

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定菜籽及饼粕中铅和镉

贺小敏¹, 王敏², 王小东¹, 薛爱芳¹, 李胜清¹, 陈浩^{1*}

1. 华中农业大学理学院, 湖北 武汉 430070

2. 华中农业大学水产学院, 湖北 武汉 430070

摘要 目前菜籽及饼粕的综合利用越来越受到人们的重视, 同时重金属的污染问题也日益引起人们广泛的关注, 因此测定菜籽及饼粕中铅和镉的含量具有十分重要的意义。文章研究了微波消解溶剂、微波时间和压力对样品消解效果的影响, 优化了石墨炉原子吸收光谱法测定条件, 建立了一种快速检测菜籽及饼粕中铅、镉含量的有效方法。研究表明, 铅、镉的检出限分别为 $2.172 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($54.30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $0.243 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ($6.075 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 其线性范围分别为 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $0 \sim 8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 样品测定回收率在 $80.8\% \sim 110.7\%$ 之间, RSD 小于 5.3% 。该法具有检出限低、灵敏度高、快速、准确的特点, 用于实际样品测定的结果令人满意。

关键词 微波消解; 石墨炉原子吸收光谱法; 菜籽; 饼粕; 铅; 镉

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)11-2353-04

引言

我国是油菜籽生产大国, 油菜种植面积达 647 万公顷, 产量达 1 000 万吨, 油菜的栽种面积和总产量均占世界第一位。从油菜籽中提取的菜油是良好的食用油, 榨油后的饼粕也含有十分丰富的营养成分。从理论上讲, 菜籽饼粕是一种极其可观的蛋白质资源库, 可作为优良的食用蛋白或饲用蛋白资源^[1]。为综合利用这一优质资源, 国内外许多学者都曾对菜籽饼粕进行过广泛的研究, 但目前有关菜籽及饼粕中有毒重金属铅、镉含量的测定, 国内外报道得较少。

几十年来, 由于科学技术的发展, 环境中有毒或潜在有毒化学物质, 特别是重金属, 其种类和数量在增加。它们通过各种途径进入生物圈, 再经食物链对人和动物构成了严重威胁。在这些重金属中, 铅和镉尤为突出, 毒性最大。其中, 铅中毒主要表现为神经学缺陷、肾功能障碍和贫血; 而镉不管哪种化学形态都可以毒害人体各系统, 如肾脏、肝脏、胃肠系统、心脏、胰脏等^[2]。因此国家标准对食品中 Pb 和 Cd 的含量都有严格的规定, 即 Pb 允许量为 $\leq 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、Cd 允许量为 $\leq 0.05 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由于重金属的污染问题日益引起人们的关注, 因此重金属的检测手段也在不断发展。归纳起来有原子吸收光谱法^[3], 电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法^[4,5], 分光光

度法^[6], 荧光分析法, 化学发光法^[7], 极谱法^[8], 离子选择电极法和中子活化分析法^[9]等。由于石墨炉原子吸收(GFAAS)法具有灵敏度高、用样量少和分析速度快的特点, 故许多国家采用这一方法对重金属进行检测。GFAAS 法在样品分析中很有应用价值, 范华均^[10]等亦用此法分析过样品。本文利用微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定菜籽及饼粕中铅、镉含量, 方法快速、灵敏、准确, 同时也可为菜籽饼粕的综合利用提供基本参数。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TAS-986 原子吸收分光光度计(配 GFH-986 石墨炉), Pb 和 Cd 空心阴极灯(北京普析通用仪器有限责任公司), MDS-2002A 压力自控密闭微波消解系统(新仪微波化学科技有限公司), DB-2 电热板(常州国华电器有限公司), Milli-Q 纯水仪(Millipore), Finnpiptette 微量移液器(上海雷勃分析仪器公司)。

$1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd 和 Pb 标准储备液(由微生物中心提供); 铅中间储备液 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: 准确吸取铅标准储备液 1.00 mL , 用 1% 硝酸定容至 1 L ; 镉中间储备液 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: 准确吸取镉标准储备液 $20 \mu\text{L}$, 用 1% 硝酸定容至 1 L 。 1% (φ) 硝酸溶液: 移取 5.00 mL 硝酸于 495 mL 超纯水中摇匀, 现用现配。

收稿日期: 2006-08-16, 修订日期: 2006-11-16

基金项目: 国家“十五”重大科技专项项目(2001BA501A20)资助

作者简介: 贺小敏, 1982 年生, 华中农业大学理学院硕士研究生

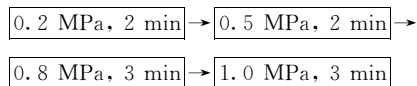
* 通讯联系人 e-mail: hchenhao@mail.hzau.edu.cn

