

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.07.003

石墨炉原子吸收光谱法测定麦麸颗粒中镉

陈新¹ 罗琼^{1,2} 胡建民² 李芳^{1,2} 李艳美² 王兴磊^{1*}

(1. 伊犁师范大学 化学与环境科学学院, 污染物化学与环境治理重点实验室, 新疆 伊宁 835000;
2. 伊宁海关技术中心, 新疆 伊宁 835000)

摘 要 为消除石墨炉原子吸收光谱法测定麦麸中镉时基体产生的背景干扰, 在消解液中加入镉标准溶液配制基体匹配工作曲线进行测定, 对灰化温度、原子化温度及基体改进剂等条件进行优化, 确定最佳分析方法。结果表明, 在选定条件下, 镉在 0~3.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内工作曲线相关系数为 0.999 1, 检出限为 0.027 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.091 $\mu\text{g/L}$, 加标回收率为 89.5%~104%, 精密度为 1.6%~4.3%, 质控物质测定结果准确。方法操作简便, 快速准确, 精密度良好, 适用于麦麸中镉元素的测定。

关键词 石墨炉原子吸收光谱; 麦麸; 镉; 基体工作曲线

中图分类号: O657.31 TH744.12 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2023)07-0684-05

Determination of Cadmium in Wheat Bran Pellets by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

CHEN Xin¹, LUO Qiong^{1,2}, HU Jianmin², LI Fang^{1,2}, LI Yanmei², WANG Xinglei^{1*}

(1. College of Chemistry & Environmental Sciences, Yili Normal University, Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment, Yining, Xinjiang 835000, China;
2. Yining Customs Technology Center, Yining, Xinjiang 835000, China)

Abstract To eliminate the background interference caused by the matrix during the determination of cadmium in wheat bran via graphite furnace atomic absorption spectrometry, cadmium standard solution was added into the digestion solution to prepare the matrix matching curve for determination. The optimum analysis method was determined by optimizing the conditions of ashing temperature, atomization temperature and matrix improver. The results show that, under the selected conditions, the correlation coefficient of the working curve of cadmium in the range of 0—3.0 $\mu\text{g/L}$ was 0.999 1, the detection limit was 0.027 $\mu\text{g/L}$, the limit of quantification was 0.091 $\mu\text{g/L}$, the recovery was 89.5%—104%, and the precision was 1.6%—4.3%. The results of quality control materials determination were accurate. The method is simple, rapid, accurate and precise. It is suitable for the determination of cadmium in wheat bran.

Keywords graphite furnace atomic absorption spectrum; wheat bran; cadmium; matrix working curve

收稿日期: 2022-09-17 修回日期: 2022-11-30

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金资助项目(2021D01A89); 伊犁师范大学污染物化学与环境治理重点实验室开放课题(2018HJZD01)

作者简介: 陈新, 男, 硕士研究生, 主要从事环境污染分析研究。E-mail: 632215456@qq.com

* 通信作者: 王兴磊, 男, 教授, 主要从事环境污染分析研究。E-mail: wangxl1127@sina.com

引用格式: 陈新, 罗琼, 胡建民, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定麦麸颗粒中镉[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(7): 684-688.

CHEN Xin, LUO Qiong, HU Jianmin, et al. Determination of Cadmium in Wheat Bran Pellets by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(7): 684-688.

麦麸,也被称为麦皮,是小麦加工过程中产生的副产品,呈麦黄色片状或粉状。麦麸富含较高的膳食纤维,富含多种维生素、矿物质和抗氧化物等营养成分,主要作为精加工饲料使用,也可作为食品或添加剂使用,随着我国畜牧业、食品工业的快速发展,麦麸的需求量日益增长^[1-2]。工业的快速发展导致重金属污染越发严重,重金属元素会对动植物的生长产生影响,也会通过食物链作用对人体健康产生危害。镉是一种高毒性、可致癌的重金属元素^[3],目前国家饲料标准 GB 13078—2017《饲料卫生标准》中规定植物性饲料原料中镉限值为 1.0 mg/kg,食品标准 GB 2762—2017《食品中污染物限量》中规定,谷物及谷物制品中镉含量限值为 0.1 mg/kg。镉是影响麦麸产品质量重要因素之一,对麦麸中镉的含量进行快速准确的测定有重要意义。

