

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

高加龙^{1,2,3}, 章超桦^{1,2,3}, 梁家辉², 曹文红^{1,2,3}, 秦小明^{1,2,3}

(1. 水产品深加工广东普通高校重点实验室, 广东湛江 524088) (2. 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524088) (3. 国家贝类加工技术研发分中心(湛江), 广东湛江 524088)

摘要: 采用湿法消化-石墨炉原子吸收光谱法测定贝肉中的镉含量。将干法灰化和湿法消化两种样品前处理方法进行对比, 并研究几种常用基体改进剂对贝肉中镉原子吸收信号的影响, 优化了灰化温度和原子化温度, 建立湿法消化-石墨炉原子吸收光谱测定贝肉镉的方法。结果表明: 采用 0.2% 的钯标准溶液作为基体改进剂, 吸入量 6 μL , 在灰化温度 700 $^{\circ}\text{C}$, 原子化温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下检测, 方法的检出限 0.057 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 RSD 为 0.20%, 湿法消化法加标回收率 96.83%~100.18%。该方法检出限低, 线性关系好, 精密度和准确度均满足于贝类样品的测定。

关键词: 湿法消化; 石墨炉原子吸收光谱; 镉; 贝类

文章编号: 1673-9078(2012)11-1585-1589

Optimization for Determination of Cadmium in shellfishes by Wet Digestion and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

GAO Jia-long^{1,2,3}, ZHANG Chao-hua^{1,2,3}, LIANG Jia-hui², CAO Wen-hong^{1,2,3}, QIN Xiao-ming^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Aquatic Product Advanced Processing of Guangdong Higher Education Institutions, Zhanjiang 524088, China) (2. College of Food Science & Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China) (3. The Sub Centre (Zhanjiang) of National Technology and Research and Development of Shellfish Processing, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: The contents of cadmium in shellfishes were detected by wet digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry. Dry ashing and wet digestion, the two pre-treated methods were contrasted, and the effects of some matrix modifiers on the atomic absorption signals of cadmium in shellfish were studied, the ashing temperature and atomic temperature were optimized, the method of determination of cadmium in shellfish by using wet digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry was established. The results showed that: the detection limit of this method was 0.057 $\mu\text{g/L}$, RSD was 0.20%, spike recoveries were between 96.83% and 100.18%, under the condition of 0.2% Pd solution as matrix modifier with the volume of 6 μL , ashing temperature was 700 $^{\circ}\text{C}$, and the atomic temperature was 1100 $^{\circ}\text{C}$. This method could be used to determinate cadmium in shellfish.

Key words: wet digestion; graphite furnace atomic absorption spectrometry; cadmium; shellfish

镉是极具毒性的重金属之一, 也是环境中普遍存在的一种重金属。研究显示, 人类的活动正明显增加镉在全球环境中的排放^[1]。虽然目前镉在海水中是痕量级别, 但它很容易被海洋中的无脊椎动物积累^[2]。

收稿日期: 2012-07-12

基金项目: 国家现代农业产业技术体系(CARS-48), 广东海洋大学自然科学基金(1012118)

作者简介: 高加龙(1983-), 男, 实验师, 研究生, 研究方向为水产品深加工

通信作者: 章超桦(1956-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水产品加工及高值化利用

贝类生活位置比较稳定, 以微小生物为饵料进行滤食活动, 由于贝类的非选择性, 若其生存环境受到污染, 会将水中的泥沙、化学污染物、细菌、病毒等吸入体内, 通过富集作用, 积累高浓度的肠道致病菌、重金属、贝类毒素和其他有害物质, 对食用者的身体健康甚至生命构成威胁。因此, 对贝类中的镉含量检测尤为重要。

目前镉离子的传统检测方法有分光光度法(UV)、原子荧光光谱法(AFS)、原子吸收光谱法(AAS)^[3]、电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)^[4]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[5]和电化

学法^[6]等。分光光度法是利用显色剂与镉离子形成稳定的显色络合物后检测,分析成本低,但干扰因素较多,选择性差,灵敏度相对较低,而且部分样品还需有机溶剂萃取^[7,8]。原子荧光法分析成本低,但方法不被国际标准认可。电化学法是利用电流对时间的半微分值对电位的关系曲线为基础的新的分析方法^[9]。目前国内应用最多的是原子吸收法和电感耦合等离子体法,其中原子吸收法测定镉含量的国家标准最多。日本和欧美等发达国家多采用 ICP-MS 分析,但对国内用户而言,仪器成本略高,目前也正被广大用户接受和认可,国家标准方法也越来越多。本实验参考国标 GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定方法,对贝类样品测定的灰化温度、原子化温度、基体改进剂的种类及添加量等石墨炉原子吸收法的实验条件进行优化,测定了南海大宗贝类中的镉含量。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

