

作者

Praveen Sarojam, Ph.D.

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

石墨炉原子吸收光谱法分析香料混合物中的铅、镉和砷

引言

近年来，痕量重金属对人体健康和环境的影响引起了广泛重视和关注。铅（Pb）、镉（Cd）、砷（As）所固有的毒性，在食物链中有积累的趋势，尤其是它们很难通过排泄系统排出体外的特性^[1]，使得它们在较低浓度就会对人体产生危害。暴露在这些痕量重金属的允许量以上，会影响人体健康，还可能会致畸（生殖影响），个体还有可能导致高血压、疲劳以及肾脏和神经功能的紊乱。香料是由植物

的一部分干燥制成的，在世界很多地区广泛生长，有小型农场种植的，也有自然生长的，自古以来，人们就赋予香料多种用途。它们大部分是清香可口的，用于烹饪的目的是改善食品的品质^[2]。天然的食用香料，如辣椒，已报告含有一定量的重金属，包括铅，镉和砷。重金属污染可能是偶然（例如在种植中环境的污染导致）或有意添加所致，在一些文化中，传统的信仰认为，经过特殊处理的重金属对健康是有益的，因此，可能会有意增加这些成分。香料和草药植物所含有的重金属含量可能超过了一定范围^{[3],[4]}。目前，对这些植物及相关产品中重金属污染安全方面资料通常很少。由于食用香料的消费量很大，所以清楚它们中的有毒金属含量是非常有必要^[5]。

香料分析中最主要的挑战是极低分析物含量，伴随着较高的基体水平。石墨炉原子吸收光谱法（GFAAS）是多年来使用的较可靠的技术之一，并已成为首选分析方法。采用纵向塞曼背景校正并使用混合基体改进剂，可以提供准确的分析结果，即使是高基体的样品也可以获得较低的检出限。这使得GFAAS成为开展这种分析的一个不可或缺的工具。

本项工作的目标有两个：（1）采用石墨炉原子吸收光谱法准确分析目前市场上一些常用的主要香料中铅、镉和砷的含量；（2）将这些测量结果与美国FDA规定的推荐限量值进行比较。

实验条件

仪器

分析采用PerkinElmer® PinAAcle™ 900T原子吸收光谱仪（谢尔顿，CT，美国）配以用于原子吸收的直观的WinLab™32 软件，在微软公司Windows™ 7操作系统下运行。该软件具有用于样品分析，报告和数据完成以及确保符合规范的所有工具（图1）。用于PinAAcle 900T光谱仪的高效光学系统和固态检测器可以提供卓越的信噪比。纵向塞曼效应扣背景技术用于石墨炉提供了无需光损失的准确分析，而常规横向塞曼系统往往能量损失严重。横向加热石墨原子化器（THGA）技术可以在整个石墨管轴向上提供均匀一致的温度，从而消除了高基体样品分析时存在的记忆效应和干扰。所有测定均使用末端带盖的热解涂层横向加热石墨管（序列



图1.PerkinElmer PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪

号：B3000655）。优化的仪器条件在表1中给出（第4页）。石墨炉升温程序列于附录1中（第8页）。加热进样器可用于铅的测定，也可用于镉和砷的测定。

微波样品制备系统用于微波辅助消解样品，该消解系统配备各种附件来优化样品的消解。采用10个100毫升耐高压的聚四氟乙烯管进行样品消解。微波消解程序列于表2中（第4页）。

