

原子吸收

作者

Praveen Sarojam, 博士

PerkinElmer 公司
谢尔顿, CT 06484 美国

石墨炉原子吸收 光谱法分析 茶叶中的铅、镉 和砷

简介

全世界大约有一半人都以茶叶做饮料。它被广泛种植和消费在亚洲东南部。茶叶富含许多痕量无机元素^{[1][2]}, 其中许多必需元素是维持人体健康必不可少的, 而一些有毒元素也同样存在茶叶中。这些归因于土壤的污染, 杀虫剂和化肥的使用, 以及工业活动。我们很少获得有关茶叶安全及成品茶受重金属污染方面的信息。由于茶叶的消耗量巨大, 所以了解其有毒重金属的含量是非常重要的。

近年来, 痕量重金属的毒性和它对人类健康以及环境的危害受到了相当的重视和关注。在众多重金属中, 铅(Pb)、镉(Cd) 和砷(As)的毒性显著, 甚至在很低的浓度都对人体健康造成危害。它们的固有特性具有以下特点: 倾向性的积聚在食物链中并且很难通过排泄系统排出体外^[3]。高于重金属允许水平以上, 可引起血压高, 疲劳, 以及肾脏和神经系统疾病。研究表明重金属还会对生殖系统造成有害影响^[4]。分析茶叶中的重金属一个主要挑战就是: 分析物的水平极低而基质水平又非常高。多年来, 石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS)已经被确立为进行此项分析的可靠首选的方法。使用纵向塞曼背景校正和基体改进剂, 在进行高基质样品如茶叶检测时, 有助于得到非常低的检出限, 对于这种分析, 石墨炉原子吸收光谱是不可缺少分析工具。

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）配以用于原子吸收的直观的WinLab™32 软件，在微软公司Windows™ 7操作系统中运行。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。用于本分光光度计的高效光学系统和固态检测器可以提供卓越的信噪比。纵向塞曼扣背景效应用于石墨炉分析提供了其他塞曼系统无法达到的损失极轻的准确校正。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。这些技术消除了高基体样品分析时固有的记忆效应，从而去除干扰。所有测定均使用热解涂层石墨管（序列号：B3000655）。仪器条件在表1中给出。石墨炉升温程序列于附录1中（第5页）。加热进样器可用于铅的测定，也可

用于镉和砷的测定。高性能微波样品制备系统用于微波辅助消解（见表2）。样品消解使用10个100毫升耐高压的聚四氟乙烯管进行。



图1. PerkinElmer PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪

表1 使用PinAAcle 900T石墨炉原子吸收方式分析茶叶的优化参数			
分析元素	Pb	Cd	As
波长(nm)	283.3	228.8	193.7
狭缝(nm)	0.7	0.7	0.7
方式	AA-BG	AA-BG	AA-BG
曲线	线性，过零点	线性，过零点	线性，过零点
灯	EDL	HCL	EDL
电流(mA)	440	3	380
标准点(μg/L)	5,10,15,20	0.5,0.75,1,2	10,20,30,40
相关系数	0.9991	0.9996	0.9989
读数时间(sec)	3	5	3
测量方式	峰面积	峰面积	峰面积
进样温度(°C)	90	20	20
进样体积(μL)	20	20	20
基体改进剂	0.05mgNH ₄ H ₂ PO ₄ 0.003mgMg(NO ₃) ₂	0.05mgNH ₄ H ₂ PO ₄ 0.003mgMg(NO ₃) ₂	0.005mgPd 0.003mgMg(NO ₃) ₂
基体改进剂体积(μL)	5	5	5

表2. 微波消解程序		
步骤	1	2
压力（瓦特）	1000	0
坡升时间(min)	10	0
持续时间(min)	10	20
称样量(mg)	~500	
H ₂ O ₂ (mL)	1.0	
HNO ₃ (mL)	7.0	
温度(°C)	180	

