

微波消解-石墨炉原子吸收法测定新鲜樱桃中铜含量

刘 静, 王北洪, 付伟丽, 李 强, 姚真真, 马智宏*

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097)

摘要: **目的** 建立基于微波消解的前处理方法, 使用石墨炉原子吸收法检测新鲜樱桃中铜含量的方法。**方法** 采用微波消解法对新鲜樱桃样品进行前处理消解, 消解好的溶液使用石墨炉原子吸收光谱对其中的铜元素含量进行定量测定。同时进行方法检出限、精密度、回收率的测试。**结果** 本试验确定的最佳消化条件为: 樱桃样品的称样质量为 2 g, 由 8 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂ 组成的混合酸试剂。测得樱桃中铜含量为 0.27 mg/kg~4.32 mg/kg, 超过 96% 的样品含量小于 2.0 mg/kg, 铜元素含量没有超过标准的要求。实际样品回收率 97.7%~103.5%, 检出限 0.236 μg/L, 相对标准偏差 1.06%。**结论** 该方法测定新鲜樱桃中的铜含量操作简便, 准确, 方法检出限、精密度、回收率均能满足实际的检测要求, 测定结果准确可靠, 可作为测定樱桃中的铜含量的方法之一。

关键词: 微波消解; 铜; 石墨炉原子吸收; 新鲜樱桃

Determination of copper content in fresh cherry by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry

LIU Jing, WANG Bei-Hong, FU Wei-Li, LI Qiang, YAO Zhen-Zhen, MA Zhi-Hong*

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of copper content in fresh cherry by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Methods** Cherry was digested by microwave digestion, and determined copper content by atomic absorption spectrophotometer equipped with graphite furnace. The detection limits, precision and recovery rate were verified under preferred conditions. **Results** The optimum conditions for the determination of this experiment included the following aspects: 2 g quality of sample, mixed acid reagent consisting of 8 mL HNO₃ and 2 mL H₂O₂. Copper content in cherry were ranged from 0.27 mg/kg to 4.32 mg/kg. More than 96% of the sample content was less than 2.0 mg/kg. The content of copper element was lower than the limit value of the national standard. The recovery rate of samples was between 97.7%~103.5%. The method detection limit was 0.236 μg/L. The relative standard deviation (RSD) of the method was 1.06%. **Conclusion** The advantages of this method are simple and accurate. From the detection limit, precision, recovery rate and the accuracy of the results, the method can be used for the detection

基金项目: 北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJCX20150301)

Fund: Supported by Innovation and Capacity-Building Projects of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (KJCX20150301)

*通讯作者: 马智宏, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: mazh@nrcita.org.cn

*Corresponding author: MA Zhi-Hong, Associate Research Fellow, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China. E-mail: mazh@nrcita.org.cn

of copper content in real samples.

KEY WORDS: microwave digestion; copper; graphite furnace atomic absorption; fresh cherry

1 引言

铜是人体必需的一种微量元素,在人体生长发育中有十分重要的地位^[1,2],但是,人体若摄入过多的铜,则会危害健康。樱桃色泽艳丽,果肉柔软多汁,风味鲜美,深受人们喜爱。随着人们健康意识的不断提高,对其安全性提出了更高的要求。测定樱桃中铜含量,有利于掌握和控制人体吸收的量,为安全消费提供科学依据。

作为痕量分析技术的一种,原子吸收光谱法具有灵敏度高,检出限低,抗干扰能力强等优点,目前广泛应用于食品中重金属含量的检测分析。其中,石墨炉原子吸收法由于其原子化效率高,广泛应用于痕量金属元素的测定^[3,4]。目前,国家标准《GB/T 5009.13-2003 食品中铜的测定》中采用干灰化法进行样品的前处理,然而,该方法存在消解时间长,消化不完全,易造成损失等缺点^[5-7]。相较于这种传统的消解方法,微波消解法作为一种新型的样品消解技术,具有快速、完全、污染少等特点,已逐渐成为较为理想的一种食品重金属的前处理方法^[8-11]。本文采用微波消解作为样品前处理方法,利用石墨炉原子吸收光谱法测定樱桃中的铜含量,试验证明本法准确、快速、灵敏,可作为测定樱桃中的铜含量的有效方法之一。

