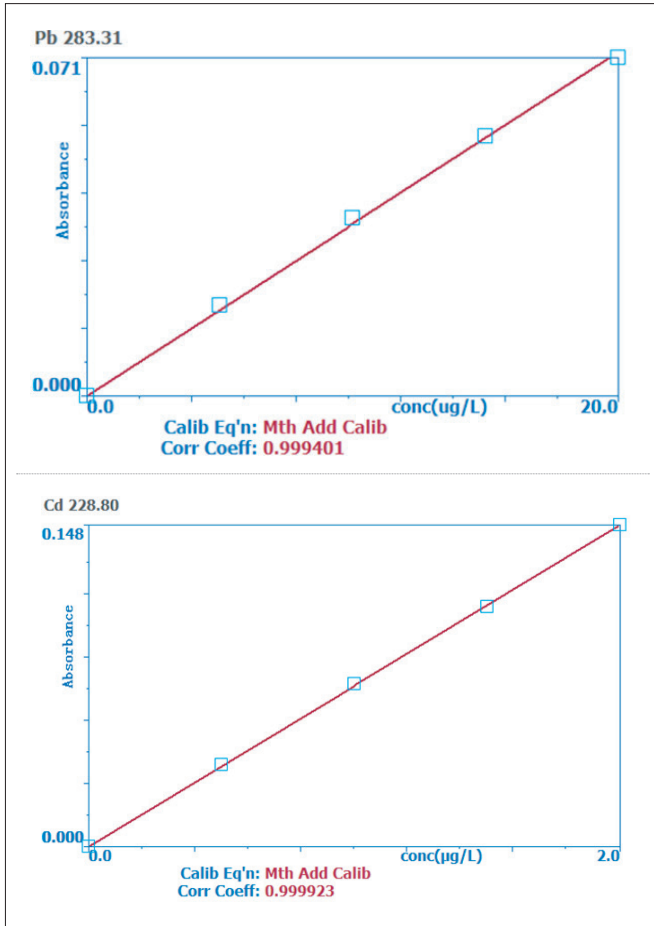


图 2. 大米中铅（上）和镉（下）的标准加入曲线。

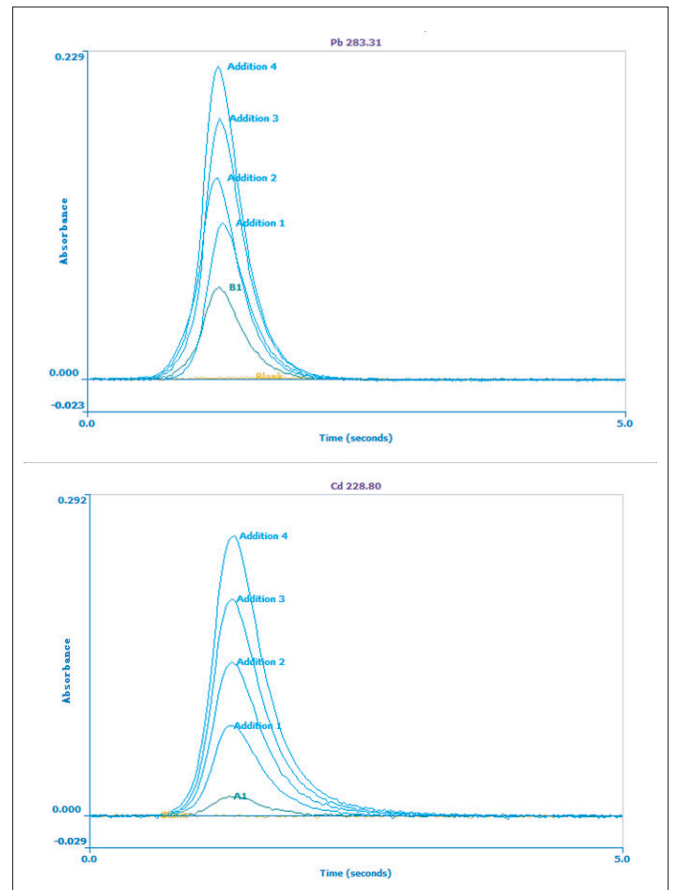


图 3. 标准加入校准中铅（上）和镉（下）测定谱图。

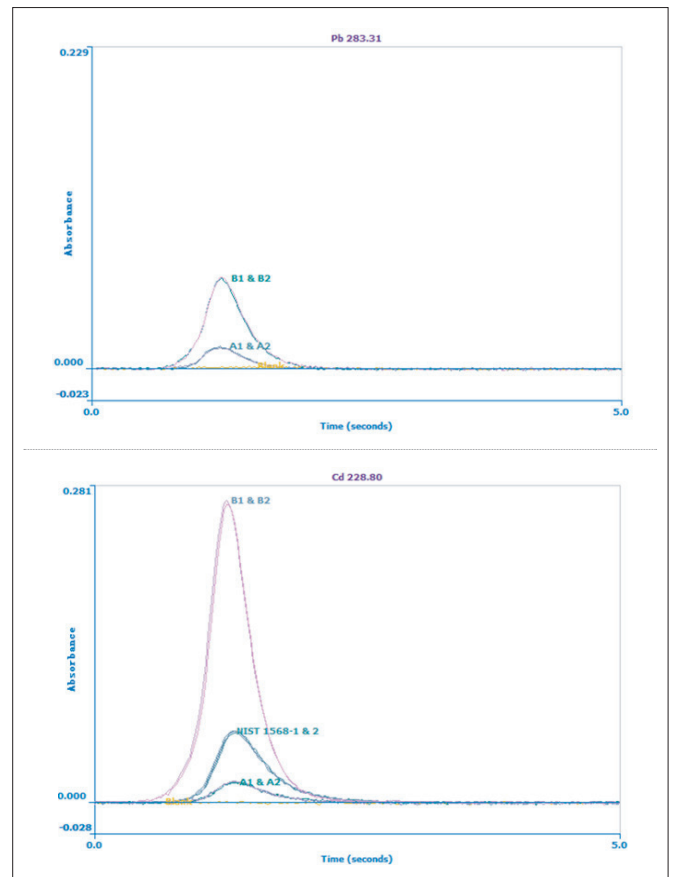


图 4. 两种样品、NIST 1568 及其复制品中铅（上）和镉（下）测定谱图。

方法检出限计算结果汇总如表 4 所示。方法检出限远低于规定浓度，这说明较小的样品体积（12 μ L）对检出限没有影响，另外也证明 PinAAcle 900H 能够测量复杂基质中的低浓度物质。

表 4. 使用 PinAAcle 900H 光谱仪的方法检出限

分析物	方法检出限 (3σ , $\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	计算值	规定值	
Pb	13	20 ^a	20 ^b
Cd	0.8	1.0 ^c	20 ^b

(0.5g 样品稀释至 25mL; ^a: GB 5009.12-2017 规定值;

^b: (EC) 1881/2006 号条例规定值; ^c: GB 5009.15-2014 规定值。)

表 5. 使用 PinAAcle 900H 光谱仪分析通过快速消解预处理的 NIST 1568

分析物	标准值 (mg/kg)	测量值 (mg/kg)
Pb	不适用	不适用
Cd	0.029 \pm 0.004	0.027

样品 A 和样品 B 分析结果汇总如表 6 所示。因为样品中浓度较高，所以样品 B 中镉浓度分析过程中采用了在线稀释。该方法的准确度与先前使用 PinAAcle 900T GFAAS（配备塞曼背景校正功能）完成的实验准确度高度一致，并且镉和铅分析中 RSD% 均小于 1.0%，再次证明了该方法的精密性。

表 6. 稻米 (mg/kg) 中铅 (上) 和镉 (下) 的检测结果。

样品	铅 (mg/kg)			
	FD1	RSD (%)	FD2	RSD (%)
A	0.083	<1	0.081	<1
B*	0.394	<1	0.399	<1

* 能力验证测试结果为 0.390 mg/kg 。

样品	镉 (mg/kg)			
	FD1	RSD (%)	FD2	RSD (%)
A	0.077	<1	0.082	<1
B*	0.378	<1	0.371	<1

