

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定亚热带水果中铅*

Determination of Lead in Subtropical Fruits with Microwave Digestion and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

唐昭领¹, 莫建光^{2**}, 王天顺³, 牙禹³

TANG Zhao-ling¹, MO Jian-guang², WANG Tian-shun³, YA Yu³

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004; 2. 广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022; 3. 农业部甘蔗品质监督检验测试中心, 广西南宁 530007)

(1. Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Guangxi Research Center of Analysis and Testing, Nanning, Guangxi, 530022, China; 3. Quality Inspection and Test Center of Sugarcane, Ministry of Agriculture, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要:【目的】制备密闭微波消解样品, 建立石墨炉原子吸收光谱法测定亚热带水果中铅的方法。【方法】样品经硝酸消解, 所得溶液蒸发浓缩后定容至 25 mL, 取适量用石墨炉原子吸收光谱法测定, 并优化微波消解条件和仪器测定条件, 对各种最佳分析条件进行探讨和验证。【结果】在最佳工艺条件下, 铅的校准曲线在 0~8.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性, 方法检出限为 1.247 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 4.7%, 回收率为 95.0%~102.0%。用标准物质进行对照, 其测定值均在给定的标准值范围内。【结论】该方法具有操作简单、灵敏度高、回收率和重复性好等特点, 适合亚热带水果中铅含量的测定。

关键词:微波消解 石墨炉原子吸收光谱法 铅 亚热带水果

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2015)02-0160-04

Abstract:【Objective】The aim of this study was to establish the method that the samples were digested with microwave and the Pb content in subtropical fruits was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry.【Methods】The subtropical fruit samples were digested with HNO_3 solutions, the digested solution was heated to eliminate HNO_3 and the final volume was made to 25 mL. Microwave conditions and operational conditions of graphite furnace atomic absorption spectrometry were optimized, and the various optimal analytical conditions were investigated and verified.【Results】The calibration curve was linear in the range of 0~8.0 $\mu\text{g/L}$ for Pb with detection limit of 1.247 $\mu\text{g/L}$, RSD was 4.7%, and the recoveries were between 95.0% and 102.0%. The determination results of Pb in standard sample were agreed with the standard value.【Conclusion】The method is simple and reveals high sensitivity, good recovery rate and repeatability, and it can be used for the determination of lead in subtropical fruits.

Key words: microwave digestion, graphite furnace atomic absorption spectrometry, lead, subtropical fruits

DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.20140504.014

Guangxi Sciences, Vol 22 No 2, April 2015

收稿日期: 2014-03-23

作者简介: 唐昭领(1984-), 男, 硕士研究生, 主要从事食品质量控制研究。

* 广西科技基础条件平台建设项目(08-05-01D)资助。

** 通讯作者: 莫建光(1955-), 男, 教授级高级工程师, 主要从事食品质量控制研究, E-mail: bh10771@163.com。

0 引言

【研究意义】亚热带水果种类繁多,主要包括荔枝、龙眼、芒果、香蕉、葡萄、菠萝、木瓜、火龙果等。这些水果都是人们日常生活中必需的鲜食农产品,它给人体机能提供多种营养素,维持人体生理平衡,促进人类健康。但是随着我国工农业生产以及城市化进程的迅猛发展,铅污染日趋严重。水果是农业生态系统的重要组成部分,它可通过土壤、空气、水分吸收富集铅。铅通过食物链在人体内不断蓄积,可使人体产生多种疾病,危害人的生命和健康。因此能快速、准确、有效地测定亚热带水果中铅就显得尤为重要。【前人研究进展】目前测定铅的方法很多^[1~4],而对于微量铅,通常采用石墨炉原子吸收光谱法进行测定^[5~8]。【本研究切入点】利用微波消解技术,在硝酸介质中以磷酸二氢铵为基体改进剂,通过消除背景吸收、提高铅的原子化温度,从而有效降低基质组分的干扰。【拟解决的关键问题】通过研究石墨炉法的条件,针对水果的基质特点,建立亚热带水果中铅的石墨炉原子吸收光谱测定方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 Thermo MQZ 型石墨炉原子吸收光谱仪;无接触红外测温微波压力消解(MWS-2 微波消解)系统;EH20A plus 微控数显电热板;铅空心阴极灯。