所用试剂均为分析纯, 试验用水为 Milli-Q 超纯水。

菜籽和饼粕样品均由湖北浠水轧油厂提供。菜籽经粉碎机粉碎后, 再烘干备用; 饼粕粒度为 80~120 目。

1.2 分析条件

1.2.1 微波消化条件



1.2.2 仪器工作条件

波长: 铅 283.3 nm, 镉 228.8 nm; 狭缝宽度: 铅 0.4 nm, 镉 0.4 nm; 灯电流: 铅 2 mA, 镉 1.5 mA; 测量方式: 氩气出口压力: 0.4~0.5 MPa; 冷却水流量: >1.5 L·min⁻¹。

1.2.3 石墨炉升温程序

石墨炉升温程序列于表 1。

Table 1 Temperature rising procedure of graphite furnace

待测元素	干燥	灰化	原子化	净化
Cd	120 °C 20/10 s	400 °C 10/20 s	1 500 °C 0/4 s	1 800 °C 0/3 s
Pb	120 °C 20/10 s	600 °C 10/20 s	1 800 °C 0/4 s	2 100 °C 0/3 s

注: 原子化阶段关氩气; 进样量为 10 μL; 采用氩灯扣背景

1.3 实验方法^[5,6]

1.3.1 样品前处理

称取 0.4 g 菜籽或饼粕样品于聚四氟乙烯密封消解罐中, 加入 7 mL 浓 HNO₃ (或 5 mL 浓 HNO₃ + 2 mL H₂O₂), 然后放在电热板上进行预处理, 于 150 °C 消解约 50 min。取下冷却至室温, 再放入微波消解外罐中, 旋紧密封盖, 置于微波炉中进行消解, 消解程序见 1.2.1 节。消解结束后冷却至室温, 于通风橱内开启罐盖, 将消化液转入 10 mL 容量瓶中, 定容至刻度, 摇匀备用。同时做空白对照。

1.3.2 工作曲线的绘制

分别移取 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 mL 铅中间储备液 (1 mg·L⁻¹), 转移至 10 mL 容量瓶中, 用 1% 硝酸定容至刻度, 所得铅标准溶液的浓度分别为 0, 10, 20, 40, 0, 80, 100 μg·L⁻¹; 分别移取 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 mL 镉中间储备液 (20 μg·L⁻¹), 转移至 10 mL 容量瓶中, 按同样方法定容, 所得镉标准溶液的浓度分别为 0, 1, 2, 4, 6, 8 μg·L⁻¹; 按实验方法确定的最佳条件进行测定, 绘制铅和镉的工作曲线。

1.3.3 样品测定

由微量进样器吸取 10 μL 标准溶液或样品处理液于石墨管中, 按表 1 石墨炉原子吸收操作条件进行测定, 再由工作曲线计算样品中铅和镉的含量。

2 结果与讨论

2.1 微波消化条件的选择

2.1.1 消解溶剂的选择

称取 0.4 g 样品, 以 HNO₃ + HClO₄ 作为消解试剂效果

颇佳, 溶液澄清无色, 但反应剧烈, 尤其是消解菜籽时, 样品虽经预处理但仍然出现冲罐现象。这可能是由于菜籽中油脂含量高, 微波消解时未反应完的有机物与酸在微波场中, 反应过于剧烈, 产生大量气体, 造成瞬间压力过高, 以致超过溶样管的耐压限度。实验选定以 HNO₃ 或 HNO₃ + H₂O₂ 作为消解试剂。加入 7 mL 浓 HNO₃ 或 5 mL 浓 HNO₃ + 2 mL H₂O₂ 可使样品基本消化完全。本实验用 HNO₃ 进行消解。

2.1.2 微波条件的选择

微波消解前, 先将样品进行预处理, 分解掉一部分蛋白质和油脂, 同时把样品中一些低分子、还原性强的有机物在常压下先与酸反应, 尽量避免微波消解时反应激烈, 而使罐内高压气体从安全孔释放, 造成被测元素的流失, 影响测定的准确性。

本实验结合该仪器的使用条件, 采用了阶梯式升压加热的方法, 研究了不同的微波加热时间和压力对样品消解的影响。结果表明, 当微波压力超过 1 MPa 时, 压力显示屏上的数值不能继续升高, 消解过程容易出现异常现象。为安全起见, 实验选定最大压力为 1 MPa。当消解过程按 1.2.1 节进行, 可保证样品消化完全。

2.2 石墨炉程序升温条件的优化

干燥温度: 干燥的目的是除去溶剂, 加热升温使滴入石墨管的样品溶液蒸发除去溶剂, 但不允许待测元素有任何损失。经微波处理的消化液通常含部分有机质, 为防止管内样品发生飞溅, 本实验采用斜坡升温方式, 干燥温度选在高于水沸点温度, 即 120 °C, 并保持 10 s。

