

GFAAS 中有机基体改进剂消除食盐基体干扰的研究

彭荣飞¹ 黄 聪¹ 黎淑端¹ 张展霞²

(1. 广州市疾病预防控制中心,广东 广州 510080;2. 中山大学化学与化学工程学院,广东 广州 510275)

摘 要:为探讨有机基体改进剂消除食盐基体干扰的效果和作用机理,采用维生素 C、草酸、酒石酸和草酸作为基体改进剂,比较加入有机基体改进剂前后石墨炉原子吸收光谱法测定 Pb、Cu 和 Cd 3 个元素的信背比、原子吸收信号与背景的峰值信号的峰型、原子化温度、回收率和精密度。结果表明:采用有机基体改进剂后,原子化信号和背景信号分离,原子化温度降低了 100~450 ,信背比提高了 5.1~45.8 倍。精密度优于 5.2%,实际样品的回收率为 91.0%~107%。说明有机基体改进剂可有效消除食盐的基体干扰,其作用机理为由于有机基体改进剂本身的表面活性和络合作用,分解产物形成强还原气氛。

关键词:氯化钠,膳食;分光光度法,原子吸收;铅;铜;镉

Study of Organic Matrix Modifiers for Elimination of Salt Matrix Interference in GFAAS

PENG Rong-fei, HUANG Cong, LI Shu-duan, ZHANG Zhan-xia

(Guangzhou municipal center for disease control and prevention, Guangdong Guangzhou 510080, China)

Abstract: To study the effect of organic reagent as matrix modifier for eliminating the salt matrix interference and its mechanism, ascorbic acid, citric acid, tartaric acid and oxalic acid were used as matrix modifier in the determination of Pb, Cu and Cd by GFAAS. The analytical information before and after adding organic matrix modifiers were compared. After the addition of organic matrix modifiers, the atomization signal and background signal were separated, atomization temperatures decreased enormously, the ratios of atomization signal to background signal increased and the RSDs and recoveries of practical samples improved obviously. It was concluded that organic matrix modifiers can eliminate salt matrix interference effectively, The mechanism of the effect of the organic matrix modifiers is suggested to be caused by the reductive substances produced by the decomposition of the organic additives as well as the complexing action and the melt-assisting action of the organic additives.

Key word: Sodium Chloride, Dietary; Spectrophotometry, Atomic Absorption;Lead; Copper; Cadmium

检验结果完全一致。相反,对于某些表面粗糙或不平整的样品如砧板、裱带等,由于采样缺乏一定的代表性,导致载片培养法检测结果和常规发酵法有一定的出入,但以定性结果作为评价依据,两种检测方法差异未达到统计学显著性。

本次采用 2 种方法对实验室人工污染标准大肠杆菌的不锈钢平板检测发现,载片培养法检测的结果均落在常规发酵法检测结果上下 95% 的可信区间内,在低浓度大肠杆菌污染的不锈钢平板上,载片培养法的采样率要略高于常规发酵法,在高浓度大肠杆菌污染的不锈钢平板上,两法的采样率基本一致。

本次作为阴性对照的样品均无任何菌落生长,阳性样品均有大肠菌群所特有的典型菌落生长,载

片培养法作为一种大肠菌群的快速检测方法,其携带方便,操作简单,省时省力,结果可靠,适合各级卫生监督部门对环节表面卫生的监督监测和食品生产加工单位的自检自控。

参考文献

- [1] 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家卫生标准汇编(3) [M]. 北京:中国标准出版社, 1995.
- [2] Validation of the microbiological methods Hygicult dipslide, contact plate and swabbing in surface Hygiene control: A nordic collaborative study [J]. Journal of AOAC International, 2000, 83(6).