铅标准储备液(1000 mg/L,国家标准物质研究中心),使用时用质量分数 1%的硝酸溶液逐级稀释配置所需浓度;国家标准物质[苹果(GBW10019)、圆白菜(GBW10014),地球物理化学勘查研究院];硝酸溶液 1%(质量分数);移取 10.0 mL 硝酸于 1000 mL 容量瓶中,用超纯水定容至刻度;磷酸二氢铵溶液(20 g/L);称取磷酸二氢铵 2.0 g 溶于 50 mL 烧杯中,加 30 mL 超纯水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,用超纯水定容至刻度。

硝酸、盐酸、质量分数 30%过氧化氢均为优级纯;其他化学试剂为分析纯;所用玻璃器皿均用质量分数 25%硝酸浸泡 24 h。实验用水为超纯水。

1.2 石墨炉原子吸收光谱仪工作条件

波长 283.3 nm,灯电流 9 mA,狭缝宽度 0.5 nm,测量模式峰高,基体改进剂 5 μ L,进样体积 20 μ L,用赛曼校正石墨炉原子吸收法进行测定。石墨炉升温程序见表 1。

1.3 标准曲线的绘制

取 1000 mg/L 的铅标准储备液 1 mL 于 100 mL

容量瓶中,用质量分数 1%的硝酸溶液定容至 100 mL,得铅的质量浓度为 10.0 mg/L;取 10.0 mL 该液,用质量分数 1%的硝酸溶液定容至 100 mL,得铅的质量浓度为 1000 μ g/L;取 0.8 mL 该溶液,用质量分数 1%硝酸溶液定容至 100 mL,即为 8.0 μ g/L 铅标准母液,测定时仪器按设定条件自动稀释铅标准母液制备标准系列溶液,绘制标准工作曲线。

表 1 石墨炉升温程序

Table 1 Temperature elevation program of graphite furnace

步骤 Step	温度 Temperature ($^{\circ}$ C)	斜坡 Slope ($^{\circ}$ C \cdot s $^{-1}$)	保持时间 Time (t \cdot s $^{-1}$)	氩气流量 Argon flow (L \cdot min $^{-1}$)
干燥 Drying	100	10	30	0.2
灰化 Cineration	800	150	20	0.2
原子化 Atomization	2100	0	3	0
净化 Purification	2500	0	3	0.2

1.4 样品前处理

水果经去皮去核及去除不可食部分后,用匀浆机打成匀浆,储存于塑料瓶中,低温保存备用。称取均匀的水果样品 0.5000 g 于微波消解罐中,加入浓硝酸 6.0 mL,塞好内盖,旋紧外盖,将消解罐对称放入转盘中,于微波炉中进行消化(表 2)。消解完成后,将消解液从消解罐内用少量超纯水转移到 50 mL 烧杯中,于可调式微控数显电热板上(温度约 160 $^{\circ}$ C)赶酸至 1 mL 左右,冷却后用超纯水少量多次转移到 25 mL 容量瓶中,用超纯水定容混匀后备用,同时做两份空白试验。

表 2 微波消解程序

Table 2 Program of microwave assisted sample digestion

项目 Item	温度 Temperature ($^{\circ}$ C)	时间 Time (min)	功率 Power (%)
1	140	5	80
2	200	15	80
3	100	10	40

