

石墨炉原子吸收法测定黄花石莲中痕量铅铬

李瑶佳

(西昌学院农业科学学院, 四川 西昌 615013)

摘要: [目的] 建立石墨炉原子吸收测定黄花石莲中铅铬质量分数的方法。 [方法] 选择磷酸二氢铵作为基体改性剂, 在设定的仪器工作条件下, 对黄花石莲茎叶茎花中的铅铬质量分数进行了测定。 [结果] 铅和铬元素的线性范围分别为 $0 \sim 100 \mu\text{g/L}$ ($r=0.9991$) 和 $0 \sim 30 \mu\text{g/L}$ ($r=0.9989$), 检出限分别为 $0.157 \mu\text{g/L}$ 和 $0.336 \mu\text{g/L}$ 。精密度在 $10.07\% \sim 11.54\%$ 范围内, 加标回收率在 $81.6\% \sim 92.4\%$ 范围内。黄花石莲花中铅和铬质量分数以及叶中铅的质量分数均未超过食品中污染物限量标准 ($\text{Pb} < 5 \text{ mg/kg}$, $\text{Cr} < 2 \text{ mg/kg}$), 茎中铅和铬质量分数以及叶中的铬质量分数超过国家规定标准值。植株中铅质量分数分布为: 茎 > 花 > 叶; 铬质量分数分布为: 茎 > 叶 > 花。 [结论] 该方法灵敏度高, 检出限低, 测定结果准确, 可用于黄花石莲中铅和铬元素的分析。

关键词: 石墨炉原子吸收; 基体改性剂; 黄花石莲; 铅; 铬

中图分类号: R284.1; O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1891(2019)01-0013-03

Determination of Trace Lead and Chromium in *Sinocrassulaindica* Var. *Luteorubra* by Graphite Furnace Atomic Absorption Method

LI Yaojia

(School of Agricultural Science, Xichang University, Xichang, Sichuan 615013, China)

Abstract: [Objective] To develop a method of determining trace lead and chromium in *Sinocrassulaindica* var. *Luteorubra* through graphite furnace atomic absorption. [Method] Using ammonium dihydrogen phosphate as matrix modifier to determine lead and chromium contents in *Sinocrassulaindica* var. *Luteorubra* under the given working conditions of instrument. [Results] The lead was in the linear range of $0 \sim 100 \mu\text{g/L}$ ($r=0.9991$) and the chromium in the range of $0 \sim 30 \mu\text{g/L}$ ($r=0.9989$). The detection limit was $0.157 \mu\text{g/L}$ with lead and $0.336 \mu\text{g/L}$ with chromium. The precision was in the range of $10.07\% \sim 11.54\%$, and the recovery was in the range of $81.6\% \sim 92.4\%$. Lead and chromium contents in flower and lead content in leaves were lower than the set limits on food contaminants ($\text{Pb} < 5 \text{ mg/kg}$, $\text{Cr} < 2 \text{ mg/kg}$), but lead and chromium contents in stems and chromium content in leaves exceeded the values set by the government. Lead content in *Sinocrassulaindica* var. *Luteorubra* followed a order of stem > flower > leaf, and chromium content followed a order of stem > leaf > flower. [Conclusion] The method can be used for the determination of trace lead and chromium in *Sinocrassulaindica* var. *Luteorubra* with high sensitivity, low detection limit, and high precision.

Keywords: graphite furnace atomic absorption; matrix modifier; *Sinocrassulaindica* var. *Luteorubra*; lead; chromium

0 引言

黄花石莲 (*Sinocrassulaindica* var. *Luteorubra*) 属于景天科石莲属多年生草本植物。原产于美洲墨西哥, 在我国主要分布于四川西南、西藏和云南等地区^[1]。其叶片可煮汤食用, 也可入药, 具有滋阴益气、散瘀消肿、控制血糖等功效。铅 (Pb) 和铬

(Cr) 是食品中存在的主要重金属元素, 研究表明 Pb 和 Cr 可导致人体神经系统、造血系统病变, 对人体呼吸道、胃肠道、皮肤等造成伤害^[2-3]。由于自然地理环境、农药化肥、工业废料等污染^[4], 使食品原材料在生长过程中不断富集 Pb 和 Cr, 从而引起食品中 Pb 和 Cr 质量分数超标。因此, 食品安全国家标准对食品中 Pb、Cr 质量分数进行了严格限定^[5] ($\text{Pb} < 5 \text{ mg/}$

kg, Cr < 2 mg/kg)。目前,食品中Pb和Cr的检测方法主要有电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)、石墨炉原子吸收法(GF-AAS)、氢化物发生原子荧光法(HG-AFS)等^[6]方法。GF-AAS法具有灵敏度高、分析精度高、测定元素种类多等优点,是食品中重金属检测的首选方法。本试验建立了GF-AAS法测定黄花石莲叶茎花中的Pb和Cr质量分数的方法,旨在准确的测定黄花石莲中Pb和Cr的质量分数,并对黄花石莲中Pb和Cr的质量分数是否超过国家规定标准进行评价,为更安全的食用黄花石莲提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