灰化温度: Pb 和 Cd 均属较易挥发的元素, 在灰化阶段要尽量除去基体干扰又要避免待测元素的损失。以 100 μg·L⁻¹ Pb 和 10 μg·L⁻¹ Cd 标准溶液以及样品溶液为测试溶液, 固定 Pb 和 Cd 的原子化温度 1 800 和 1 500 °C, 以灰化温度在 200~1 000 °C 范围内测定峰高吸光度, 得灰化温度与吸光度的关系曲线图 (见图 1)。由图 1 可知, 标准溶液中 Pb 在高于 600 °C 开始灰化损失; 而菜籽及饼粕样品中 Pb 允许的最高灰化温度可达 800~900 °C。这可能与样品的组成有关, 研究表明菜籽粕中 P 元素的含量高达 1%, 样品经酸处理后 P 元素基本上以 PO₄³⁻ 形式存在, PO₄³⁻ 与 Pb²⁺ 结合生成热稳定化合物, 降低了 Pb 的挥发性, 有利于使用更高的

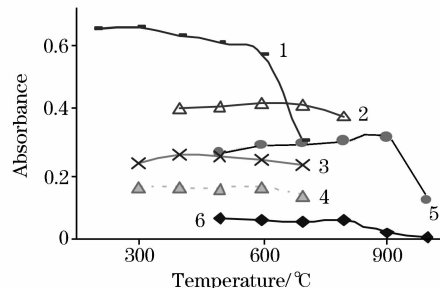


Fig. 1 The ashing curves of Cd and Pb

1: Cd(Standard); 2: Pb(Standard);
3: Cd(Rapeseed); 4: Cd(Rapeseed meal);
5: Pb(Rapeseed); 6: Pb(Rapeseed meal)

灰化温度以除去基体干扰, 样品吸光值有所增大但并不明显, 600 与 900 °C 的吸光值差不多。若采用太高的灰化温度, 标准溶液中的 Pb 将灰化损失反而影响了准确度。综合考虑上述因素, Pb 的灰化温度选在 600 °C。标准溶液中 Cd 从 400 °C 开始挥发损失, 随着温度升高吸光值逐渐降低, 到 700 °C 时吸光值降低得最明显; 样品中 Cd 在高于 400 °C 后亦有同样趋势, 故 Cd 的灰化温度选择 400 °C。Pb 和 Cd 灰化时间均选择 20 s。

原子化温度: 原子化阶段的作用是使样品中待测元素完全或尽可能多的变成自由状态的原子。在选择原子化温度时, 既要保证样品原子化充分, 又要尽可能选择低的原子化温度, 以延长石墨管的寿命^[11]。由图 2 可知, Cd 和 Pb 分别在 1 500, 1 800 °C 能很好地原子化, 且实验所得峰形较锐、无拖尾现象, 故 Cd 和 Pb 的原子化温度分别选在 1 500 和 1 800 °C。原子化时还要合理选择原子化开始至原子吸收信号回到基线时的这段时间间隔, 长了缩短石墨管的寿命, 短了会造成待测元素和基体物质在管内残留聚集, 降低吸收信号强度, 增大记忆效应。由实验可得两元素原子化时间选 4 s 较好。

2.3 共存离子干扰

针对分析样品的特点, 考察了一些常见离子, 如 Ca,

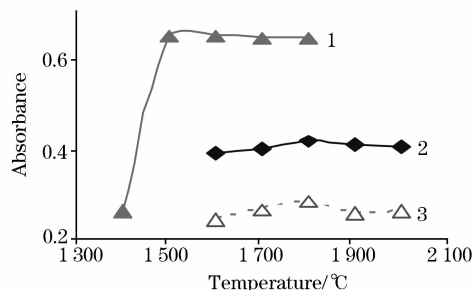


Fig. 2 Atomization curves of Cd and Pb

1: Cd(Standard solution);

2: Pb(Standard solution); 3: Pb(Rapeseed)

Cu, Fe, Mn, K, Na, Mg 和 Zn 等离子对本方法的干扰情况。在优化的测定条件下, 对 $6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Cd 和 $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ Pb 标准对照溶液和各干扰溶液进行测定。结果表明, 在误差 $\leq \pm 5\%$ 的情况下, Mn(10^3 倍), Cu(10^3 倍), Mg(2×10^3 倍), Fe(5×10^3 倍), Ca(4×10^5 倍), K(1.3×10^5 倍), Na(4.8×10^4 倍) 和 Zn(1.35×10^4 倍) 对 Cd 的测定基本无影响。Mn, Cu(75 倍); Fe, Ca(375 倍); Na, K(10^4 倍) 和 Zn(4×10^3 倍) 对 Pb 的测定基本无影响。

Table 2 Detection limit and precision($n=12$)