企鹅珍珠贝 (*Pteria penguin*), 产地湛江, 2011 年 7 月采自于湛江流沙港; 波纹巴非蛤 (*Paphia undulata*)、太平洋牡蛎 (*Crassostrea gigas*)、江珧 (*Atrina bicolor*)、菲律宾蛤仔 (*Ruditapes philippinarum*)、缢蛏 (*Sinonovacula constricta*)、翡翠贻贝 (*Perna viridis*), 产地湛江, 2011 年 3 月购于湛江霞山水产品批发市场。牡蛎按照裙边、内脏、闭壳肌分解, 分别匀浆后 -18 °C 保存备用, 其他原料匀浆后 -18 °C 保存备用。

镉标准储备液, 1000 μg/mL, GBW08612, 国家标准物质研究中心; 钡标准溶液, 1000 μg/mL, GSB G 62038-90, 国家钢铁材料测试中心; 磷酸二氢铵、硝酸镁、硝酸均为优级纯。

1.2 仪器与设备

美国 Thermo SOLAAR M6 型原子吸收分光光度计, 带 GF95 型石墨炉, FS95 自动进样装置; Thermo 长寿命石墨管及镉空心阴极灯。所用玻璃容器均经 30% 硝酸浸泡过夜, 用超纯水清洗后烘干。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

湿法消化法: 准确称取 1.00 g 的样品于 250 mL 凯氏烧瓶中, 放入数粒玻璃珠防止暴沸, 加入 5 mL 硝酸 (65%) 与 5 mL 硫酸 (98%), 加盖放置片刻后置于可调电炉上低温消解, 待消化液剩余 1 mL 左右时将凯氏烧瓶取出冷却至室温, 再加入 5 mL 过氧化氢 (30%) 继续消化, 待消化液还有 1 mL 左右时加入 10 mL 超纯水消化赶酸, 一般要进行三至五次才能将

酸赶尽, 待溶液还有 1 mL 左右、透明无色状态时停止消化, 冷却至室温后, 将消化液洗入 25 mL 容量瓶中, 定容摇匀待测, 同样方法处理空白液。

对比实验采用干法灰化法: 准确称取样品 0.50 g, 放入洁净的瓷坩埚中, 先在 300 °C 电热板碳化至无烟, 然后转至马弗炉中, 500 °C 高温灼烧 3~5 h, 至样品呈白色或灰白色, 无碳粒为止, 若消化不彻底, 则加 1 mL 10% 硝酸在小火上加热, 反复多次直至消化完全, 样品坩埚在干燥器里冷却后取出, 用 1% 的硝酸将样品全部洗入 25 mL 容量瓶并定容至刻度, 用 0.22 μm 微孔滤膜过滤后待测。用同样方法做试样空白 2 份。

1.3.2 仪器工作条件

仪器工作参数: 波长 228.8 nm, 光谱通带宽 0.5 nm, 灯电流 10 mA, 进样体积 10 μL, 横向塞曼扣背景。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

Table 1 Heating program of graphite furnace atomic absorption spectrometer

步骤	温度/°C	时间/s	斜坡温度/(°C/s)	气体流速/(L/s)
干燥	105	30	10	0.2
灰化	650	20	150	0.2
原子化	1200	3	0	OFF
净化	2500	3	0	0.2

2 结果与分析

2.1 基体改进剂的优化

基体改进技术, 是在试液中加入一种或一种以上化学物质, 使基体形成易挥发化合物在原子化前驱除, 或使待测元素在基体挥发前原子化, 或降低待测元素的挥发性以防止灰化过程的损失, 从而避免待测元素的共挥发^[10]。基体改进剂已广泛应用于石墨炉原子吸收测定样品中的痕量金属元素, 目前在水产品镉测定中有磷酸二氢铵、硝酸镁、硝酸铵、钡和一些有机改进剂 (酒石酸、柠檬酸、草酸、Vc) 等应用于检测实践中。本试验比较了 1 g/L 磷酸二氢铵、1.2 g/L 硝酸镁、0.2% 钡、1 g/L 磷酸二氢铵:0.2% 钡 (1:1) 和 1.2 g/L 硝酸镁:0.2% 钡 (1:1) 五种不同的基体改进剂在不同吸入量情况下对 3.00 μg/L 的镉标准溶液的吸收效果, 结果见图 1。

