

根据四种中国国家标准方法使用 塞曼 GFAAS 检测谷物中的 Pb、Cd、 Cr 和 Ni

应用简报 食品检测

作者

John Cauduro
安捷伦科技公司，澳大利亚



前言

对于确保产品可适合消费用途，食品中的痕量元素分析十分必要。对于谷物产品（如小麦和大米）等需要定期食用的食品，对其中低浓度金属元素的准确定量尤为重要。而对 Pb、Cd、Cr 和 Ni 等元素的分析对于确保产品质量至关重要。

需要进行痕量分析时要采用高灵敏度技术，例如采用塞曼背景校正技术的石墨炉原子吸收光谱 (GFAAS)。

采用塞曼背景校正技术的 GFAAS 具有高灵敏度、低运行成本和对复杂背景准确校正等特征，适用于检测谷物中的痕量 Pb、Cd、Cr 和 Ni。

四种国家标准方法中规定了采用 GFAAS 检测多种食品中 Pb、Cd、Cr 和 Ni 的有关流程。

在本研究中，使用 Agilent 280Z 塞曼 GFAAS 检测小麦粉标准参比物质 (SRM) 中的 Pb、Cd、Cr 和 Ni。研究按照下列国家标准方法进行：GB 5009.12-2010 铅测定方法、GB 5009.15-2014 镉测定方法、GB 5009.123-2014 铬测定方法和 GB 5009.138-2003 镍测定方法。

实验部分

采用具有横向塞曼背景校正功能的 Agilent 280Z AAS 进行小麦粉中 Pb、Cd、Cr 和 Ni 的所有测定。这款仪器灵敏度较高，并具有准确的 Agilent GTA 120 石墨管原子化器 (GTA) 与 Agilent PSD 120 可编程进样器 (PSD)，如图 1 所示。PSD 会自动吸入精确定量的样品输送到石墨炉。



图 1. Agilent PSD 120 可编程进样器

Agilent PSD 120 最多可提供 135 种解决方案，并能进行自动化标样前处理、改性剂添加和超量程稀释。

280Z AA 采用专有的纵向石墨管加热和恒温区 (CTZ) 设计。这些特征除延长石墨管的使用寿命外，还能实现一致而均匀的加热，这对复杂样品准确的低浓度检测十分必要。Tube-CAM 石墨炉摄像系统为 280Z AA 的标准配置，可通过控制仪器的 Agilent SpectrAA 软件实时观测石墨管的内部情况。能够通过记录静止图像和视频设置进样针的位置和高度并确保获得最佳的干燥条件，从而简化方法开发。

由于发射强度高，在检测 Pb 和 Ni 时使用单元素 UltrAA 空心阴极灯光源，以减少基线噪声并提高灵敏度。使用单元素空心阴极灯光源检测 Cd 和 Cr。所有元素均使用 (涂层) 间隔管。

仪器运行条件列于表 1 中。

材料和试剂

PSD 120 自动进样器清洗溶液由 0.01% v/v 的非离子型表面活性剂和 2% v/v 的高纯度硝酸构成。化学改性剂可用于减少基质干扰效应并稳定分析物信号。

表 1. Agilent 280Z GFAAS 仪器运行条件

参数	设置			
	Pb	Cd	Cr	Ni
元素	Pb	Cd	Cr	Ni
仪器模式	吸光度	吸光度	吸光度	吸光度
校准模式	浓度	浓度	浓度	浓度
测量模式	峰高	峰高	峰高	峰高
波长 (nm)	283.3	228.8	357.9	232.0
灯类型	UltrAA 灯	空心阴极灯	空心阴极灯	UltrAA 灯
灯电流 (mA)	10	4	7	7
狭缝宽度 (nm)	0.5	0.5	0.2	0.2
重复次数	2	2	2	2
校准标样 (µg/L)	10、30、50	1、2、3	2、4、8	10、25、50
样品体积 (µL)	10	10	10	10
进样	自动混合	自动混合	自动混合	自动混合
背景校正	启用	启用	启用	启用
改性剂	2000 µg/mL NH ₄ H ₂ PO ₄ 和 120 µg/mL Mg(NO ₃) ₂ 预混合	2000 mg/L NH ₄ H ₂ PO ₄	300 mg/L Pd	150 mg/L Pd
改性剂进样类型	共进样	共进样	共进样	共进样
改性剂体积 (µL)	5	5	5	5