2 材料与方法

2.1 仪器与设备

原子吸收分光光度计(PinAAcle 900T型配石墨炉及自动进样器,美国PerkinElmer公司);电子分析天平(XS205型,瑞士梅特勒公司);微波消解仪(ETHOS A型,意大利Milestone公司);电热板(EH20A型,北京莱伯泰科仪器股份有限公司);石墨管(端盖THGA型,美国PerkinElmer公司);铜空心阴极灯(美国PerkinElmer公司);匀浆机(B-400型,瑞士步琦公司)。

2.2 试剂与材料

新鲜樱桃:北京市场采购。

超纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}@25^\circ\text{C}$,北京中扬永康环保科技有限公司)

硝酸(BV-III级,北京化学试剂研究所)

过氧化氢(优级纯,西陇化工股份有限公司)

所有玻璃器皿及消解内罐清洗后用10%硝酸浸泡过夜,超纯水冲洗干净,自然干燥后备用。

铜标准溶液(GBW 08615, 1000 mg/L,中国计量科学研究院)

硝酸钡(10000 mg/L,美国PerkinElmer公司):使用时用0.2%硝酸稀释10倍使用。

生物成分分析标准物质(GBW 10021,地球物理地球化学勘察研究所)。

2.3 试验方法

2.3.1 样品处理

样品采集后装入洁净的聚乙烯塑料袋,置于保温箱中低温运送至实验室内,除去表面灰尘,取可食用部分切碎捣成匀浆备用。

2.3.2 样品消解方法

微波消解法:准确称取匀浆后样品2 g(精确到0.0001 g)至四氟乙烯消解内罐中,加入混合酸,盖上消解罐内盖,置于电热板上 120°C 预消解1 h,待冷却后套上消解罐外罐,安装好,放入微波消解仪中,按微波消解程序进行消解。消解完成后待温度冷却至小于 60°C ,取出,置于电热板上 150°C 赶酸至0.5~1.0 mL左右,取出,冷却至室温,用0.2%的硝酸溶液多次冲洗消解罐内壁,将罐内溶液转移定容至50 mL,混匀待用。不加试样按以上步骤同时消解做空白对照。

2.3.3 仪器工作条件

(1) 石墨炉工作条件

测定波长: 324.75 nm; 灯电流: 15 mA; 狭缝宽度0.7 nm; 背景校正方式: 塞曼效应; 测量方式: 峰面积积分。

原子吸收光谱仪升温程序见表1,进样量为15 μL ,基体改进剂为硝酸钡,采用共进方式加入,进样量为5 μL 。

(2) 微波消解程序

本研究的微波消解程序如表2所示。

表1 石墨炉升温程序

步骤#	温度 /°C	升温时间/s	持续时间 /s	内部流量	气体类型
1	110	1	30	250	氩气
2	130	15	30	250	氩气
3	1200	10	50	250	氩气
4	2000	0	5	0	氩气
5	2450	1	3	250	氩气

表2 微波消解程序

步骤#	消解温度/°C	消解/保持时间/min	消解功率/W
1	100	5	1000
2	150	5	1000
3	180	10	1000
4	180	10	1000

2.3.4 标准曲线绘制

铜标准使用液: 吸取铜标准溶液(1000 mg/L)10 mL于100 mL容量瓶中, 以硝酸(0.2%)定容至刻度。如此经多次稀释成0、5、10、15、20、25 ng/mL浓度的铜标准使用液。

按照仪器工作条件, 以硝酸钡(1000 mg/L)为基体改进剂, 采用自动进样方式, 进样量为15 μL, 用石墨炉原子吸收法测定铜标准使用液。以铜浓度为横坐标 X, 以吸光度为纵坐标 Y 绘制铜标准曲线, 结果见图1, 测得的标准曲线方程为 $Y=0.00381X+0.00017$, 线性系数 $r^2=0.9999$ 。

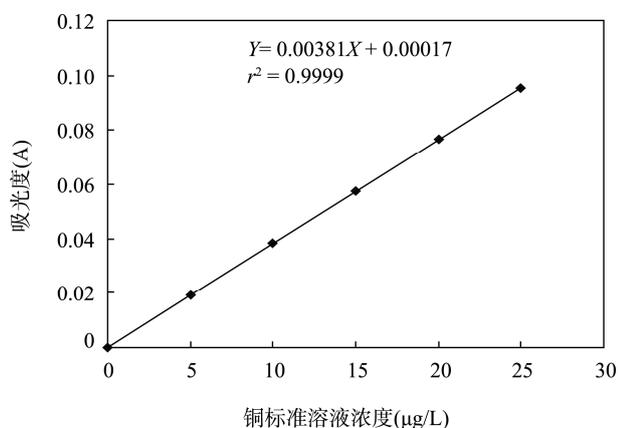


图1 铜标准曲线

Fig. 1 The standard curve of copper

2.3.5 样品中铜含量的测定

称取制备好的样品, 使用微波消解法进行消解, 转移定容后使用石墨炉原子吸收法测得其吸光度值, 代入标准曲线的一元线性回归方程中, 计算样品消化液中的铜含量。按如下公式计算:

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \times V}{m \times 1000}$$

式中: X——样品中铜含量, 单位为 mg/kg;

C_1 ——样品消化液中铜含量, 单位为 ng/mL;

C_0 ——空白消化液中铜含量, 单位为 ng/mL;

m——样品质量, 单位为 g;

V——样品消化液总体积, 单位为 mL;

1000——换算系数。

2.3.6 微波消解法条件优化

(1) 消化用混合酸的比例和用量对铜含量测定的影响

称取3 g的样品, 使用不同比例的混合酸(硝酸:过氧化氢=4.5:1(V:V), 硝酸:过氧化氢=4:1(V:V)), 按照微波消解程序进行消解, 测定样品中的铜含量。研究混合酸加入量以及比例对石墨炉测定样品中的铜含量的影响。

(2) 样品质量对铜含量测定的影响

利用上述确定好的最佳比例用量的混合酸, 分别称取不同质量的样品, 按照微波消解程序进行消解, 测定样品溶液中的铜含量。研究样品不同的称取质量对石墨炉测定样品中铜含量的影响。

2.3.7 精密度试验

根据本实验优化的最佳条件, 对生物成分分析标准物质(GBW 10021)重复测定7次, 算出相对标准偏差^[12]。

2.3.8 回收率试验

随机选取一份樱桃样品, 取4组平行样, 每组做2次平行。一组直接在本实验确定的最佳条件下消解, 分别计算样品中铜的含量, 平均后算出样品中铜含量, 另外3组分别加入10、20、30 ng/mL的铜标准液1 mL(即含10、20、30 ng铜)进行消解, 测定后计算回收率^[13]。计算公式如下:

$$P = \frac{C_2 - C_1}{C_3} \times 100\%$$

式中: P——加标回收率, 单位为 %;

C_1 ——样品浓度, 单位为 ng/mL;

C_2 ——加标后样品浓度, 单位为 ng/mL;

C_3 ——加标量, 单位为 ng/mL。

2.3.9 检出限测定

吸取样品的空白溶液,使用石墨炉原子吸收重复测定21次,根据绘制好的标准曲线方程,计算空白溶液的标准偏差,最后根据公式计算检出限^[14]。计算公式如下:

$$MDL = \frac{3 \times S_b}{b}$$

式中:MDL——检出限;

S_b ——空白溶液的标准偏差(测定次数21次);

3——置信水平为90%时,检出限系数。

3 结果与分析

3.1 混合酸比例和用量

参考周志、徐秋生、许敏伟等研究结果^[15-18],本文使用不同比例的“硝酸-过氧化氢”混合酸(硝酸:过氧化氢=4.5:1(V:V),硝酸:过氧化氢=4:1(V:V))消化体系使用微波消解法按照相同的微波消解程序见表2,进行消解。

多次试验结果表明,使用8 mL硝酸+2 mL过氧化氢进行消解能获得澄清透明,无残渣析出,消解完全彻底的消解液。混合酸添加量较少时样品消解不完全,铜含量的测定值不准确,消解液过多会增加罐内压力过大,影响最终结果,另外根据微波消解系统的要求,消解液体积不能少于8 mL,因此本文选择了消解液用量为10 mL,硝酸:过氧化氢=4:1为混合酸的最佳添加量。

3.2 样品质量的选择

从微波消解的原理分析,微波可对样品内部直接加热,微波也能不借助介质的传导直接进入样品内

部。但是微波消解的效果会受样品量的影响,样品量过大时会导致罐内压力过大,微波热损失增加,消解时间变长,样品量过小会使得相应的样液中铜浓度无法落在标准曲线横坐标的中间,进而使得方法的准确性降低,影响最终结果。经过多次试验,当样品量在2 g左右时,使用微波消解法,按微波消解程序(见表2)消解10 min,样品消解完全,消解液中的铜浓度正好对应标准曲线横坐标的中间位置。