PinAAcle 900T 石墨炉原子吸收分光光度计(PerkinElmer);DHG-9140B 智能型电热鼓风干燥箱(上海成顺仪器仪表有限公司);Pb、Cr空心阴极灯(美国有色金属研究总院);JPX-20S 石墨消化炉(苏州江东精密仪器有限公司)、超纯水机(四川沃特水处理设备有限公司)、HR-04 多功能研磨机(上海哈瑞斯电器有限公司;实验用的玻璃器皿用20%硝酸溶液浸泡24 h后,用超纯水洗净,待用。

黄花石莲采自四川省西昌市礼州镇、1 000 μg/mL Pb标准溶液(国家标准物质研究中心)、1 000 μg/mL Cr标准溶液(国家标准物质研究中心);GBW10020 柑橘叶国家标准物质(地球物理地球化学勘察研究所)、硝酸为优级纯(成都市科龙化工试剂厂)、过氧化氢、草酸铵、磷酸二氢铵均为分析纯(成都市科龙化工试剂厂)、硝酸钡为分析纯(天津市迈斯科化工有限公司)、实验用水均为超纯水。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

采集自然生长的黄花石莲,依次用自来水和超纯水洗净,将其分为叶、茎、花三个部位,放入烘箱中60 ℃干燥至恒重,粉碎过100目筛,密闭保存备用。

1.2.2 样品处理

准确称取的黄花石莲叶、茎、花的样品0.500 0 g,加入5 mL硝酸,放置过夜。次日,在160 ℃条件下消解4~5 h,直至溶液澄清,取下冷却至室温,在电热板上赶酸至溶液剩余2 mL左右,用

超纯水定量转入50 mL容量瓶中。每个样品平行测定3次,随带试剂空白。

1.2.3 仪器条件

仪器工作参数和石墨炉升温程序见表1和表2。

表2 石墨炉升温程序 ℃

元素	干燥温度	灰化温度	原子化温度	除残温度
Pb	130	850	1 600	2 450
Cr	130	1 500	2 300	2 450

1.2.4 标准系列配制

用移液枪准确移取10 μL质量浓度1 000 μg/L的Pb和Cr的标准溶液于100 mL容量瓶中,用1%的硝酸定容至刻度,得到质量浓度为100 μg/L的Pb和Cr的标准储备液,分析时由仪器自动稀释成质量浓度为0.0、20.0、40.0、60.0、80.0、100.0 μg/L的Pb标准系列溶液;0.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 μg/L的Cr标准系列溶液。

2 结果与分析

2.1 基体改性剂的选择

由于Pb元素熔点较低,在灰化和原子化的过程中,Pb元素容易挥发损失,而且黄花石莲样品基体成分复杂,会对Pb的吸收信号造成干扰。所以需要加入基体改性剂,提高灰化温度,减弱背景吸收值。因此,本文试验了1%草酸铵、0.5%磷酸二氢铵、1%硝酸钡作为基体改性剂对Pb测定结果的影响。结果表明,以1%草酸铵(图1)作为基体改性剂时,会出现平峰,使吸收信号的峰高度降低,在峰高为测量模式的条件下会使测定结果偏低。以1%硝酸钡做基体改性剂时(图3),空白溶液出现了双峰信号,样品溶液出现了不对称的尖锐峰,这两种信号峰,都不是标准的信号峰,无法保证分析结果的准确性,以0.5%磷酸二氢铵作为基体改进剂时(图2),能够消除空白溶液的双峰现象,并且使Pb信号稳定,生成了平滑对称、尖锐的单峰。文献[6]指出磷酸二氢铵能与基体元素形成易挥发物质,使干扰

