

高灵敏度测定酱油中的铅

使用 Agilent 280Z 石墨炉原子吸收光谱仪和 Omega 平台石墨管进行测量



作者

Liu Yi, Wu Chunhua
Ni Yingping
Feng Wenkun
安捷伦科技（中国）有限公司

前言

酱油是一种液体调味品，根据发酵过程可分为浅色酱油（生抽）、深色酱油和酱油膏。酱油是中国传统的调味品，具有独特的风味和鲜美的口感。中国国家卫生健康委员会和国家市场监督管理总局制定了《食品安全国家标准 — 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)^[1]，其中明确规定了食品中铅、镉、汞、砷、锡、镍和铬等重金属的限量。由于基质复杂（通常盐和糖的含量很高），食品样品的分析可能具有挑战性。

在本研究中，利用 Agilent 280Z AA 石墨炉原子吸收光谱仪 (GFAAS) 对酱油中的铅 (Pb) 进行了分析。

实验部分

仪器

Agilent 280Z AA 采用专利的横向塞曼背景校正技术，确保对酱油中的 Pb 具有最高的灵敏度。Agilent PSD 120 自动进样器可自动制备校准曲线标样，添加改性剂，并将样品准确可靠地输送至石墨炉。软件中的热进样功能可用于控制进样条件，将样品液滴高效输送至 Omega 平台石墨管。Omega 平台石墨管可确保更出色的性能，并对 Pb 具有最高的灵敏度。Tube-CAM 石墨炉摄像系统为 280Z AA 的标准配置，可实时观测石墨管的内部情况，确认样品的沉积位置。它还可以用于控制干燥程序，这在分析具有复杂基质的样品（如酱油）时至关重要。为帮助开发稳定的石墨炉程序，采用 Spectra 5.5 软件中的表面响应技术 (SRM) 向导来找到最佳的灰化和原子化温度^[2]。在该向导的引导下，操作人员通过几次实验即可找到最大吸收条件，从而大大简化方法开发过程并节省时间。

在处理含有潜在毒性重金属的样品时，一个重要考虑因素在于限制样品与操作人员或实验室环境的接触。可选的局部排烟附件可确保从源头消除任何有害蒸气，确保它们不会逸入实验室中。该附件还包括一个方便的由 LED 照明的反射镜，可提供石墨管进样孔的清晰视野，有助于轻松插入和取出石墨管（图 1）。



图 1. 用于 Agilent GTA 120 石墨管原子化器的可选的安捷伦排烟/LED 附件

试剂

以下试剂用于配制校准标样溶液和样品：

- 硝酸镁盐 (AR 级)
- 1% 硝酸钡溶液 (安捷伦, 部件号 5193-8336)
- 1000 mg/L 铅 (Pb) 标准储备液 (安捷伦, 部件号 5190-8475)
- 高纯度硝酸 (EMSURE, Merck)
- 18.2 Ωcm^{-1} Milli-Q 超纯水 (Millipore)
- 稀释液：1% 硝酸

标样和改性剂制备

用 1% 硝酸 (HNO_3) 稀释 1000 mg/L Pb 标准储备液，制得 50 $\mu\text{g/L}$ 的 Pb 标样原液。利用 PSD 120 自动进样器制备浓度为 0、10、20、30 和 40 $\mu\text{g/L}$ 的工作校准标样。

制得的化学改性剂由溶于 1% HNO_3 中的 1% 硝酸镁 + 0.2% 硝酸钡组成。

样品前处理

准确称取 0.10 g 酱油样品，使用 1% HNO_3 将其稀释至 5.0 g，并用涡旋振荡仪充分混合 1 分钟，最终稀释倍数为 50 倍。

仪器条件

仪器操作条件见表 1。表 2 列出了用于该分析的石墨炉设置。

表 1. Agilent 280Z AA 仪器操作条件

元素	Pb
灯电流 (mA)	10
波长 (nm)	283.3
狭缝宽度 (nm)	0.5
管类型	Omega 平台石墨管
背景校正	塞曼
改性剂	5 μL 1% 硝酸镁 + 2% 硝酸钡 (共同加入)
样品体积 (μL)	10
灯类型	空心阴极灯
热进样温度 ($^{\circ}\text{C}$)	60
进样速度	8