标准物质, 化学试剂和标准参考物质

PerkinElmer公司用于铅、镉和砷测定的单元素标准物质, 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)。工作曲线是在独立的锥形的聚丙烯瓶(序列号: B0193233 15mL锥形瓶; B01932334 独立式的50mL锥形瓶)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®, 多摩化学试剂公司, 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 如: Mg(NO₃)₂ (货号 B0190634)和1% Pd (货号 B0190635) 的储备液, 用0.2% HNO₃ 稀释而来。基体改进剂由AS 900自动进样器自动添加到每个标准管, 空白管和样品管中, AS 900自动进样器是PinAAcle 900T光谱仪的一部分。

样品和标准物质的制备

塑料管使用10%的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。NIST® 1568a 有证参考物: 大米粉中的痕量金属, 用于验证方法。三个牌子的茶叶样品均购于新加坡的超市(铁观音茶叶, 日本绿茶和龙井绿茶)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, 每个样品均称取两份, 作为平行样。将称取的样品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制定的3052方法执行。消解后的样品用0.2%的HNO₃稀释定容至25mL的聚丙烯管中。

结果和讨论

在石墨炉原子吸收光谱法实验中, 对于存在于复杂基体的样品中的低浓度的分析物来说, 获得可重复性的结果是一项具有挑战性的任务。样品导入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监测样本导入石墨管的全过程。使用石墨炉照相机, 可以简单且容易的定位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。在使用恒温平台石墨管(STPF), 采用纵向塞曼背景校正和自动基体修正等条件下, 分析茶叶中低水平的元素几乎毫不费力, 且几乎没有样品基质中共存元素的干扰。建立的方法通过标准参考物质(CRM)的分析来验证其有效性(表3)。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(Student's t检验, t值= 3.14, p= 0.02), 同时还考虑到了样品稀释了50倍的因素。这种检出限的获得是基于常规的检测条件获得的。这一极其低的检出限的获得表明了PinAAcle 900T原子吸收分光光度计有能力分析复杂基质的被测物。

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. 估计方法的检出限(MDLs)

分析元素	检出限(μg/L)
Pb	9.5
Cd	2.35
As	9.5

茶叶中含有一些稳定性不同的有机物质, 以及一些难溶解的矿物杂质成分。不完全矿化的样本在微波消解过程中可能会给分析物转移到溶液的过程造成困难, 从而导致测定中的光化学干扰^[5]。使用浓硝酸及过氧化氢矿化茶叶, 可使样品得到完全消解, 这可由标准参考物 (表3) 中分析元素的测定值来证实。同时还进行了消解后加标回收实验, 结果列于表5中。实验获得的消解后加标回收率的值表明没有来源于基质中的对分析元素信号的干扰。表6中的结果表明: 所有分析样品中的铅、镉和砷的水平都在允许限值 (分别为10 mg/kg,0.3 mg/kg和10mg/kg) 以内, 这是由美国FDA制定的可食植物部分中该元素的限量。结果证实, 经微波消解酸溶解后, 使用石墨炉原子吸收光谱仪, 测定茶叶中的砷、镉和铅不受任何干扰。

表5. 消解后加标回收率(%)			
分析元素	Pb	Cd	As
铁观音茶叶	102	96	98
日本绿茶	92	100	99

表6. 茶叶混合物中有毒金属的检测结果(mg/kg) –每个样品都进行两次重复测定(n=2)样品和并行样品						
分析元素	Pb		Cd		As	
	样品	平行样	样品	平行样	样品	平行样
铁观音茶叶	0.68	0.88	0.032	0.026	0.038	0.047
日本绿茶	0.23	0.27	0.021	0.025	<MDL	<MDL
龙井绿茶	0.88	0.95	0.058	0.064	<MDL	<MDL
美国FDA限值	10		0.3		10	

结论

在当今, 食物原料中的有毒物质比以往任何时候都受更大的关注。近年来, 更加强调有毒元素含量。本实验建立了使用微波-辅助样品消解系统消解样品, 使用PinAAcle 900T原子吸收分光光度计, 石墨炉原子吸收光谱法, 准确测定茶叶中的砷、镉和铅的方法。加标回收率和标准参考物的分析表明了方法的准确度, 检出限证明了方法的稳定性和精密度。PinAAcle 900Z (单一纵向塞曼石墨炉) 分光光度计也可用于此项分析。