从图中可得出磷酸二氢铵、钡溶液、磷酸二氢铵和钡标准液 (1:1) 都能有比较高的吸光度, 加入硝酸镁后吸光度最低, 而 0.2% 钡溶液吸入量为 6 μL 时有最高的吸光度, 所以选用 0.2% 钡溶液为贝类镉测定的基体改进剂, 吸入量为 6 μL。

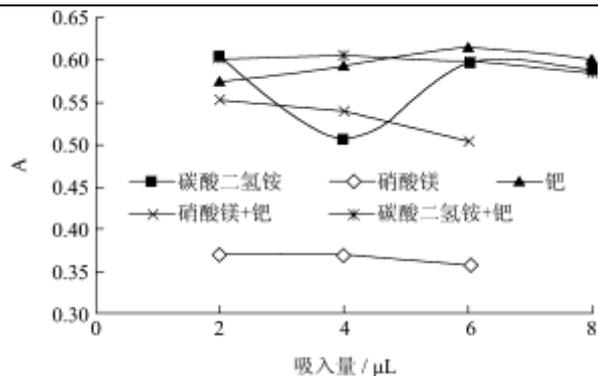


图1 基体改进剂对贝类中镉原子吸收信号的影响

Fig.1 Effect of matrix modifier on the atomic absorption signals of cadmium in shellfish

2.2 最佳灰化温度和原子化温度的选择

灰化的作用是蒸发共存有机物和低沸点无机物来减少原子化阶段的共存物和背景吸收的干扰。灰化温度的选择通常根据吸收信号随温度的变化曲线来选定。选择的原则是在不损失待测元素的前提下，选择最高的温度。较高的灰化温度有助于共存物质的蒸发，减少试样中基体组分，降低背景吸收，提高灵敏度^[11]。

不同元素的原子化温度是不同的，而同种元素处于不同的基体成分中，它的原子化温度也会改变。原子化温度在不降低吸光度的情况下通常选择较低的温度，以排除干扰^[11]。同时较低的原子化温度能延长石墨管的使用寿命。以工作曲线的中间浓度进行灰化和原子化温度的选择，灰化温度在 300 °C~900 °C 之间进行选择，原子化温度在 1000 °C~1500 °C 之间进行选择，见图 2。由图 2 可以看出，当灰化温度为 700 °C 时吸光度达到最大，原子化温度在 1100 °C 时吸光度较大，因此选择石墨炉测定贝类镉的灰化温度为 700 °C，原子化温度为 1100 °C。

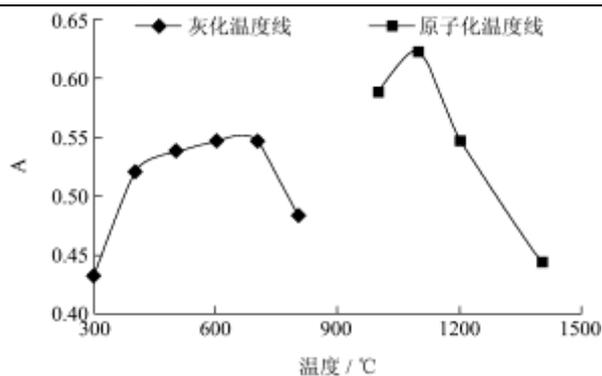


图2 不同灰化温度和原子化温度对贝类中镉原子吸收信号的影响

Fig.2 Effect of different ash temperature and atomization temperature on the atomic absorption signals of cadmium in shellfish

2.3 标准曲线与检出限

制备浓度为 3.00 $\mu\text{g/L}$ 的镉标准溶液，采用仪器自动稀释成 5 个浓度，绘制标准曲线。在选择的试验条件下，测得镉浓度范围在 0.0~3.0 $\mu\text{g/L}$ 时，其浓度 c 与吸光度 ΔA 呈良好的线性关系，线性方程为： $y=0.1044x+0.0194$ ，线性系数为： $R^2=0.9927$ 。

检出限的高低直接反应了检测仪器的灵敏度，对于检测微量元素，一般都要检测设备有较低的检出限，这样才能更准确地检测出微量元素的含量。连续测定试剂空白 11 次，按 $R_{SN}=3$ 计算方法的检出限为 0.057 $\mu\text{g/L}$ 。

