

非线性拟合 3 - 磁场可调塞曼石墨炉原子吸收法 测定鱼肉中的镉

李挥 牛玉峰 乔炜

(国家环保产品质量监督检验中心 河北省食品安全实验室 石家庄 050051)

E-mail: lihui@eyou.com

摘要 采用非线性拟合 3 - 磁场可调塞曼横向加热石墨炉原子吸收法测定鱼肉中的镉,以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 作为化学改进剂,实验了 3 - 磁场可调塞曼技术和非线性拟合技术对方法检出限、线性范围和准确度的影响,并优化了实验条件。实验结果表明,线性范围显著提高,为 0 ~ 40 $\mu\text{g}/\text{L}$;特征浓度为 0.0474 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 0.1491 $\mu\text{g}/\text{L}$;检出限为 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$;回收率在 92% ~ 98% 之间, RSD 为 2.0%。

关键词 非线性拟合; 3 - 磁场可调塞曼; 石墨炉原子吸收法; 鱼肉; 镉

中图分类号 0657.31

Determination of Cadmium in Fish by GFAAS with Non - linear Simulation and 3 - magnetic Field Zeeman

Li Hui, Niu Yufeng, Qiao Wei

(China National Center for Quality Supervision and Test of Environmental Protection Products,
The Hebei Lab of Food Safety, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract Determination of cadmium in fish by GFAAS with Non - linear simulation and 3 - magnetic field zeeman, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ is as matrix modifier. The linearity range for Cd is 0 ~ 40 $\mu\text{g}/\text{L}$, the character concentration is 0.0474 $\mu\text{g}/\text{L}$ and 0.1491 $\mu\text{g}/\text{L}$, the detection limit is 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the recover is 92% ~ 98%.

Key words Non - linear simulation; 3 - magnetic field zeeman; GFAAS; Cd; fish

1 引言

镉是一种国际公认的有害金属元素,微量的镉也会严重影响人体健康,因此被作为食品安全检验的重要项目,在国家标准中对其有严格的规定。石墨炉原子吸收灵敏度高,是测定食品镉的最主要方法,但方法标准曲线的线性范围窄,国标方法和国内外报道一般都在 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以内^[1-3],这给实验操作带来很大不便,而且样品的多次稀释也对结果准确性造成影响,虽然国内外一些学者研究了二次甚至三次标准曲线拟合^[4-5],但在实际样品测定中偏差比较大,检出限也受到影响,同时石墨炉原子吸收法测定鱼肉等样品中镉元素存在比较严重的基体干扰^[6]。本文以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为化学改进剂 3 - 磁场可调塞曼横向加热石墨炉原子吸收法测定鱼肉中的痕量镉,优化了实验条件,并利用 3 - 磁场可调塞曼技术对小于 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的样品自动选用线性拟合,对大于 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的样品自动选用非线性拟合,使线性范围扩大大约一个数量级,达

到 0 ~ 40 $\mu\text{g}/\text{L}$,并用 3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 两个标准点进行准确度校正,偏差均在 3% 以内。样品测定回收率在 92% ~ 98% 之间,检出限 0.3 $\mu\text{g}/\text{g}$, RSD 2.0%。本方法灵敏、准确、线性范围宽,对食品中镉的测定具有一定指导作用。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Jena Zeenit 700 型原子吸收分光光度计(德国 Jena 公司),配 MPE60 自动进样器;蝶形热解石墨管;镉空心阴极灯(美国威格拉斯公司)。

Cd 标准溶液 1.00 g/L (国家标物中心),(优级纯)。溶液均由 1% HNO_3 稀释,水为去离子水。所用器皿均经 10% HNO_3 浸泡过夜,并用去离子水洗净。

2.2 样品制备

称取 1.00 g 左右样品于聚四氟乙烯内罐,加浓 HNO_3 3 ml 浸泡过夜,再加过氧化氢(30%) 2 ml , 130 $^\circ\text{C}$

收稿日期:2007 - 05 - 09

作者简介:李挥,主要从事食品安全及痕量分析技术工作。

恒温 3h, 冷却至室温, 加入 25mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 用去离子水定容至 25ml, 待测。

2.3 工作条件

波长 228.8nm, 灯电流 5mA, 光谱通带 0.8nm, 氩气为保护气, 流量 70ml/min, 原子化停气。20 μl 进样, 记录峰面积值。具体程序升温见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

步骤	温度 (°C)	升温 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$)	保持 (s)	步骤	温度 (°C)	升温 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$)	保持 (s)
干燥	90	10	10	灰化	900	150	15
干燥	105	3	15	原子化	1550	1500	3
干燥	110	3	10	清除	2000	1000	4

