

## 实验技术与方法

## 微波消解-石墨炉原子吸收法测定食品污染物中铅镉的含量

侯晓燕 王金亮

(河南省安阳市疾病预防控制中心,河南 安阳 455000)

**摘要:**目的 探讨微波消解-石墨炉原子吸收法测定食品污染物铅镉的含量。方法 采用微波消解技术,在阶梯升高温度和加热功率条件下,用硝酸和过氧化氢彻底消解样品,消解后的样品用石墨炉原子吸收分光光度法测定铅镉。结果 铅浓度在0~20.0 μg/L、镉浓度在0~10.0 μg/L范围内呈良好的线性关系,相关系数铅  $r = 0.9995$ ,镉  $r = 0.9997$ ;最低检出限铅为5.0 μg/kg,镉为0.10 μg/kg;相对标准偏差铅 < 5.4%,镉 < 7.8%;回收率铅镉都在90.0%~105.0%之间。检测4类食品240份样品,其中大米(面粉)、猪肝(猪肾)、水产品、干食用菌铅合格率分别为86.5%、77.5%、81.5%、87.5%,镉合格率分别为82.0%、76.5%、90.0%、88.0%。结论 该方法能够满足食品污染物中铅镉的分析要求。

**关键词:**食品污染物;铅;镉;微波消解;石墨炉原子吸收

中图分类号:R155.5;O614.433 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)05-0418-03

### Microwave Digestion-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Lead and Cadmium in Foods

HOU Xiao-yan, WANG Jin-liang

(Henan Anyang City Center for Disease Control and Prevention, Henan Anyang 455000, China)

**Abstract: Objective** To investigate the microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of lead and cadmium in contaminated foods. **Method** Using microwave digestion technique, under the conditions of step elevating temperature and heating power, food samples were decomposed completely by nitric acid and hydrogen peroxide; then the lead and cadmium were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Results** There is a good linear relationship at the concentration of 0-20.0 μg/L for lead and at 0-10.0 μg/L for cadmium; the correlation coefficient of lead is 0.9995 and that of cadmium is 0.9997; the detection limit is 5.0 μg/kg for lead and is 0.10 μg/kg for cadmium; The relative standard deviation for lead is less than 5.4%, and that for cadmium is less than 7.8%; the recovery for lead is 90.0% -105.0%, and that for cadmium is 90.0% -105.0%. The pass rates for lead in 240 food samples in four categories, including rice (flour), liver (pig kidney), aquatic products and dried mushroom, were 86.5%, 77.5%, 81.5% and 87.5%, respectively; and that for cadmium were 82.0%, 76.5%, 90.0% and 88.0%, respectively. **Conclusion** The method can meet the requirements for the analysis of lead and cadmium in contaminated foods.

**Key words:** Food Contaminants; Lead; Cadmium; Microwave Digestion; Graphite Furnace Atomic Absorption

铅镉是环境中主要的无机污染元素,它的蓄积性、对机体危害的不可逆性和隐蔽性,严重威胁人和动物的健康甚至生命。我国制定了相关的国家卫生标准和相应的标准检测方法。安阳市作为河南省规定的9个食品污染物监测网的网点之一,重点开展涉及4大类食品240份样品中铅镉项目的食品污染物监测。在参考GB/T 5009.12—2003《食品中铅的测定》<sup>[1]</sup>和GB/T 5009.15—2003《食品中镉的测

定》<sup>[2]</sup>的基础上,通过改进消解方法,优化实验条件,能使检测结果达到更满意的效果,为食品污染物的监测、监督提供了科学依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 仪器

德国耶拿 ZEEnit700 原子吸收光谱仪及配套的石墨炉、自动进样器、铅镉空心阴极灯、高纯氩气、空气压缩机;WX-4000 微波快速消解系统(上海屹尧微波化学技术有限公司);BT223s 电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

### 1.2 试剂

收稿日期:2010-06-18

作者简介:侯晓燕 女 副主任技师 研究方向为卫生理化检验

E-mail:hnyhxy@126.com

硝酸(保证试剂);1%硝酸溶液;过氧化氢(保证试剂);20 g/L磷酸二氢铵;铅标准溶液1 000 mg/L,国家标准物质研究中心研制,用1%硝酸稀释成20.0 μg/L的铅标准使用液;镉标准溶液1 000 mg/L,国家标准物质研究中心研制,用1%硝酸稀释成10.0 μg/L的镉标准使用液;去离子水由高纯度纯水机制备。

