

微波消解法提取玉米中铅镉含量的条件优化

李珂¹, 林顺顺², 张剑², 李梦琴^{2*}

(1. 焦作市粮油质量安全检测中心, 焦作 454002; 2. 河南农业大学, 食品科学技术学院, 郑州 450002)

摘要: 目的 优化微波消解法提取玉米中重金属铅镉的消解条件, 并采取石墨炉原子吸收法测定其中的铅镉含量。**方法** 以硝酸与过氧化氢比值及微波消解仪第 3 个阶段的温度、升温时间、保持时间为 4 个研究因素, 对玉米实验材料和标准样品进行微波消解, 以回收率为评价指标, 通过正交试验确定在检测玉米中铅镉含量时微波消解的最佳条件。**结果** 在处理玉米样品时, 微波消解的最佳条件是硝酸和过氧化氢用量比为 6:2(V:V), 微波消解第 3 阶段温度为 200 °C, 升温时间为 8 min, 保持时间为 12 min。经方法学验证, 发现优化方法的相对标准偏差为 1.05%~1.21%, 回收率为 95.1%~96.8%。**结论** 此优化方法处理玉米样品节省时间, 消解完全, 同时能够提高检测结果的准确度和精密度, 适合大批量玉米样品中铅镉的检测。

关键词: 微波消解; 玉米; 铅; 镉

Optimization of extraction conditions of lead and cadmium content in corn by microwave digestion

LI Ke¹, LIN Shun Shun², ZHANG Jian², LI Meng-Qin^{2*}

(1. Jiaozuo Grain and Oil Quality Safety Testing Center, Jiaozuo 454002, China; 2. School of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the digestion conditions for the extraction of lead and cadmium in corn by microwave digestion and to determine the content of lead and cadmium in graphite furnace atomic absorption. **Methods** The ratio of nitric acid to hydrogen peroxide and the temperature, heating time and holding time in the third stage of microwave digestion instrument were used as four factors to conduct microwave digestion on experimental materials and standard samples of corn. Based on the evaluation index of recovery, the optimal conditions for microwave digestion when determining the content of lead and cadmium in corn were determined by orthogonal experiments. **Results** When processing corn samples, the optimal conditions for microwave digestion were a ratio of nitric acid and hydrogen peroxide of 6: 2 (V:V), the temperature of the third stage of microwave digestion was 200 °C, the heating time was 8 minutes, and the holding time was 12 min. After methodological verification, the relative standard deviation of the optimized method was 1.05%–1.21%, and the recovery rate was 95.1%–96.8%. **Conclusion** This optimization method can save time and dissolve corn samples completely, and improve the accuracy and precision of test results. It is suitable for the detection of lead and cadmium in large quantities of corn samples.

KEY WORDS: microwave digestion; corn; lead; cadmium

*通讯作者: 李梦琴, 教授, 主要研究方向为食品科学与农产品加工。E-mail: lmqfood@163.com

*Corresponding author: LI Meng-Qin, Professor, School of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China. E-mail: lmqfood@163.com

1 引言

玉米是我国主要的粮食作物之一,不仅是人们餐桌上的常见食物,还是食品加工行业的主要原料,是畜牧业最主要的饲料来源。近年来,由于种植环境污染和农药、化肥的不合理使用,造成我国多地玉米作物受到重金属铅镉的严重威胁^[1,2],而我省的玉米质量也不容乐观^[3-5]。对于人民来说,无论是直接食用玉米及其制品,还是摄入富集了铅镉元素的动物性食品都会严重影响身体健康。食用铅镉含量较高的食物虽然不会出现急性中毒,但是它们在人体内长期富集,到一定程度会对多个生理部位造成严重危害^[6,7]。因此,对玉米中重金属铅、镉的检测方法进行研究和优化具有深远的意义。