元素	吸光度						RSD/%	检出限	
Pb	0.085	0.083	0.084	0.077	0.083	0.083	3.6	$2.172 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$54.30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$
	0.079	0.077	0.082	0.080	0.080	0.086			
Cd	0.091	0.098	0.100	0.093	0.093	0.098	5.3	$0.243 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$6.075 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$
	0.095	0.093	0.096	0.086	0.087	0.085			

Table 3 Results of spiked recoveries($n=3$)

样品	元素	样品平均含量		加入标准溶液量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标后			回收率				
		溶液 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	固体 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		测定值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 /%	平均值 /%				
饼粕	Cd	1.756	0.044	1.0	2.712	2.646	2.761	2.706	95.6	88.9	100.5	95
				2.0	3.372	3.618	3.470	3.487	80.8	93.1	85.7	86.5
	Pb	26.53	0.663	20	47.02	46.92	48.67	47.54	102.5	102.0	110.7	105.1
				1.0	4.046	3.980	3.947	3.991	97.2	90.6	87.3	91.7
菜籽	Cd	3.074	0.077	2.0	4.722	4.837	4.903	4.821	82.4	88.2	91.4	87.3
				40	78.53	76.19	75.21	76.64	89.4	83.6	81.1	84.7

2.4 检出限、精密度及线性范围

在选择优化的条件下, 连续测定经微波处理的试剂空白 12 次, 根据 $D_c = 3\sigma \cdot c/A$ 及 $S = \sigma/A$, 计算铅、镉的检出限和相对标准偏差(RSD), 结果见表 2。若以 0.4 g 样品, 定容到 10 mL 为计, 则铅的检出限为 $54.30 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 镉为 $6.075 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

铅的线性范围为 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 回归方程为 $y = 0.0041x + 0.0041$, 相关系数为 0.999 3。

镉的线性范围为 $0 \sim 8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 回归方程为 $y = 0.0607x + 0.0144$, 相关系数为 0.998 6。

2.5 样品测定及回收实验

分别称取菜籽和饼粕 0.4 g, 或加入不同浓度 Cd 和 Pb 标准溶液, 微波处理后进行样品分析及回收率实验, 结果见表 3。样品回收率在 80.8% ~ 110.7% 之间, 平均回收率在 84.7% 以上。

参 考 文 献

- [1] WU Mou-cheng, YUAN Jun-hua(吴谋成, 袁俊华). Modern Science and Technology(现代科技), 2000, (1): 52.
- [2] GUO Du-fa(郭笃发). Advances In Environmental Science(环境科学进展), 1994, 2(3): 71.
- [3] Yavuz S, Ibrahim N, Mustafa S, et al. Microchim Acta, 2007, 157: 193.
- [4] CHEN Hao, LIANG Pei, HU Bin, et al(陈浩, 梁沛, 胡斌, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 1019.
- [5] Baffi C. Chemosphere, 2002, 48: 299.
- [6] LI Fang, ZHENG Huai-li(李方, 郑怀礼). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 197.
- [7] JIANG Ling, LI Shao-qing, YAO Po. Metallurgical Analysis, 2005, 25(3): 40.
- [8] Inam R, Somer G. Talanta, 1998, 46(6): 1347.
- [9] Yusof A M, Rahman M M, Wood A K H. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004, 259(3): 479.
- [10] FAN Hua-jun, LI Gong-ke, LUAN Wei, et al(范华均, 李攻科, 栾伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1503.
- [11] DENG Bo, HE Hua-kun(邓勃, 何华焜). Analysis at Atomic Absorption Spectrometry(原子吸收光谱分析). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2004.

Determination of Lead and Cadmium in Rapeseed and Rapeseed Meal with Microwave Digestion by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

HE Xiao-min¹, WANG Min², WANG Xiao-dong¹, XUE Ai-fang¹, LI Sheng-qing¹, CHEN Hao^{1*}

1. College of Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. College of Fisheries, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Comprehensive utilization of rapeseed and rapeseed meal has been increasingly emphasized, and contaminative problems of heavy metal have been attracting great attention, so it is of quite important significance to determine the contents of Pb and Cd. An effective method was developed for the rapid determination of Pb and Cd in rapeseed and rapeseed meal. Digestive dissolvent, time and pressure were discussed for sample preparation by microwave digestion technique, and the optimum condition of determination by GFAAS was studied. The determination limits were 2.172 and 0.243 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and the linear ranges were 0-100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and 0-8 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for Pb and Cd, respectively. The recoveries were from 80.8% to 110.7%. The RSD of determination was lower than 5.3%. The method offers traits of low detection limit, high sensitivity, speediness and exactness, and was applied to the determination of Pb and Cd in samples with satisfactory results.

Keywords Microwave digestion; GFAAS; Rapeseed; Rapeseed meal; Lead; Cadmium

(Received Aug. 16, 2006; accepted Nov. 16, 2006)

* Corresponding author