

原子吸收

作者

Surasak Manarattanasuwan

高级产品专员

PerkinElmer公司

泰国

石墨炉原子吸收 分光光度法 测定食用油脂中的 有毒痕量金属

简介

石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS)已经广泛应用于食品中微量元素的检测,因为它选择性强,简单易操作,灵敏度高,并且在一个较大范围内对各种基质中都能准确定量。食用油一般含有较低浓度的微量元素,如金属元素砷(As),铅(Pb),镉(Cd),铬(Cr),和硒(Se)等,现已发现这些元素的毒性严重影响消费者的健康。测定自然发生的或生产中受到污染的油中的这些有毒元素可以使用石

墨炉原子吸收光谱法或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)。当只有几个元素要进行分析时,应优先选择石墨炉原子吸收法。它简单易学习,能更快的建立方法,使用起来也比电感耦合等离子体质谱简单。石墨炉原子吸收光谱与电感耦合等离子体质谱相比初始资本投入、操作以及维护成本都比较低。食用油样品在进行仪器分析之前通常需要进行预处理程序,以消除有机基质。湿法,干法或微波消解方法,都需要用有机溶剂稀释,提取方法可能会非常耗时,同时需要更多的操作训练,不如直接进样的分析方法省时省力。本文报道的方法是采用石墨炉原子吸收法直接分析食用油样品而不需要消化的一种方法。使用这种方法的优点包括需要的样本量小,直接引进样本,灵敏度高,分析速度快。本文使

用石墨炉原子吸收光谱法对食用油中的砷、铅和镉进行了分析。优化了最佳热解和雾化温度，并对检出限，质量控制 (QC) 检查和回收率进行了研究，以便建立一个快速准确的方法。

实验条件

仪器

测量使用PerkinElmer® PinAAcle™ 900T原子吸收光谱仪 (谢尔顿, CT, 美国) (图1), 配以AS900石墨炉自动进样器, 以及用于原子吸收的直观的WinLab™32 软件, 在微软公司Windows™ 7操作系统中运行。



图1. PerkinElmer® PinAAcle™ 900T原子吸收分光光度计配以AS900石墨炉自动进样器

PerkinElmer PinAAcle 900T具有高效的, 真正意义的双光束光学系统和固态检测器, 从而提供卓越的信噪比。整个系统的特点为: 采用纵向塞曼扣背景效进行石墨炉分析, 双倍的光能量通过系统, 同时使用偏振光学系统消除多余的光。横向加热石墨原子化器 (THGA) 技术可以在整个石墨管长度上提供均匀一致的温度。采用最新的分析技术上的概念产品: 恒温平台石墨炉™ (STPF) 技术和先进的横向加热石墨管, 可使化学干扰得以克服, 更快速, 更简单的进行直接校准。分析条件 (表1) 和石墨炉升温程序 (表2) 在下表中给出。90°C 加热进样均可用于三种元素。标准 (无-封口端) 的热解涂层横向加热石墨管 (货号 b3000641) 用于所有的分析。自动进样杯用20%的硝酸浸泡过夜, 在使用前用0.5%的硝酸彻底冲洗, 以减少样品的污染。在未知样品分析之前, 先做一条包含五个点的校准曲线 (四个标准点和一个空白点), 每一个样品都使用异丙醇(IPA)配制。采用最新的分析技术上的概念产品: 恒温平台石墨炉™ (STPF) 技术和先进的横向加热石墨管, 可使化学干扰得以克服, 更快速, 更简单的进行直接校准。

表1 使用PinAAcle 900T分析食用油中的几种有毒金属的分析条件

分析元素	As	Pb	Cd
波长(nm)	193.70	283.31	228.80
狭缝(nm)	0.7	0.7	0.7
灯	EDL	EDL	HCL
信号处理方式	峰面积	峰面积	峰面积
读数时间(sec)	3	3	2
标准和样品进样体积(μL)	20	20	20
稀释体积(μL)	4	4	5
基体改进剂	5 μgPd+0.5 μgMg	5 μgPd+0.5 μgMg	5 μgPd+0.5 μgMg
基体改进剂体积(μL)	5	5	5
进样温度(°C)	90	90	90
针速率(%)	40	40	40
曲线方程	线性, 过零点	线性, 过零点	线性, 过零点
标准点(μg/L)	0,20,30,40,50	0,20,30,40,50	0,0.5,1.0,1.5,2.0
质量检查浓度点(μg/L)	10	10	0.4
自动进样器回收浓度(μg/L)	10	10	0.5