由于重金属在粮食中的含量很低,若前处理方法不当,则会造成较大的误差,因此选取合适的前处理方法对于粮食重金属含量的检测至关重要。目前常用的前处理方法有干法灰化、湿法消解和微波消解等^[8-10]。而微波消解与其他2种处理方法相比,精密度更好,回收率较高,而且具有消解效率高、操作简单、试剂用量少,对环境和检测者的危害较小等优点,不失为一种安全高效的样品前处理方法^[11-13]。然而,微波消解时样品种类、消解液的配比、消解温度、消解时间等条件的选择,直接影响着消解效果和检测结果。而目前专门针对于玉米中铅、镉重金属提取方法中的微波消解前处理条件优化的研究相对较少。因此,本研究通过正交试验设计对玉米的微波消解条件进行优化,为玉米中重金属铅镉含量的检测提供一定的科学依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂与材料

ED16型微波消解仪(莱伯泰科有限公司);TAS-986G型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器责任有限公司);MS204S/01型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);Purelaboption-Q15纯水机(法国ELGA公司);JXFM-110型锤式旋风磨(杭州托普精密仪器有限公司)。

硝酸(优级纯,德国默克公司);磷酸二氢铵(优级纯)、硝酸钡(优级纯)、30%过氧化氢(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司);铅标准物质、镉标准物质(1000 μg/mL,国家

标准物质研究中心)。

玉米样品(购于某农户);标准物质-玉米(GBW10012,国家标准物质中心)。

2.2 实验方法

2.2.1 器具处理

所有实验玻璃器皿和工具需清洗干净后置于30%硝酸溶液中浸泡24 h,以除去其表面的金属离子,之后用去离子水冲洗干净。

2.2.2 样品处理

使用锤式旋风磨将玉米样品磨成均匀的样品,过60目筛(颗粒度≤0.250 mm)。称取0.4 g左右的样品于微波消解罐中,加入6 mL HNO₃和2 mL H₂O₂,放入微波消解仪中按照设定好的程序进行消化处理。消解完毕经过赶酸后移至25 mL容量瓶中,用硝酸溶液(1%)多次冲洗罐体一并移至容量瓶内,最后使用该硝酸液体定容。

2.2.3 标准溶液的制备

准确吸取铅标准储备液(1000 μg/mL)0、0.500、1.00、2.00、3.00 mL和4.00 mL于100 mL容量瓶中,加硝酸溶液(5%)定容。则此系列标准溶液浓度为0、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00 ng/mL。以此标准溶液绘制标准曲线。

准确吸取镉标准储备液(1000 μg/mL)1 mL于100 mL容量瓶中,加硝酸溶液(1%)定容,如此再稀释一次,得到100 ng/mL的镉标准使用液。然后,准确吸取镉标准使用液0、2、4、6、8、10 mL则此系列标准溶液浓度为0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 ng/mL。以此标准溶液绘制标准曲线。

2.2.4 仪器工作条件

采取石墨炉原子吸收光谱法测定样品中的铅镉含量,检测器工作条件见表1,石墨炉工作条件见表2。基体改进剂NH₄H₂PO₄-Pd(NO₃)₂中NH₄H₂PO₄含量为0.2 g/L, Pd(NO₃)₂含量为20 g/L。基体改进剂NH₄H₂PO₄的含量为10 g/L。

表1 检测器工作条件
Table 1 Working conditions of detector

元素	狭缝/nm	灯电流/mA	波长/nm
铅	0.4	2.0	283.3
镉	0.4	2.0	228.8

表2 石墨炉工作条件

Table 2 Working conditions of graphite furnace

元素	干燥		灰化		原子化		净化		基体改进剂	
	温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s	温度/°C	时间/s	种类	用量/μL
铅	120	30	750	30	2010	3	2200	2	NH ₄ H ₂ PO ₄ -Pd(NO ₃) ₂	5
镉	105	20	650	25	1610	3	1800	2	NH ₄ H ₂ PO ₄	4

3 结果与分析

3.1 正交试验因素的确定

3.1.1 消解试剂种类和用量的确定

微波消解中试剂种类和用量对消解效果影响很大,为了提高消化效率通常会 2 种试剂复配使用,常见的组合有:硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸、硝酸-氢氟酸、硝酸-过氧化