目前镉元素常用的检测方法有石墨炉原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法,石墨炉原子吸收光谱法具有分析成本低、灵敏度高、技术成熟等优点^[4],广泛应用在食品、环境等领域^[5-6]。使用石墨炉原子吸收光谱法对镉进行检测时,受样品基体背景干扰会导致测定结果准确度出现误差,研究在标准溶液工作曲线法上建立基体工作曲线法^[7],结合石墨炉原子吸收光谱法建立麦麸中镉的测定方法,该方法以麦麸消解液为基体试剂,加入镉标准溶液,利用仪器自动稀释功能配制工作曲线,通过优化仪器参数测定条件,能够有效降低样品的基体干扰,提高数据的准确性和稳定程度,为麦麸中镉的测定提供一种快速、高效、准确的检测方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Zcenit 700P 石墨炉原子吸收光谱仪(德国耶拿分析仪器股份公司),MARS 6 全自动微波消化萃取仪(美国 CEM 公司),XS204 电子分析天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司),HM100 刀式研磨仪(北京格瑞德曼仪器设备有限公司),Milli-Q Advantage A10 型超纯水机(美国 Milipore 公司)。

硝酸(光谱纯,69.0%~70.0%),过氧化氢(优级纯,≥30%),GBW08612 镉单元素标准储备溶液(1 000 μg/mL,中国计量科学研究院),硝酸钡、硝酸镁(优级纯,阿拉丁生化科技股份有限公司),氩气(99.999%)。所用玻璃器皿均在 20%硝酸中浸泡过夜,超纯水清洗 3 次使用。

1.2 样品前处理

使用研磨仪将麦麸粉碎混匀,称取 0.25 g(精确至 0.000 1 g)样品于消解管内,滴入少量超纯水润湿后加入 5 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢放置过夜。封闭消解管,依表 1 设定程序进行微波消解,冷却至室温后 120 ℃下赶酸 120 min,冷却后定容至 25 mL,摇匀待测,相同方法制备空白样品。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion program

步骤	温度/℃	升温时间/min	保留时间/min	功率/W
1	100	10	5	1 600
2	150	10	10	
3	170	10	10	
4	190	10	20	

1.3 仪器工作参数

使用镉空心阴极灯测定,分析波长 228.8 nm,灯电流 3.0 mA,负高压 274.0 V,狭缝宽度 1.2 nm,使用峰面积积分模式,塞曼扣背景测定,样品进样体积 20 μL,基体改进剂为硝酸钡(0.5 g/L)溶液,进样体积 5 μL,石墨炉升温程序如表 2 所示。

表 2 石墨炉升温程序

Table 2 Graphite furnace temperature program

程序	温度/℃	升温速度/(℃·s ⁻¹)	保持时间/s
干燥	90	5	20
干燥	105	3	20
干燥	110	2	10
灰化	350	250	10
灰化	350	0	4
原子化	1 200	1 500	3
净化	2 300	500	4

1.4 基体工作曲线的绘制

使用定容后麦麸消解液逐级稀释镉元素标准溶液,配制出浓度为 $x+3.0$ μg/L 的母液,使用石墨炉自动稀释功能自动配制浓度为 $(x+0)$ 、 $(x+0.6)$ 、 $(x+1.2)$ 、 $(x+1.8)$ 、 $(x+2.4)$ 、 $(x+3.0)$ μg/L 的标准溶液,将消解液作为空白溶液扣除背景值,依设定条件测定各标准点吸光度,绘制工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 消解方法的选择

目前常用的样品前处理方法有湿法消解、干灰化法和微波消解,湿法消解法所需试剂用量较大,消解样品时易产生泡沫损失被测组分。干灰化法操作简单,但因灰化温度高,所需时间长导致易挥发元素

损失较多,且样品易受污染。微波消解法作为近年来常用的样品前处理技术,具有加热快、消解能力强、试剂消耗少、避免样品损失、空白值低等优点,因此选择使用微波消解法处理麦麸样品。

样品是否消解完全会直接影响测定结果,研究

使用不同消解体系处理麦麸样品,结果如表 3 所示。当消解液中酸浓度较高时会增加背景干扰,同时降低石墨管使用寿命,在保证消解完全前提下应尽可能降低硝酸用量,根据消解结果,实验选择 5 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢对样品进行处理。