1.5 样品测定

在 1.2 的条件下,将铅标准母液、空白溶液、稀释液、基体改进剂及样品参数等输入计算机程序后,仪器自动稀释标准系列并进行标准溶液系列及未知样品的测定。

2 结果与分析

2.1 样品消解液的选择

本实验分别采用 HNO₃-HCl, HNO₃, HNO₃-

H₂O₂ 混合酸体系进行样品消解,测定结果表明:水果样品含水量较高组织结构简单易消化,3种混合体系酸均能使样品消化完全,样液澄清。因引入太多介质会提高背景吸光值进而对测定结果产生一定影响,因此本实验选择硝酸作为消解液。经过进一步实验,研究选择每 0.5000 g 样品中加入硝酸 6.0 mL 进行消解。

2.2 基体改进剂及用量

铅为易挥发元素,用石墨炉原子吸收光谱法测定铅时,主要困难在于样品灰化过程中易挥发损失和背景干扰。本实验分别选用 10 g/L,15 g/L,20 g/L,25 g/L 浓度的磷酸二氢铵、硝酸镁、草酸作基体改进剂进行测定。结果表明,20 g/L 的磷酸二氢铵最易使铅形成热稳定的化合物,增感作用明显有利于消除基体干扰。实验选择 20 g/L 的磷酸二氢铵溶液作基体改进剂。

2.3 方法线性范围、精密度及检出限

把 8.0 μg/L 铅标准母液放在自动进样器上,仪器自动稀释成 0 μg/L,1.0 μg/L,2.0 μg/L,4.0 μg/L,8.0 μg/L 的铅标准溶液系列,按 1.2 仪器工作条件对铅标准溶液系列进行测定,铅的质量浓度在 8.0 μg/L 以内与其信号值显线性关系,其回归方程为 $Y = 0.00861 X + 0.0011$,相关系数 $r^2 = 0.9997$ 。按 1.2 仪器工作条件对 4.0 μg/L 铅标准溶液测定 11 次,测得相对标准偏差($n = 11$)为 4.7%;对 11 份空白溶液进行测定,得方法的检出限($3s/k$)为 1.247 μg/L。

2.4 样品测定及回收率实验

实验对荔枝、龙眼、芒果、香蕉、葡萄、菠萝、木瓜、火龙果 8 种亚热带水果分别进行 4 次平行测定。采用试样加入法进行回收实验,铅的加入量为 0.1 mg/kg,0.3 mg/kg,按实验方法进行测定,样品测定值与回收率结果见表 3。

由表 3 可知,测定回收率为 95.0%~102.0%,满足样品中铅分析的要求,表明该方法准确、可靠,具

表 4 方法准确度验证

Table 4 Comparison of analytical results

名称 Name	给定值 Constant value (mg · kg ⁻¹)	测定值 Values determined(mg · kg ⁻¹)						测定均值 Average values determined (mg · kg ⁻¹)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6		
GBW10019	0.084±0.032	0.0752	0.0818	0.0792	0.0865	0.0875	0.0840	0.0820	5.6
GBW10014	0.190±0.030	0.1810	0.1970	0.1800	0.1780	0.1750	0.1930	0.18	4.8

有效好的回收率。

2.5 方法准确度验证

选取国家标准物质苹果(GBW10019)和圆白菜(GBW10014)采用本方法进行消解,在上述仪器条件下平行测定 6 次,测定结果均在标准值范围内,测定值见表 4。

从表 4 可见,用密闭微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定苹果、圆白菜标准样品,铅含量测定结果均在标样的给定值范围内,准确度较高。方法的精密度分别为 5.6%,4.8%,表明按仪器工作条件和实验方法测定样品中铅含量一致性程度较好,随机误差较小。

表 3 样品分析结果与回收实验($n = 4$)

Table 3 Analytical results of samples and recovery tests($n = 4$)