以下试剂用于配制校准标样溶液和样品：

- Pb、Cd、Cr 和 Ni 的单元素标准溶液，1000 mg/L (安捷伦)
- 非离子型表面活性剂，Triton X-100 表面活性剂 (安捷伦)
- 混合 GFAA 基体改性剂
 - 10 mg/mL 磷酸铵
 - 600 µg/mL 硝酸镁
 - 10% 磷酸铵
 - 1% 硝酸钡 (安捷伦)
- 高纯度硝酸 (Ultrapur, 默克)
- NIST 1567b 小麦粉 SRM
- NRC-CNRC 硬质小麦粉 DUWF-1 (NRC-CNRC)
- 使用 Milli-Q 纯化系统 (Merck Millipore) 制备的 18 MΩ 去离子水

样品前处理

为验证 Pb 和 Cd 的测定方法，使用微波消解对 NIST 1567b 小麦粉 SRM (Gaithersburg, USA) 处理后进行分析。

为验证 Cr 和 Ni 的测定方法，使用湿法消解对 NRC-CNRC 硬质小麦粉 DUWF-1 (NRC-CNRC) 处理后进行分析。

Pb 和 Cd 的微波消解

使用 Milestone UltraWAVE 单反应室 (SRC) 微波消解系统平行配制三份消解样品。系统无论用作微波腔还是反应容器，均可达到高温。40 bar 的氮气压力用于对 SRC 加压，因此反应瓶无需密封。称量 1.0 g 左右样品置于石英反应容器中。加入 1 mL 的 30% 过氧化氢 (默克) 和 5 mL 的 60% 优级纯硝酸 (默克)。使用涡旋振荡仪将每份样品充分混合均匀。将样品消解，并用 18 MΩ 去离子水定容至 20 mL。微波消解过程所用的温度程序列于表 2 中。

表 2. 微波消解所用的参数 (其中，t 为时间，单位为分钟，T1 和 T2 分别为程序化初始和最终反应容器温度)

步骤	t (min)	T1 (°C)	T2 (°C)	功率 (W)
1	5.5	室温	200	1500
2	4.5	200	200	1500

Cr 和 Ni 的湿法消解

为配制用于 Cr 和 Ni 测定的消解物，称重 0.5 g 左右的样品置于 Pyrex 试管中。加入 1 mL 的 30% 过氧化氢 (默克) 和 5 mL 的 60% 优级纯硝酸 (默克)，并用涡旋振荡仪充分混合。

将试管置于 80 °C 的限热条件下。溶液平面开始上升时将试管取出。将温度升至 120 °C 保持 1 小时，试管上盖表面皿以进行回流。温度升至 150 °C 后，取下表面皿蒸发 1 小时。用 18 MΩ 去离子水将消解物定容至 20 mL。样品前处理平行进行三次。

校准标样

Pb、Cd、Cr 和 Ni 的标样原液由 1000 µg/L 的单元素标样配制得到。所有校准标样均由 100 µg/L Pb、5 µg/L Cd、20 µg/L Cr 和 50 µg/L Ni 通过 PSD 120 自动进样器自动配制得到。将标样原液与 20% HNO₃ 溶液进行基质匹配，以确保其与消解样品的酸含量一致。

结果与讨论

用于分析小麦粉中 Pb、Cd、Cr 和 Ni 的石墨炉程序列于表 3 中。所有石墨炉程序中均使用高纯度的惰性气体。所有元素采用的气体流速相同，为 SpectrAA 软件中的默认值。

GTA 120 石墨管原子化器恒温区 (CTZ) 可以快速加热，最高升温速率为 2000 °C/s。PSD 120 的预取样功能能够确保分析时间最佳，因为自动进样器会在之前的样品仍在读数时，继续运行下一个样品。这些功能的组合意味着分析时间会显著减少，同时不影响管的寿命。

为了验证这四种方法，在一份小麦粉 SRM 的三个平行消解样品中分析 Pb、Cd、Cr 和 Ni。结果如表 4 所示。标准值与测定结果 (三次运行的平均值) 的一致性证实了方法的准确性。