标准溶液，试剂和标准参考物质

PerkinElmer纯的铅、镉和砷等单元素校准溶液作为标准储备液，用来制备工作曲线(序列货号分别为Pb: N9300128; Cd: N9300107; As: N9300102)。工作曲线是在聚丙烯瓶（序列号：B0193233 15mL聚丙烯瓶；B0193234 50mL聚丙烯瓶）中经系列容积比稀释制备而成。ASTM®1型水（Millipore®过滤系统过滤，美国密理博公司®，比尔里卡，马萨诸塞州），使用0.2%的硝酸（Tamapure®，多摩化学制剂公司，日本）酸化，同时也用于标准空白和所有稀释液。30%的过氧化氢(H₂O₂)（日本东京Kanto化学试剂公司）和硝酸同时用于样品消解。基体改进剂制备由含10% NH₄H₂PO₄ (货号 N9303445), 1% Mg (货号 B0190634) 和1% Pd (货号 B0190635) 的储备液，用0.2% HNO₃稀释得到。基体改进剂由AS 900自动进样器（PinAAcle 900T光谱仪的一部分）自动添加到每个标准管，空白管和样品管中。采用NIST® 1568a大米粉有证参考物质，用于验证方法。质量控制（QC）检查标准溶液采用校准曲线的中间点浓度。

样品和标准参考物质的制备

塑料管使用10% HNO₃溶液浸泡24小时以上，然后用大量去离子水冲洗干净后使用。聚丙烯自动进样杯(货号 B3001566)用20%的硝酸浸泡过夜，并在使用前用0.5%的硝酸彻底冲洗，以减少样品的污染。在开始样品分析前，所有的金属离子的测定都要制作5个标准点的标准曲线（4个标准点加1个空白点），并且保证标准曲线的相关系数r²大于0.998（见附录II-第9页）。五个品牌的粉状香料样品（香菜粉，生姜粉，阿魏，黑胡椒粉和红辣椒粉）均购于印度的当地超市用于实验

分析。准确称取0.5克左右的样品或标准参考物质，每个平行两份，转移至微波消解罐中，样品消解方法（表2）参照美国国家环保署（EPA）方法3052。消解后的样品用0.2%的HNO₃稀释定容至25mL的聚丙烯管中。

表1 PinAAcle 900T优化的实验参数

分析元素	Pb	Cd	As
波长(nm)	283.3	228.8	193.7
灯类型	EDL (Part No. N3050657)	HCL (Part No. N3050115)	EDL (Part No. N3050605)
标准点(μg/L)	5,10,15,20	0.5,0.75,1.0,2.0	10,20,30,40
相关系数	0.9991	0.9996	0.9989
读数时间(S)	3	5	3
进样温度(°C)	90	20	20
基体改进剂	0.05mg NH ₄ H ₂ PO ₄ 0.003mg Mg(NO ₃) ₂	0.003mg Mg(NO ₃) ₂ 0.005mg Pd	0.05mg NH ₄ H ₂ PO ₄ 0.003mg Mg(NO ₃) ₂
基体改进剂体积(μL)	5		
狭缝宽度(nm)	0.7		
进样体积(μL)	20		
测量方式	峰面积		
校准曲线	线性过零点		

表2. 香料和中药的微波消解程序

步骤	1	2
压力 (W)	1000	0
爬升时间(min)	10	0
保持时间(min)	10	20
称样量(mg)	~500	
H ₂ O ₂ (mL)	1.0	
HNO ₃ (mL)	7.0	
温度(°C)	180	

结果和讨论

采用石墨炉原子吸收分析复杂基体样品中低含量μg/L级元素时，由于基体干扰的存在，获得可重现性的结果是一项具有挑战性的工作。而使用恒温平台石墨炉 (STPF) 条件 (包括：热解涂层石墨管，平台原子化，快速加热，原子化阶段内部停气技术，快速信号处理和塞曼背景校正) 分析香料中的低浓度元素使之变得更加容易。

石墨炉进样系统在优化瞬时信号的稳定性方面起了非常重要的作用。PinAAcle 900T 光谱仪采用了独特的内置摄像头可监控进样针位置和样品导入石墨管的全过程。使用 TubeView™ 石墨炉照相机，可以简单且容易的定位 AS 900 进样针进入石墨管的正确深度，从而可获得高重复性的进样。

表3. 石墨炉原子吸收法分析标准参考物

分析元素	NIST® 1568a 大米粉	
	标准值(µg/g)	测定值(µg/g)
Pb	<0.010	0.0093
Cd	0.022±0.002	0.020±0.004
As	0.29±0.03	0.24±0.02