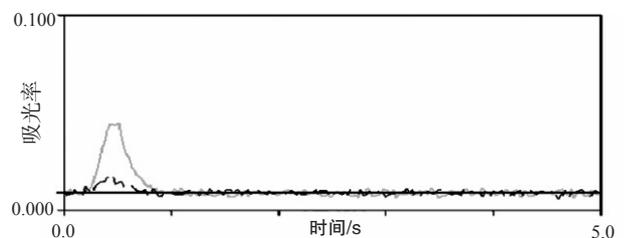


图1 1%草酸铵为基体改进剂的峰型图

表1 仪器工作参数

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	测定参数	扣背景方式	进样量/μL
Pb	283.31	10	0.7	峰高	氘灯	20
Cr	357.87	15	0.7	峰高	氘灯	20

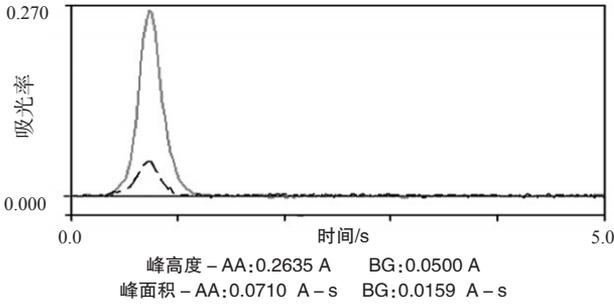


图2 0.5%磷酸二氢铵为基体改进剂的峰型图

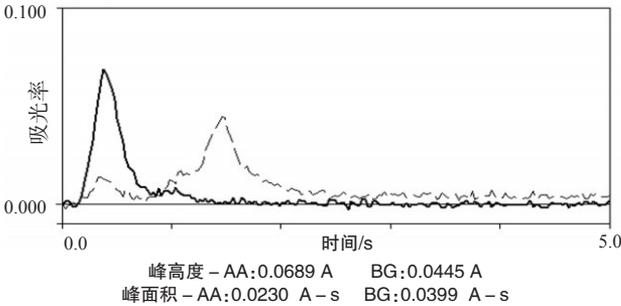


图3 1%硝酸铈为基体改进剂的峰型图

物质在较低温度下挥发消除,从而克服在原子化阶段基体信号对于Pb元素信号的干扰,而且Pb能与磷酸根结合生产稳定的难挥发的磷酸盐,避免了Pb在原子化阶段的挥发损失,提高了Pb的灰化温度。因此选择0.5%磷酸二氢铵为基体改进剂,可得到灵敏度高、重复性好的测定结果。

2.2 标准曲线及检出限

以100 μg/L的Pb和Cr的标准溶液作为母液,由仪器自动稀释为5个不同的浓度梯度。采用表2的升温程序,上机分析,测定Pb和Cr的吸光度。以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线,平行测定11次空白溶液,以空白试剂浓度标准偏差的3倍作为分析方法的检出限(D=3S/K)^[7],得到Pb和Cr的检出限(表3)。

表3 Pb和Cr元素的线性及检出限

元素	回归方程	线性范围/(μg·L ⁻¹)	相关系数	检出限/(μg·L ⁻¹)
Pb	y=0.002 9x+0.001 2	0~100	0.999 1	0.157
Cr	y=0.004 8x-0.005 8	0~30	0.998 9	0.336

2.3 方法精密度和准确度

准确称取0.500 0 g柑橘叶成分标准物质6份,在上述相同的条件下上机测定样品中Pb和Cr的质量分数,结果见表4。由表可知,Pb和Cr的精密度分别为10.07%和11.54%,符合痕量分析对精密度的要求^[7]。Pb和Cr的标准物质测量值分别为(8.14±0.82) mg/kg和(1.04±0.12) mg/kg,与标准值(9.70±0.90) mg/kg和(1.25±0.11) mg/kg基本吻合,回收率

分别为83.90%和82.80%。

表4 方法精密度和准确度试验结果(x±s,n=6)

元素	测定值/(mg·kg ⁻¹)	平均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	标准值/(mg·kg ⁻¹)	回收率/%
Pb	9.05	8.14±0.82	10.07	9.70±0.90	83.90
	7.65				
	8.42				
	6.91				
	7.86				
	8.93				
Cr	0.91	1.04±0.12	11.54	1.25±0.11	82.80
	1.16				
	1.04				
	0.87				
	1.14				
	1.09				

2.4 加标回收率

称取黄花石莲叶的样品0.500 0 g,加入Pb和Cr标准溶液,经石墨炉消解得到消解液,在设定的仪器条件下上机测定Pb和Cr的质量分数,测定结果见表5。由表5可知Pb的加标回收率在83.1%~92.4%之间,Cr的加标回收率在81.6%~90.5%之间。

表4 方法精密度和准确度试验结果(x±s,n=6)

