

# 铅离子印迹固相萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定高盐食品中铅的含量

李 谦<sup>1</sup>, 孙少忆<sup>1</sup>, 张学玲<sup>1</sup>, 康 澍<sup>2</sup>, 兰 天<sup>2</sup>

(1. 宁夏回族自治区食品检测研究院, 银川 750000; 2. 北京普析通用仪器有限责任公司, 北京 101100)

中图分类号: O657. 31

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2024)10-1082-03

食品中重金属元素广泛存在, 是人体摄入重金属元素的主要途径<sup>[1-2]</sup>。食品接触材料、包装、农药或加工助剂等中均可能含有铅, 通过食品被人摄入并在体内蓄积<sup>[3]</sup>, 引起各种疾病, 甚至癌症<sup>[4-5]</sup>, 对人体健康产生威胁<sup>[6]</sup>。

石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)是常用的检测食品中重金属元素含量的方法, 具有选择性强、操作灵活、准确度高以及适用范围广等优势<sup>[7]</sup>, 但是GFAAS分析高钠食品<sup>[8]</sup>还存在一定困难<sup>[9]</sup>。国内外学者在分析高盐食品中铅时, 常采用加入基体改进剂、有机溶剂萃取、基体匹配(标准加入)和直接稀释等进行方法改进。其中: 基体改进剂能力有限, 样品含盐量较高时无法克服背景干扰, 而且蒸发出的盐分会污染石墨锥和炉体, 而残留在石墨管中的盐分影响后续样品分析; 有机溶剂萃取法操作步骤繁琐, 不适用于批量样品分析, 且有机溶剂影响操作人员的健康; 基体匹配法污染仪器, 不适用于批量样品检测; 直接稀释法在降低高盐样品背景时会同步稀释样品中重金属元素的含量, 造成测定结果不准确。

金属离子印迹聚合物固相萃取技术可有效去除背景干扰和富集目标重金属元素<sup>[10]</sup>, 从而降低方法检出限, 提高检测准确度<sup>[11-12]</sup>, 但还未发现该技术在高盐食品铅含量测定中的应用。鉴于此, 本工作利用铅离子印迹固相萃取柱(简称印迹SPE柱)分离目标物与高盐成分, 解决了GFAAS分析高盐样品时背景高的问题, 可为高盐食品中铅含量的测定提供技术支撑。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

TAS-A3型原子吸收分光光度计; Supelco-24孔型

真空固相萃取装置; SQP型电子天平(0.1 mg); Milli-Q Academic型纯水仪; 印迹SPE柱(1 g/30 mL)。

铅标准储备溶液: 1 000 mg·L<sup>-1</sup>。

铅标准中间液: 1.0 mg·L<sup>-1</sup>, 取适量铅标准储备溶液, 用1%(体积分数, 下同)硝酸溶液稀释而成。

铅标准溶液系列: 取适量铅标准中间液, 用1%硝酸溶液逐级稀释, 配制成0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 μg·L<sup>-1</sup>的铅标准溶液系列。

硝酸、乙酸钠、氨水、冰乙酸均为优级纯; 试验用水为一级水, 由实验室自制; 食盐、酱油、烤面筋、海米、咸话梅、火锅底料、鸡精等高盐食品样品均采购于市场。

### 1.2 仪器工作条件

灯电流2.0 mA; 狭缝宽度0.4 nm; 检测波长283.31 nm; 灰化温度450 °C; 原子化温度1 800 °C; 烧净温度1 900 °C。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 消解

取1.0 g高盐食品样品于玻璃烧杯中, 置于电热板上, 加入10 mL硝酸, 于180 °C消解至透亮, 赶酸, 将溶液浓缩至0.5 mL, 转移至10 mL比色管内, 用水稀释至10 mL, 待净化。

#### 1.3.2 净化和测定

将印迹SPE柱装在SPE装置上, 用2 mol·L<sup>-1</sup>硝酸溶液10 mL活化。用真空泵调节负压, 使溶液过柱流量小于3 mL·min<sup>-1</sup>。用30 mL水分6次(每次5 mL)淋洗印迹SPE柱内壁, 弃去流出液, 抽干柱子; 将10 mL 0.02 mol·L<sup>-1</sup>乙酸钠-乙酸缓冲溶液(pH 5.5)注入印迹SPE柱, 弃去流出液; 用5 mL水淋洗印迹SPE柱内壁, 弃去流出液, 重复该过程直至流出液酸度达到pH 5.0。将待净化液注入印迹SPE柱, 以1.0 mL·min<sup>-1</sup>流量过柱, 弃去流出液; 用15 mL水淋洗印迹SPE柱, 弃去流出液。用

