

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2019.02.009

半消解悬浮液进样测定粮食样品中镉、铅、总砷含量

唐懿, 李贵友, 杨微

(四川省粮油中心监测站, 四川 成都 610041)

摘要: 对粮食样品半消解条件、悬浮液选择、石墨炉程序升温条件、基体干扰等进行研究, 建立了半消解悬浮液进样-石墨炉原子吸收光谱法测定粮食样品中镉、铅与砷含量的方法。结果表明, 采用标准加入法, 将粮食样品进行低温半消解, 加入悬浮溶液(0.2%硝酸+0.1%Triton X-100), 石墨炉程序升温增加了450步骤在空气条件下去除样品基体, 得到了良好分析结果, 镉、铅以及砷的相对标准偏差(RSD)均小于5%, 镉、铅以及砷样品检出限分别为0.20、10.4、11.0 μg/L。采用该法测定国家大米标准物质的镉、铅以及砷含量与标准物质证书的结果吻合。因此该法适用于粮食样品中镉、铅与砷的快速测定。

关键词: 半消解; 悬浮液; 镉; 铅; 总砷含量

中图分类号: TS210.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2019)02-0045-05

Determination of cadmium, lead and total arsenic in grain samples by semi-digestion suspension injection

TANG Yi, LI Gui-you, YANG Wei

(Sichuan Grain and Oil Center Supervision and Inspection station, Chengdu Sichuan 610041)

Abstract: The semi-digestion conditions of grain sample, choice of suspension solution, temperature programmed conditions of graphite furnace and interference of matrix were studied. The method to detect the content of Cd, Pb and As in food samples by semi-digestion suspension sample injection- graphite furnace atomic absorption spectrometry was founded. The results showed that by the standard addition method, the sample was semi-digested at low temperature with suspension solution (0.2% HNO₃ + 0.1% Triton X-100). Additional 450 step of graphite furnace temperature program was increased under air condition to eliminate the sample matrix, the results were satisfied. The relative standard deviation (RSD) of Cd, Pb and As were less than 5%, and their sample detection limit were 0.20, 10.4 and 11.0 μg/L, respectively. The content of Cd, Pb and As in national rice standard substance detected by above method was the same with the results of standard material certificate. This method is suitable for rapid determination of Cd, As and Pb in food samples.

Key words: semi-digestion; suspension; cadmium; lead; total arsenic

随着我国食品安全问题的不断曝光, 食品安全正成为大家越来越关心的热点。镉、铅和砷三

种有毒重金属是常见的无机检测项目。国标 GB 2762—2017《食品中污染物限量》^[1]中, 规定谷物制品铅 0.2 mg/kg, 镉 0.2 mg/kg (其中谷物及谷物碾磨加工品 0.1 mg/kg), 总砷 0.5 mg/kg (其中稻谷、糙米、大米要求: 无机砷

收稿日期: 2018-10-11

作者简介: 唐懿, 1981年出生, 男, 工程师。

通讯作者: 李贵友, 1971年出生, 男, 高级工程师。

0.2 mg/kg), Pb、总 As 和 Cd 限制规定中稻米以糙米计。然而, 依据现行的国家检测标准, 做好这三个元素准确快速测定其实并不容易, 最大的问题是样品前处理过程存在损失或溶解不完全, 且操作繁琐, 费时。国标方法 GB/T 5009.11—2014^[2]、GB/T 5009.12—2017^[3]、GB/T 5009.15—2014^[4]有四种推荐前处理方法, 分别是高压密闭消解法、干法灰化、微波消解和湿法消解, 但这几种种前处理都存在不同的问题, 压力消解法不利于处理大批量处理样品, 压力消解法和微波消解都要求称样量很低, 特别是对食品中铅、砷含量的检测非常不利; 干法消解最大优势在于对有机物的处理, 而最大的问题在于高温敞开体系下待测元素存在的损失; 湿法消解优势在于批处理量可以很大, 但是会引入大量的试剂空白; 行标 LS/T 6134—2018《粮油检验 粮食中镉的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法》^[5]和 LS/T 6135—2018《粮油检验 粮食中铅的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法》^[6]提出稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法测定粮食中铅、镉测定, 但酸提取测定粮食中总砷尚未见报道, 特别是一次性快速提取测定粮食样品中镉、铅、总砷三种元素含量的方法还未见报道。

