

直接进样 – 石墨炉原子吸收光谱法测定奶粉中的铅和镉含量

AAS-087

摘要： 本文通过优化实验方法，将奶粉样品以超纯水稀释后，采用直接进样 – 石墨炉原子吸收光谱法测定了奶粉中的铅和镉含量。测定铅元素时，采用标准加入法有效降低了基体干扰，涂覆 / 富集循环功能有效提高了样品分析的灵敏度；测定镉元素时，通过实验发现奶粉基质对镉元素的干扰小，且镉元素本身的灵敏度相对铅元素高，故采用标准曲线法直接快速测定奶粉中的镉含量。上述方法减少了样品前处理的步骤，降低了潜在污染的可能，提高了分析速度和工作效率，同时保证了奶粉样品中铅镉含量分析结果的准确度，可作为一种常规监测技术对乳制品中一些有毒元素进行快速简单测定。

关键词： 奶粉 铅 镉 直接进样 石墨炉 标准加入法

近年来，人们对奶粉的安全质量问题日益重视。铅和镉是常见的有害重金属元素，过量摄入铅会对人的神经系统、肝肾功能等造成危害，而镉则会对人体的肾功能、生殖功能、骨骼等造成危害，因此快速准确测量奶粉中的铅和镉含量具有重要的意义。参考目前大量的铅流行病学数据，中国卫生部国家标准将婴幼儿配方奶粉和鲜奶中铅污染物限量分别设定为 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （湿重）和 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其中婴幼儿配方奶粉铅限量指标规定以乳为原料，以冲调后乳汁计。常规的检测方法需要将奶粉

样品消解后进行检测，常用的消解方法包括有湿法消解、干式灰化和微波消解等，消解的过程不仅耗费时间，而且需要使用大量的酸。本文将奶粉标准样品 GBW10017 和 ERM-BD151 以超纯水溶解后，采用直接进样 – 石墨炉原子吸收光谱法建立了奶粉中的铅和镉含量测定方法。本方法有效的节省了样品前处理的时间，可达到快速准确分析的目的，减少了前处理过程中不同酸的使用，且对环境友好。

实验部分

1.1 仪器

岛津 AA-7000 原子吸收分光光度计

1.2 实验器皿及试剂

玻璃器皿（烧杯和容量瓶）经 30% 硝酸浸泡并以超纯水冲洗干净后使用；
实验所用水为超纯去离子水。

1.3 样品前处理

准确称取 0.5 g 奶粉样品于烧杯中，以少量超纯水溶解后，转移至 50 mL 容量瓶中，超纯水定容待测。

1.4 仪器条件和参数

采用直接进样 – 石墨炉原子化法进行实验，其中仪器光学参数如表 1 所示。

表 1 光学参数

元素	检测波长 (nm)	点灯方式	狭缝宽 (nm)	灯电流 (mA)
Pb	283.3	BGC-D2	0.7	10
Cd	228.8	BGC-D2	0.7	8

鉴于奶粉溶于水后得到的进样液粘度较大，程序升温阶段易造成样品飞溅等不良结果；并且其中的蛋白质等基体成分复杂，易造成基体干扰，本文优化了石墨炉升温程序的温度、时间和气体流量，优化后的参数如表 2 和表 3 所示。其中，实验所用石墨管为热解涂覆型石墨管。

表2 铅元素石墨炉升温程序

	温度 (°C)	时间 (s)	加热方式	气体流量
1	105	10	RAMP	0.50
2	105	40	STEP	0.50
3	250	15	RAMP	0.50
4	900	10	RAMP	1.00
5	900	15	STEP	1.00
6	900	3	STEP	0.00
7	2000	2	STEP	0.00
8	2500	2	STEP	1.00

表3 镉元素石墨炉升温程序

	温度 (°C)	时间 (s)	加热方式	气体流量
1	105	10	RAMP	0.50
2	105	40	STEP	0.50
3	250	15	RAMP	0.50
4	600	10	RAMP	1.00
5	600	15	STEP	1.00
6	600	3	STEP	0.00
7	2000	2	STEP	0.00
8	2500	2	STEP	1.00

