

罐装水果、蔬菜中铅、镉的无火焰原子吸收测定

田佩瑶 王心宇 吴述秀 北京市卫生防疫站 (100013)

张 莹 赵英姿 卫生部食品卫生监督检验所 (100021)

摘要 本文报道无火焰原子吸收方法测定罐装水果、蔬菜中的铅和镉。选择磷酸二氢铵做基体改进剂, 氘灯背景扣除, 提高了方法的灵敏度。检测限铅为 1.758ng/ml , 镉为 1.244ng/ml 。回收率 $90.0 \sim 107.4\%$ 。

果蔬类罐头食品中铅、镉的污染主要来源于制罐材料及焊料中的金属共存, 以及食品原料受环境污染的本底值。

测定铅、镉的方法很多, 主要有双硫脲比色法、阳极溶出伏安法、火焰原子吸收法等, 但操作繁琐、灵敏度低。我们在制定果蔬类罐头食品卫生标准的同时制定了无火焰原子吸收测定铅、镉的方法, 选择 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 做基体改进剂, 氘灯背景扣除, 提高方法灵敏度达 PPb 水平。现报告如下:

1 材料与方法

1.1 仪器

Varian AA-40p 型原子吸收分光光度计

铅、镉空心阴极灯

1.2 仪器测定条件参数(见表 1)

1.3 石墨炉升温条件(见表 2)

1.4 试剂

全部试剂均用优级纯。

混合酸: 硝酸、高氯酸(5:1)。

3% 硝酸。

2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

铅标准贮备液 称取 1.5985g 无水硝酸铅, 溶于约 200ml 去离子水中, 加入 1.5ml 浓硝酸, 用去离子水定容至 1000ml 容量瓶中, 此溶液相当于 1.00ml 含 1.00mg pb 。

铅标准使用液 上述贮备液依次用 3% 硝酸溶液稀释至 100ng/ml 浓度。

镉标准贮备液 称取 1.0000g 金属镉, 溶于 5ml 1:1 硝酸溶液中, 并用去离子水定容至 1000ml 容量瓶中, 此溶液相当于 1.00ml 含 1.00mg cd 。

镉标准使用液 上述贮备液依次用 3% 硝酸溶液稀释, 至 100ng/ml 浓度。

表 1	仪器测定条件参数	
	pb	cd
分析波长 (nm)	283.3	228.8
狭缝宽度 (mm)	0.5	0.5
氩气流量 (l/min)	3.0	3.0
进样量 (μl)	10	10
背景扣除	D2 灯	D2 灯
基体改进剂	10ul 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10ul 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

1.5 样品处理

1.5.1 将各种罐头样品开盖后, 用电动捣碎机把样品制成匀浆状, 放在干净的广口瓶内, 于冰箱中保存待测。

1.5.2 称取样品匀浆 $5-10\text{g}$ 于 100ml 凯氏烧瓶内, 加入 10ml 混合酸, 加几粒玻璃珠, 于电炉上消化。开始小火, 慢慢加大火力, 以免泡沫溢出, 不断补充硝酸(凯氏瓶中硝酸、高氯酸溶液不能干, 防止爆裂, 消化至溶液透明, 无色或淡黄色, 冷却后转移至 50ml 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度。

1.6 标准曲线制备 分别取标准使用液 (100ng/ml) 0.0 、 1.0 、 3.0 、 5.0 、 7.0ml 于 10ml 容量瓶中, 用 3% 硝酸稀释至刻度(相当于铅含量 0.0 、 10.0 、 30.0 、 50.0 、 70.0)

ng/ml)。分别取镉标准液 (100ng/ml) 0.0、1.0、3.0、5.0、7.0 ng/ml)(见图1、图0.0、0.1、0.3、0.5、0.7ml于10ml容量瓶 2)。

中,用3%硝酸稀释至刻度(相当于镉含量

表 2 石墨炉升温条件

	pb			cd		
	温度(℃)	时间(S)	气体流量(l/min)	温度(℃)	时间(S)	气体流量(l/min)
1	100	2	3	100	2	3
2	100	18	3	100	20	3
3	350	5	3	350	5	3
4	350	5	3	350	5	3
5	700	5	3	550	5	3
6	700	15	3	550	10	3
7	700	2	0	550	2	0
8	2300	1	0(记录)	1900	1	0(记录)
9	2300	2	0(记录)	1900	2	0(记录)
10	2500	2	3	2500	1	3