收稿日期: 2023-06-24

基金项目: 市场监督管理总局科研项目(2021MK115)

10 mL 5% (体积分数) 硝酸溶液(洗脱剂)洗脱, 以  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  流量收集洗脱液, 按照 1.2 节仪器工作条件测定。随同进行试剂空白试验, 用于扣除空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 印迹 SPE 柱对背景信号的消除

按照仪器工作条件分析净化前后的加标样品消解液和加标样品洗脱液(加标量  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 结果显示: 净化前, 加标样品消解液的吸收光谱图中样品峰的成形效果差、杂乱, 且有倒峰; 净化后, 加标样品洗脱液的吸收光谱图中样品峰峰形对称, 未观察到明显的背景峰, 说明印迹 SPE 柱净化效果较好。

### 2.2 上样前印迹 SPE 柱流出液酸度的选择

试验考察上样前印迹 SPE 柱流出液(柱后流出液)酸度分别为 pH 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0 时对加标样品(加标量  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 中铅回收率的影响, 结果见图 1。

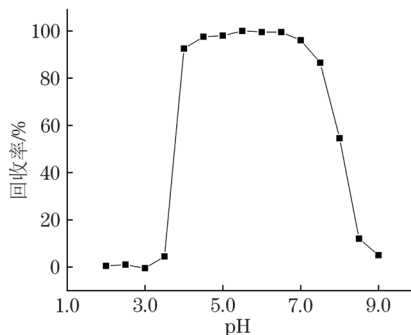


图 1 不同酸度柱后流出液中铅的回收率

Fig. 1 Recoveries of lead in post column effluents with different acidity

由图 1 可知: 柱后流出液酸度为 pH 4.0~7.0 时, 铅回收率大于 90.0%。而 pH 小于 4.0 或 pH 大于 7.0 时, 铅回收率均在 20.0% 以下, 推测 pH 过小时, 印迹 SPE 柱中残留的  $\text{H}^+$  较多, 会与  $\text{Pb}^{2+}$  形成竞争吸附; pH 过大时, 虽然  $\text{H}^+$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的竞争吸附减弱<sup>[13]</sup>, 但是  $\text{Pb}^{2+}$  可能形成氢氧化物沉淀<sup>[14]</sup>。因此, 试验选择将柱后流出液的酸度调节至 pH 5.0 后再上样。

### 2.3 洗脱条件的选择

#### 2.3.1 洗脱剂体积分数及用量

试验考察了洗脱剂硝酸溶液体积分数分别为 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6% 时对加标样品(加标量  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 中铅回收率的影响, 结果显示: 铅

的回收率随着洗脱剂体积分数的增加先增加; 在小于 4% 时趋于平缓(100% 附近)。综合考虑试验成本和回收率, 试验选择洗脱剂的体积分数为 5%。

试验进一步考察了洗脱剂用量分别为 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mL 时对加标样品(加标量  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 中铅回收率的影响, 结果见图 2。

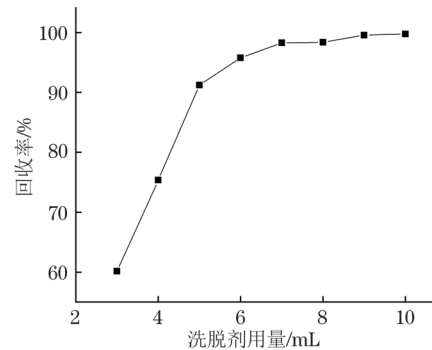


图 2 不同用量洗脱剂下铅的回收率

Fig. 2 Recoveries of lead under eluants with different amounts

由图 2 可知, 铅的回收率随着洗脱剂用量的增加而逐渐增加, 在洗脱剂用量达到 10 mL 时回收率较高, 因此试验选择的洗脱剂用量为 10 mL。

#### 2.3.2 洗脱流量

试验考察了洗脱流量分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时对加标样品(加标量  $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 中铅回收率的影响, 结果见图 3。

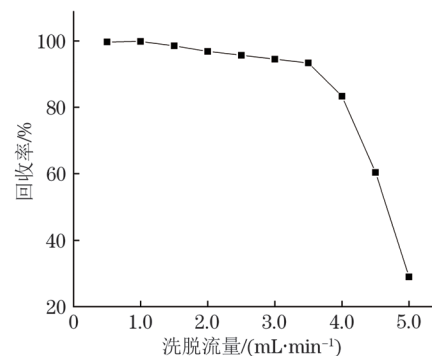


图 3 不同洗脱流量下铅的回收率

Fig. 3 Recoveries of lead under different elution flow rates

由图 3 可知: 在洗脱流量不大于  $3.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 铅回收率略有减小但是整体变化不大, 洗脱流量为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时铅的回收率较大; 在洗脱流量为  $4.0 \sim 5.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 铅的回收率快速减小, 推测流量过大导致柱穿透, 引起沟流效应, 严重影响了洗脱效果。因此, 试验选择的洗脱流量为  $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2.4 标准曲线、检出限和测定下限

