两种消解方法在火焰原子吸收光谱法测定马氏珠母贝中微量镉的比较

吴育廉[1]，杨捷[1]，廖艳[1]，吴晓萍[2]
（1. 广东海洋大学生化中心，广东湛江 524088）（2. 广东海洋大学食品科技学院，广东湛江 524088）

摘要：比较两种样品消解方法即高压密封消解法和常规湿法消解法，用火焰原子吸收光谱法测定马氏珠母贝中微量镉的含量。结果表明：测定采用高压消解罐法消解的马氏珠母贝中镉含量为 60.96 mg/kg，湿法消解法的为 61.65 mg/kg，测定结果没有明显差异，测定 RSD 均小于 3%，回收率结果分别为 97.44~101.29%和 96.77~102.19%。两种消解方法相对设备要求简单，花费少，均能满足分析测定要求，符合绝大部分实验室条件，相比之下高压密封消解操作更简单，方便，消耗酸量更少。

关键词： 火焰原子吸收；马氏珠母贝；镉；湿法消解；高压密封消解
文章篇号：1673-9078(2013)6-1406-1408

Comparison of Two Digestion Methods for Determination of Cadmium in *Pinctada martensii* by Flame Atomic Absorption Spectrometry

WU Yu-lian[1], YANG Jie[1], LIAO Yan[1], WU Xiao-ping[2]
(1.Biochemistry Center, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)
(2.College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China）

Abstracts: Two kinds of sample digestion methods, high pressure airproof digestion and conventional wet digestion, were tested for determination of cadmium content in *Pinctada martensii* by flame atomic absorption spectrometry. The results showed that the cadmium contents in *Pinctada martensii* by high pressure digestion digestion and wet digestion were 60.96 mg/kg and 61.65 mg/kg, respectively. The RSD were less than 3% and the recovery by the two methods were 97.44~101.29% and 96.77~102.19%, respectively. Both of the two methods required relatively simple equipments and low cost. Digestion with high pressure airproof was more facile, convenient and needed less consumption of acid than wet digestion.

Key words: FAAS; *Pinctada martensii*; cadmium; wet digestion; digestion with high pressure airproof

马氏珠母贝(*Pinctada martensii*)又名合浦珠母贝，是我国南方海水珍珠养殖的主要品种，也是我国人工培养海水珍珠养殖最广，数量最大的主要贝类，主要分布于海南、广东、广西和福建等省。贝肉细嫩味美，除了一部分直接食用外，大部分作饲料原料。亦有将其贝肉制成罐头或其他风味食品，或提取其活性成分如酶解蛋白、降血压肽、糖胺聚糖等[1~6]。但贝类属于滤食性的底栖生物，对重金属具有很强的富集能力，所以造成贝类中体内重金属含量极易超标[7]。而直接食用这些重金属超标的贝肉或深加工的贝肉产品时，可使重金属通过食物链传递到人，直接危害人类的身体健康。

镉是污染环境的有毒重金属之一，是慢性蓄积性体健康。毒物，对肾脏、骨骼、肺、肝、神经系统以及血液系统均可产生毒性，并且具有致癌、致畸和致突变的作用。联合国环境规划署提出 12 种具有全球性意义的危险性物质，镉被列为首位。在当今世界主要研究的毒素中，镉位居第三位，其毒性作用已引起国内外学者的广泛关注[8]。

目前，测定重金属镉的方法应用最多的是原子吸收光谱法[9~13]。而试样的消化方法有干法灰化、湿法消解、高压密封消解和微波消解法等，这些方法各有优劣。干法灰化花费时间较长，基本无环境污染，但镉元素容易造成损失；湿法消解消化彻底，要消耗大量的酸，对环境影响较大；高压密封消解耗酸量少，但单个样品消解所需时间较长；微波消解需要专门的设备，价格昂贵，消解快速，但受称样量的限制，对

收稿日期：2013-01-31
基金项目：广东省科技厅项目（2010B020313005）
作者简介：吴育廉（1977-），男，实验师，主要从事化学实验教学和实验室管理工作
通讯作者：杨捷

含镉量过低的样品，难以准确检测[14~15]。为了更好地对这些贝肉进行深加工利用，监测其镉含量水平，本文采用火焰原子吸收光谱法测定马氏珠母贝中重金属镉的含量，比较了混合酸湿法消解和高压密封消解对测定镉含量的影响。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

Z-5000 塞曼原子吸收分光光度计，日本日立公司；镉空心阴极灯，北京有色金属研究院；Milli-Q Academic 超纯水机，美国 Millipore；AUY220 电子天平，日本 SHIMADZU；钢衬 F4 消解罐，江苏正红塑料厂；B-2.4 恒温电热板，上海崇明实验仪器厂；GR-76 热空气消毒箱，上海博讯。