[收稿日期:2005-08-24]

中图分类号:R15;TS207.4 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2006)02-0119-04

基金项目:广东省医学科学技术研究基金(A20040586)

作者简介:彭荣飞 男 硕士 主管技师

食盐的主要成分是氯化钠。近年来,随着人们对营养性微量元素的重视,强化食盐不断涌现,如钙营养盐、铁营养盐、锌营养盐、镁营养盐等,使食盐的成分更加复杂。

在食盐卫生标准分析方法中^[1],铅、镉和铜均采用石墨炉原子吸收光谱法。然而,食盐中氯化钠以及强化营养元素所带来的基体干扰不可忽视。本文以 Pb、Cu 和 Cd 为研究对象,采用塞曼校正背景和管壁原子化,对维生素 C、柠檬酸、酒石酸和草酸 4 种有机基体改进剂消除食盐基体干扰的效果和作用机理作深入的研究。

1 材料与方 法

1.1 仪器和工作条件 THERMO SOLAAR M 6 火焰/石墨炉原子吸收光谱仪,GF95 石墨炉,FS95 自动进样器(带自动稀释、自动加基体改进剂功能)。铅、镉和铜空心阴极灯(THERMO Co),热解涂层石墨管(THERMO Co)。

仪器的工作条件和升温程序分别见表 1 和表 2。

表 1 仪器工作条件

光源	Pb HCL	Cu HCL	Cd HCL
灯电流(mA)	7.5	4	6
波长(nm)	283.3	324.6	228.8
光谱带宽(nm)	0.5	0.5	0.5
测定方式	峰高法	峰高法	峰高法
进样体积(μl)	15	10	10

表 2 标准石墨炉升温程序

阶段	温度()	时间(S)	斜坡(/s)	气体流量	命令
1	122	25.0	5	0.2 L/min	
2	450/900/250	20.0	50	0.2 L/min	
3	视具体情况	3.0/4.0/4.0	0	关	RD TC
4	2700	3.0	0	0.2 L/min	TC

注:RD 为读数,TC 为光学温度控制,2,3 阶段“/”的顺序分别是指 Pb、Cu、Cd

1.2 主要试剂 标准储备液(1.000 g/L) GBW08619 铅、GBW08615 铜和 GBW08612 镉标准溶液(国家标准物质中心),使用液逐级稀释。

主要试剂 酒石酸(保证试剂,北京化学试剂公司),柠檬酸(保证试剂,北京化学试剂公司),维生素 C(保证试剂,天津光复精细化工研究所),草酸(保证试剂,北京化学试剂公司),硝酸(保证试剂,广州化学试剂厂),氯化钠(保证试剂,广州化学试剂厂)。

实验用水为 18.2 M 的去离子水。

样品 加碘盐、钙营养盐、铁营养盐、锌营养盐、镁营养盐。

1.3 方法 称取 0.5 g NaCl,加入一定量的标准溶

液和基体改进剂(最终浓度为 1%),定容到 50 ml,用自动进样器进到石墨管中,按表 1 和表 2 条件测定。

2 结果与讨论

2.1 有机基体改进剂消除食盐基体干扰的效果

2.1.1 原子化信号和背景信号分离 图 1~图 4 是加有机基体改进剂前后,绘制的 1% NaCl 中 Pb、Cd 和 Cu(Pb 为 25.0 ng/ml,Cu 为 20.0 ng/ml,Cd 为 2.00 ng/ml)的原子化和背景轮廓线。从图 1~图 4 可以看出,加入有机基体改进剂后,各元素的原子化信号和背景信号峰值时间发生了变化,从而使原子化信号和背景信号分离。表 3 列出了加入有机基体改进剂前后原子吸收和背景峰值时间的变化,由表 3 可以看出,加入有机基体改进剂后,原子吸收峰值时间和背景峰值时间差加大,Pb 的时间差在 1 200 时从 0.30 s 增加到 0.60~0.72 s,Cu 的时间差在最优化条件下从 0.00 s 增加到 0.05 s,Cd 的时间差在最优化条件下从 0.05 s 增加到 0.20 s。

