

微波消解-HR-CS AAS 法测定几种调味品中的微量元素

张建萍^{1,2}, 陈尚龙^{1,2}, 刘恩岐^{1,2}, 陈华云¹

(1. 徐州工程学院食品(生物)工程学院, 江苏徐州 221111)

(2. 徐州工程学院江苏省食品资源开发与质量安全重点建设实验室, 江苏徐州 221111)

摘要: 建立了使用微波消解样品, 利用高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法快速顺序测定几种调味品中的微量元素的方法。通过添加相应的基体改机剂来消除干扰。结果表明: 仪器的检出限 (Cu、Cd、Pb、Mn、Al) 分别为 1.22 ng/mL、0.077 ng/mL、1.53 ng/mL、0.614 ng/mL、1.54 ng/mL, 加标回收率为 95.2~106.4%, 本法的精密度(RSD)均小于 5.22%。该方法快速、准确、稳定、污染少, 具有较高的实用价值, 为食品中多元素快速顺序检测提供了科学依据。

关键词: 微波消解; 高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法; 调味品; 微量元素

文章篇号: 1673-9078(2013)6-1424-1427

Determination of Trace Elements in Some Seasonings by Microwave Digestion-high Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry

ZHANG Jian-ping^{1,2}, CHEN Shang-long^{1,2}, LIU En-qi^{1,2}, CHEN Hua-yun¹

(1. College of Food (Biological) Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China)

(2. Jiangsu Key Construction Laboratory of Food Resources Development and Quality Safe (Xuzhou Institute of Technology), Xuzhou 221111, China)

Abstract: An effective method was developed for sequential rapid determination of trace elements in some seasonings by microwave digestion-high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. The interferences were eliminated by adding the corresponding matrix modifiers. Results showed that the instrument detection limits of Cu, Cd, Pb, Mn and Al were 1.22 ng/mL, 0.077 ng/mL, 1.53 ng/mL, 0.614 ng/mL and 1.54 ng/mL, respectively by this method. The recoveries were 95.2~106.4%. The precision relative standard deviations were less than 5.22%. Therefore, this method was rapid, accurate, stable and less pollution, and had a high practical value. It provided scientific basis for sequential rapid determination of many trace elements in food.

Key words: microwave digestion; high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (HR-CS GFAAS); seasonings; trace element

微波消解是利用微波能使消解体系中的极性分子在微波电磁场的高频作用下做极性运动, 从而引起化学键的振动、断裂及微粒的相互摩擦、碰撞, 产生大量的热, 达到快速、完全消解的目的。与常用的湿法消解和干法灰化相比, 微波消解具有快速、准确、省试剂、污染少、空白低等优点^[1-3]。

高分辨连续光源原子吸收光谱仪 (High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrophotometry, 简称 HR-CS AAS) 主要采用了高压短弧 Xe 灯、中阶梯双单色器分光系统 (DEMON)、低噪声线阵 CCD 检测器。高压短弧 Xe 灯作为连续光

源, 可以在 185~900 nm 的光谱范围内测定各元素的所有吸收线; DEMON 是由一个棱镜和一个中阶梯光栅组成的高分辨单色器, 能获得较高的光谱分辨率, 最高可以达到 2 pm; 线阵 CCD 检测器具有高的量子效率、良好的紫外灵敏度和读出速度, 能记录中心波长两侧一段波长范围内的全部光谱信息。虽然 HR-CS AAS 目前还不能实现多元素的同时测定 (可以实现多元素的顺序测定), 但与传统的锐线光源 AAS 相比, 具有无需空心阴极灯, 分辨率高、分析速度快、背景校正好、光谱信息多等突出优点。目前, 国内外已有一些 HR-CS AAS 应用报道^[4-13]。Luana S. Nunes 等将蔬菜油经过简单的微乳化后直接进样测定, 同时考察了无机标准品和有机标准品做校正曲线对测定结果的

收稿日期: 2013-01-18

作者简介: 张建萍(1966-), 女, 实验师, 研究方向为食品分析

影响, 结果表明两者并无明显差别, 因此, Luana S. Nunes 等^[12]建立了以无机标准品为参比, 使用 HR-CS FAAS 顺序测定蔬菜油中 Cu、Fe、Ni 和 Zn。任婷等^[13]使用 HR-CS GFAAS 测定面制品中的铝, 经精密度和加标回收率实验, 证明该方法是一种检出限低、重现性好、简便快捷的检查方法。

本实验采用微波消解样品, 在酸性条件下, 通过适当的稀释, 在添加基体改进剂的基础上, 使用 HR-CS GFAAS 对鸡精、味精、老抽这 3 种调味品中 5 种微量元素进行快速顺序测定, 为快速、准确检测食品中多元素提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鸡精、味精、老抽, 市售。