按照仪器工作条件测定铅标准溶液系列,以铅的质量浓度为横坐标,其对应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。结果显示:铅的质量浓度在 $30.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内与对应的吸光度呈线性关系,线性回归方程为 $y=5.270 \times 10^{-3}x-2.300 \times 10^{-3}$ ,相关系数为0.999 3。

按照试验方法连续分析试剂空白溶液11次,计算11次测定值的标准偏差( $s$ )。以 $3s$ 计算检出限,所得结果为 $0.012 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;以 $10s$ 计算测定下限,所得结果为 $0.036 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

## 2.5 样品分析

按照试验方法分析7种高盐食品,每种样品进行6次平行试验,计算测定值的相对标准偏差(RSD);对上述样品进行两个浓度水平的加标回收试验,每个浓度水平均进行3次平行试验,计算回收率。上述试验的分析结果见表1。

表1 样品分析结果( $n=6$ )

Tabl. 1 Analytical results of samples( $n=6$ )

样品	测定值 $w/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD/%	回收率/%	
			$0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
食盐	0.027	12	92.2~104	99.0~106
酱油	0.012	7.3	94.5~102	94.1~99.6
烤面筋	0.311	2.3		101~102
海米	0.702	1.5		89.8~110
咸话梅	0.431	2.0		84.7~112
火锅底料	0.434	1.9	72.5~123	89.0~103
鸡精	0.022	7.3	91.2~107	93.5~104

由表1可知:7种高盐食品中铅的检出量为 $0.012 \sim 0.702 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,测定值的RSD为1.5%~12%,回收率为72.5%~123%,符合GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》的要求。

本工作采用铅离子印迹固相萃取-GFAAS法测定高盐食品中铅的含量,方法所得样品峰峰形对称,背景扣除干净,具有一定应用推广价值。

## 参考文献:

- [1] 孙帅,耿柠波,郭崔崔,等.我国东部沿海地区蔬菜中重金属累积分布特征及居民膳食暴露评估[J].环境科学,2021,42(11):5519-5525.
- [2] 宋美英,冯志强,郭秋兰,等.石墨炉原子吸收光谱法测定高盐食品中重金属的研究进展[J].食品与发酵科技,2015,51(4):92-95.
- [3] 李娟,王艳敏,胡玲玲,等.江西省食品中铅和镉污染调查及健康风险评估[J].现代预防医学,2023,50(3):446-450.
- [4] 朱晓霞.抗重金属镉、铅单克隆抗体、单链抗体的研制及单链抗体三维结构的模建[D].南京:南京农业大学,2007.
- [5] 孟登辉,曹慧,徐斐,等.双频超声辅助酶解提取-石墨炉原子吸收光谱法测定玉米中镉和铅[J].分析试验室,2022,41(1):75-80.
- [6] 王秀珍.加强重金属污染防治刻不容缓[J].化工管理,2012(6):31-34.
- [7] 肖猷雷,周俊帆,黄夏,等.食品中重金属元素检测方法研究进展[J].中国食品,2023(8):75-77.
- [8] 食品安全标准与监测评估司.中国居民减盐核心信息十条[EB/OL].(2019-08-19)[2023-6-20].<http://www.nhc.gov.cn/sps/s7886t/201908/954dca7d6c294e228ea8768409764e3f.shtml>.
- [9] 何健,宦海霞,马卉,等.静态吸附离子交换技术分离测定食盐中铜离子的方法:106053359A[P].2016-10-26.
- [10] 王玲玲,闫永胜,邓月华,等.铅离子印迹聚合物的制备、表征及其在水溶液中的吸附行为研究[J].分析化学,2009,37(4):537-542.
- [11] 梁维新,潘佳钊,宋玉梅,等.基于离子印迹聚合物微球固相萃取/微波等离子体发射光谱法测定地表水中痕量铅[J].分析测试学报,2018,37(8):919-924.
- [12] 秦冲,陈贝贝,何蔓,等.离子印迹磁固相萃取-石墨炉原子吸收光谱法联用分析环境水样中痕量Ni(II)[J].分析科学学报,2014,30(6):783-788.
- [13] 路晏红,李璐玮,关键,等.响应面优化镉离子印迹材料对废水中镉的吸附[J].太原理工大学学报,2017,48(6):919-923.
- [14] 谢泸漫,张曼秋,付小君.不同pH条件下铅污染土壤中铅的解吸动力学研究[J].环境与发展,2020,32(11):109-110.