

实验技术与方法

石墨炉原子吸收法测定食品中六价铬

陈东,沙博郁,赵榕,吴国华

(北京市疾病预防控制中心,北京 100013)

摘要:目的 建立食品中 Cr(VI) 的测定方法。方法 以 10% 的盐酸作为浸提液,样品通过微波 120 °C 浸提 15 min,提取液经 Waters MAX 小柱(500 mg,6 cc)分离后用 5% 氨水淋洗,然后将淋洗液定容,经石墨炉原子吸收法间接测量 Cr(VI) 含量。结果 该方法在 1~10 μg/L 的线性范围内具有良好的线性关系, $r > 0.999$,方法检出限为 0.008 7 mg/kg,回收率均在 90.24%~108.06% 之间,RSD 为 3.19%~6.01%。结论 该方法简便、快速、灵敏和准确,适合蔬菜、水果、谷物以及保健食品中 Cr(VI) 的检测。

关键词:三价铬;六价铬;石墨炉原子吸收;食品安全;食品污染物

中图分类号:R155;R155.5;TS207.51 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)02-0150-03

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.02.011

Determination of hexavalent chromium in foods by GFAAS

CHEN Dong, SHA Bo-yu, ZHAO Rong, WU Guo-hua

(Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China)

Abstract: Objective A method was developed for the determination of hexavalent chromium in foods. **Methods** Samples were microwave extracted with 10% hydrochloric acid for 15 min at 120 °C. Then extracts were separated with Waters MAX cartridge (500 mg, 6 cc) and eluted by 5% ammonia water. The hexavalent chromium was indirectly quantified by AAS. **Results** The lineary range was satisfying within 1-10 μg/L, and the correlation coefficients were above 0.999. The limit of detection was 0.008 7 mg/kg. The recoveries were 90.24%-108.06% with relative standard deviations of 3.19%-6.01%. **Conclusion** The method was simple, fast, sensitive, accurate and suitable for the determination of hexavalent chromium in vegetables, fruits, grain and health foods.

Key words: Trivalent chromium; hexavalent chromium; GFAAS; food safety; food contaminant

铬元素广泛分布于动植物、土壤、水及气体中,是冶金、电镀、制革等行业常用的基本原料,也与食品领域息息相关。2012年,“工业明胶制作铬胶囊”事件曾引起人们的广泛关注。食品中的铬元素可分为三价铬[Cr(Ⅲ)]、六价铬[Cr(Ⅵ)]和有机铬。其中 Cr(Ⅲ)参与糖代谢,是维持动物正常的葡萄糖耐量、生长及寿命不可缺少的;而 Cr(Ⅵ)对人体有毒害性,是公认的致癌物,损伤肝、肾脏,可诱发肺癌,导致死亡^[1]。在食品检测中,铬元素一直是以总铬计量,不能反映出食品中不同形态铬元素的真实存在水平。

目前,铬元素的形态分析在国内外已经开展,但基本上局限于环境领域,以水体、土壤作为主要研究目标,涉及到的前处理方法包括离子树脂交换

吸附分离^[2];利用不同配合物与铬形成螯合物^[3],在色谱柱上分离;或者通过柱前衍生对不同形态的铬进行分离^[4],再用原子吸收法或者离子色谱法定量测量。涉及到食品领域的铬形态分析研究开展的非常少。国外近几年已经开始对食品中铬的形态分析进行研究,Sacmac 等^[5-7]以微波提取食品中的铬,然后利用不同的离子交换树脂进行分离,再通过原子吸收法(GFAAS)进行定量,但是其浸提液中用到了硝酸,铬的形态可能发生转变。国内邓琴等^[8]对食品中的 Cr(Ⅵ)进行过形态测量,但是其未报告实际检测样品中 Cr(Ⅵ)的存在水平。

本试验选用 Waters MAX 阴离子小柱(500 mg, 6cc)对蔬菜、水果、谷物和几种降糖类保健食品中的 Cr(Ⅵ)进行了有效的分离,然后采用 GFAAS 间接测定了食品中 Cr(Ⅵ)的含量。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

Varian AA240Z 石墨炉原子吸收分光光度计、

收稿日期:2013-12-27

基金项目:北京市预防医学研究中心公益应用类课题(20130520)

作者简介:陈东 男 主管检验师 研究方向为食品中重金属检测

E-mail:cdl_1@163.com

Millstone 微波消解仪、冷冻干燥机、超纯水器、电子天平(感量 0.1 mg)。

Waters Oasis MAX 阴离子小柱(500 mg, 6cc)、铬(三价)单元素溶液标准物质(1 000 mg/L, 编号: GSB 04-1723-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)、铬(六价)单元素溶液标准物质[1 000 mg/L, 编号: GBW(E)080629, 中国计量科学研究院]、盐酸(37%)、氢氧化钠(优级纯)。