表4. 方法的检出限(MDLs)

分析元素	检出限(ng/g)
Pb	9.5
Cd	2.35
As	9.5

表5. 加标回收率

分析物	样品	消解后加标回收率(%)	加标量(µg/L)	消解前加标回收率(%)	加标量(µg/L)
Pb	香菜粉	91	5.00	111	5.00
	姜粉	90		*	
Cd	香菜粉	104	0.625	119	1.00
	姜粉	96		*	
As	香菜粉	108	8.33	100	5.00
	姜粉	106		*	

*消解前的加标回收未执行。

所建立的方法通过标准参考物质(CRM)的分析来验证其有效性, 标准值与测定值的一致性较好(表3), 表明了本法具有很好的准确度。方法的检出限(MDLs)计算见(表4), 计算基于测定的七次试剂空白的标准偏差(t值=3.14), 同时考虑了样品稀释倍数。获得较低的检出限表明了PinAAcle 900T在分析复杂基体样品方面具有很强的能力。

在微波消解过程中, 样品中含有高含量有机物引起消解不彻底, 可能会导致分析物转移到溶液中不完全。这些杂质可能也会影响分析测定^[6]。采用浓硝酸和过氧化氢消化香料和药材, 可使样品得到完全消解, 标准参考物(表3)分析结果证实了上述推测。同时分别进行了消解前和消解后仪器自动加标实验。消解前加标回收率完全满足美国EPA规定的回收率在±30%的限值, 这表明整个分析过程中既没有分析物的损失, 也没有受到污染(见表5)。消解后加标回收率实验说明分析信号并没有受到任何基体干扰。样品分析的结果列于表6。所有被分析的样品中砷、镉和铅含量都在美国FDA指定的允许范围内, 该范围分别为<10, <0.3和<10毫克/千克。

表6. 香料和草药样品GFAAS测定结果(µg/kg)

分析物	美国FDA限量值	重复值	香菜粉	生姜粉	阿魏	黑胡椒粉	红辣椒粉
Pb	10,000	样品	455	551	124	9.8	286
Cd	300	样品	48	89	8.2	25	57
		重复样	47	92	8.2	28	59
As	10,000	样品	20	49	41	49	<MDL
		重复样	24	42	38	32	<MDL

结论

建立了采用PinAAcle 900T石墨炉原子吸收光谱法准确测定各种香料混合物中的铅、镉和砷的完整方法。结果表明,经酸溶解微波消解后,香料混合物中的砷、镉和铅的GFAAS测定不受任何干扰。该法也适用于PinAAcle 900Z (只有纵向塞曼炉) 光谱仪。

参考文献

1. O. Sadeghi, N. Tavassoli, M.M. Amini, H. Ebrahimzadeh, N. Daei, Food Chemistry 127 (2011) 364–368.
2. H. Mubeen, I. Naeem, A. Taskeen and Z. Saddiqe, New York Science Journal, 2 (5) (2009) 1554-0200.
3. K. K Gupta, S. Bhattacharjee, S. Kar, S. Chakrabarty, P. Thakar, G. Bhattacharyya and S.C. Srivastava, Comm. Soil Plant Anal., 34 (2003) 681-693.
4. T. M. Ansari, N. Ikram, M. Najam-ul-Haq, O. Fayyaz, I. Ghafoor and N. Khalid, J. Biol. Sci., 4 (2004) 95-99.
5. R.P. Choudhury and A.N. Garg, Food Chemistry, 104 (2007) 1454-1463.
6. I. Baranowska, K. Srogi, A. Włochowicz, K. Szczepanik, Polish Journal of Environmental Studies, 11(5) (2002) 467-471.