* 能力验证测试结果为 0.370 mg/kg 。

结论

经证实，快速消解是一种简单、有效、准确的稻米预处理技术。配备 HGA 石墨炉和氙灯背景校正功能的 PinAAcle 900H 原子吸收光谱仪能够有效降低大米样品基质的干扰—CRM 分析结果和较低的相对标准偏差表明，PinAAcle 900H 原子吸收光谱仪具备食品基质中痕量重金属检测所需的超高灵敏度、准确度和精密度。该应用能够扩展至粮食，如玉米、大豆，奶粉，果蔬等各类食品中的重金属分析。

参考文献

1. IARC: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php.
2. U.S. ATSDR: <https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=6&po=12>.
3. Fast Digestion Analysis of Lead and Cadmium in Rice Using GFAAS with Longitudinal Zeeman Background Correction, S. Wei, R-K. Yang, Q-L. Liu, PerkinElmer, Shanghai, China.

所用耗材

组件	说明	产品编码
石墨消解器	SPB 50-24, 24 位, 50mL 115/230 V	N9300802
	SPB 50-48, 48 位, 50mL 115/230 V	N9300803
镉灯	空心阴极灯 (HCL)	N3050115
	无极放电灯 (EDL)	N3050615
铅灯	空心阴极灯 (HCL)	N3050157
	无极放电灯 (EDL)	N3050657
HGA 石墨管	带有集成平台的热解涂层石墨管	NB3001262 (5 支) B3001264 (20 支) N9300651 (40 支)
镉标准品	1000 ppm, 基质为 2% HNO_3	N9300176 (125 mL)
		N9300107 (500 mL)
铅标准品	1000 ppm, 基质为 2% HNO_3	N9300175 (125 mL)
		N9300128 (500 mL)
基体改进剂 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	1% 钯, 50 mL	B0190635
尖底离心管	50 mL- 500 支	B0193234