表 3 不同消解体系的消解结果

Table 3 Different digestion system decomposition results

消解体系	4 mL HNO ₃	5 mL HNO ₃	6 mL HNO ₃	5 mL HNO ₃ + 1 mL H ₂ O ₂	5 mL HNO ₃ + 2 mL H ₂ O ₂	6 mL HNO ₃ + 2 mL H ₂ O ₂
结果	溶液黄色浑浊,有 固态物质残余	溶液黄色澄清,有 固态物质残余	溶液黄色澄清,残 余少量颗粒物	溶液微黄澄清, 残余少量颗粒物	溶液微黄澄清, 无残余	溶液微黄澄清, 无残余

2.2 灰化温度的选择

灰化阶段是石墨炉原子吸收光谱法中的重要步骤,这一阶段通过升温去除样品中大部分基体物质,减少在原子化阶段产生的背景干扰,保证准确测定目标元素。灰化温度偏低时,会造成样品灰化不完全,背景值偏高,对原子化阶段产生干扰;灰化温度过高,会造成目标元素损失,导致测定结果和灵敏度偏低。不同型号仪器及不同样品在灰化温度上有很大的差异,因此需要具体探究合适的灰化温度^[8]。

分别在 200~900 ℃ 温度下进行灰化实验,测定基体工作曲线母液镉元素吸光度,结果如表 4 所示,灰化温度在 200~600 ℃ 时,镉的吸光度变化不大,温度在 650 ℃ 以上时吸光度逐渐下降,样品中镉在灰化阶段开始损失。灰化温度在 350 ℃ 时吸光度良好,相对标准偏差较低,因此选择 350 ℃ 作为灰化温度。

表 4 不同灰化温度下镉的吸光度

Table 4 Absorbance of cadmium at different ashing temperatures (n=6)

温度/℃	吸光度	RSD/%	温度/℃	吸光度	RSD/%
200	0.146 4	1.2	600	0.150 2	1.4
250	0.149 7	1.2	650	0.145 9	1.1
300	0.150 2	1.6	700	0.135 5	2.9
350	0.153 9	0.54	750	0.130 1	0.90
400	0.152 0	0.45	800	0.114 4	2.0
450	0.153 3	1.2	850	0.100 4	2.6
500	0.153 1	1.4	900	0.087 4	2.0
550	0.152 7	1.2			

2.3 原子化温度的选择

原子化阶段是将待测元素在高温下转化为自由原子态,原子化温度过低,样品中目标元素无法完全原子化,影响测定结果的准确性;原子化温度过高,会降低石墨管的使用寿命^[9]。研究在 900~1 900 ℃ 进行原子化实验,测定基体工作曲线镉元素吸光度,结

果如表 5 所示,麦麸中镉元素在 900~1 000 ℃ 时吸光度极低,温度升高后吸光度大幅上升趋于稳定,遵循信号好、温度低原则,选择 1 200 ℃ 为原子化温度。

表 5 不同原子化温度下镉的吸光度

Table 5 Absorbance of cadmium at different atomization temperatures (n=6)

温度/℃	吸光度	RSD/%	温度/℃	吸光度	RSD/%
900	0.006 1	26.0	1 500	0.147 2	2.1
1 000	0.043 8	9.9	1 600	0.142 0	2.3
1 100	0.133 8	3.2	1 700	0.151 1	2.3
1 200	0.156 9	0.33	1 800	0.148 7	1.4
1 300	0.151 8	1.8	1 900	0.150 1	2.2
1 400	0.152 4	0.92			

2.4 基体改进剂的选择

基体改进剂可使基体中目标元素生成较稳定的化合物,提高灰化温度去除背景干扰,测定镉时常用的基体改进剂有磷酸二氢铵、硝酸钡、硝酸镁、抗坏血酸等^[10]。使用基体改进剂时需考虑待测元素及样品基体的不同,具体种类及用量需根据实验结果进行选择。研究不同浓度下硝酸钡和硝酸镁溶液对吸光度的影响,结果见表 6,添加基体改进剂后吸光度值增加了 22.88%~31.55%,硝酸钡和硝酸镁溶液均可提升麦麸中镉的吸光度。遵循吸光度最好、节约试剂原则,实验选用硝酸钡(0.5 g/L)作为基体改进剂。