表 3 加入有机基体改进剂后原子吸收和背景峰值时间的变化

元素	基体改进剂	最佳原子化温度()	原子吸收峰值时间(s)	背景峰值时间(s)	时间差(s)
Pb	无改进剂	1200	0.75	1.05	0.30
	维生素 C	1200	0.48	1.20	0.72
	酒石酸	1200	0.55	1.20	0.65
	草酸	1200	0.60	1.20	0.60
Cu	无改进剂	1250	0.75	1.05	0.30
	维生素 C	850	0.80	0.40	0.40
	酒石酸	900	0.70	0.40	0.30
	草酸	1150	0.60	1.20	0.60
Cd	无改进剂	2100	0.75	0.75	0.00
	维生素 C	2000	0.75	0.70	0.05
Cd	无改进剂	1100	0.75	0.80	0.05
	柠檬酸	800	0.65	0.45	0.20
	酒石酸	750	0.60	0.40	0.20

2.1.2 背景大大降低 如图 2~图 4 所示,在最佳条件下原子化,加入有机基体改进剂后,背景大大减少。具体背景吸光度和信背比数据见表 4,由表 4

表 4 加入有机基体改进剂后原子化温度和信背比变化

元素	基体改进剂	最佳原子化温度()	原子吸收 _A	背景吸收 _{aA}	信背比	信背比提高倍数
Pb	无改进剂	1250	0.1879	0.7324	0.26	
	维生素 C	850	0.2423	0.0203	11.90	45.8
	酒石酸	900	0.1776	0.0179	9.92	38.2
	草酸	1150	0.2103	0.1233	1.71	6.6
Cu	无改进剂	2100	0.3243	0.2603	1.24	
	维生素 C	2000	0.5033	0.0803	6.27	5.1
Cd	无改进剂	1100	0.3341	0.6238	0.54	
	柠檬酸	800	0.3278	0.0499	6.57	12.2
	酒石酸	750	0.2470	0.0297	8.32	15.4