表 3. 用于分析小麦粉中 Pb、Cd、Cr 和 Ni 的石墨炉程序

步骤		Pb		Cd		Cr		Ni		读数
		温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	温度 (°C)	时间 (s)	
1	干燥	85	10.0	85	10.0	85	10.0	85	10.0	-
2	干燥	95	25.0	95	25.0	95	25.0	95	30	-
3	干燥	120	5.0	120	5.0	120	5.0	120	5.0	-
4	灰化	500	5.0	400	5.0	1300	5.0	1200	5.0	-
5	灰化	500	10.0	400	5.0	1300	5.0	1200	5.0	-
6	灰化	500	2.0	400	2.0	1300	2.0	1200	2.0	-
7	原子化	2100	0.8	1800	0.7	2650	0.6	2800	0.8	有
8	原子化	2100	1.0	1800	1.0	2650	1.0	2800	1.0	有
9	清除	2700	2.0	2300	2.0	2650	2.0	2800	2.0	-

表 4. 使用 GFAAS 分析 NIST 1567b 小麦粉中 Pb 和 Cd 以及硬质小麦粉 DUWF-1 中 Cr 和 Ni 的结果

元素	标准值 (ppb)	测量值 (平均值, n = 3, ppb)	标准偏差 (ppb)	回收率 (%)
Pb	10.4±2.4	10.9	1.4	105
Cd	25.4±0.9	23.4	0.22	92
Cr	23.0±9.0	21.5	2.1	93
Ni	170±80	172	7.5	101

方法检测限

每种方法的检测限测定仅需要 10 µL 样品，并利用 0.3 ppb Pb 标准溶液、0.05 ppb Cd 标准溶液、0.1 ppb Cr 标准溶液和 0.5 ppb Ni 标准溶液的 7 次重复分析结果进行计算。Pb 和 Cd 的吸收峰分别如图 2 和图 3 所示。Pb、Cd、Cr 和 Ni 的 MDL 计算值以及 5009.12-2010、GB 5009.15-2014、GB 5009.123-2014 和 GB 5009.138-2003 中的 MDL 规定值分别如表 5 所示。使用 Agilent 280Z Zeeman GFAAS 获得的四种元素的 MDL 均小于 GB 方法中规定的 MDL。

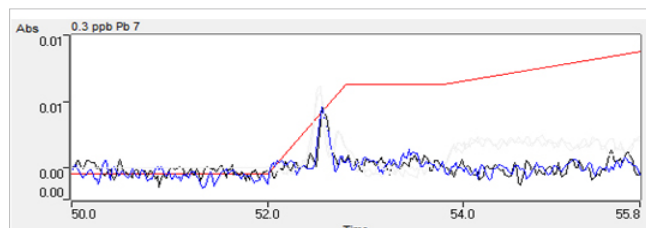


图 2. 测定 0.3 ppb Pb 标准溶液获得的吸收峰

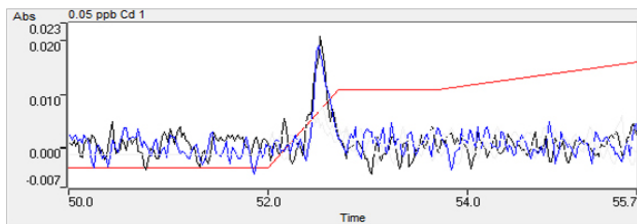


图 3. 测定 0.05 ppb Cd 标准溶液获得的吸收峰

表 5. 依据 GB 5009.12-2010、GB 5009.15-2014、GB 5009.123-2014 和 GB 5009.138-2003 指南获得的 MDL。得到 99% 置信度的 Student t 值为 3.143

元素	MDL ¹ (µg/L)	MDL ² (µg/kg)	MDL ² (mg/kg)	GB 中规定的 MDL (mg/kg)
Pb	0.13	2.6	0.0026	0.005
Cd	0.019	0.37	0.00037	0.001
Cr	0.038	1.5	0.0015	0.01
Ni	0.16	6.0	0.006	0.06

1. 溶液中的 MDL 计算值

2. 样品中的 MDL 计算值

校准范围

Pb、Cd、Cr 和 Ni 的校准曲线分别如图 4、图 5、图 6 和图 7 所示。所有元素均得到了优异的校准结果，相关系数大于 0.999。所有标样均由 PSD 120 自动配制。