表 6 不同基体改进剂对吸光度的影响

Table 6 Effect of different matrix modifier on the absorbance(n=6)

元素	硝酸钡			硝酸镁		
	浓度/%	吸光度	RSD/%	浓度/%	吸光度	RSD/%
Cd	0.01	0.195 9	0.65	0.02	0.193 2	1.5
	0.05	0.206 4	1.4	0.03	0.193 9	1.6
	0.10	0.206 1	1.9	0.04	0.192 8	2.4
	0.15	0.198 6	0.59	0.05	0.194 2	2.3
	0.20	0.194 9	1.9	0.06	0.196 8	0.45

2.5 标准曲线及检出限

设定工作条件下测定基体匹配及标准物质工作曲线,测定 11 个空白样品,计算标准偏差,以 3 倍标准偏差对应浓度除以斜率计算检出限,以 10 倍的标准偏差对应浓度除以斜率计算定量限,结果见表 7,

两种方法在线性范围内相关系数均大于 0.998,线性关系良好。基体匹配工作曲线检出限浓度为 0.021 μg/L,定量限浓度为 0.091 μg/L;标准溶液工作曲线检测限浓度为 0.025 μg/L,定量限浓度为 0.083 μg/L。

表 7 镉元素线性参数、检出限和定量限
Table 7 Linear parameters, detection limit and quantification limit of cadmium

工作曲线类型	线性回归方程	相关系数	线性范围/(μg·L ⁻¹)	检出限/(μg·L ⁻¹)	定量限/(μg·L ⁻¹)
基体匹配法	y=0.054735x+0.019516	0.999 1	0.0~3.0	0.027	0.091
标准物质法	y=0.016646x+0.002567	0.998 9	0.0~3.0	0.025	0.083

2.6 加标回收及精密度实验

对麦麸样品添加镉标准物质溶液,进行三个浓度梯度的 6 平行加标回收实验,测定结果如表 8 所

示,加标回收率为 89.5%~104%,精密度为 1.6%~4.3%,加标回收率及精密度良好,表明该方法稳定可靠。

表 8 加标回收实验
Table 8 Recovery experiment (n=6)

本底浓度/ (mg·kg ⁻¹)	加标浓度/ (mg·kg ⁻¹)	测定浓度/(mg·kg ⁻¹)						平均值/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/ %	RSD/ %
		1	2	3	4	5	6			
0.000 4	0.02	0.017 9	0.018 4	0.018 7	0.018 6	0.018 1	0.018 3	0.018 3	89.5	1.6
	0.05	0.052 7	0.053 4	0.051 8	0.051 7	0.053 1	0.051 4	0.052 3	104	1.6
	0.10	0.101 4	0.100 5	0.105 7	0.106 0	0.112 3	0.101 2	0.104 5	104	4.3

2.7 质控样品检测

分别使用基体匹配工作曲线法及常规方法对饲料质控样品(CFAPA-QC2018064A-5)中镉元素浓度进行测定,依照证书给定评价方法 Z-比分数法对测试结果进行检验, $Z=(X-Y)/A$,其中 X 为测定值、Y 为证书值、A 为标准差(三者单位一致),当 $|Z| \leq 2$ 时测定结果准确。平行测定 6 次计算平均值,检测结果如表 9 所示,两种方法所测定质控样中镉元素浓度分别为 0.716、0.942 mg/kg, $|Z|$ 值均小于 2,结果准确,但基体匹配工作曲线法 $|Z|$ 值更低,测定浓度更接近指定值。

表 9 饲料质控样品检测结果
Table 9 Testing results of feed quality control sample (n=6)

工作曲线类型	测定值/ (mg·kg ⁻¹)	RSD/%	证书值/ (mg·kg ⁻¹)	Z
基体匹配法	0.716	2.6	0.762±0.107	0.430
标准物质法	0.942	3.2		1.682

2.8 实际样品检测

依实验方法对 8 份麦麸样品中镉含量进行检测,每份样品平行测定 3 次,结果如表 10 所示,不同样品中镉含量存在明显差异,质量浓度在 0.005~0.074 mg/kg,均未超出 GB 13078—2017 和 GB 2762—2017 中规定限值。