注:a 指在最大的原子吸收处的背景吸收。

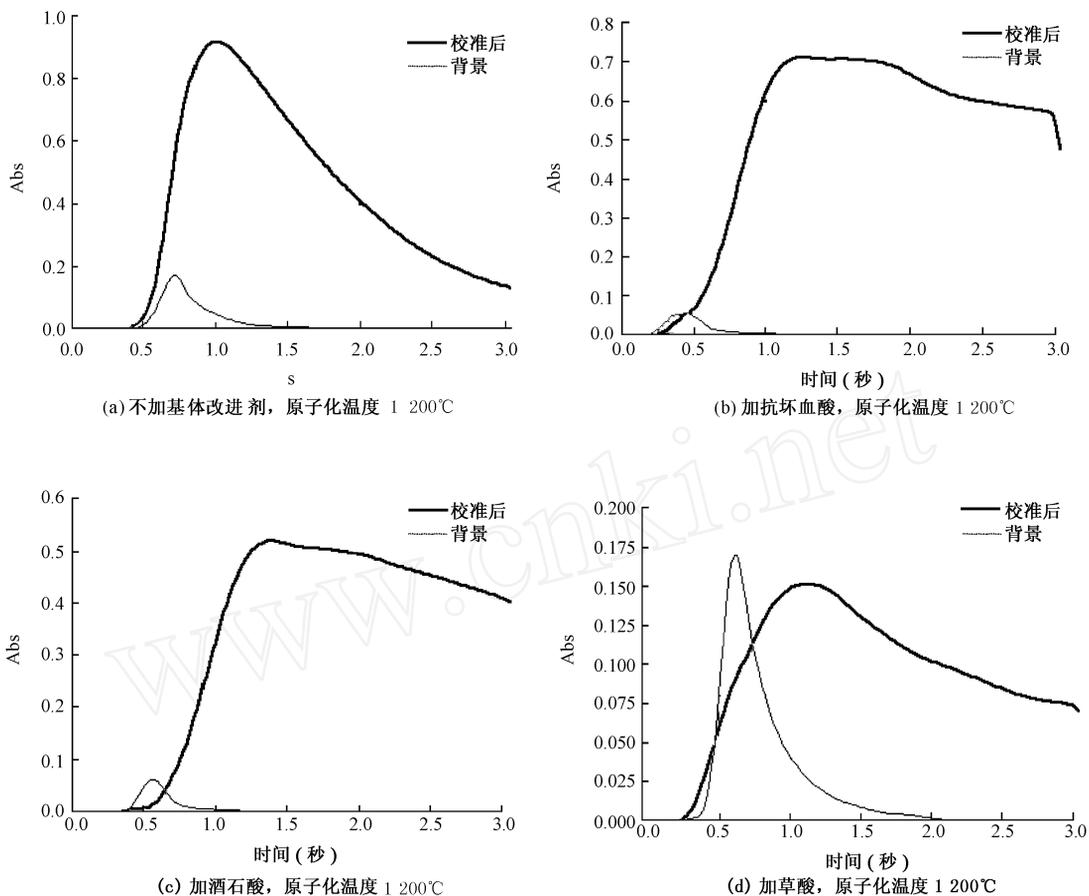


图 1 1200 原子化条件下 Pb 的原子吸收和背景轮廓线