3.3 精密度

本文通过对生物成分分析标准物质(GBW 10021)进行7次重复分析测定,做精密度试验。按微波消解法进行消解,采用石墨炉原子吸收法测定铜含量,结果见表3。

结果表明,成分分析标准物中铜元素含量(标准值为 8.7 ± 0.5 mg/kg)为8.63 mg/kg, RSD%为1.06,说明本方法有较好的精密度。

3.4 回收率试验

随机选择一份樱桃样品,在与测定样品相同的条件下,分别平行2次加入不同量的铜标准溶液,做回收率试验。按微波消解法进行消解,采用石墨炉原子吸收法测定铜含量,加标回收率见表4

结果表明,加标回收率为97.7%~103.5%,说明该方法回收率良好,能够满足实际检测的需要。

3.5 检出限

按照微波消解方法,采用石墨炉原子吸收法测定,对样品空白溶液进行21次重复测定,测定本方法检出限。测定结果,溶液中铜含量的检出限为0.236 ng/mL。

表3 精密度试验结果
Table 3 The results of precision experiment

样品编号#	测定结果(mg/kg)	平均值(mg/kg)	标准参考值(mg/kg)	标准偏差(RSD)	相对标准偏差(RSD%)
1	8.67				
2	8.50				
3	8.72				
4	8.75	8.63	8.7±0.5	0.092	1.06
5	8.65				
6	8.54				
7	8.60				

表 4 樱桃回收率试验结果
Table 4 The recovery results of cherry sample

本底值(mg/kg)	加标量(ng/mL)	加标后(mg/kg)	回收率(%)
0.88	10	1.09	98.0
	10	1.10	101.0
	20	1.44	103.5
	20	1.32	101.5
	30	1.55	98.3
	30	1.53	97.7

3.6 实际样品分析

对北京市场采集的 63 份樱桃样品进行测定, 最终测得樱桃中铜含量范围为 0.27~4.32 mg/kg。其中只有一份样品含量小于 0.4 mg/kg, 占全部样品的 1.59%, 两份样品含量大于 2 mg/kg, 占全部样品的 3.17%, 含量范围在 0.4~0.5 mg/kg 的样品占全部样品的 4.76%, 含量范围在 0.5~1.0 mg/kg 的样品占全部样品的 76.2%, 含量范围在 1.0~2.0 mg/kg 的样品占全部样品的 14.3%。总体看, 超过 96% 的样品含量小于 2.0 mg/kg。参考《NY/T 844-2004 绿色食品温带水果》中的规定, Cu 10 mg/kg, 可以看出, 本次测定的樱桃样品的铜含量较低, 全部远远小于上述标准的规定, 可以放心食用。

4 结 论

通过试验, 确定样品称取质量为 2 g, 采用 8 mL 硝酸+2 mL 过氧化氢的混合酸比例, 使用梯度升温的微波消解程序, 可以有效简化了操作过程, 提高实际分析工作的效率。该方法检出限、精密度、回收率均能满足实际的检测要求, 测定结果准确可靠。