样品 Sample	测定均值 Mean value determined (mg · kg ⁻¹)	加标量 Standard added (mg · kg ⁻¹)	测得总量 Total value determined (mg · kg ⁻¹)	回收率 Recovery (%)
荔枝 Litchi	0.053	0.1	0.151	98.0
		0.3	0.350	99.0
龙眼 Longan	0.061	0.1	0.163	102.0
		0.3	0.360	99.7
香蕉 Bananna	0.048	0.1	0.144	96.0
		0.3	0.347	99.7
葡萄 Grape	0.041	0.1	0.136	95.0
		0.3	0.339	99.3
菠萝 Pineapple	0.037	0.1	0.134	97.0
		0.3	0.336	99.7
木瓜 Papaya	0.058	0.1	0.155	97.0
		0.3	0.353	98.3
西瓜 Watermelon	0.032	0.1	0.130	98.0
		0.3	0.333	100.3
火龙果 Pitaya	0.027	0.1	0.123	96.0
		0.3	0.321	98.0

3 结论

本文采用微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定亚热带水果中的铅,结果表明该方法检出限为 1.247 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差为 4.7%, 加标回收率为 94.0%~102.0%, 且标准物质测定结果与真值相符, 表明该方法精密度和准确度较高。同时测定结果表明, 8 种亚热带水果中的铅含量均低于食品中污染物限量标准 GB 2762-2012(水果中: 铅含量小于 0.1 mg/kg)。因此, 市售水果中铅含量符合国家标准, 可以放心食用。

参考文献:

- [1] 唐昭领, 王天顺, 牙禹, 等. 湿法消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的铅[J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3384-3387.
Tang Z L, Wang T S, Ya Y, et al. Determination of lead in soil by hydride generation-AFS with wet digestion [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(6): 3384-3387.
- [2] 郑海芳, 刘康, 李仕钦, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中的铅[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(6): 1275-1277.
Zheng H F, Liu K, Li S Q, et al. Determination of Pb in tea by graphite furnace atomic absorption spectroscopy [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2011, 50(6): 1275-1277.
- [3] 韦永先, 韦敢, 覃智. 氢化物原子荧光光谱法测定黄酒中铅的含量[J]. 广西科学院学报, 2011, 27(3): 193-195.
Wei Y X, Wei G, Qin Z. Determination of lead in yellow wine by hydride atomic fluorescence spectrophotometry [J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2011, 27(3): 193-195.
- [4] 钟旭倩, 樊春燕. 石墨炉原子吸收法测定罗非鱼中铅含

量的不确定度评定[J]. 南方农业学报, 2011, 42(8): 995-998.

Zhong X Q, Fan C Y. Evaluation of uncertainty in determination of lead content in tilapia using graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Southern Agriculture, 2011, 42(8): 995-998.

- [5] 王天顺, 杨玉霞, 朱俊杰, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定食糖中的铅[J]. 广西农业科学, 2009, 40(8): 1034-1035.

Wang T S, Yang Y X, Zhu J J, et al. Determination of lead in sugar by microwave digestion and graphite furnace-atomic absorption spectrometry[J]. Guangxi Agricultural Sciences, 2009, 40(8): 1034-1035.

- [6] 韩清娟, 罗明贵, 邓正源, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定钛白粉中的微量铅[J]. 广西科学院学报, 2010(3): 289-290.

Han Q J, Luo M G, Deng Z Y, et al. Determination of micro lead in titanium dioxide by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2010(3): 289-290.

- [7] 梁剑锋, 李亚. 石墨炉原子吸收光谱法测定龟苓膏粉中铅含量[J]. 现代食品科技, 2011, 27(11): 1419-1371.

Liang J F, Li Y. Determination of Pb content in Guiling Jelly Powder by GFAAS[J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(11): 1419-1371.

- [8] 胡霞, 浆怡乐, 刘文学. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定膨化食品中铅[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(2): 191-193.

Hu X, Jiang Y L, Liu X W. GFAAS determination of lead in popped food with cloud point extraction[J]. PT-CA(PART B: CHEM ANAL), 2012, 48(2): 191-193.

(责任编辑: 尹 闯)