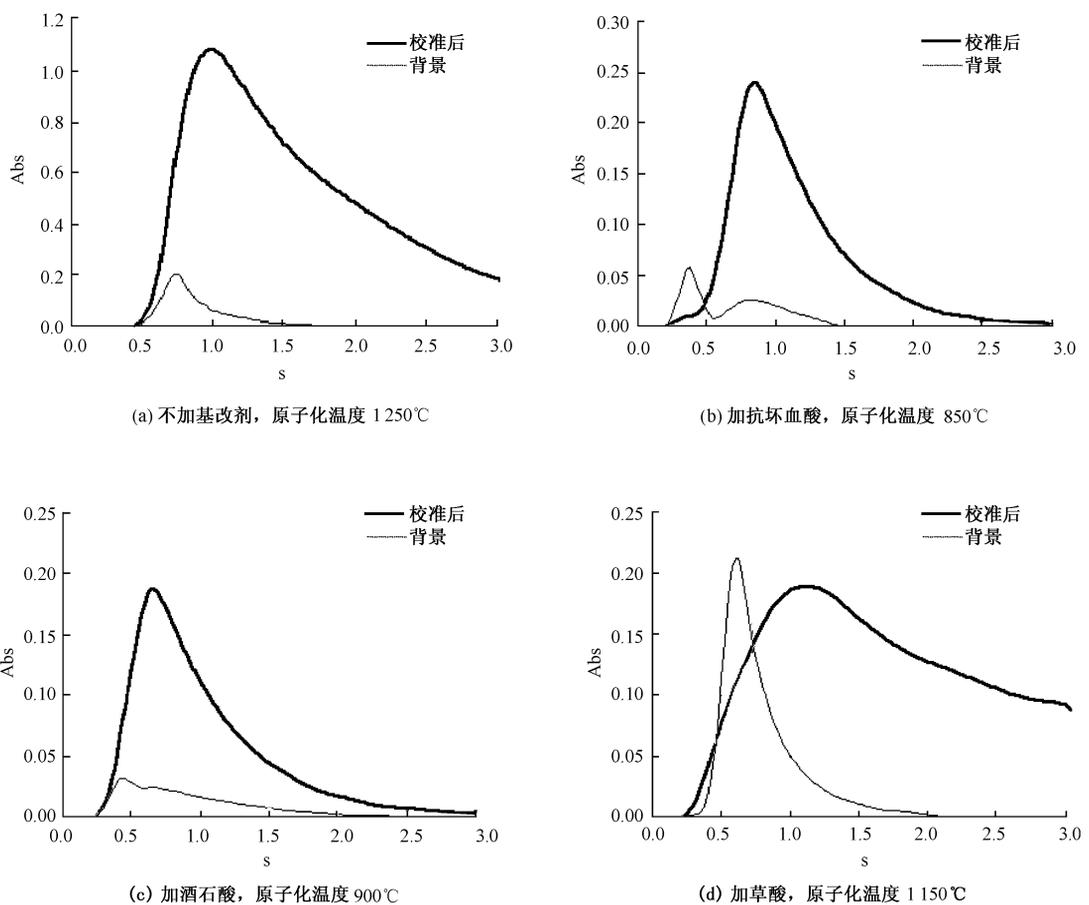
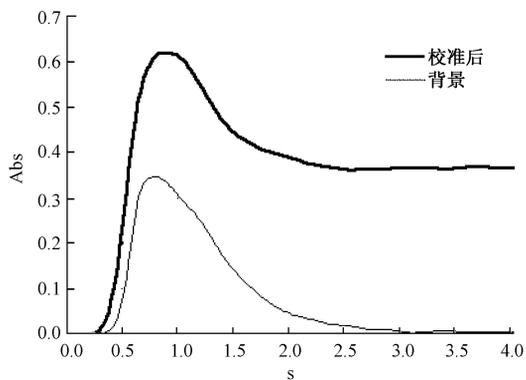
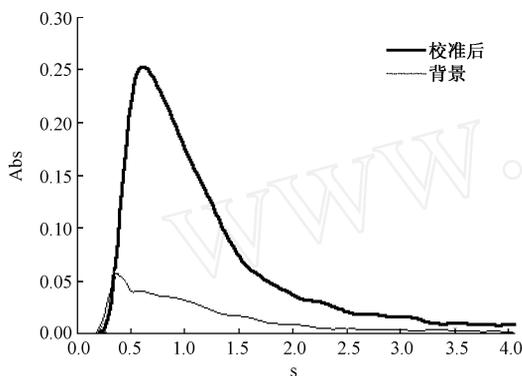