### 1.3 样品

样品随机采自各食品销售网点,其中大米(面粉)、猪肝(猪肾)、水产品、干食用菌各60份,共计240份。称取经粉碎均匀的样品0.50 g左右,置于微波消解罐中,加入硝酸5.0~7.0 ml,过氧化氢2.0 ml,将消解罐置于微波炉中,根据样品中有机成分含量选择不同的温度、压力和时间。消解完,当消解罐温度降至80℃以下时,在通风橱内松开放气螺丝,待罐内气体释放完毕后,松开顶丝取出消解罐,稍冷,定容到25 ml,同时取与消解样品相同量的硝酸、过氧化氢,按同一操作方法做试剂空白试验<sup>[1]</sup>。

### 1.4 石墨炉升温程序见表1

表1 石墨炉升温程序(℃)

元素	干燥	灰化	原子化	净化
Pb	90~120	800	2000	2300
Cd	90~120	500	1400	2300

### 1.5 测定方法

把20.0 μg/L铅标准溶液和10.0 μg/L镉标准溶液与样品及20 g/L磷酸二氢铵,同时放入原子吸收分光光度计自动进样器中,调节仪器最佳状态自动测定<sup>[3]</sup>。

### 1.6 试样中铅镉含量的计算

$$X = (A - A_0) \times V/m \times 1000$$

式中, $X$ —试样中铅镉的含量,mg/kg; $A$ —测定试样消化液中铅镉含量,μg/L; $A_0$ —空白液中铅镉含量,μg/L; $V$ —试样消化液总体积,ml; $m$ —试样质量,g。

## 2 结果

### 2.1 线性范围及检出限

按照本实验方法,铅浓度在0~20.0 μg/L、镉浓度在0~10.0 μg/L范围内具有良好的线性关系,回归方程铅为 $y = 0.01637x + 0.01394$ , $r = 0.9995$ ;回归方程镉为 $y = 0.06357x + 0.03669$ , $r = 0.9997$ 。

方法的检出限为连续测定试剂空白20次,测量值标准差的3倍所对应的浓度。最低检出限铅为5.0 μg/kg,镉为0.10 μg/kg。

### 2.2 方法精密性试验

取4份不同的样品,各准确称取6份按实验步骤进行测定,测定结果见表2。

表2 方法精密性试验( $n=6$ )

样品名称	元素	铅含量(mg/kg)			平均值(mg/kg)			RSD(%)
大米	Pb	0.15	0.14	0.16	0.15	0.16	0.15	5.2
	Cd	0.11	0.10	0.10	0.09	0.11	0.10	7.8
猪肝	Pb	0.32	0.35	0.33	0.34	0.36	0.35	4.4
	Cd	0.17	0.16	0.16	0.15	0.17	0.16	4.9
水产品	Pb	0.26	0.25	0.23	0.24	0.25	0.23	5.4
	Cd	0.09	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	7.0
干食用菌	Pb	0.18	0.16	0.17	0.17	0.18	0.16	5.3
	Cd	0.12	0.11	0.11	0.10	0.12	0.11	7.1

### 2.3 方法回收率试验

取4份不同的食品,加入一定量的铅镉标准溶液做加标回收试验,铅和镉回收率都在90.0%~105.0%之间。结果见表3。

表3 回收率试验结果( $n=6$ )

样品名称	元素	样品含量(mg/kg)	加标量(mg/kg)	测定值(mg/kg)	回收率(%)
大米	Pb	0.17	0.10	0.26	90.0
	Cd	0.10	0.10	0.20	100.0
猪肝	Pb	0.22	0.20	0.41	95.0
	Cd	0.17	0.20	0.38	105.0
水产品	Pb	0.25	0.10	0.35	100.0
	Cd	0.10	0.10	0.19	90.0
干食用菌	Pb	0.16	0.20	0.37	105.0
	Cd	0.12	0.20	0.33	105.0

### 2.4 样品检测结果

分别测定其铅镉含量,经过检测,参照相关食品标准,大米(面粉)、猪肝(猪肾)、水产品、干食用菌铅合格率分别为86.5%、77.5%、81.5%、87.5%,镉合格率分别为82.0%、76.5%、90.0%、88.0%。

## 3 讨论

### 3.1 消化试剂的选择

在常规用于消解样品的无机酸中,硝酸通常被认为是理想的酸介质。硝酸在常压下的沸点为120℃,在0.5 MPa下,温度可达176℃,它的氧化电位显著增大,氧化性增强。另外,过氧化氢是一种弱酸性氧化剂,在较低温度下即可分解成高能态活性氧,与浓硝酸共用可以用来提高混合酸的氧化能力,