表2. 使用PinAAcle 900T分析食用油中的几种有毒金属的升温程序

分析元素	As			Pb			Cd		
	温度(°C)	坡升时间(s)	持续时间(s)	温度(°C)	坡升时间(s)	持续时间(s)	温度(°C)	坡升时间(s)	持续时间(s)
干燥1	110	1	20	110	1	20	110	1	20
干燥2	150	10	10	150	10	10	150	10	10
干燥3	450	10	20	450	10	20	450	10	20
灰化	1100	10	20	900	10	20	550	10	20
原子化	2300	0	3	1900	0	3	1800	0	2
清除	2500	1	5	2500	1	5	2500	1	5

所有样品BOC = 2 s

标准和样品的制备

PerkinElmer公司用于铅、镉和砷测定的单元素标准物质(序列货号分别为As: N9300180; Pb: N9300175; Cd: N9300176;)作为标准储备液用来制备工作曲线同时用作质量控制检查标准。所有标准的制备都使用异丙醇(VWR, normapur试剂级)按照体积比(v/v)稀释。所有元素都使用1000 mg/L Pd 和100mg/L Mg的混合溶液作为化学改进剂。这种化学改进剂制备如下: 称量0.1430克乙酰丙酮钯(II价钯)(奥德里奇, 99%, 兆MW=304.62), 移取1mL镁的油标准(conostan, 5000 μg/mL), 将它们溶于50mL二甲苯(panreac, 试剂级)溶液中。5种食用油(棕榈, 芝麻, 向日葵, 大豆和米糠)均从当地的超市购买, 且没有做任何预处理。所有的食用油样品均小心的在聚丙烯瓶(货号: B0193234)中用异丙醇稀释20倍(体积比)。

结果和讨论

所有元素的校准曲线得到的r值≥0.997(图2)。直接校准曲线法用于油样品的分析比标准加入法有几个方面的优势: 直接标准曲线法比标准加入法或者基质匹配标准法操作误差小, 成本低, 分析时间短, 图3(第4页)是使用PinAAcle 900T分光光度计测定的谱图, 包括标准的峰形图(红色), 质量控制检查的峰形图(绿色), 和样品的峰形图(各种颜色)。虽然一些元素出峰时间有一些差异, 但是当使用上述的条件列表计算峰面积时, 结果的准确度和精密度都很好。使用石墨炉原子吸收法直接进样, 测定食用油中的有毒金属的结果列于表3中(第5页)。对于铅和镉这两种元素来说, 所有油的浓度均低于检出限, 大豆油的砷检测浓度为4.28 μg/L, 其余食用油的砷浓度也都低于检出限。