元素	本底值/μg	加标量/μg	测定值/μg	回收率/%
Pb	0.36	0.50	0.78	83.1
			0.79	85.3
			0.82	92.4
Cr	1.27	1.50	2.58	87.3
			2.63	90.5
			2.49	81.6

2.5 样品测定

用GF-AAS分别对黄花石莲叶茎花中Pb和Cr的质量分数进行了测定,结果见表6。黄花石莲花中Pb和Cr质量分数以及叶中的Pb质量分数均未超过食品中污染物限量标准(Pb<5 mg/kg,Cr<2 mg/kg),黄花石莲茎中Pb和Cr质量分数以及叶中的Cr质量分数超过国家规定标准值。黄花石莲中Pb质量分数分布为:茎>花>叶;Cr质量分数分布为:茎>叶>花。

表6 黄花石莲中Pb和Cr的质量分数(x±s,n=3)

元素	mg/kg		
	叶	茎	茎
Pb	0.760±0.042	6.144±0.236	6.144±0.236
Cr	2.316±0.225	2.873±0.275	2.873±0.275

- [18] 王学文.中国肉牛常用饲料原料微量元素及主要常量矿物元素含量的分析[D].北京:中国农业大学,2006.
- [19] 席冬梅,邓卫东,高宏光,等.云南省土壤和植物性饲料中矿质元素含量及相关性研究[J].水土保持学报,2006,20(6):187-191.
- [20] 杨淑芬.湖南省主要饲料资源分析与评价[D].长沙:湖南农业大学,2017.
- [21] JACELA J Y, DEROUCHÉY J M, DRITZ S S, *et al.* Amino acid digestibility and energy content of deoiled (solvent-extracted) corn distillers dried grains with solubles for swine and effects on growth performance and carcass characteristics [J]. *Journal of Animal Science*, 2011, 89(6):1817-1829.
- [22] KINGSLEY A R P, ILELEJI K E, CLEMENTSON C L, *et al.* The effect of process variables during drying on the physical and chemical characteristics of corn dried distillers grains with solubles (DDGS):plant scale experiments [J]. *Bioresource Technology*,2010,101(1):193-199.
- [23] SOARES J A, STEIN H H, SINGH V, *et al.* Amino acid digestibility of corn distillers dried grains with solubles, liquid condensed solubles, pulse dried thin stillage, and syrup balls fed to growing pigs [J]. *Journal of Animal Science*,2012,90(4):1255.
- [24] 于欢,高春国,简运华,等. 家禽钠、氯营养研究进展[J]. *中国家禽*,2016,38(14):41-46.

(责任编辑:蒋召雪)

(上接第15页)

3 结论

采用石墨炉消解-石墨炉原子吸收对黄花石莲样品中的Pb和Cr质量分数进行了测定,选择磷酸二氢铵作为基体改性剂,有效的克服了基体成分对Pb元素测定的干扰,建立了石墨炉原子吸收测定黄

花石莲中Pb和Cr的方法。该方法检出限低,灵敏度高,测定结果准确,可用于黄花石莲中Pb和Cr元素的分析。黄花石莲花中Pb和Cr含量以及叶中的Pb含量均未超过食品中污染物限量标准^[5]($\omega(\text{Pb}) < 5 \text{ mg/kg}$, $\omega(\text{Cr}) < 2 \text{ mg/kg}$),黄花石莲茎中Pb和Cr含量以及叶中的Cr含量超过国家规定标准值。

参考文献:

- [1] 兑宝峰.石莲花属多肉植物栽培繁殖[J]. *中国花卉园艺*,2012,24:22-24.
- [2] 章海风,陆红梅,路新国.食品中重金属污染现状及防治对策[J]. *中国食物与营养*,2010(8):17-19.
- [3] SLAVICA R S D. Determination of chromium in *Menthapiperita* L. and soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry after sequential extraction and microwave-assisted acid digestion to assess potential bioavailability[J]. *Chemosphere*,2010,78(4):451-456.
- [4] 李玲,谭力,段丽萍,等.食品重金属污染来源的研究进展[J]. *食品与发酵工业*,2016,42(4):238-243.
- [5] GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》[J]. *中国食品卫生杂志*,2018,30(3):329-340.
- [6] 曹珺,赵丽娇,钟儒刚.原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J]. *食品科学*,2012,33(7):304-309.
- [7] 周志强.食品中微量元素分析数据的质量保证[J]. *中国食品学报*,2002,2(4):82-86.

(责任编辑:曲继鹏)