参考文献

- [1]. F. Shen, & H. Chen. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 80, (2008) 300-304.
- [2]. M. Ö. Mehmet, Ü. Ahmet, U. Tolga & A. Derya, Food Chemistry, 106, (2008) 1120–1127.
- [3]. O. Sadeghi, N. Tavassoli, M.M. Amini, H. Ebrahimzadeh,N. Daei, Food Chemistry 127 (2011) 364–368.
- [4]. H. Mubeen, I. Naeem, A. Taskeen and Z. Saddiqe, New York Science Journal, 2 (5) (2009) 1554-0200.
- [5]. I. Baranowska, K. Srogi, A. W ochowicz, 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	坡升时间(sec)	持续时间(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	坡升时间(sec)	持续时间(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	坡升时间(sec)	持续时间(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

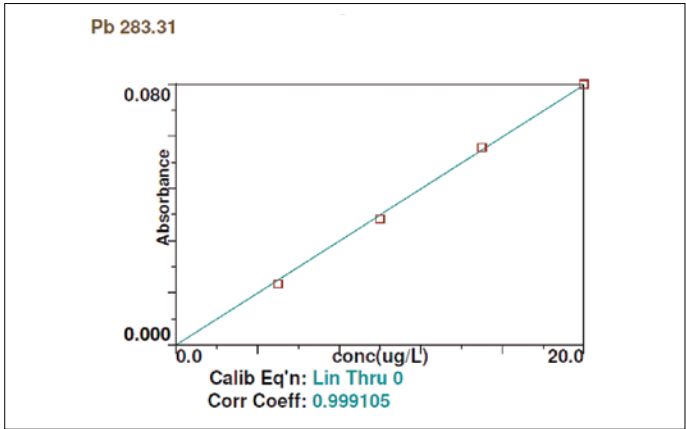


图2. 铅(Pb)的标准曲线.

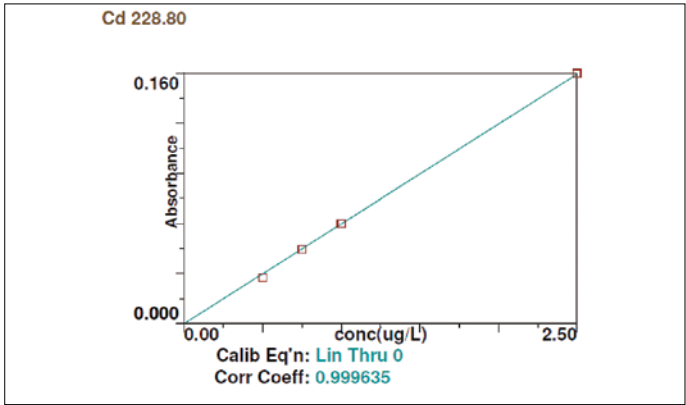


图3. 镉(Cd)的标准曲线

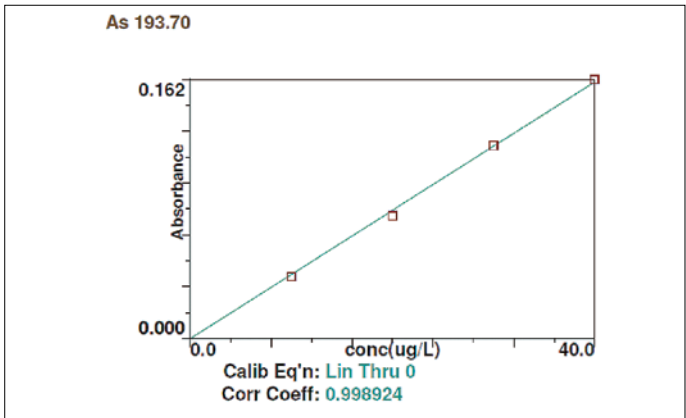


图4. 砷(As)的标准曲线

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