参考文献

- [1] 欧阳甜甜, 张小芳, 王联芝, 等. 火焰原子吸收分光光度法测定水果中的铜含量[J]. 化学与生物加工, 2014, 31(4): 69-70.
OuYang TT, Zhang XF, Wang LZ, *et al.* Determination of copper content in fruit by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chem Bioeng, 2014, 31(4): 69-70.
- [2] 马宏飞, 王晓珍, 李薇, 等. 火焰原子吸收法测定蔬菜中铜的含量[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(12): 329-330.
Ma HF, Wang XZ, Li W, *et al.* Flame atomic absorption method for determining the content of copper in vegetables [J]. Jiangsu Agric Sci, 2012, 40(12): 329-330.
- [3] 吴晓, 张良晓, 李培武, 等. 粮食中重金属检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 2358-2363.
Wu R, Zhang LX, Li PW, *et al.* Research progress on analytical methods for heavy metals in grains [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 2358-2363.
- [4] 陈宏, 张晗, 封丽, 等. 薄膜梯度扩散-石墨炉原子吸收光谱法测定自来水中痕量 Cd(II)[J]. 食品科学, 2015, 36(4): 185-188.
Chen H, Zhang H, Feng L, *et al.* Determination of trace cadmium in tap water by diffusive gradients in thin-films technique combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Sci, 2015, 36(4): 185-188.
- [5] 刘华. 微波消解技术在分析食品中微量元素方面的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(4): 406-408.
Liu H. The technical application of the method breaking down the food sample in the special microwave oven for analyzing micro-element [J]. Chin J Health Lab Tech, 2001, 11(4): 406-408.
- [6] 黎中良, 黄志伟. 微波消解-原子吸收光谱法测定大蒜中镁钙锌铜锰铁的含量[J]. 微量元素与健康研究, 2006, 23(1): 40-42.
Li ZL, Huang ZW. Determination of Mg, Ca, Zn, Cu, Mn and Fe in garlic by microwave digestion-atomic absorption spectrometry [J]. Stud Trace Elements Health, 2006, 23(1): 40-42.
- [7] 黄志伟, 黎中良, 韦庆敏. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定紫菜中八种微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2007, 14(1): 41-44.
Huang ZW, Li ZL, Wei QM. Determination of eight trace element in laver by digestion-flame atomic absorption [J]. Guangdong Trace Elements Sci, 2007, 14(1): 41-44.
- [8] 杨屹, 侯翔燕, 王书俊, 等. 微波消解-AAS 法测芦荟中微量元素金属元素锌、锰、镉、铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1672-1675.
Yang Y, Hou XY, Wang SJ, *et al.* Determination of Trace Zinc, Manganese, Cadmium and Lead in Aloe by microwave-digestion atomic absorption spectrometry [J]. Spectrosc Spect Anal, 2004, 24(12): 1672-1675.
- [9] 张慧, 高勤芬, 李鑫, 等. 微波消解-ICP-AES 法同时测定火腿中多种元素[J]. 食品与机械, 2010, 26(1): 61-63.
Zhang H, Gao QF, Li X, *et al.* Simultaneous determination of multi-elements in ham by microwave digestion and ICP-AES [J]. Food Mach, 2010, 26(1): 61-63.
- [10] 李晶, 王芬. 火焰原子吸收光谱法测定冬枣中的铁和锌[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2591-2594.
Li J, Wang F. Determination of iron and zinc in winter jujube by

- flame atomic absorption spectrometry [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2013, 30(5): 2591–2594.
- [11] 廖丰华, 陈宜, 阳群, 等. 微波消解-原子吸收光谱法测定马鞭草中重金属元素的含量[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(19): 74–75, 158.
Liao FH, Chen Y, Yang Q, *et al.* Determination of heavy metals contents in *Verbena officinalis* L. by microwave digestion-AAS method [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2015, 43(19): 74–75, 158.
- [12] Järup L, Akesson A. Current status of cadmium as an environmental health problem [J]. *Toxicol Appl Pharm*, 2009, 238(3): 201–208
- [13] 温圣平, 向国强, 王瑞丽, 等. 浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定大米样品中的痕量镉[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2010, 31(2): 66–70.
Wen SP, Xiang GQ, Wang RL, *at al.* Determination of trace cadmium in rice samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry [J]. *J Henan Univ Technol (Nat Sci Edit)*, 2010, 31(2): 66–70.
- [14] IUPAC. IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature [S]. 1998.
- [15] 周志, 唐巧玉, 汪兴平, 等. 微波消解-原子吸收法快速测定莼菜中铜、锌的含量[J]. *食品科学*, 2007, 28(6): 285–287.
Zhou Z, Tang QY, Wang XP, *et al.* Microwave digestion atomic absorption spectrometry determination of copper, zinc in *braseniashreberi* [J]. *Food Sci*, 2007, 28 (6): 285–287.
- [16] GB/T23375-2009 蔬菜及其制品中铜、铁、锌、钙、镁、磷的测定[S].
GB/T23375-2009. Determination of copper, iron, zinc, calcium, magnesium and phosphorus content in vegetables and derived products [S].
- [17] 徐秋生, 徐叶美. 微波消解-火焰原子吸收法测定平湖糟蛋中锌含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(5): 1533–1536.
Xu QS, Xu YM. Determination of zinc content in Pinghu egg preserved in rice wine by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(5): 1533–1536.
- [18] 许敏伟, 陈靓, 赵演. 微波消解-火焰原子吸收法检测肉制品中的锌元素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 8(4): 1161–1164.
Xu MW, Chen L, Zhao Y. Detection of zinc in meat products by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 8(4): 1161–1164.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



刘 静, 主要研究方向为农产品质量检测。

E-mail: liuj@nercita.org.cn



马智宏, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。

E-mail: mazh@nercita.org.cn