表 3 回收率实验结果

水平	加标量	酸 辣 菜	蕃 茄 酱	清水马蹄 (%)	
低	<i>Pb</i>	85.5	91.8	97.2	
		93.7	107.9	106.0	
	(0.5 mg/g)	91.9	102.0	100.0	
		102.6	100.0	102.4	
		109.1	102.0	110.9	
浓	$\bar{x} \pm S$	96.6 ± 9.30	100.7 ± 5.81	103.3 ± 5.34	
	<i>Cd</i>	106.9	100.8	97.2	
		103.5	103.8	91.8	
	(0.05 mg/g)	100.0	102.8	83.8	
		98.2	100.8	84.1	
度		104.6	92.8	102.9	
	$\bar{x} \pm S$	102.6 ± 3.51	100.2 ± 4.34	100.0 ± 4.15	
	高	<i>Pb</i>	101.4	107.9	89.7
			115.0	106.2	90.1
		(1.5 mg/g)	115.0	97.3	85.5
		104.9	115.1	106.0	
		98.0	110.7	100.0	
浓	$\bar{x} \pm S$	106.9 ± 7.87	107.4 ± 6.59	94.3 ± 8.45	
	<i>Cd</i>	102.9	100.0	88.4	
		103.3	99.4	89.9	
	(0.15mg/g)	107.4	102.0	88.3	
		87.8	98.0	95.1	
度		92.6	98.8	92.6	
	$\bar{x} \pm S$	98.8 ± 8.22	99.6 ± 1.51	90.9 ± 2.94	

1.7 测定 把标准系列与消化好的样品同时测定,记录吸光度,以吸光度对标准溶液浓度绘制标准曲线,由曲线上查出样品的铅、镉含量。

计算公式

$$ng / kg = \frac{C \times V \times 1000}{G \times 1000 \times 1000}$$

其中 C: 从曲线上查出的浓度 (ng/ml)
V: 样品定容体积 (ml)
G: 样品称重 (g)

2 结果与讨论

2.1 实验条件选择

由于食品样品成分复杂,为了消除干扰,在测定时加了与样品进样量相同量的基体改进剂,不仅消除干扰,提高灰化温度,灵敏度也提高了 2—3 倍。

2.2 回收率实验

对每种样品分别做五次回收实验,结果见表 3。

2.3 精密度实验

表 4 精密度实验结果

	pb (mg/kg)			cd (mg/kg)		
	酸辣菜	蕃茄酱	清水马蹄	酸辣菜	蕃茄酱	清水马蹄
1	0.296	0.137	0.113	0.029	0.016	0.075
2	0.270	0.137	0.126	0.034	0.020	0.0072
3	0.255	0.156	0.126	0.029	0.017	0.0066
4	0.306	0.184	0.120	0.031	0.018	0.0073
5	0.270	0.130	0.105	0.033	0.018	0.0072
6	0.300	/	/	/	0.019	0.0072
$\bar{x}$	0.283	0.149	0.118	0.031	0.018	0.0072
S	0.021	0.022	0.009	0.0023	0.014	0.0003
CV	7.26%	14.73%	7.65%	7.31%	7.86%	4.2%

2.4 样品测定结果

对不同地区和不同品种的罐头样品进行了测定,其结果见表 5。

通过以上实验结果,说明本方法简便,快速,重现性好,回收率也很好,检出限好, pb 为 1.758ng/ml, cd 为 1.244ng/ml。因此本法用于罐头食品中铅、镉测定是可行和可靠的。

3 结论

用无火焰原子吸收分光光度法测铅、镉,

表 5 样品测定结果

品种	件数	含 量 范 围		品种	件数	含 量 范 围	
		pb(mg/kg)	cd(mg/kg)			pb(mg/kg)	cd(mg/kg)
桃	30	0 ~ 0.155	0 ~ 3.27 × 10 ⁻³	猕猴桃	6	0.235 ~ 0.295	5.0 × 10 ⁻⁴ ~ 5.15 × 10 ⁻⁴
梨	30	0.01 ~ 0.145	0 ~ 3.19 × 10 ⁻³	海棠	6	0 ~ 0.110	0 ~ 5.0 × 10 ⁻⁴
苹果	30	0.081 ~ 0.143	0 ~ 6.34 × 10 ⁻³	枇杷	3	0.110	1 × 10 ⁻³
杏	15	0.036 ~ 0.190	0 ~ 1.21 × 10 ⁻³	杨梅	6	0.150	2.0 × 10 ⁻⁴
李子	21	0 ~ 0.056	0 ~ 1.22 × 10 ⁻³	荔枝	9	0.540 ~ 1.29	3.0 × 10 ⁻³ ~ 5.5 × 10 ⁻³
山楂	30	0.293 ~ 0.690	0 ~ 3.5 × 10 ⁻³	菠萝	6	0.085 ~ 0.230	5.0 × 10 ⁻⁴ ~ 4.0 × 10 ⁻³
菜类	42	0 ~ 1.28	0 ~ 0.04	果酱类	15	0.30 ~ 2.89	2.0 × 10 ⁻³ ~ 0.133
桔子	20	0.055 ~ 0.180	0 ~ 2.49 × 10 ⁻³				
葡萄	30	0.044 ~ 0.146	9.0 × 10 ⁻⁴ ~ 5.38 × 10 ⁻³				

