

# 石墨炉原子吸收在线浓缩技术 测定食用油中的痕量铅镉

杜丽娟, 严红梅, 邵金良, 樊建麟, 陈锦玉, 兰珊珊, 和丽忠

(云南省农业科学院质量标准与检测技术研究所, 云南昆明 650223)

**摘要:** 采用微波消解处理样品, 用石墨炉原子吸收在线浓缩程序对食用油中 Pb、Cd 进行测定, 对干燥步骤重复进行 4 次, 待测样实际被浓缩 5 次, 完成后继续灰化、原子化和净化步骤, 使待测样品中 Pb、Cd 含量富集增高, 从而保证测定结果准确性。该方法用于食用油中 Pb、Cd 的测定, RSD≤6.0, 回收率≥95%。

**关键词:** 石墨炉原子吸收光谱法; 在线浓缩技术; 食用油

文章篇号: 1673-9078(2013)2-426-428

## Online Concentration Technology Determination of Lead and Cadmium in Oils by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

DU Li-juan, YAN Hong-mei, SHAO Jin-liang, FAN Jian-lin, CHEN Jin-yu, LAN Shan-shan, HE Li-zhong  
(Institute of Agriculture Quality Standards & Testing Technique, Yunnan Academy of Agricultural Science, Kunming 650223, China)

**Abstract:** A new method using microwave digestion technique and concentration technique was developed for the determination of Pb and Cd in oils by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The drying steps repeated four times and sample was concentrated five times, then ashed, atomized and purified. Through this process the contents of Pb and Cd were increased, so as to ensure accuracy of determination results. The method was applied to the determination of Pb and Cd in oils with satisfactory results. The RSD were lower than 6.0. The recoveries were more than 95%.

**Keywords:** graphite furnace atomic absorption spectrometry; concentration technique online; oils

植物油是由不饱和脂肪酸和甘油化合而成的化合物, 广泛分布于自然界中, 是从植物的果实、种子、胚芽中得到的油脂, 含有维生素 E、脂肪酸以及 K、钙、铁、磷、钾等多种矿物质。人类的膳食中需要保证油脂的含量, 如果人体长时期摄入油脂不足, 体内长期缺乏脂肪, 即会营养不良、体力不佳、体重减轻, 甚至丧失劳动能力。食用植物油脂是人类的重要副食品。铅、镉是对人体有害的痕量金属元素, 在食品中其含量有严格的限制, 是食品卫生检疫的重要卫生指标<sup>[1-3]</sup>。在测定 Pb、Cd 时, 由于其含量较低, 氘灯扣背景往往会产生过扣现象, 以至于测出的值有时候会是负数, 测定结果准确性不能保证, 本文主要研究采用在线浓缩技术来测定食用油中痕量 Pb、Cd<sup>[4]</sup>, 使被测样品中 Pb、Cd 的含量得到浓缩增加, 以保证测定结果的准确性。

收稿日期: 2012-09-26

作者简介: 杜丽娟(1981-), 女, 主要从事重金属的检测和研究工作

通讯作者: 和丽忠

### 1 材料与amp;方法

#### 1.1 仪器

PE-700 型原子吸收分光光度计; HGA-700 型石墨炉; AS-800 型自动进样器, 美国 Perkin Elmer 公司; 微波消解仪, 美国 CEM 公司。

#### 1.2 试剂及标准溶液

Pb, Cd 储备液 1000 mg/L (国家钢铁材料测试中心);

Pb (10.0 mg/L), Cd (1.0 mg/L) 混标中间液: 分别取 Pb、Cd 储备液 1 mL、0.1 mL, 用 2% HNO<sub>3</sub> 定容至 100 mL 容量瓶中, 待用。

Pb (50.0 μg/L), Cd (5.0 μg/L) 混标使用液: 取混标中间液 0.5 mL, 用 2% HNO<sub>3</sub> 定容至 100 mL 容量瓶中, 待测。实验中所用的试剂均为优级纯。

#### 1.3 试样的制备

准确称取经上下摇匀的食用油样品 1.0000 g 于消解管中, 先加 5 mL HNO<sub>3</sub>, 30 min 后加 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,

用微波消解仪慢慢消解,消解结束后取出 180 °C 赶酸,待样液清澈透明时取下,冷却,过滤,用 2% HNO<sub>3</sub> 定容至 25 mL 待测。同时做样品空白。