表 2. 用于分析酱油中 Pb 的石墨炉程序

步骤	温度 (°C)	时间 (s)	氩气流速 (L/min)	读数
1	95	50.0	0.3	-
2	120	20.0	0.3	-
3	400	30.0	0.3	-
4	500	20.0	0.3	-
5	805	15.0	0.3	-
6	805	10.0	0.3	-
7	805	1.0	0.0	-
8	2132	0.6	0.0	是
9	2132	2.0	0.0	是
10	2500	2.0	0.3	-

结果与讨论

优化

为确保 GFAAS 分析的准确度和精密度，炉温程序的控制至关重要。280Z AA 上的 Tube-CAM 可提供 Omega 平台石墨管内的实时视野，确保正确优化干燥步骤，这对于酱油样品中的高盐基质非常有价值。Tube-CAM 显示了一个额外的加热步骤，需要在灰化之前达到 400 °C 以充分去除食品类样品中常见的盐和糖，并完成基质去除。

GFAAS 中的灰化和原子化温度并非独立变量。SRM 向导的独特之处在于能够同时找出灰化与原子化之间的关系。这样可确保获得最大的吸光度、最高的灵敏度和优异的重复测定 %RSD。一旦确定了初始灰化和原子化温度及步骤（表 3），该向导将自动得到找出最佳灰化和原子化温度所需的实验，并以示意图显示气相的稳定性（图 2）。

表 3. SRM, 实验设计因素

步骤	温度 (°C)	步骤 (°C)
灰化	1000	300
原子化	2000	300

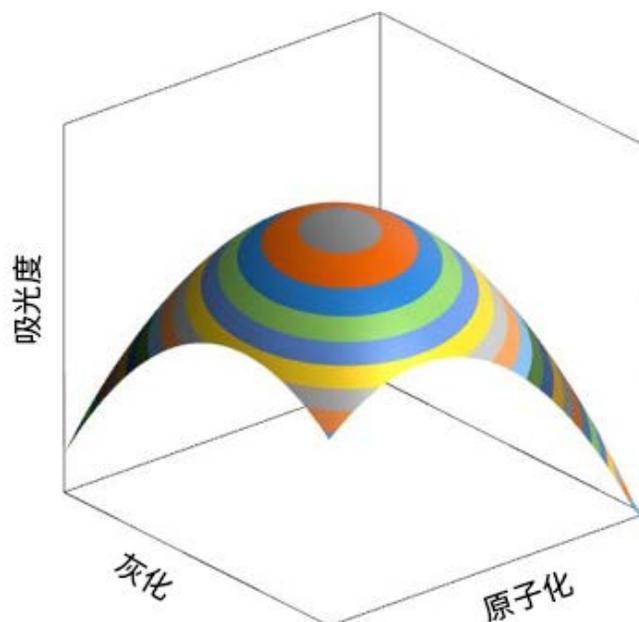


图 2. SpectrAA 软件中的 SRM 工具使用数学模型自动优化灰化和原子化温度。此处显示的是加标酱油样品的示意图

SRM 向导找出的最佳温度为：

- 灰化：805 °C
- 原子化：2132 °C

校准

Agilent 280Z AAS 采用专利的纵向石墨管加热和横向塞曼背景校正，能够为所有类型的复杂样品基质提供卓越的灵敏度和最佳性能。Pb 的校准曲线表现出优异的线性，相关系数高于 0.9996。灵敏度可通过特征质量进行衡量。峰面积特征质量定义为吸光度为 1% 的质量^[3]。当进样量为 10 µL 时，Pb 的峰面积特征质量为 22.3 pg，证明该方法具有优异的灵敏度。