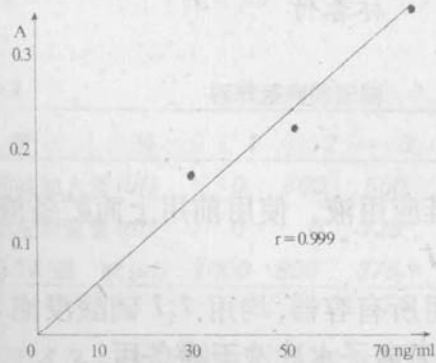


图1 铅的标准曲线

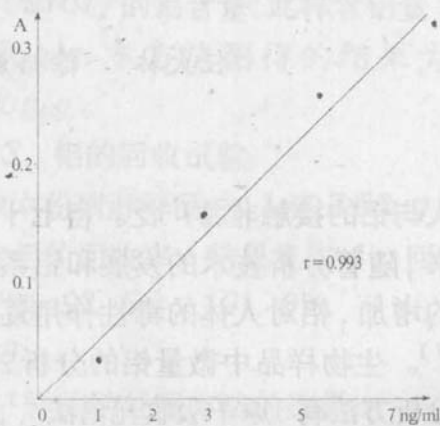


图2 镉的标准曲线

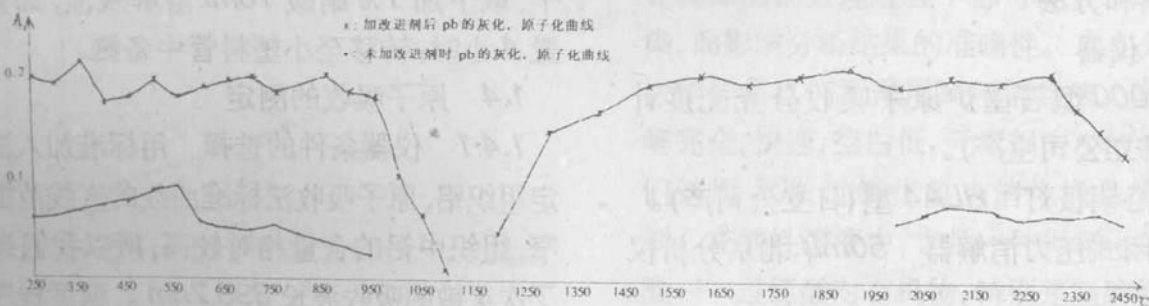


图3 铅的灰化、原子化曲线

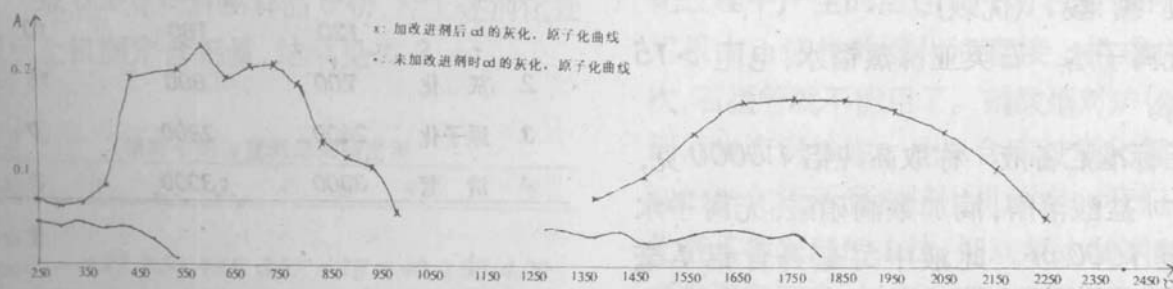


图4 镉的灰化、原子化曲线