附录I-石墨炉升温程序

表7. 铅(Pb)的石墨炉程序

分析元素	步骤	温度°C	爬升时间(sec)	保持时间(sec)	瞬时气流(mL/min)	气体类型
Pb	1	110	1	30	250	氩气
	2	130	15	30	250	氩气
	3	850	10	20	250	氩气
	4	1600	0	5	0	-
	5	2450	1	3	250	氩气

表8. 镉(Cd)的石墨炉程序

分析元素	步骤	温度°C	陡升时间(sec)	保持时间(sec)	瞬时气流(mL/min)	气体类型
Cd	1	110	10	30	250	氩气
	2	130	15	30	250	氩气
	3	500	15	35	250	氩气
	4	1500	0	3	0	-
	5	2450	1	3	250	氩气

表9. 砷(As)的石墨炉程序

分析元素	步骤	温度°C	陡升时间(sec)	保持时间(sec)	瞬时气流(mL/min)	气体类型
Cd	1	110	5	30	250	氩气
	2	130	20	30	250	氩气
	3	800	15	40	250	氩气
	4	1200	15	30	250	氩气
	5	2200	0	5	0	-
	6	2450	1	3	250	氩气

附录II – 各分析元素的标准曲线图

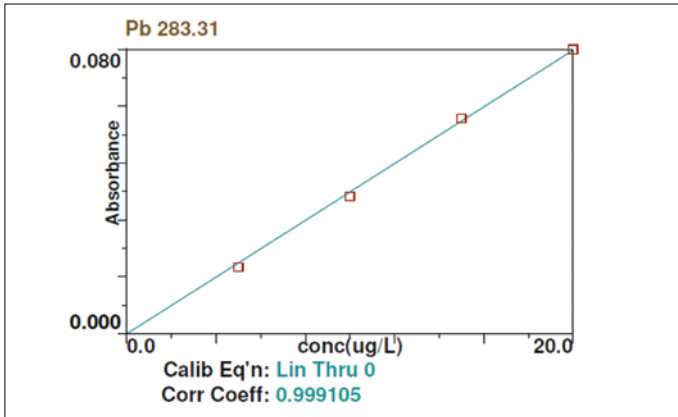


图2. 铅(Pb)的标准曲线.

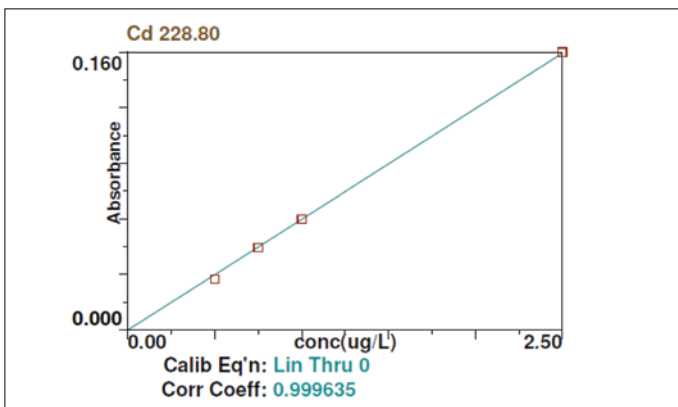


图3. 镉(Cd)的标准曲线.

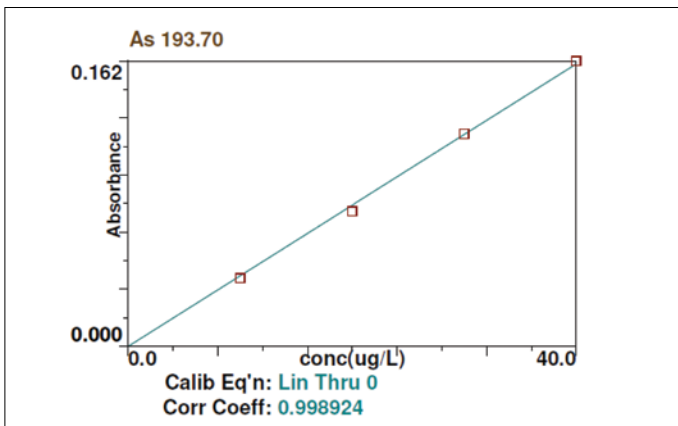


图4. 砷(As)的标准曲线

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司

地址: 上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编: 201203

电话: 800 820 5046 或 021-38769510

传真: 021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。