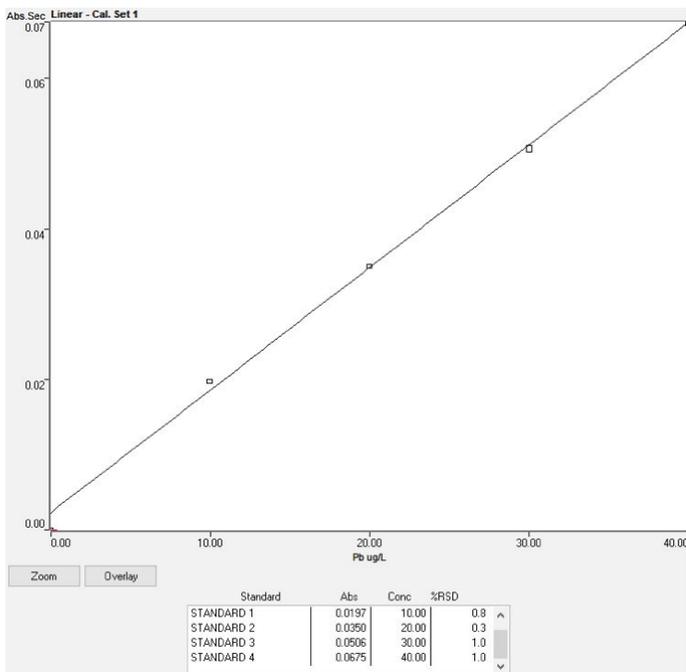


图 3. 加标了 10 µg/kg Pb 的酱油样品的吸收峰

方法检测限

方法检测限 (MDL) 根据 10 次基质空白溶液测量结果的 3σ 乘以稀释倍数来确定。食品安全标准 GB 2762-2017 规定, 调味品中 Pb 的最高允许含量为 ≤ 1.0 mg/kg。这些限值表明, 280Z AA 完全符合该标准的要求 (表 4)。

表 4. TBC

	溶液中的 MDL (µg/kg)	样品中的 MDL (µg/kg)	样品中的 LOQ (µg/kg)	GB 2762-2017 最高允许限值 (µg/kg)
限值	0.35	18	59	1000

样品分析和方法稳定性

通过分析 Pb 加标浓度为 10 µg/kg 的酱油样品来考察 280Z AA 的稳定性, 其中每个样品测定三次。图 4 显示了加标酱油样品中的 Pb 分析物吸收峰, 表明即使在复杂背景中 (浅灰色线), 分析物也得到了准确、精密的回收 (RSD = 1.0%)。

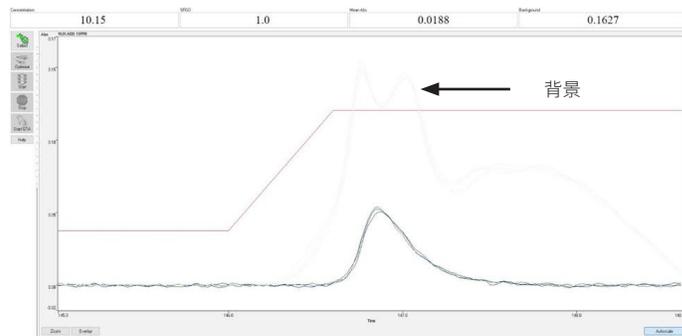


图 4. 复杂背景中 (浅灰色线) Pb 加标浓度为 10 µg/kg 的酱油样品的吸收峰 (深色线)

在中国的四个卓越中心 (COE), 由不同的操作人员采用不同的仪器重复该分析过程, 考察方法稳定性。四个中心得到的结果几乎相同 (表 5), 优异的精密度 (RSD < 2.0%) 和加标回收率 (98%±4%) 证明了该方法的稳定性和 Agilent 280Z AA 的可靠性。

表 5. 四个 COE 得到的酱油中 Pb 分析的重现性

COE	测量的样品数	未加标酱油 (µg/kg)	加标酱油 (µg/kg)	RSD	回收率
上海 HS	n = 10	< MDL	9.66	1.7%	97%
上海 LYX	n = 10	< MDL	10.4	1.2%	102%
厨邦	n = 7	< MDL	9.62	0.7%	98%
李锦记	n = 7	< MDL	9.35	1.2%	94%

结论

配备 Omega 平台石墨管的 Agilent 280Z AA 为根据 GB 2762-2017 定量分析酱油中的 Pb 提供了高灵敏度、准确度和精密度。SRM 向导可确保找出最佳的灰化和原子化温度, 从而得到可获得最大吸收的稳定方法。方法稳定性经过了四个不同实验室的验证, 结果表明该方法超出了 GB 2762:2017 对酱油中 Pb 的要求。

Agilent 280Z 在如此复杂的基质中实现了优异的分析精密度和准确度, 非常适合需要高灵敏度和高性价比仪器的实验室。

参考文献

1. GB 2762:2017 食品安全国家标准 — 食品中污染物限量
2. Optimizing GFAAS Ashing and Atomizing Temperatures using Surface Response Methodology (利用表面响应技术优化 GFAAS 灰化和原子化温度), 安捷伦出版物, [5991-9156EN](#)
3. Characteristic Mass in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (石墨炉原子吸收光谱中的特征质量), 安捷伦出版物, [5991-9286EN](#)
4. GB 5009.12-2017 食品安全国家标准 — 食品中铅的测定

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2020
2020年2月6日, 中国出版
5994-1736ZHCN
DE. 7965740741