镉标准贮备液（1 mg/mL）：国家标准溶液 GSB G 62040-90，国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。分析时逐级稀释至所需浓度 10.0 μg/mL。

贻贝 GBW08571（中科院生态环境研究所国家海洋局第二海洋研究所）。

试验用水为超纯水，实验用玻璃器皿如容量瓶、烧杯、三角锥瓶等均用（1+4）的硝酸浸泡 24 h，依次用自来水、单蒸水、超纯水冲洗 2~3 次，烘干备用。

1.2 试验材料

马氏珠母贝 Pinctada martensii（湛江徐闻）。

1.3 仪器工作条件

本试验中所用日立 Z-5000 原子吸收分光光度计的仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of the instrument

元素	波长/nm	灯电流/mA	带宽/nm	燃烧器高度/mm	乙炔流量/(L/min)	空气流量/(L/min)	背景校正方式
Cd	228.8	4.0	1.3	2	2.0	15.0	塞曼效应

1.4 试验方法

先用自来水多次冲洗贝壳表面，开壳取出贝肉，依次用自来水、单蒸水、超纯水多次反复冲洗，滤干水分，匀浆。经冷冻干燥后，用搅拌机打成粉末，过 300 μm 筛子，置于广口瓶中，干燥器中保存。称样前，80 ℃烘箱中烘干 4 h 后，冷却后称样。

1.4.1 高压密封消解法

称取马氏珠母贝称约 0.25 g 于 F4 消解内罐，加入 5 mL 硝酸微热，样品溶解后静置过夜，次日再加入 5 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢，把 F4 消解内罐放入不锈钢外罐中，旋紧盖子，置于 130 ℃烘箱恒温 3 h，冷却到室温，取出内罐，置于 95 ℃水浴下挥发酸 30 min，转移到 50 mL 容量瓶，定容到刻度待测。同时做试剂空白。

1.4.2 湿法消解法

称取马氏珠母贝称约 0.25 g 于 250 mL 三角锥瓶，加入硝酸:高氯酸=4:1 的混合酸 5 mL，微热，待样品溶解后静置过夜。次日再加入 5 mL 混酸，盖上小漏斗，置于电热板上低温加热消解至棕色烟冒尽，然后升高温度加热至样品清亮。待消化液清亮后，继续加热至白烟散尽呈盐湿状，冷却，用水冲洗瓶内壁两三次，冷却后，加入少量水微热溶解，转移入 50 mL 容量瓶，用 1%（*V*/*V*）稀硝酸定容到刻度待测。同时做试剂空白。

1.5 镉标准曲线的绘制

准确移取 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 浓度为 10.0 μg/mL 的镉标准溶液，分别加入在 8 个 50 mL 容量瓶中，用 1% (*V*/*V*)稀硝酸定容。镉标准系列浓度即为 0.00、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μg/mL。在仪器选定工作条件下，分别测定对应的吸光度，以镉的浓度为横坐标，测得的吸光度值为纵坐标，绘制吸光度-浓度的关系曲线。

1.6 样品的测定

按仪器选定的工作条件下，测定样品消解液吸光度，根据标准曲线的线性回归方程计算其浓度，算出马氏珠母贝中镉的含量。

2 结果与讨论

2.1 线性范围、检出限和精密度

在选定仪器工作条件下绘制工作曲线，线性回归方程为 y=0.104x-0.0001，相关系数 r=0.9998，线性范围为 0.05~1.00 μg/mL。连续测定空白溶液 11 次，据 3 倍标准偏差除以标准曲线斜率计算出方法的检出限为 0.00686 μg/mL。对 1.00 μg/mL 的标准镉溶液连续测定 12 次，RSD 为 0.34%，精密度较高。

2.2 样品中镉含量分析与精密度对比

表 2 样品分析结果

Table 2 Analytical results of the samples

样品名称	消化方法	测定结果/(mg/kg)	平均值	RSD/%
马氏珠母贝	高压消解罐消解	60.77,62.38,60.34,60.55,61.13,60.56	60.96	1.23
	湿法消解	59.60,61.47,63.16,61.43,61.51,62.73	61.65	2.03

按试验方法对马氏珠母贝进行消解，测定其镉含量，考察两种样品前处理方法对测定结果的影响，结果见表 2，经过高压密封消解的马氏珠母贝镉含量为 60.96 mg/kg，而湿法消解的测定结果为 61.65 mg/kg，测定结果 RSD 均小于 3%。表明这两种消解方法有较