3 结果与讨论

3.1 化学改进剂的选择

磷酸盐作为痕量 Cd 的化学改进剂具有比较好的效果, 实验发现加入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 能够对鱼肉的基体干扰起到很好的抑制作用, 且峰形较好。在样品消化液中加入 70ng 镉标液, 然后加入 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 定容, 使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度分别在 0.1 ~ 3g/L 之间, 测定吸光度, 结果表明, 1g/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为最佳加入量, 灵敏度高, 且信号稳定。

3.2 灰化和原子化温度选择

镉是易挥发元素, 灰化温度和原子化温度直接影响 Cd 元素分析信号强度, 实验详细考察了镉的灰化温度、原子化温度与吸光度之间的关系, 本实验分别选择 900 $^{\circ}\text{C}$ 和 1550 $^{\circ}\text{C}$ 作为测定镉的灰化和原子化温度。

3.3 标准曲线绘制

用标准稀释液配成分别含 Cd 为 0.00、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.50、5.00、6.00、8.00、10.0、20.0、30.00、40.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液, 其中 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度皆为 1g/L, 按表 1 给定工作条件下测定吸光度, 发现在 0 ~ 5.0 $\mu\text{g/L}$ 之间符合线性拟合, 在 6.0 ~ 50.0 $\mu\text{g/L}$ 之间符合非线性拟合, 使用 3-磁场可调塞曼技术绘制标准曲线如图 2, 并用线性方程和非线性方程对不同浓度范围曲线进行拟合, 在 0 ~ 5.0 $\mu\text{g/L}$ 之间曲线方程为 $y = 0.0087 + 0.0919 \times C$, 相关系数 0.9971, 特征浓度为 0.047 $\mu\text{g/L}$; 在 6.0 ~ 40.0 $\mu\text{g/L}$ 之间曲线为 $y = \frac{0.0406 + 0.0302 \times C}{1 + 0.0224 \times C}$, 曲线相关系数 0.9989, 特征浓度为 0.1491。实验用 3.0

和 30.0 $\mu\text{g/L}$ 两个标准点对方程进行校正, 实测结果为 3.08 $\mu\text{g/L}$ 和 29.61 $\mu\text{g/L}$, 相对误差分别为 2.6% 和 1.3%。

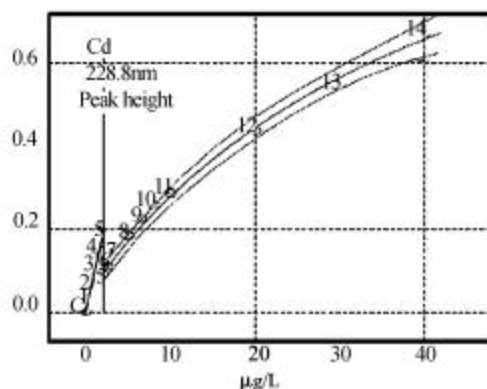


图 1 线性和非线性拟合曲线

3.4 样品测定和回收率实验

平行处理三份 1.00g 左右的鱼肉样品, 测定其镉含量分别为 0.51、0.48、0.43 $\mu\text{g/g}$, 平均含量为 0.47 $\mu\text{g/g}$, 平行允差为 4.06%。另取三份样品, 加入三个浓度的镉标液, 测定, 计算回收率, 结果见表 2。

表 2 样品加标回收率实验

序号	样品质量 (g)	样品含量 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 (μg)	测定值 (μg)	回收率 (%)
1	1.007		0.3	0.751	92.6
2	0.982	0.47	0.5	0.947	97.1
3	1.014		0.7	1.122	92.2

3.5 检出限和精密度

按 3 倍空白标准偏差 (7 次) 计算方法检出限为 0.03 $\mu\text{g/g}$, 在样品中加入一定量标准 Cd, 按 2.2 方法处理, 连续 7 次测定, 其精密度 $\text{RSD} = 2.0\%$ 。

参考文献

- [1] GB/T 5009.15-2003, 食品中镉的测定, 2004 年 1 月 1 日, 国家卫生部
- [2] 刘红望, 潘振球, 冯家力. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(3): 82-85
- [3] D. Santos, F. Barbosa, A. Tomazelli. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(3): 183-189
- [4] 毛志瑛, 陈谦, 黄媛媛. 甘肃环境研究与监测, 2000, (3): 141-143
- [5] 邓勃 主编. 应用原子吸收与原子荧光光谱分析, P107, 2003 年, 化学工业出版社
- [6] 胡勇平. 理化检验-化学分册, 2001, 37(6): 266-269