快速、简便而又准确地测定粮食样品中镉、铅、总砷是原子光谱分析领域中一个重要的研究课题。固体进样石墨炉原子吸收光谱分析 (GFAAS) 具有耗样量少、灵敏度高以及样品处理简单等优点。该技术包括固体直接进样、悬浮体进样两种样品制备方式。固体直接进样 GFAAS 法的原子化效率不如液体进样高; 称样量很小, 容易发生样品损失和沾污; 加入的化学改进剂很难与被测组分充分接触和相互作用; 分析精度较差, RSD 往往超过 5%^[7]; 基于这些问题, 本实验提出半消解悬浮液进样, 克服了固体直接进样中的一些不足之处, 其优势在于可以增大称样量, 分析精度高, 总体对样品的稀释倍数降低, 试剂空白小, 低温处理不存在待测元素损失, 前处理消耗时间很短, 可以批处理、自动化检测, 可以

一次性快速提取测定粮食样品中镉、铅、总砷三种元素, 大大提高了样品分析的效率, 节约时间和人力资源。

食品中微量镉、铅含量的测定主要采用石墨炉原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法, 国标 GB/T 5009.11—2014 中规定的食品中总砷测定方法有氢化物原子荧光光度法、电感耦合等离子体质谱法。氢化物原子荧光光度法操作繁琐, 需要配制大量试剂; 电感耦合等离子体质谱法需要昂贵的仪器设备。本实验采用砷无极放电灯-石墨炉原子吸收光谱法测定粮食中砷, 操作简便、快速。

1 材料与方 法

1.1 仪器

PerkinElmer900T 型石墨炉-原子吸收光谱仪; 美国 PerkinElmer 仪器公司。

1.2 样品制备

称取 0.500 g~1.000 g 样品于刻度离心管中, 加入 2.0 mL 硝酸, 然后置于电热板上进行低温 (100 ℃ 以内) 加热, 待溶液蒸至近干时取下坩埚, 用混合溶液 (0.2%硝酸+0.1%Triton X-100) 将样品定容至 10 mL, 用作待测样品, 测镉时需进一步稀释。

1.3 仪器参数设定

As、Cd 及 Pb 测定仪器参数见表 1。

表 1 仪器参数设置

项目	分析元素		
	Cd	Pb	As
推荐波长/nm	258.80	283.30	193.70
灯类型	HCL	HCL	HCL
标曲点/(μg/L)	0.6, 1.2, 1.8, 2.4, 3.0	5, 10, 15, 20	10, 20, 30, 40
积分方式	峰面积	峰面积	峰面积
校准类型	加入法校准	加入法校准	加入法校准
基体改进剂	硝酸钡	硝酸钡	硝酸钡
基改剂体积/μL	5	5	5
进样体积/μL	16	16	16

As、Cd 及 Pb 仪器升温程序参数如图 1、图 2 和图 3。



图 1 镉升温程序设置



图 2 铅升温程序设置



图 3 砷升温程序设置

2 结果与分析

2.1 样品前处理方法比较

本实验提出硝酸半消解与国标和行标规定的样品前处理包括硝酸湿法消解、微波消解、稀酸提取进行比较,结果见表 2,从表中可以看出:半消解相比其他消解方式更节省时间,仅需要 30 min 前处理,消解温度也更低,有利于减小 As, Cd 元素的损失;试剂消耗量也相对较少;所用器皿最少。关键是引入本底小,造成的污染和损失也小,可以一次性快速提取测定粮食样品中镉、铅、总砷三种元素含量,大大提高了样品分析的效率,节约时间和人力资源。

2.2 样品处理和进样条件选择

采用悬浮液必须保证悬浮粒子在进样前一直保持均匀和稳定地分散在液体介质中,悬浮液的制备包括固体样品研磨、筛分(过 200 目)、称重、移入容器,加入液体稀释剂、稳定和化学改进剂等几个步骤^[5]。本实验将样品粉碎过 60 目筛,称样 0.5~1.0 g,加入 2.0 mL 硝酸,进行低温(100 以内)消解,加入稳定剂(0.2%硝酸+0.1%Triton X-100)定容后进行测定。硝酸低温半消解法,不用将样品研磨到 200 目,可以适当增加样品量(提高检出限),同时消除部分有机质,加入稳定剂 Triton X-100 后得到了均匀和稳定的分散溶液,镉、铅、总砷的检测结果的 RSD 均小于 5%,质控样的测定结果与标准值吻合。