1.2 方法

1.2.1 原理

样品中的铬元素经盐酸-微波浸提后, Cr(Ⅲ)以阳离子存在, Cr(Ⅵ)以阴离子存在, 浸提液过滤后用活化的 Waters MAX 小柱进行分离, Cr(Ⅵ)阴离子被吸附在离子交换柱上, 收集过柱液, GFAAS 测定, 得到其中铬离子的含量。未过柱的滤液同时测定总铬, 经差减法计算得到 Cr(Ⅵ)含量。

1.2.2 样品处理及测定

胶囊类保健品去壳, 取其内容物; 水果、蔬菜等取一定量通过冷冻干燥机进行干燥, 然后研碎。称取样品约 1.0 g 加入微波消解罐中, 加入 5 ml 浓度为 10% 的盐酸消解液, 120 °C 浸提 15 min, 用 0.25 μm 水性滤膜过滤, 调节滤液 pH=9.0 并定容至 10 ml, 取滤液 1 ml 过 MAX 小柱, 用 5% 氨水淋洗, 收集淋洗液定容至 10 ml, 测定铬离子含量。

1.2.3 仪器条件

GFAAS 参数设置: 干燥温度 95 °C, 7 s(升温 5 s, 保持 2 s); 灰化温度 1 000 °C, 9 s(升温 6 s, 保持 3 s); 原子化温度 2 600 °C, 2.8 s(升温 0.8 s, 保持 2 s); 净化温度 2 700 °C, 2 s。进样量 10 μl, 以峰面积定量。

2 结果与分析

2.1 离子交换柱及淋洗液的选择

2.1.1 Waters MAX 小柱对 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的吸附能力

本试验研究了 Waters MAX 小柱对 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)的吸附效果, Waters MAX 小柱对 Cr(Ⅲ)基本不能吸附, 而对 Cr(Ⅵ)的吸附效果却很强, 低浓度的 Cr(Ⅵ)标准溶液能被 Waters MAX 小柱完全吸附, 但由于样品提取液中存在氯离子, 干扰 Waters MAX 小柱对 Cr(Ⅵ)的吸附效果, 故本试验比较 Waters MAX 三种容量分别为 60、150、500 mg 的小柱, 采用 1.2.2 前处理方法, 对 100 μg/L 的标准溶液进行加标回收试验, 结果见表 1。Waters MAX 500 mg 小柱容量高, 抗氯离子干扰效果好, 故应选用容量为 500 mg 的小柱。

表 1 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)在 Waters MAX 小柱上的回收率(n=6, μg/L)

Table 1 Recoveries of trivalent chromium and hexavalent chromium by Waters MAX cartridge

MAX 小柱 容量/mg	Cr(Ⅲ)		Cr(Ⅵ)	
	加标浓度	淋洗液浓度	加标浓度	淋洗液浓度
60	100	92	100	11
150	100	89	100	7
500	100	96	100	0

2.1.2 提取液 pH 选择

由于重铬酸 H₂Cr₂O₇ 离解常数 pKa = 6.90, 所以本试验考察了提取液 pH 分别为 5、7、9、11 时, Waters MAX 小柱对 Cr(Ⅵ)离子的吸附能力, 发现 pH=9 时, 淋洗液中未检出 Cr(Ⅵ), Cr₂O₇²⁻ 离子吸附达 100%。不同 pH 时, 将浓度为 100 μg/L 的标准溶液上柱, 淋洗液中 Cr(Ⅵ)的检出水平见表 2。

表 2 不同 pH 值提取液下 Cr(Ⅵ)在 Waters MAX 小柱上的回收率(n=6, μg/L)

Table 2 Recoveries of hexavalent chromium by extractions of different pH

pH 值	淋洗液浓度	
	加标浓度	淋洗液浓度
5	100	38
7	100	23
9	100	0
11	100	0

2.1.3 淋洗液的选择

本试验考察了以去离子水和浓度分别为 1%、3% 和 5% 的氨水作为淋洗液, 将浓度为 100 μg/L 的 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)进行加标回收试验后发现, 以 5% 氨水作为淋洗液, 不但 Cr(Ⅲ)离子能被更大程度地洗脱下来, 且 Cr(Ⅵ)离子在柱子上的保留得到了强化, 故选择 5% 氨水作为淋洗液。回收率见表 3。

表 3 Cr(Ⅲ)在 Waters MAX 小柱上的回收率(n=6, μg/L)

Table 3 Recoveries of trivalent chromium and hexavalent chromium by Waters MAX cartridge

淋洗液	Cr(Ⅲ)		Cr(Ⅵ)	
	加标浓度	淋洗液浓度	加标浓度	淋洗液浓度
去离子水	100	72	100	0
1% 氨水	100	81	100	0
3% 氨水	100	88	100	0
5% 氨水	100	93	100	0