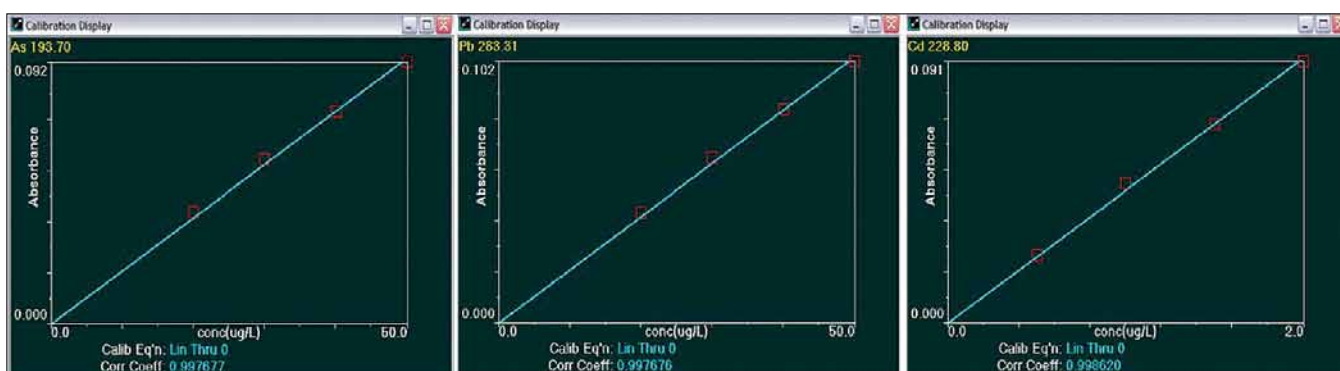


图2. 直接进样测定食用油中的As, Pb,和Cd的标准曲线

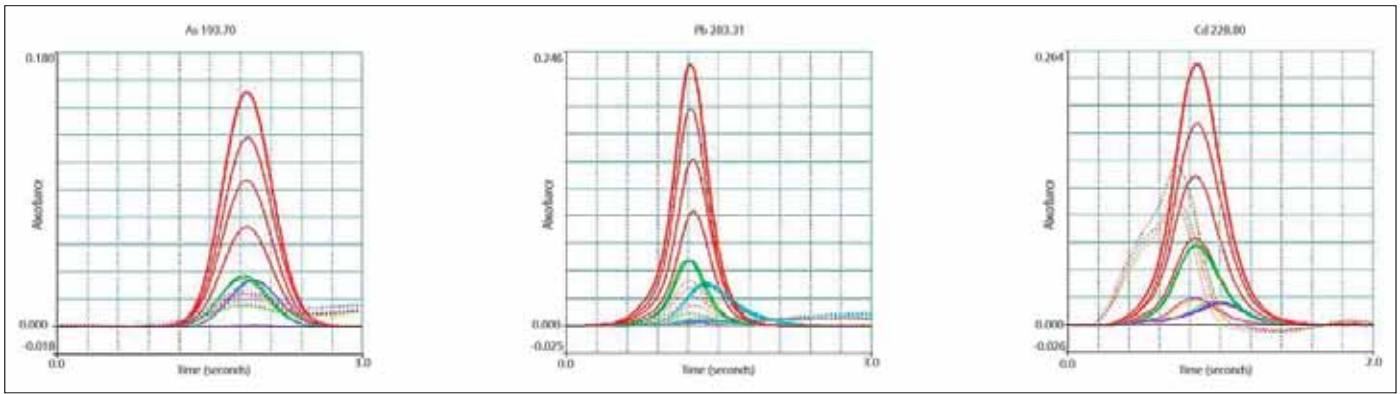


图3. 使用PinAAcle 900T分析食用油中的As、Pb和Cd的峰形图, 包括标准(红色), 质量控制检查(绿色), 和样品(各种颜色)。实线是背景校正(AA-BG)后的分析信号, 虚线是背景信号(BG)

表3. 使用石墨炉原子吸收光谱法直接进样分析食用油中金属的结果

分析元素	As	Pb	Cd
棕榈油($\mu\text{g/L}$)	<MDL	<MDL	<MDL
芝麻油($\mu\text{g/L}$)	<MDL	<MDL	<MDL
向日葵油($\mu\text{g/L}$)	<MDL	<MDL	<MDL
大豆油($\mu\text{g/L}$)	4.28	<MDL	<MDL
米糠油($\mu\text{g/L}$)	<MDL	<MDL	<MDL

方法的检出限 (MDLs) 的计算如下: 计算异丙醇空白7次重复测定 (镉和砷) 值或者5次重复测定 (铅) 值的标准偏差, 检出限即为3倍的标准偏差。结果要乘以20, 因为样品测定时进行了20倍的溶剂稀释, 这样检出限的单位与标准或空白一致。表4列出了使用PinAAcle 900T分光光度计分析复杂的油基质样品中低浓度元素时的检出限结果。

表4. 使用PinAAcle 900T分析食用油的方法检出限(MDLs)

分析元素	As	Pb	Cd
方法检出限($\mu\text{g/L}$)	3.4	3.0	0.42

本方法的目的是建立一种, 使用石墨炉原子吸收分光光度法, 不用任何样品前处理, 简单直接的定量分析食用油中各种有毒金属。建立的这一方法的有效性经过分析中的各种质量控制检查和加标回收检查得以验证。表5中列出了, 质量控制样品加标回收率良好, 均在98-110%之间, 很好的控制在可接受的限值内。另外, 各个油样

品还分别做了砷、铅或镉在其不同浓度浓度: 10 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$ and 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的加标回收实验。各种油的加标回收率均在93-112%之间(表5)。符合指定范围 $\pm 15\%$ 的要求。

表5. 使用直接进样石墨炉原子吸收光谱法分析食用油的质量控制回收率和样品加标回收率

分析元素	% Recovery		
	As	Pb	Cd
质控1	104	110	107
质控2	98.4	110	109
质控3	104	109	109
棕榈油的加标回收率	93.9	106	109
芝麻油的加标回收率	94.8	93.2	112
向日葵油的加标回收率	98.8	93.5	108

结论

本文建立了直接进样法定量分析食用油样品中的有毒元素。采用横向加热石墨炉原子化器技术, 通过减少样品前处理消耗的时间, 使分析的准确度和对样品的分析能力都大大提高。独特的光学系统, 固态检测器 (在低波长检测时是非常有效的), 横向加热石墨炉原子化器技术 (THGA), 恒温平台石墨炉 (STPF) 技术, 和纵向塞曼背景校正, 所有这些技术有助于PinAAcle 900T分光光度计在分析像食用油这类复杂基质样品时能够提供高准确度, 快速和可重复性的检测结果。PinAAcle 900Z (单一纵向塞曼石墨炉) 分光光度计也可用于此项分析。

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。