完全破坏有机质。因此,实验选择硝酸-过氧化氢作为消解体系,采用微波消解法,可以完全消解样品。

### 3.2 微波消解条件的选择

用微波溶样时,压力设置太低,反应速度慢,消解时间长,且消解后溶液不够澄清,消解不完全;压

力设置太高,反应剧烈,而使消解罐压力过大,超压力而自动泄压时,难免损失,影响消解效果。本法采用阶梯升高温度和加热功率的办法来避免反应过于剧烈而使压力骤升。通过参考资料和反复试验,确定微波消解条件,见表4。

表4 微波消解条件

样品名称	样品量(g)	溶样酸用量	温度(℃)	压力(atm)	时间(min)	消解结果
大米 (面粉)	0.50	5.0ml HNO <sub>3</sub> 2.0ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	15.0	3	清
			130	20.0	3	
			160	25.0	4	
猪肝 (猪肾)	0.50	6.0ml HNO <sub>3</sub> 2.0ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	15.0	2	清
			130	20.0	3	
			180	28.0	4	
水产品	0.50	5.0ml HNO <sub>3</sub> 2.0ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	15.0	3	清
			130	20.0	3	
			160	25.0	4	
干食用菌	0.50	5.0ml HNO <sub>3</sub> 2.0ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	15.0	3	清
			130	20.0	3	
			170	27.0	3	

### 3.3 干燥温度的选择

干燥阶段是一个低温加热过程,主要目的是蒸发样品中的含水组分,但由于样品消解完毕后不进行赶酸,样品中酸度高达20%左右。为避免干燥时样液的暴沸与飞溅,实验中采用90℃、20s;105℃、20s;120℃、10s的分段升温程序<sup>[4]</sup>。

### 3.4 灰化、原子化温度的选择

灰化阶段,首先要保证待测元素在没有明显损失的前提下,以相同的化学形态进入原子化阶段并降低基体及背景吸收干扰。试验利用ZEE nit700原子吸收光谱仪软件提供的灰化、原子化自动优化功能,以20.0 μg/L铅标准溶液和10.0 μg/L镉标准溶液、20 g/L磷酸二氢铵进行灰化、原子化温度最佳化试验,最后选择铅镉的灰化温度分别为800和500℃,原子化温度分别为2000和1400℃。

### 3.5 灰化、原子化时间的选择

固定铅镉的灰化温度分别为800℃、500℃,原子化温度分别为2000℃、1400℃在不同的时间条件下进行测试,结果表明,吸光度随时间的延长无显著变化。当灰化时间过长时,样品会有一定损失,同时会缩短石墨管的寿命。故本法选择铅镉灰化时间均为10s,原子化时间分别为4和3s。

### 3.6 基体改进剂的选择

铅镉均属较易挥发的元素。在不加基体改进剂的情况下,铅镉分别在600和300℃有灰化损失,加入合适的基体改进剂可适当提高灰化温度,有利于原子化,同时也克服或降低待测元素的挥发损失,而提高灰化温度,可将基体驱尽,从而达到消除干扰的

目的。试验选择20 g/L磷酸二氢铵作为铅镉的基体改进剂,将铅镉的灰化温度分别提高到800和500℃<sup>[5]</sup>,而铅镉无损失,故实验选择20 g/L磷酸二氢铵为基体改进剂。

### 3.7 共存离子的干扰试验

按实验建立的方法,对20.0 μg/L铅和10.0 μg/L镉标准溶液和各干扰溶液进行测定。结果表明,1000倍的K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>,500倍的Fe<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>,80倍的Al<sup>3+</sup>,50倍的Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>,对铅的测定基本无影响。1000倍的Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>,500倍的Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>,对镉的测定基本无影响。

## 4 结论

微波消解-石墨炉原子吸收法可以为食品污染物中铅镉的快速消解和定量分析,提供快速、简便、准确的检测方法。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.12—2003 食品中铅的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [2] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.15—2003 食品中镉的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [3] 戎江瑞,张立军,余安复,等. 微波消解-原子吸收法测定水产品中铅与镉[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(2):305-306.
- [4] 李燕群. 原子吸收光谱法在重金属铅镉分析中的应用进展[J]. 冶金分析,2008,28(6):33-41.
- [5] 张锂,韩国才. 微波消解-无色散原子荧光法直接测定食品添加剂中镉[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(7):788-789.