1.4 实验条件

波长 283.3 nm 与 228.8 nm, 光谱带宽 0.7 nm, 氘灯扣背景, 峰面积积分, 进样 20 μL, 石墨炉程序见表 1。自动稀释标样浓度梯度设定见表 2。

表 1 石墨炉程序

Table 2 Program for graphite furnace

Step	Pb Temp/°C	Cd Temp/°C	Ramp Time/s	Hold Time/s	Internal Flow/(L/min)
1	100	100	5	20	250
2	140	140	15	15	250
3	700	500	10	20	250
4	1900	1700	0	5	0
5	2600	2600	1	3	250

表 2 标样浓度梯度

Table 2 Concentration gradient for standard

Element	Concentration/(μg/L)				
Pb <sub>1</sub>	10	20	30	40	50
Pb <sub>2</sub>	0.5	1	2.5	5	10
Cd <sub>1</sub>	1	2	3	4	5
Cd <sub>2</sub>	0.1	0.25	0.5	1	2

1.5 在线浓缩程序

在方法程序中按下表设置在线浓缩程序见表 3。

表 3 浓缩程序

Table 3 Concentration processes

Step	Actions and Parameters
A	Pipet sample/std
B	Run furnace steps 1 to 3
C	Repeat sequence steps A to B three times
D	Run furnace steps 1 to end

2 结果与讨论

2.1 样品直接测定

将前处理好的待测样品 1#~5#, 按实验条件 1.4 进行测定, 所测结果见表 4。

表 4 直接测定结果

Table 4 Direct measurement results of the Pb and Cd contents

Element	1#	2#	3#	4#	5#
Pb/(μg/kg)	-1.8	4.2	3.8	4.0	3.5
Cd/(μg/kg)	1.8	-3.2	1.4	2.0	2.1

由表 4 可以看出, Pb、Cd 含量较低, 稀释倍数较大, 测定结果平行不是很好, 做了以下几个方面的努力:

(1) 该食用油中 Pb、Cd 的含量偏低, 已经低于 Pb<sub>1</sub>、Cd<sub>1</sub> 浓度梯度的第一个点, 只能用 Pb<sub>2</sub>、Cd<sub>2</sub> 浓度梯度做标准曲线。用 Pb<sub>2</sub>、Cd<sub>2</sub> 浓度梯度做标曲时, 由于其含量均较低, 测定信号值小, 测定 RSD 偏高, 结果准确性有待考证;

(2) 采用在线标准加入法对该食用油中 Pb、Cd 进行测定, 测定结果良好, 只是每个样品都要至少加 3 次标, 连待测样品本身共需测定 4 次, 测定所需时间长, 不适于大批量样品的测定。测定结果见图 1, 用 Pb<sub>1</sub>、Cd<sub>1</sub> 浓度梯度做标准曲线。

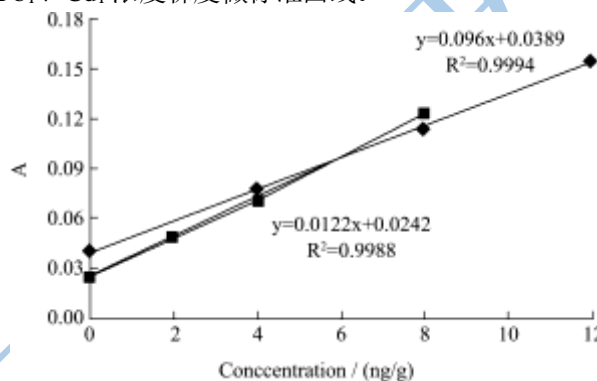


图 1 标准加入法测定结果

Fig 1 Standard curves of Pb<sub>1</sub> and Cd<sub>1</sub>

图 1 中 Pb 的一次方程为  $y=0.0096x+0.0389$ , Cd 的一次方程为  $y=0.0122x+0.0242$ , 据方程可算出 Pb、Cd 一次方程在 x 轴上的截距分别为 4.05、1.98, 即该食用油中 Pb、Cd 的含量分别为 4.05 μg/kg、1.98 μg/kg。

2.2 浓缩程序测定样品

将前处理好的样品 1#~5#, 按在线浓缩程序 1.5 进行测定。只对干燥步骤重复进行 4 次, 待测样实际被浓缩 5 次, 完成后继续灰化、原子化和净化步骤。这样做可使待测样品中 Pb、Cd 含量富集增高, 从而保证测定结果准确性。