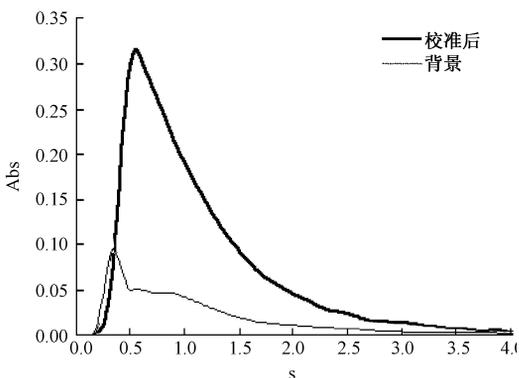
图 2 最佳原子化条件下 Pb 的原子吸收和背景轮廓线



(a) 不加基体改进剂, 原子化温度 1100°C



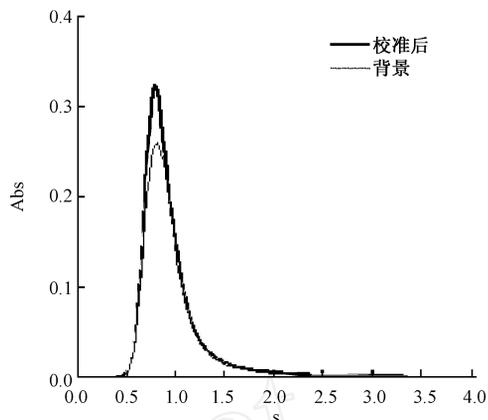
(b) 加抗坏血酸, 原子化温度 750°C



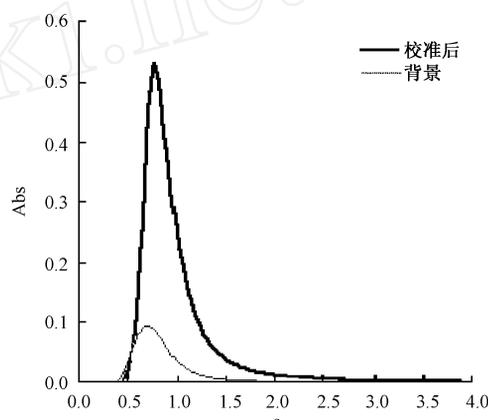
(c) 加柠檬酸, 原子化温度 800°C

图3 最佳原子化条件下 Cd 的原子吸收和背景轮廓线

可以看出,加入有机基体改进剂后,由于背景的大幅度降低,导致 Pb、Cu 和 Cd 的信背比大大提高,Pb 的信背比由 0.26 提高到 1.71 ~ 11.9,Cu 的信背比由 1.24 提高到 6.27,Cd 的信背比由 0.54 提高到 6.57 ~ 8.32。



(a) 不加基体改进剂, 原子化温度 2100°C



(b) 加抗坏血酸, 原子化温度 2000°C

图4 最佳原子化条件下 Cu 的原子吸收和背景轮廓线

2.1.3 原子化温度降低 采用有机基体改进剂消除食盐基体干扰,可使低温元素的原子化温度降低,原子化信号和背景信号分离,见表 4。从表 4 可以看出,测定 Pb 时,采用维生素 C 和酒石酸为基体改进剂时,原子化温度可降低到 850 和 900 ;测定 Cd 采用柠檬酸和酒石酸为基体改进剂时,原子化温度可降低到 800 和 750 。此时,测定 Pb 和 Cd 时的氯化钠的背景非常低,均小于 0.05 Abs。

2.1.4 有无氯化钠基体获得元素的灵敏度相同 采用管壁原子化,分别以表 1 和相应的最佳温度下原子化条件,采用有机基体改进剂消除食盐中 NaCl 对 Pb、Cu 和 Cd 的干扰,考察加入相应标准品后的净吸光度,结果见表 5。

表5 有无 1%NaCl 基体获得元素的灵敏度

元素	基体改进剂	最佳原子化温度(°C)	加入标准品的量 (ng/ml)	无 1% NaCl 的净吸光度	有 1% NaCl 的净吸光度	相对相差 %
Pb	维生素 C	850	25	0.2423	0.2359	2.7
	酒石酸	900		0.1776	0.1732	1.9
	草酸	1150		0.2103	0.2005	4.8
Cu	维生素 C	2000	20	0.5033	0.5248	4.2
Cd	柠檬酸	800	3.0	0.3278	0.3133	4.5
	酒石酸	750		0.2470	0.2543	2.9

从表 5 可以看出,有无 1% NaCl 基体加入相应标准品所获得的净吸光度基本相同,相对相差在 1.9%~4.8% 之间,这说明有机基体改进剂可有效地控制和消除 1% 氯化钠基体对各分析元素的干扰。

2.1.5 分析精密度得以改善 在没有有机基体改进剂存在时,我们发现测定的精密度非常差,通常大于 20%。而加入有机试剂后,分析的精密度则得以改善。实验中,我们测定 1% NaCl 的加标溶液(Pb 和 Cu 为 20.0 ng/ml, Cd 为 2.00 ng/ml),平行测定 7 次,获得 Pb 在采用维生素 C、酒石酸和草酸为基体改进剂后的精密度分别是 3.5%、1.9% 和 5.2%, Cu 采用维生素 C 为基体改进剂后的精密度为 2.3%, Cd 在采用酒石酸和柠檬酸为基体改进剂后精密度为 2.7% 和 3.9%。