浓 HNO₃、30%过氧化氢、磷酸二氢铵、硝酸镁、硝酸钡均为优级纯; 铜、镉、铅、锰、铝标准溶液(0.1 mg/mL)国家化学试剂质检中心; 实验用水皆为超纯水(电阻率: 18.2 MΩ·cm); 玻璃器皿均用体积分数为 5% 的硝酸溶液浸泡 24h 以上。

1.2 仪器与设备

ContrAA 700 高分辨连续光源原子吸收光谱仪及 MPE 自动进样器, 德国耶拿分析仪器股份公司; Cascada™ 实验室超纯水系统, 美国 Pall 公司; XT-9900 型智能微波消解仪、XT-9800 多用预处理加热仪, 上海新拓微波溶样测试技术有限公司; FA-2004B 电子天平, 上海越平科学仪器有限公司; 电子电炉(0~2000 W), 上海树立仪器仪表有限公司; 移液器, 德国 Eppendorf 公司。

1.3 方法

1.3.1 仪器工作条件

表 1 高分辨连续光源原子吸收光谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of HR-CS AAS

元素	波长/nm	载气	基体改进剂	基体改进剂体积/μL	进样体积/μL
Cu	324.75	高纯氩气	0.5 mg/mL 硝酸镁	5	20
Cd	228.80	高纯氩气	10 mg/mL 磷酸二氢铵	5	20
Pb	283.31	高纯氩气	10 mg/mL 磷酸二氢铵	5	20
Mn	279.48	高纯氩气	1mg/mL 硝酸钡和 0.5 mg/mL 硝酸镁混合溶液	5	20
Al	396.15	高纯氩气	1 mg/mL 硝酸镁	5	20

高分辨连续光源原子吸收光谱仪工作条件见表 1, 石墨炉加热程序见表 2。

表 2 石墨炉加热程序

Table 2 Temperature-rising program of graphite furnace

元素	灰化温度/°C	原子化温度/°C	原子化升温速度/(°C/s)
Cu	1100	2000	1500
Cd	600	1200	1400
Pb	800	1500	1500
Mn	1200	2200	1500
Al	1300	2400	1500

1.3.2 基体改进剂溶液的配制

分别称取 2.500 g 磷酸二氢铵、0.250 g 硝酸镁、0.250 g 硝酸钡和 0.1250 g 硝酸镁、0.1250 g 硝酸镁溶解并分别转移至 4 个 250 mL 容量瓶中, 用体积分数 0.5% HNO₃ 溶液定容至刻度, 配制质量浓度为 10 mg/mL 磷酸二氢铵溶液、1 mg/mL 硝酸镁溶液、1 mg/mL 硝酸钡和 0.5 mg/mL 硝酸镁混合溶液、0.5 mg/mL 硝酸镁溶液^[14]。

1.3.3 标准工作曲线的配制

用体积分数 0.5% HNO₃ 溶液将铜标准溶液(0.1 mg/mL)逐级稀释至质量浓度为 40 ng/mL 的标准使用液, 再通过 MPE 自动进样器实现标准曲线浓度梯度为 2、4、8、16、24、32、40 ng/mL。

同理, 配制镉标准使用溶液 (5 ng/mL), 标准曲线浓度梯度为 0.25、0.5、1、2、3、4 ng/mL;

铅标准使用溶液 (50 ng/mL), 标准曲线浓度梯度为 5、10、20、30、40、50 ng/mL;

锰标准使用溶液 (20 ng/mL), 标准曲线浓度梯度为 1、2、4、8、12、16、20 ng/mL;

铝标准使用溶液 (100 ng/mL), 标准曲线浓度梯度为 5、10、20、40、60、80、100 ng/mL。

1.3.4 样品处理

将聚四氟乙烯微波消解罐从体积分数为 5% HNO₃ 溶液中取出, 用超纯水清洗干净后, 放入 80℃ 烘箱中干燥。准确称取样品(0.5000 g 左右鸡精、0.2000 g 味精、2.00 mL 老抽)放入其中, 加入 5 mL 浓 HNO₃ 和 1 mL 30%过氧化氢, 在多用预处理加热仪中敞口消解 1 h 左右(温度: 40~100 °C 逐步加热), 取出消解罐, 再向其中加入 1 mL 30%过氧化氢, 按表 3 中微波消解条件进行消解。等消解完成后得到无色透明溶液(如果消解液呈现淡黄色, 可向其中加入 1 mL 30%过氧化氢, 按表 3 中微波消解条件再进行 1 次消解), 将其转移至 50 mL 小烧杯中, 放到电子电炉上, 调节电炉功率至 1000 W, 在通风橱内加热赶酸至近干, 用