测定结果见表 5。Step1 是指对待测样品进行浓缩测定, 用 Pb<sub>1</sub>、Cd<sub>1</sub> 浓度梯度做标准曲线; Step2 是对待测样品和标准物质同时进行浓缩测定, 用 Pb<sub>2</sub>、Cd<sub>2</sub> 浓度梯度做标准曲线。

表 5 浓缩程序测定结果

Table 5 Results of the Pb and Cd contents after concentration processes

Element	Step	1#	2#	3#	4#	5#	RSD%
Pb/(μg/kg)	1	3.91	3.88	4.29	3.89	4.15	4.1
	2	3.79	4.00	4.11	4.05	3.98	2.7
Cd/(μg/kg)	1	1.89	1.98	2.03	2.17	2.20	5.7
	2	1.99	2.07	2.20	2.04	2.00	3.7

由表 5 可以看出, 用 Step1 和 Step2 两种方法测定 RSD 均 ≤ 6.0, 精密度好, 灵敏度高。在对未知食用油

中的 Pb、Cd 进行测定时, 由于其含量低, 为保证其含量在标准曲线的中间位置, 选低浓度的标准比较好, 所以在测定时选 Step2 较好。

按上述方法对 Pb、Cd 以 1:1、1:2、1:3 的比例在前处理阶段和测试阶段分别做加标回收实验, 结果见表 6。

表 6 加标回收实验

Table 6 The labeled recovery experiment

Element	Step	加入值	测定值	回收
		/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	率/%
Pb	前处理阶段	4	7.9	97.5
		8	15.6	95
		12	23.2	93.3
	测试阶段	4	7.9	97.5
		8	15.8	97.5
		12	23.9	99.2
Cd	前处理阶段	2	3.9	95
		4	7.7	92.5
		8	15.7	96.3
	测试阶段	2	4	100
		4	7.8	95
		8	15.8	97.5

从表 6 可看出, 在前处理时对待测样品进行加标, 其加标回收率 $\geq 90\%$ ; 在测试阶段直接对处理好的样品进行加标, 其加标回收率 $\geq 95\%$ 。回收率高, 该在线浓缩程序可用于食用油中痕量 Pb、Cd 的测定。

### 2.3 最低检出限

检出限是指能产生一个确证在试样中存在被测组分的分析信号所需的该组分的最小含量或最小浓度, 可由最小检测信号值和空白噪声算出, 公式如下:<sup>[4-6]</sup>

$$DL=3s_b/b$$

$s_b$ : 测定标准偏差;  $b$ : 低浓度区校正曲线的斜率, 表示被测组分的量或浓度改变一个单位时, 分析信号的变化量, 即灵敏度。

本试验连续测定空白溶液 20 次, 得出 Pb 的最低检出限为  $2.03 \mu\text{g}/\text{kg}$ , Cd 的最低检出限为  $0.71 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

### 3 结论

由于食用油中铅镉含量很低, 通过在线浓缩, 可使待测样品中该被测元素含量成倍增加, 减少了测定时背景干扰引起的误差, 降低了测定时氘灯扣背景使测出值为负数的可能性, 保证了测定结果的准确性。该在线浓缩方法灵敏度高、检出限低、回收率高, 可以用于对食用油等食品中的痕量铅镉进行测定。

### 参考文献

- [1] 左正运, 张敏, 孙致安, 等. 磷酸二氢铵为基体改进剂石墨炉原子吸收光谱法测定葡萄酒中铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 859-861
- [2] 陈世忠. 石墨炉原子吸收光谱法测定中药黄姜中微量隔的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(5): 993-994
- [3] 范华均, 李攻科, 栾伟等. 微波溶样-石墨炉原子吸收光谱法测定石蒜中的隔铬铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25 (9): 1503-1506
- [4] 邓勃. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M]. 化学工业出版社, 2007
- [5] 代永刚, 吴琼, 南喜平, 等. 石墨炉原子吸收法测定碳酸饮料中的痕量铅[J]. 现代食品科技, 2009, 25(1): 105-107
- [6] 梁剑锋, 李亚. 石墨炉原子吸收光谱法测定龟苓膏粉中铅含量[J]. 现代食品科技, 2011, 27 (11): 1419-1421