2.4 精密度

精密度是指多次测定结果的重复性，精密度常以相对标准偏差 (RSD) 来量度。随机抽取一个样品溶液重复测定六次，表 2 结果可见，相对标准偏差 RSD 为 0.0020，表明该方法具有较好的精密度，可以用该方法测定贝类中的镉含量。

表 2 精密度测定 (n=6)

Table 2 Result of accuracy determination ($\mu\text{g/L}$)

序号	1	2	3	4	5	6	平均值	标准偏差	相对标准偏差
测定值	1.8898	1.8889	1.8918	1.8966	1.8985	1.8937	1.8932	0.0038	0.0020

表 3 干法灰化的加标回收率实验

Table 3 Spike recovery of dry ashing experiment

序号	1	2	3	4	5	6
样品镉含量/ $\mu\text{g/L}$	0.0158	0.0158	0.0161	0.0141	0.0147	0.0145
加标量/ $\mu\text{g/L}$	0.008	0.008	0.016	0.016	0.024	0.024
测定值/ $\mu\text{g/L}$	0.0228	0.0202	0.0301	0.0285	0.0345	0.0365
回收率/%	95.56	84.82	93.74	94.70	89.15	94.86
平均回收率/%	92.14		标准偏差/%			0.0426

2.5 加标回收率

食品试样的消化方法有干法灰化、湿法消化、高

压消解和微波消解法等^[12]，几种方法各有优劣。干法灰化前处理周期较长，但样品消化效果较好，且基本

无环境污染; 湿法消化相比干法灰化节省时间, 但要
用到大量硝酸、高氯酸等, 对环境影响较大; 高压消
解在粮食作物样品的前处理中运用较多, 但单个样品
消解所需时间较长^[13]; 微波消解需要专门设备, 方法
简单、快速, 但最大称样量不超过 0.5g, 对含镉量很

小的样品, 由于浓度太低, 不易准确检测。本实验比
较了干法灰化和湿法消化两种前处理方法, 同一样品
各取 6 份, 分别加入不同质量浓度的镉标准溶液进行
加标回收率试验, 结果见表 3、4。

表 4 湿法消化的加标回收率实验

Table 4 Spike recovery of wet digestion experiment

序号	1	2	3	4	5	6
样品镉含量/($\mu\text{g/L}$)	0.0159	0.0162	0.0164	0.0164	0.0162	0.0164
加标量/($\mu\text{g/L}$)	0.008	0.008	0.016	0.016	0.024	0.024
测定值/($\mu\text{g/L}$)	0.0232	0.024	0.0323	0.032	0.0401	0.0405
回收率/%	96.83	99.24	99.66	98.85	99.74	100.18
平均回收率/%	99.08		标准偏差/%		0.0119	

从表 3 和表 4 可见, 干法灰化的回收率为 84.82%~
95.56%, 湿法消化的回收率为 96.83%~100.18%, 湿
法消化法的加标回收率较为满意。

2.6 样品测定

采用以上确定的实验条件对南海大宗贝类样品镉
含量进行测定, 结果见表 5, 从表中数据可见, 江珧、
太平洋牡蛎和企鹅珍珠贝的镉含量较高, 菲律宾蛤仔、
缢蛏、波纹巴非蛤、翡翠贻贝等蛤类的镉含量相对较
低, 牡蛎中内脏部分的镉含量高于肌肉和裙边。本次
检测数据与各文献报道 2007~2009 年南海贝类中镉含
量^[14,15]相比, 波纹巴非蛤、翡翠贻贝和太平洋牡蛎镉
含量稍低, 缢蛏和菲律宾蛤仔镉含量偏高, 可能是采

样地点不同和样品含水率不同所致。

根据农业行业标准《无公害食品水产品中有毒有
害物质限量》(NY5073-2006)对水产品中有毒有害物
质的最高限量要求, 贝类中镉限量为 1.0 mg/kg^[16], 本
次检测贝类样品镉含量均符合要求。国际食品法典委员
会的新标准规定精白米中镉的含量最高不能超过 0.4
mg/kg, 除牡蛎和扇贝外的贝壳类以及鱿鱼、章鱼等
头足类海产品, 镉的含量不能超过 2 mg/kg, 但国标
《食品中污染物限量》(GB2762-2005)不受其影响,
规定鱼类的镉限量为 0.1 mg/kg^[17], 贝类未作说明。按
照此国标, 本次检测的贝类镉含量全部超标。

表 5 贝类样品镉含量的测定 (mg/kg 湿重, n=3)