体积分数 0.5% HNO₃ 溶液多次冲洗小烧杯中的样液, 并将冲洗液转移至 25 mL 容量瓶中, 用体积分数 0.5% HNO₃ 溶液定容至刻度, 摇匀备用, 按试验方法做空白试验。根据所测元素浓度高低, 用体积分数 0.5% HNO₃ 溶液进行适当稀释后, 直接进样测定。

表 3 微波消解条件

Table 3 Conditions of microwave digestion

升压步骤	压力/MPa	时间/s	微波功率/W
1	0.2	30	500
2	0.5	60	1000
3	1.0	90	1000
4	1.5	120	1000
5	2.0	60	1000

2 结果与分析

2.1 标准工作曲线和检出限

将标准使用溶液 (Cu、Cd、Pb、Mn、Al)、基体改进剂溶液 (10 mg/mL 磷酸二氢铵溶液、1 mg/mL 硝酸镁溶液、1 mg/mL 硝酸钡和 0.5 mg/mL 硝酸镁混合溶液、0.5 mg/mL 硝酸镁溶液)、空白溶液和样品溶液按顺序放入 MPE 自动进样器, 使用 HR-CS GFAAS 进行顺序测定。以质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线, 曲线方程及线性相关系数见表 4。对空白溶液进行连续 12 次测定, 计算标准偏差(σ), 再根据标准工作曲线的斜率(b), 由 $3\sigma/b^{[15]}$ 计算出仪器的检出限见表 4。

表 4 标准工作曲线和检出限

Table 4 Standard working curve and detection limit

元素	线性回归方程	线性相关系数	线性范围/(ng/mL)	检出限/(ng/mL)
Cu	$A=0.0067801 \times c + 0.0124303$	0.9986	2~40	1.22
Cd	$A=0.0504875 \times c + 0.0186282$	0.9995	0.25~4	0.077
Pb	$A=0.0045229 \times c + 0.0205635$	0.9955	5~50	1.53
Mn	$A=0.0176912 \times c + 0.0461641$	0.9985	1~20	0.614
Al	$A=0.0030906 \times c + 0.0303334$	0.9944	5~100	1.54

由表 4 可知, 在确定的质量浓度范围内, 各元素的质量浓度与吸光度呈现良好的线性关系 (线性相关系数均大于 0.994), 仪器的检出限低。

2.2 样品测定和精密度

平行配制 6 组样品溶液, 在选定的工作条件下测定, 结果见表 5。

由表 5 可知, 在测定鸡精中 Pb 时, 本法的精密度 (RSD) 为 5.22%。除此之外, 本法的精密度 (RSD) 均小于 4.7%, 表明用本法测定鸡精、味精、老抽中 Cu、Cd、Pb、Mn、Al, 稳定性较好。

表 5 鸡精、味精、老抽中 Cu、Cd、Pb、Mn 和 Al 的含量

Table 5 The contents of Cu, Cd, Pb, Mn and Al in chicken essence, monosodium glutamate and dark soy sauce

样品	元素/(ng/mL)	测定值/(μ g/g)					平均值 RSD/(μ g/g) %		
鸡精	Cu	0.289	0.281	0.277	0.295	0.293	0.271	0.284	3.35
	Cd	0.137	0.140	0.146	0.142	0.137	0.146	0.141	2.89
	Pb	0.0053	0.0051	0.0057	0.0049	0.0053	0.0051	0.0052	5.22
	Mn	1.12	1.17	1.08	1.13	1.12	1.10	1.12	2.71
	Al	1.92	2.01	1.95	1.83	1.83	1.95	1.92	3.76
味精	Cu	4.24	4.13	4.37	4.21	4.19	4.31	4.24	2.04
	Cd	0.185	0.176	0.195	0.191	0.185	0.181	0.186	3.67
	Pb	0.087	0.087	0.095	0.091	0.087	0.083	0.088	4.68
	Mn	5.07	5.11	5.01	4.95	5.22	4.99	5.06	1.93
	Al	0.741	0.733	0.754	0.784	0.701	0.721	0.74	3.86
老抽	Cu	153.2	151.1	159.5	148.7	152.7	157.6	153.8	2.63
	Cd	14.05	13.95	14.21	14.68	14.86	14.19	14.3	2.54
	Pb	34.2	35.2	33.6	32.4	33.7	35.2	34.1	3.14
	Mn	3.12	3.08	3.22	3.17	3.19	3.25	3.17	1.99
	Al	2.57	2.49	2.65	2.51	2.63	2.55	2.57	2.48

2.3 加标回收率实验

用鸡精样品进行进行 Cu、Cd、Pb、Mn 和 Al 这 5 种微量元素的加标回收率实验, 结果见表 6。

表 6 加标回收率测定^[16-17]