■ 结果与讨论

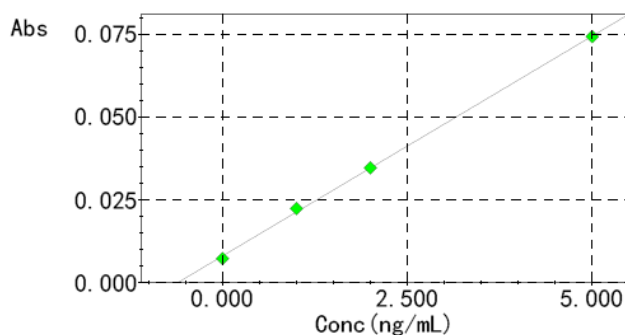
2.1 定量方法

2.1.1 铅：标准加入法

在样品中按照表 4 浓度加标，得加标曲线如图 1 所示。其中，进样体积 10 μL ，加入 5 μL 浓度为 50 mg/L 的硝酸钡为基体改进剂。

表4. 样品加标浓度及吸光度

标准曲线	加标浓度 (ng/mL)	吸光度 (Abs.)
BLK		0.0078
MSA1	0	0.0072
MSA2	1.0	0.0224
MSA3	2.0	0.0346
MSA4	5.0	0.0743



$$\text{Abs} = 0.013293\text{Conc} + 0.0080393$$

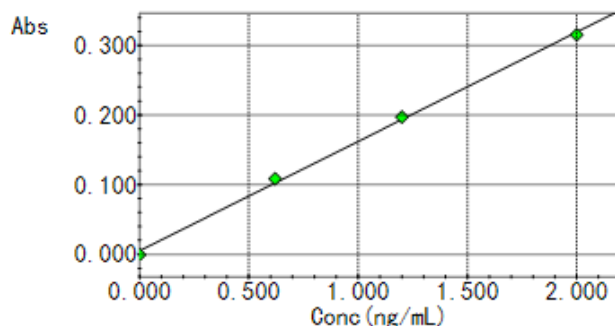
$$r = 0.9996$$

图1 Pb加标曲线

在加标浓度范围内，Pb 的吸光度与浓度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9996$ 。

2.1.2 镉：标准曲线法

以超纯水配制浓度分别为 0, 0.6 ng/mL, 1.2 ng/mL, 2.0 ng/mL 的标准样品，进样得各浓度标液吸光度值，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，得标准曲线如图 2 所示。其中，进样体积 10 μL ，加入 5 μL 浓度为 50 mg/L 的硝酸钼为基体改进剂。



$$\text{Abs} = 0.15708\text{Conc} + 0.0049600$$

$$r = 0.9991$$

图2 Cd标准曲线

在标准曲线浓度范围内，Cd 元素的吸光度与浓度有着良好的线性关系，相关系数为 $r=0.9991$ 。

方法检出限 LOD 为 0.8 ng/g, 计算依据: $LOD=(3SD/k)*V/W$, 其中 SD 为样品空白连续测定 11 次所得吸光度值的标准偏差, k 为标准曲线斜率, V 为样品定容体积, W 为称样量。

2.2 涂覆 / 富集循环 (测定铅元素)

将 0.5 g 奶粉定容于 50 mL 超纯水所得溶液中铅的浓度较低, 需要加大进样体积来提高分析灵敏度。然而进样体积过大易造成分析误差, 采用岛津 WizAArd 工作站具有的“涂覆 / 富集循环”功能可以解决此问题。其中, 富集循环的次数可以根据奶粉样品中的铅含量而定, 本文中选择的富集循环的次数为 2, 富集循环的最后阶段号为升温程序的第“5”阶段。

2.3 样品检测结果和精密度

进样检测奶粉标准样品中 Pb 和 Cd 的含量, 并考察了重复进样的 RSD, 具体结果见表 5。

表 5 奶粉样品中 Pb 和 Cd 元素测定结果

元素	样品	测定浓度 (ng/mL)	称样量 (g)	定容体积 (mL)	测定结果 (ng/g)	标准值 (ng/g)	RSD (%)
Pb	GBW10017	0.60	0.50	50	60.12	70±20	3.67
	ERM-BD151	2.09	0.52	50	200.93	207±14	6.63
Cd	ERM-BD151	1.10	0.52	50	105.82	106±13	2.09

结论

本研究建立了一种利用石墨炉快速进样直接测定乳制品中 Pb 和 Cd 含量的分析方法, 该方法无需样品前处理, 仅对样品进行简单的溶解稀释处理, 就能够适用自动进样分析。样品处理步骤的简化也降低了样品损失或被污染的可能。采用硝酸钡作为基体改进剂结合标准加入法将基体干扰的可能降到了最低, 岛津 WizAArd 工作站具有的“涂覆 / 富集循环”功能有效提高了样品分析的灵敏度。实验使用奶粉标准样品 GBW10017 和 ERM-BD151 对本方法进行验证, 实验结果表明, 该方法减少了样品前处理的步骤, 降低了潜在污染的可能, 提高了分析速度和工作效率, 同时保证了分析结果的准确度, 适用于乳制品中铅和镉等有害元素的快速简单测定。