表 2 样品前处理方法的比较

项目	消解方法			
	湿法消解	微波消解	稀酸提取	硝酸半消解
称样量	1~5 g	0.3~0.5 g	0.5~2 g	0.5~2 g
消化最高温度及器皿	约 200 , 聚四氟乙烯烧杯	约 200 , 微波消解罐 (聚四氟乙烯)	塑料管	100 , 塑料管
消化时间	120~240 min	120 min 微波消解 60~120 赶酸	20~30 min	20~30 min
试剂和酸的用量	8 mL 硝酸 2 mL 高氯酸	4 mL 硝酸 2 mL 过氧化氢	1%~5%硝酸	2 mL 硝酸消解 0.2%硝酸+0.1%Triton X-100
操作程序	需要转移、清洗、定容	需要转移、清洗、定容	直接定容	直接定容
检测元素	As, Cd, Pb	As, Cd, Pb	Cd, Pb	As, Cd, Pb

2.3 样品基体对检测结果的影响

采用半消解后样品中有机物含量较高，在传统石墨炉氩气气氛中样品在石墨管内容易形成积碳，导致分析精密度变差。因此，使用了在石墨管中通空气的技术，即在石墨炉程序升温步骤增加 450 和通空气的氧化程序，使有机物在碳化之前氧化，避免大量炭黑在石墨管内沉积，在称量 0.5 g 样品，定容到 10 mL，进样量为 16 μL 的条件下，对不同通空气时间进行实验，确定了通空气量在 250 mL/min，通空气时间为 20 s 时，石墨管内无明显沉积，并且数据的重现性良好。

2.4 灰化温度和基体改进剂选择

灰化温度与基体改进剂密切相关，基体改进剂有利于干扰物质的去除及灰化温度的提高，从而有效消除背景干扰，镉、铅和总砷的测定采用的基体改进剂硝酸钼。为了选择适宜的灰化温度，以大米作为实验样品，在其他条件不变的情况下，改变灰化温度，分别考察灰化温度对镉、铅和总砷吸光度值的影响，结果显示：镉灰化温度在 600 时，铅的灰化温度在 1 000 时，总砷的灰化温度在 1 200 时，三种元素的吸光度值峰形尖锐、对称且稳定，因此，选择镉、总砷与铅灰化温度分别为 600、1 200、1 000 。

2.5 校准曲线

采用快速消解大米样品的消解溶液中存在一定的有机物等基体干扰，所以采用标准加入法进行测定，选用国家标准品 GBW10044 (GSB—22) 四川大米作为质控样进行分析测定，校准曲线分别如图 4~图 6，可以看到镉、铅、总砷在测定范围内线性较好。

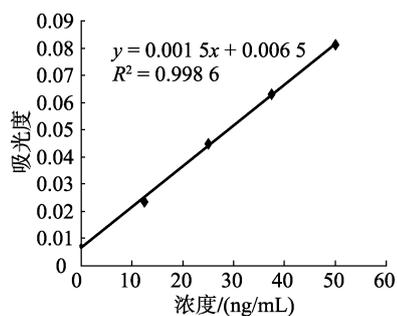


图 4 As 标准加入法-校准曲线

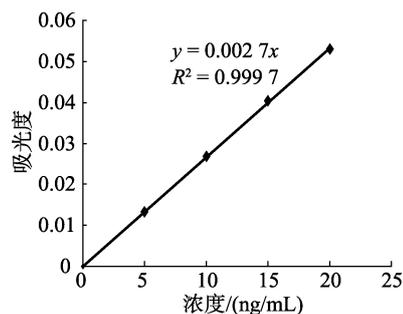


图 5 Pb 标准加入法-校准曲线

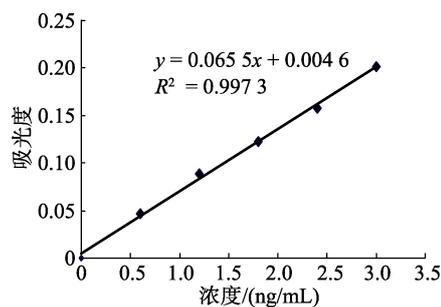


图 6 Cd 标准加入法-校准曲线

2.6 准确性及精密度

2.6.1 质控样测定结果

采用 GBW10044 (GSB—22) 四川大米质控样测定结果见表 3，可以看到，采用标准加入法，重复测定的结果可以控制在质控样品的正负误差区间内，同时测定各元素的 RSD 小于 5%，所以，该方法的测定准确性可以得到保证。