Table 6 Recovery of Cu, Cd, Pb, Mn and Al in chicken essence

元素	待测样品质量浓度/(ng/mL)	加标质量浓度/(ng/mL)	测定质量浓度/(ng/mL)	加标回收率/%
Cu	5.71	10	15.23	95.2
Cd	2.82	1.25	4.15	106.4
Pb	2.64	12.5	14.6	95.7
Mn	5.53	5	10.65	102.4
Al	47.41	25	73.24	103.3

由表 6 可知, 加标回收率均在 95.2~106.4% 之间, 表明用本法测定 Cu、Cd、Pb、Mn、Al, 结果准确可靠。

3 结论

实验研究了微波消解-高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法快速顺序测定鸡精、味精、老抽中 Cu、Cd、Pb、Mn 和 Al。在选定的工作条件下, 测定鸡精中 Cu、Cd、Pb、Mn、Al 的含量分别为 0.284 μ g/g、0.141 μ g/g、0.0052 μ g/g、1.12 μ g/g、1.92 μ g/g, 味精中 Cu、Cd、Pb、Mn、Al 的含量分别为 4.24 μ g/g、0.186 μ g/g、0.088 μ g/g、5.06 μ g/g、0.74 μ g/g, 老抽中 Cu、Cd、Pb、Mn、Al 的质量浓度分别为 153.8 ng/mL、14.3

ng/mL、34.1 ng/mL、3.17 μg/mL、2.57 μg/mL。加标回收率分别为 95.2%、106.4%、95.7%、102.4%、103.3%，仪器的检出限分别为 1.22 ng/mL、0.077 ng/mL、1.53 ng/mL、0.614 ng/mL、1.54 ng/mL。在测定鸡精中 Pb 时，本法的精密度(RSD)为 5.22%，除此之外，本法的精密度(RSD)均小于 4.7%。

参考文献

- [1] 杨彦丽,林立,周谱非,等.微波消解 ICP-AES 法测定婴幼儿配方乳粉中 9 种微量元素[J].现代食品科技,2010,2(26): 209-211
- [2] 刘全德,唐仕荣,陈尚龙.微波消解-释放剂辅助火焰原子吸收分光光度法测定蛋白质粉中的钙[J].食品科学,2011,32 (16):322-325
- [3] 梁剑锋,李亚.微波消解-石墨炉原子吸收法测定水产品中铅的研究[J].现代食品科技,2009,7(25):841-843
- [4] Lisia M G S, Bemhard W, Rennan G O A, et al. Simultaneous Determination of Cd and Fe in Beans and Soil of Different Regions of Brazil Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sampling [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(27): 10089-10094
- [5] Fábio G L, Daniel L G B, Rennan G O A, et al. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for Lyocell fiber production using direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. TALANTA, 2010, 81(3): 980-987
- [6] Ingrid M D, Jesse S A S, Rennan G O A, et al. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Spectrochimica Acta. Part B, 2009, 64(6): 537-543
- [7] Aline R B, Emilene M B, Céline L, et al. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2011, 66(7): 529-535
- [8] 任婷,赵丽娇,曹珺,等.高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅、镉和铬含量[J].光谱学与光谱分析, 2012,32(9):2566-2571
- [9] 孙博思,任婷,赵丽娇,等.浊点萃取-高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中的痕量铅[J].光谱学与光谱分析,2012,32(10):2847-2852
- [10] 高向阳,王银娟,卢彬.微波消解-连续光源原子吸收法快速顺序测定枸杞果中的 6 种金属元素[J].食品科学,2011,32 (16):229-232
- [11] ZHAO Lijiao, REN Ting, ZHONG Rugang. Determination of Lead in Human Hair by High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Microwave Digestion and Solid Sampling [J]. Analytical Letters, 2012, 45(16): 2467-2481
- [12] Luana S N, Jose T P B, Andrea P F, et al. Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation [J]. Food Chemistry, 2011, 127 (2): 780-783
- [13] 任婷,赵丽娇,钟儒刚.高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定面食食品中的铝[J].光谱学与光谱分析,2011,31 (12):3388-3391
- [14] 李勇,陈尚龙,王书兰,等.饮料酒中 Cd 的测定方法研究[J].徐州工程学院学报(自然科学版),2012,4(27):16-19
- [15] 王北洪,马智宏,付伟利.密封高压消解罐消解-原子吸收光谱法测定土壤重金属[J].工业工程学报,2009,24(增刊 2): 255-259
- [16] 陈尚龙,刘全德,李超,等.微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中的锰[J].食品科学,2011,32(18):278-281
- [17] 郭金英,李丽,刘开永,等.石墨炉原子吸收光谱直接进样法测定红葡萄酒中铅[J].食品科学,2009,27(18):233-236