2.2 提取方法的选择

由于硝酸具有很强的氧化性, 可使 Cr(Ⅲ)氧化为 Cr(Ⅵ), 故本试验选用 10% 盐酸作为浸提液, 不但能保证 Cr(Ⅲ)和 Cr(Ⅵ)价态不发生转换, 而且采用微波浸提的方法, 能够保证不同形态的铬的回收率大大提高。本试验采用含 Cr(Ⅲ)的市售某品牌保健品为样品, 对超声提取和微波浸提两种提取

方法的回收率进行了比较,其中超声提取样品时间为2 h,平均回收率为48%;120℃微波浸提15 min,平均回收率为93%;120℃微波浸提30 min,平均回收率为58%,可见微波浸提不但时间短,而且回收率高,但是高温浸提时间过长,以酸根阴离子形式存在的Cr(VI)会被部分还原成Cr(III),故选择微波浸提120℃浸提15 min。

2.3 标准曲线

本试验对Cr(VI)单元素溶液标准物质进行逐级稀释,制作了铬的标准溶液。采用线性过原点的拟合算法,标准曲线方程为 $Abs = 9.67806 \times C + 0.00123$, $r = 0.9997$ 。因为无论是Cr(III)还是Cr(VI),原子化后最终均以单元素铬计量,所以本方法采用Cr(VI)为标准溶液。

2.4 检出限、精密度和回收率

本方法标准曲线浓度范围为0~10 μg/L,标准曲线斜率为9.67806 Abs/(μg/L),取样品空白重复检测10次,计算吸光度标准差为0.2815 Abs,仪器检出限 = 空白吸光度的标准差/标准曲线斜率 = 0.087 μg/L,按1.2.2提到的方法处理,取样量1.0 g,检出限0.0087 mg/kg。

在精密度和回收率试验中,采用含吡啶甲酸铬的保健食品加标回收的方法考察,同时将样品采用GB/T 5009.195—2003《保健食品中吡啶甲酸铬含量的测定》^[9]。测定吡啶甲酸铬含量,二者对比结果见表4,本方法回收率在90.24%~108.06%之间,精密度良好。

表4 不同方法测定保健食品样品中吡啶甲酸铬回收率($n=6$, mg/g)

Table 4 Recoveries of chromium picolinate in health food sample

方法	本底值	加标值	测定值($\bar{x} \pm s$)	回收率/%
本方法	73.26	50	123.68 ± 3.72	90.24 ~ 108.06
		100	165.58 ± 6.01	92.32 ~ 107.32
GB/T 5009.195—2003	73.26	50	123.52 ± 3.19	92.86 ~ 108.06
		100	172.84 ± 4.88	95.32 ~ 106.42

2.5 食品中Cr(VI)的测定

采集市售蔬菜样品10份(大白菜3份、空心菜3份、胡萝卜2份、洋葱2份)按1.2.2方法进行检验。10份被测样品中均检测出了Cr(VI),浓度为0.011~0.039 mg/kg。

3 小结

利用微波浸提,MAX固相萃取小柱分离,结合石墨炉原子吸收检测,建立了保健食品和蔬菜样品中Cr(VI)的形态分析方法。结果表明,本方法简单、快速、准确,适用于保健食品和不同蔬菜基质中Cr(VI)元素的测定。

参考文献

[1] 杨利宁,赵玲玲,陈建荣. 浊点萃取-原子光谱法在金属离子形态分析中的应用[J]. 浙江师范大学学报:自然科学版, 2012,35(4):426-431.
[2] 卢菊生,田久英. 离子交换分离-火焰原子吸收光谱法分析铬形态[J]. 徐州师范大学学报:自然科学版,2009,27(2):84-87.

[3] 鲁照玲,胡红云,姚洪. HPLC-ICPMS对环境样品中Cr(III)和Cr(VI)分析研究[J]. 环境科学与技术,2012,35(12):230-233.
[4] 周玉芝,邵光豹,牟世芬. 铬(III)和铬(VI)的离子色谱分析[J]. 环境化学,1996,15(5):446-450.
[5] Sacmaci S, Kartal S, Yilmaze Y, et al. A new chelating resin: Synthesis, characterization and application for speciation of chromium(III)/(VI) species[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,181:746-753.
[6] Narin I, Kars A, Soylok M, et al. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,150:453-458.
[7] Uluozlu O D, Tuzen M, Soylok M. Speciation and separation of Cr(VI) and Cr(III) using coprecipitation with Ni²⁺/2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and determination by FAAS in water and food samples[J]. Food and Chemical Toxicology, 2009,47:2601-2605.
[8] 邓琴,黄文耀. 食品中六价铬的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2010,20(11):2759-2760.
[9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.195—2003 保健食品中吡啶甲酸铬含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.