高的精密度，均可作为马氏珠母贝镉含量测定的消解方法。

2.3 回收率和标准物质分析

在马氏珠母贝样品中加入一定量的标准溶液，按试验方法进行消解，在最佳的试验条件下进行测定镉的含量，并求出加标回收率，结果见表 3。经过高压密封消解测得的回收率结果为 97.44~101.29%，平均为 98.72%，湿法消解测得的回收率结果为 96.77~102.19%，平均为 99.79%，均符合分析要求。

表 3 回收率测定结果

Table 3 The results of recovery

样品名称	消化方式	样品含量/μg	加入量/μg	测定值/μg	回收率/%	平均回收率%
马氏珠母贝	高压消解罐消解	15.459	10.0	25.271	98.12	98.72
		15.307	10.0	25.051	97.44	
		15.557	10.0	25.359	98.02	
		15.362	10.0	25.491	101.29	
	湿法消解	16.097	10.0	26.195	100.98	99.79
		18.353	10.0	28.572	102.19	
		15.789	10.0	25.711	99.22	
		15.770	10.0	25.447	96.77	

分别用高压消解罐消解和湿法消解对标准物质贻贝(GBW08513)进行消解处理，测定结果见表 4，两种消化方法测定值均在标准值（4.5±0.5 μg/g）范围内，说明本方法准确、可靠，能够用于实际样品中镉的测定。

表 4 标准物质贻贝 GB08571 分析结果

Table 4 The Analytical results of Standard material Mytilus edulis

标准物质	标准值/(μg/g)	测定值(μg/g, n=3)	
		高压消解罐消解	湿法消解
贻贝 GB08571	4.5±0.5	4.31±0.13	4.41±0.37

3 结论

通过马氏珠母贝镉含量测定和回收率分析，以及标准物质分析可知，两种消解方法对测定马氏珠母贝中镉含量测定结果影响不大，均得满足分析要求。这两种消解方法对仪器设备要求比较低，花费少，绝大部分实验室均能满足要求。但湿法消解法消耗大量的酸，劳动强度大，消解的酸雾容易污染环境。高压密封消解操作简单、方便，酸消耗量少。

参考文献

[1] 刁石强,李来好,陈培基,等.马氏珍珠贝肉营养成分分析及评价[J].浙江海洋学院学报,2000,19(1):42-46

[2] 吴红棉,雷晓凌,洪鹏志,等.珠母贝糖胺聚糖的结构初探及其生理活性[J].水产学报, 2001,25(4):167-170

[3] 章超桦,刘亚,杨萍,等.马氏珠母贝肉酶解蛋白抗疲劳功能的初步研究[J].中国海洋药物杂志,2006,25(4):46-47

[4] 胡俊辉,魏仕才,夏杏洲,等.风味酶酶解马氏珠母贝肉的工艺研究[J].现代食品科技,2008,24(10):1019-1021

[5] 张静,杨萍,郝记明.马氏珠母贝肉风味软罐头的研制[J].食品工业科技,2008,29(9):172-173

[6] 张政委,刘旭辉,周俊峰,等.酶解马氏珠母贝肉制备降血压肽工艺条件优化[J].海洋科学,2008,32(8):25-29

[7] 翁焕新.重金属在牡蛎(*Crassostrea virginica*)中的生物积累及其影响因素的研究[J].环境科学学报,1996,16(1):51-58

[8] 李学鹏,段青源,励建荣.我国贝类产品中重金属镉的危害及污染分析[J].食品科学,2010,31(17):457-461

[9] 蔡慧华,彭速标.痕量镉测定方法的最新进展[J].理化检验-化学分册,2006,42(8):682-691

[10] 鞠兴荣,袁建.食品中限量元素分析样品的预处理技术进展[J].食品科学,2004,25(2):199-203

[11] 文国琴,何震.碘化钾-甲基异丁基甲酮萃取火焰原子吸收光谱法测定食品中痕量铅和镉[J].理化检测-化学分册,2010,46(8):965-966

[12] 高加龙,章超桦,梁家辉,等.湿法消化-石墨炉原子吸收法测定贝肉中镉含量的条件优化[J].现代食品科技,2012,28(11):1585-1589

[13] 张世仙,金茜.屋顶花园种植的金银花、竹荪中铅和镉含量及其评价[J].光谱实验室,2012,29(3):1449-1451

[14] 陈国友.不同消化方式测定大米与面粉中镉和砷的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(1):177-179

[15] 潘钢,张勇,周磊,等.测定川芎中有害金属元素的三种样品前处理方法的比较试验[J].理化检测-化学分册,2010,46(4):404-410