2.1.6 实际样品分析的回收率符合要求 采用有机基体改进剂消除了食盐基体的干扰,直接分析了 5 个实际样品及其加标溶液(Pb 和 Cu 的加标为 20.0 ng/ml, Cd 的加标浓度为 2.00 ng/ml),回收率见表 6。由表 6 可以看出,回收率 91.0%~107.0%,符合测定的要求。

表 6 实际样品的回收率

元素	基体改进剂	回收率(%)
Pb	维生素 C	93.0~105.0
	酒石酸	95.0~104.0
	草酸	91.0~107.0
Cu	维生素 C	97.0~104.0
Cd	柠檬酸	92.0~107.0
	酒石酸	95.0~105.0

有机基体改进剂可有效地消除食盐基体干扰,使原子化信号与背景信号分离,原子化温度降低,背景信号大大降低,精密度得以改善,回收率符合测定要求,这与有机基体改进剂的作用机理分不开的。

2.2 有机基体改进剂消除食盐基体干扰的机理 实验中我们以维生素 C、柠檬酸、酒石酸和草酸为基体改进剂,这些物质具有相似的结构,均具有羧基、羟基或两者兼有,前 3 种还有良好的络合作用。它们在石墨炉内的分解产物主要有甲烷、氢气、一氧化碳和新生碳等还原性物质^[2-5]。综合图 1~4 以及结合有关的文献^[2-5],我们认为有机基体改进剂消除食盐基体干扰的机理主要是形成强还原气氛,助熔作用和络合作用。

2.2.1 形成强还原气氛 加入有机基体改进剂后(见图 2~4),Pb、Cu 和 Cd 原子化温度均有不同程度的降低,背景吸收大大减少。这是由于 Pb、Cu 和 Cd 是以氧化物原子化。加入大量的有机试剂(维生素 C、柠檬酸、酒石酸和草酸)后,在高温下分解出大量的新生碳会使原子化反应速度加快,从而降低原子化温度,并使原子信号出现时间提前。

2.2.2 助熔作用 有机基体改进剂具有助熔作用,可降低液滴表面及溶盐表面张力,避免干燥阶段的“喷跳”现象,使分析的准确度和精密度得到改善。

实验中我们发现,测定食盐样品时候,如不加入有机基体改进剂,从仪器所带的 GFTV 系统中可以清楚地看到在干燥阶段就产生“喷跳”现象,即使采用非常慢的斜坡升温也不能防止“喷跳”现象的发生。而加入有机基体改进剂后,这种现象可得到避免。

2.2.3 络合作用 有机基体改进剂还可以与分析元素形成络合物,减少形成共挥发体,从而降低背景。例如, Cd 酒石酸形成络合物,避免与食盐基体中的氯离子形成共挥发体,从而避免了挥发损失和由于共挥发体形成的吸收层所引起的背景吸收。同时,形成络合物也有利于集中原子化,从而降低原子化温度。我们发现在测定 Pb 时,加入草酸后,原子化温度降低并不十分明显,而加入维生素 C 和酒石酸后原子化温度大大降低(见图 2),这是由于维生素 C 和酒石酸均为良好的络合剂,而草酸的络合作用较差。

参考文献

- [1] GB/T 5009.42—2003. 食盐卫生标准分析方法[S].
- [2] O Acar a, Z. Kölcü b, A R Tu öker. Determination of lead in cookies by electrothermal atomic absorption spectrometry with various chemical modifiers[J]. Food Chemistry, 2000, 71: 117.
- [3] 张展霞,黄卓尔,李功科,等. 石墨炉原子吸收法测定海水中痕量元素中有机基体改进剂作用机理[J]. 分析测试通报, 1991, 10(4): 1.
- [4] 李功科,张展霞,杨秀环. 石墨炉原子吸收光谱中有机基体改进剂消除海水基体干扰的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(3): 91.
- [5] 李述信,主编. 原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法[M]. 北京:北京大学出版社, 1989.

[收稿日期:2005-09-14]

中图分类号:R15;TS364 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2006)02-0122-05