表 3 质控样品测定结果

标准物质	分析元素	参考值	大米标准物质测定值/(ng/g)						RSD/%
			1	2	3	4	5	6	
GBW10044 (GSB—22)	Cd	18±2	18.88	17.72	19.01	18.52	19.06	18.64	2.98
	Pb	90±30	101.6	105.2	99.82	105.2	110.4	104.4	3.89
	As	120±30	98.40	99.59	105.1	96.15	104.9	110.8	3.97

2.6.2 数据比对

采用半消解悬浮液进样和国标微波消解对同一样品进行测定,测定数据见表 4,可以看出:采用半消解和微波消解的测定数据在国标误差的要求范围以内。

表 4 半消解与微波消解数据比对 mg/kg

样品 编号	微波消解			半消解		
	总 As	Cd	Pb	总 As	Cd	Pb
397#	0.267	0.239	0.130	0.285	0.228	0.138
	0.273	0.244	0.121	0.275	0.237	0.147
398#	0.280	0.415	0.139	0.287	0.406	0.136
	0.297	0.397	0.132	0.313	0.412	0.125

2.7 检出限

根据国际理论与应用化学家联合(IUPAC)规定^[8],检出限采用重复测定空白溶液,求出空白溶液测定值的 3 倍标准差,通过公式 $3 \times SD/Slope$ 计算检出限,其中 SD 为 7 个试剂空白的标准偏差, Slope 为梯度浓度做出结果的斜率。按照实验方法 1.2,重复测定空白溶液 7 次,结果见表 5,以称量 0.5 g 样品,定容到 10 mL,经过测定该方法的检出限,见表 5,可以看到,各元素的方法检出限可以达到大米日常分析测定的需要(各元素限值要求:As 0.2 mg/kg, Pb 0.2 mg/kg,

表 5 大米测定检出限

分析元素	检出限 DL/($\mu\text{g/L}$)	方法检出限 MDL/(ng/g)
Cd	0.01	0.20
Pb	0.52	10.4
As	0.55	11.0

注: $DL=3 \times \sigma/S$ (σ 为测定 7 次试剂空白标准偏差, S 为曲线斜率)

$MDL=DL \times V/m$ (V 为试样定容体积, mL, m : 试样称量质量, g)

Cd 0.2 mg/kg)

3 结论

采用半消解方式进行样品前处理,有效避免总砷和镉元素的损失,同时也提高了工作效率。对于复杂基体的样品溶液,石墨管加空气技术能很好去除样品中有机物,塞曼石墨炉校正系统能更好扣除背景峰的干扰,得到良好的检测结果。半消解仅需要约 30 min 前处理时间,比传统湿法消解时间减少三分二的时间,有利于减小 As 和 Cd 的损失。由于纵向塞曼石墨炉扣除背景干扰能力强,有效扣除悬浮液进样时的背景干扰;为了避免石墨管中碳,在石墨管升温过程通入空气,加氧可以有效去除灰化阶段的有机物积碳,确保仪器长期工作的稳定性。采用标准加入法,有利于去除基体效应的影响,从测定结果表明标准加入法的实测值和质控样的结果吻合良好。因此,半消解悬浮液进样是一种快速准确测定粮食中有毒元素的方法,能满足大米日常分析的需要。

参考文献:

- [1] 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S].
- [2] 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定: GB/T 5009.11-2014[S].
- [3] 食品安全国家标准 食品中铅的测定: GB/T 5009.12—2017[S].
- [4] 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB/T 5009.15—2014[S].
- [5] 粮油检验 粮食中镉的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法: LS/T 6134—2018[S].
- [6] 粮油检验 粮食中铅的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法: LS/T 6135—2018[S].
- [7] 邓勃主编. 实用原子光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [8] 蒋子刚, 顾雪梅编著. 分析测试中的数理统计与质量保证[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1991. 