Table 5 Determination cadmium in shellfishes

样品名称	检测结果	资料数据	样品名称	结果	资料数据
企鹅珍珠贝	0.2725±0.001	-	翡翠贻贝	0.1642±0.003	0.21-0.30 ^[14]
菲律宾蛤仔	0.1717±0.002	0.10~0.13 ^[14]	太平洋牡蛎	0.3061±0.002	0.31-0.46 ^[14]
江珧	0.3366±0.001	-	牡蛎内脏	0.3232±0.001	-
缢蛏	0.1822±0.002	0.009 ^[15]	牡蛎闭壳肌	0.2853±0.001	-
波纹巴非蛤	0.1568±0.001	0.525 ^[15]	牡蛎裙边	0.250±0.003	-

注: “-”表示未报道。

3 结论

实验结果表明, 采用湿法消化处理贝类样品, 镉
加标回收率较高, 用石墨炉原子吸收测定贝类中的镉
含量, 实验的检出限为 0.057 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 RSD
为 0.20%, 具有较高的精密度和准确性。方法简单快
速、灵敏可靠, 适合于测定贝类中的镉。

参考文献

[1] Curtis D Klaassen, Jie Liu, Bhalchandra A Diwan.
Metallothione in protection of cadmium toxicity [J].

Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 238:215-220
[2] Marijana Erk, Anders Ruus, Kristian Ingebrigtsen, et al.
Cadmium accumulation and Cd-binding proteins in marine
invertebrates-A radiotracer study [J]. Chemosphere, 2005, 61:
1651-1664
[3] 卫生部. GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S].北京:中国
标准出版社,2003
[4] 刘同英,武善风,张立东.电感耦合等离子体质谱法对花生中
镉测量的不确定度评定[J].食品科学,2011,32,(14):285-288
[5] 杨秀芳,许凌,徐建峰,等.微波消解-电感耦合等离子体发射
光谱法测定茶叶中的镉[J].食品科学,2011,32(18):218-220

- [6] 李静,李红波,范大和,等.微波消解-铂膜/Nafion 修饰电极溶出伏安法测定鳗鱼中的镉含量[J].食品科学,2011,32(18):190-193
- [7] 邓德华,王贵芳,王现丽.新显色剂 4-(对硝基苯基重氮氨基)-2,4-二硝基偶氮苯的合成及其与镉(II)的显色反应研究[J].分析实验室,2011,30(3):90-93
- [8] 王晓玲,张萍,孙家娟. Cd^{2+} - SCN^- -罗丹明 B 三元缔合物体系光度法测定痕量镉[J].冶金分析,2011,31(7):68-71
- [9] 庞铄权,王志坤,徐建伟,等.重金属镉离子检测技术研究进展[J].食品工程,2008,2:62-65
- [10] 邓勃.石墨炉原子吸收光谱分析中化学改进技术的进展[J].现代科学仪器,2009,2(1):100-115
- [11] 杨琳,潘雷明,周侃,等.石墨炉原子吸收法测定罐头食品中的锡[J].食品科学,2011,32(6):176-178
- [12] 杨雪娇,黄伟,林涛,等.不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J].现代食品科技,2008,24(10):1051-1054
- [13] 倪小英,王玉枝,陈渠玲,等.高压消解-原子荧光光谱法测定大米中的汞[J].现代食品科技,2008,24(11):1188-1190
- [14] 王增焕,林钦,王许诺.南海北部沿岸贝类体内镉含量及健康风险评价[J].中国水产科学,2011,18(6):1406-1412
- [15] 廖艳,吴晓萍.湛江常见食用贝类体内痕量 Pb Cd 的含量分析[J].微量元素与健康研究,2007,24(5):31-32
- [16] 国家水产品质量监督检验中心.NY5073-2006 无公害食品水产品中有毒有害物质限量[S].北京:中华人民共和国农业部,2006
- [17] 卫生部. GB2762-2005 食品中污染物限量[S].北京:中国标准出版社,2005

欢迎订阅中文核心期刊 《现代食品科技》

邮发代号：46-349 刊号：ISSN 1673-9078/CN 44-1620

每期定价 15 元，全年 12 期仅 180 元。欢迎食品及相关行业的机构和科学工作者到各地邮局订阅，并踊跃投稿或建立广告宣传和产学研合作关系。

地址：广州五山华南理工大学轻工与食品学院麟鸿楼 508，邮编：510640

电话：020-87112373, 87114555, 87113352, 87112532

E-mail: xdspkj@vip.sohu.com