表 10 样品测定结果

Table 10 Determination results of samples

样品编号	检测结果/ (mg·kg ⁻¹)	样品编号	检测结果/ (mg·kg ⁻¹)
S1	0.027	S5	0.005
S2	0.045	S6	0.074
S3	0.032	S7	0.042
S4	0.006	S8	0.045

3 结论

通过配制基体匹配工作曲线,结合石墨炉原子吸收光谱法建立麦麸中镉元素测定方法,分别从灰化温度、原子化温度、基体改进剂种类及浓度进行对比实验,最终选择灰化温度 350 ℃,原子化温为 1 200 ℃,硝酸钼溶液(0.5 g/L)作为基体改进剂。考察该方法的标准曲线线性参数、检出限、定量限、精密度、加标回收率等指标,并通过质控样品进行检验。本方法操作简单,测定结果准确,具有良好的适用性,可为麦麸中镉的检测提供技术参考。

参考文献

[1] 李沛,王永伟,刘宁,等. 饲用麦麸纤维降解及其产物功能特性研究进展[J]. 动物营养学报: 2022, 34(9): 5579-5588.
LI Pei, WANG Yongwei, LIU Ning, et al. Research

- progress on fiber degradation of feeding wheat bran and functional properties of its products[J]. *Chinese Journal of Animal Nutrition*, 2022, 34(9): 5579-5588.
- [2] 张书静, 潘芹敏, 贾喜午, 等. 半固态酶解法改性麦麸的工艺优化[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(12): 107-113.
ZHANG Shujing, PAN Qinmin, JIA Xiwu, et al. Process optimization of modified wheat bran by semi-solid enzymatic hydrolysis [J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(12): 107-113.
- [3] 许晓慧, 张文宇, 谷周雷, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中的 Cd 和 Pb 含量[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(3): 12-16.
XU Xiaohui, ZHANG Wenyu, GU Zhoulei, et al. Determination of Cd, Pb in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(3): 12-16.
- [4] 汪浩, 曹静, 袁金华. 分步消解-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中铊的含量[J]. *理化检验: 化学分册*, 2022, 58(1): 106-109.
WANG Hao, CAO Jing, YUAN Jinhua. Determination of thallium in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with step digestion[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2022, 58(1): 106-109.
- [5] 李长滨, 王钊, 丰晨晨, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定大米中镉含量的不确定度分析[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(8): 137-141.
LI Changbin, WANG Zhao, FENG Chenchen, et al. Uncertainty analysis for the determination of cadmium content in rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Cereals & Oils*, 2022, 35(8): 137-141.
- [6] 熊锋, 顾龙勤, 王建强. 石墨炉原子吸收光谱法测定工业生产芳腈催化剂废水中钒[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 121-125.
XIONG Feng, GU Longqin, WANG Jianqiang. Determination of vanadium in industrial wastewater produced during synthesis of aromatic nitriles by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(4): 121-125.
- [7] 王昊. 直接测汞仪-土壤标准物质绘制工作曲线法测定土壤中汞[J]. *中国无机分析化学*, 2019, 9(3): 10-12.
WANG Hao. Determination of mercury in soils by direct mercury determination method-drawing working curve of soil standard material [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2019, 9(3): 10-12.
- [8] 徐珊珊, 王林江, 王思婷, 等. 石墨炉原子吸收法测定食品添加剂磷酸三钙中的铅[J]. *中国食品添加剂*, 2022, 33(7): 219-224.
XU Shanshan, WANG Linjiang, WANG Siting, et al. Determination of lead in food additive tricalcium phosphate by graphite furnace-atomic absorption spectrometry [J]. *China Food Additives*, 2022, 33(7): 219-224.
- [9] 刘克克, 胡亚奇, 俎志平, 等. 石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铝的方法优化[J]. *江苏预防医学*, 2022, 33(3): 350-352.
LIU Keke, HU Yaqi, ZU Zhiping, et al. Optimization of determination of aluminum in food by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Jiangsu Journal of Preventive Medicine*, 2022, 33(3): 350-352.
- [10] 曹静, 汪浩, 张婧婧. 超级微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定虾蛄中镉含量[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(4): 299-303.
CAO Jing, WANG Hao, ZHANG Jingjing. Determination of cadmium in squilla by graphite furnace atomic absorption spectrometry with ultra-microwave digestion [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(4): 299-303.