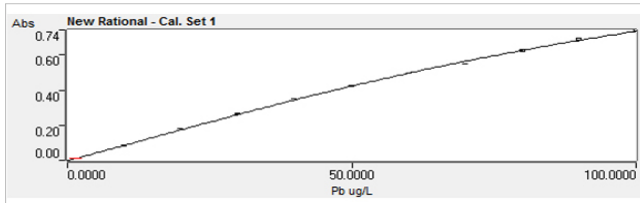


图 4. 0-100 $\mu\text{g/L}$ Pb 的校准曲线

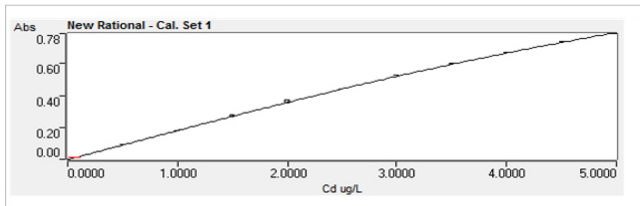


图 5. 0-5 $\mu\text{g/L}$ Cd 的校准曲线

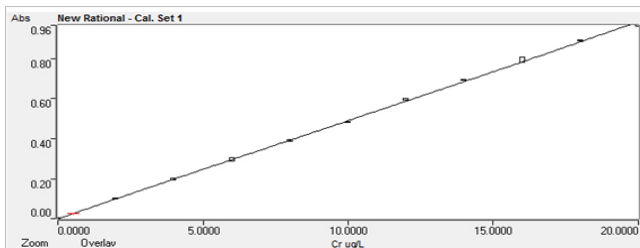


图 6. 0-20 $\mu\text{g/L}$ Cr 的校准曲线

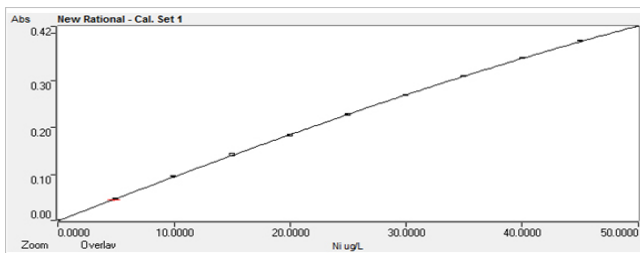


图 7. 0-50 $\mu\text{g/L}$ Ni 的校准曲线

仪器稳定性

通过对一种市售小麦粉的消解物进行多次分析，对 280Z Zeeman GFAAS 的稳定性进行考察，每测定五个样品后分析一个 5 ppb Pb 标样（无需重新定义斜率或重新校准）。使用 5 ppb Pb 标样的测定结果来检测仪器的长期稳定性。7 小时内的 %RSD 为 1.6。结果如表 6 所示，稳定性图如图 8 所示。与初始读数的浓度偏差仅为 4%。

表 6. 7 小时内定期测定 5 ppb Pb 标样的 %RSD

样品	测量值 (平均值, n = 26, ppb)	RSD (%)
小麦粉	5.22	1.6

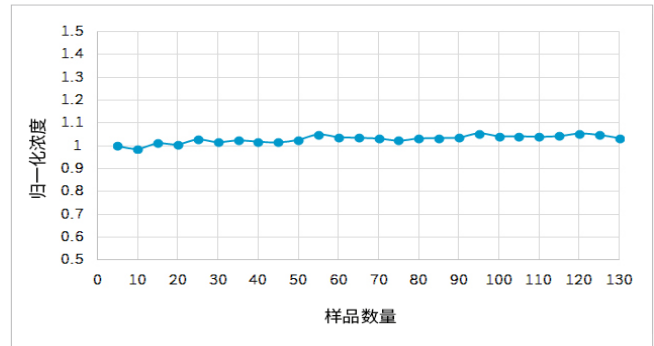


图 8. 在 7 小时的小麦粉消解物分析过程中，定期测定 5 ppb Pb 标样得到的长期稳定性图

结论

Agilent 280Z GFAAS 可用于根据 GB 5009.12-2010、GB 5009.15-2014、GB 5009.123-2014 和 GB 5009.138-2003 国家标准方法测定小麦粉 SRM 中的 Pb、Cd、Cr 和 Ni。所有四种元素均在很大的校准范围内实现了校准。结果获得了与标准值良好的一致性，表明方法具有准确性。研究表明，Agilent 280Z GFAAS 超出了国家标准方法对检测食品中 Pb、Cd、Cr 和 Ni 的要求。

280Z GFAAS 与 PSD 120 自动进样器、长使用寿命石墨管和低氡气使用量结合使用时，可获得出色的精度和更快的分析速度，非常适用于食品检测实验室的需求，对于需要高准确度、灵敏度和性价比仪器的实验室而言更是如此。

查找当地的安捷伦客户中心：
www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：
800-820-3278，400-820-3278（手机用户）

联系我们：
LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：
www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2017
2017年7月31日，中国出版
出版号：5991-8144CHCN