氢。因为硫酸到达沸点时会把聚四氟乙烯内罐熔化,而高氯酸和氢氟酸若使用不当会发生爆炸,所以本实验选择硝酸和过氧化氢联合使用。

由于过氧化氢的氧化性非常强,在微波消解中的使用量要控制在 2 mL 以下,另外,考虑到微波消解罐体的容量和消解过程中反应液的安全性,消解试剂的总量不得超过 8 mL。据此,设计 8 种试剂用量比,见表 3。

表 3 微波消解中硝酸和过氧化氢用量比
Table 3 Ratio of nitric acid and hydrogen peroxide in microwave digestion

试剂名称	方案							
	1	2	3	4	5	6	7	8
硝酸/mL	3	3	4	4	5	5	6	6
过氧化氢/mL	1	2	1	2	1	2	1	2

在其他消化条件不变的情况下,采用 8 种不同的硝酸和过氧化氢用量组合进行消化,然后从消解液的颜色和透明度考查消解效果,见表 4。结果发现方案 1、2、4 的消化效果较好,所以选择这 3 个方案作为硝酸和过氧化氢用量比的 3 个水平: 6:1、6:2、5:2(V:V)。

效果的影响顺序为: 温度(B) > 保持时间(D) > 消解液用量比(A) > 升温时间(C), 影响因素的最优组合为 $A_2B_3C_3D_3$, 即消解液用量比为 6:2, 温度为 200 °C, 升温时间为 8 min, 保持时间为 12 min, 见表 6、表 7。

3.1.2 微波消解仪器条件的确定

因为粮食中的有机物成分较多,所以消解难度大,本实验采取分 3 步逐级加热的方式消解。第 1 步和第 2 步的时间较短、温度较低,对消化效果影响不大,所以固定前两步骤,选择步骤 3 中的温度、升温时间、保持时间作为正交试验的因素。另外根据 3.1.1 的结果确定了硝酸和过氧化氢的比值,最终得到正交试验的各因素水平,见表 5。

表 4 消解试剂不同用量比对消解效果的影响

Table 4 Influence of different dosage ratio of digestion reagent on digestion effect

方案	HNO ₃ 用量 /mL	H ₂ O ₂ 用量 /mL	消解液颜色	消解液是否透明
1	6	1	浅黄	是
2	6	2	浅黄	是
3	5	1	黄色	是
4	5	2	浅黄	是
5	4	1	黄色	是
6	4	2	黄色	是
7	3	1	黄色	否
8	3	2	黄色	否

3.2 正交试验结果

正交试验设计(Orthogonal experimental design)是研究多因素多水平的又一种设计方法,它是根据正交性从全面试验中挑选出部分有代表性的点进行试验^[14],这些有代表性的点具备了“均匀分散,齐整可比”的特点,正交试验设计是分式析因设计的主要方法^[15,16],是一种高效率、快速、经济的实验设计方法。

3.3 方法验证

共测定 9 次实验,每次做 3 个重复,总计测定 27 次,同时做好 3 份空白实验。处理过的样品上机测试时,测定 2 组结果:玉米中铅含量、玉米中的镉含量。因此,可得到 2 个正交试验结果。

3.3.1 标准曲线和线性关系

在表 2、表 3 设定的仪器条件下,利用铅、镉系列标准溶液进行测定,获得标准曲线。同时连续测定 11 次试剂空白溶液,得出检出限,检出限为 3 倍吸光度值得标准偏差对应的元素浓度。标准曲线、相关系数、检测限及线性范围见表 8。

按照设计的正交试验测定玉米样品中的铅镉含量,用回收率来评价结果。在处理玉米样品时,各因素对消解

表 5 微波消解条件优化正交试验因素

Table 5 Factors of orthogonal experiment for optimization of microwave digestion conditions

水平	A 消解液用量比(HNO ₃ : H ₂ O ₂ , V:V)	B 温度/°C	C 升温时间/min	D 保持时间/min
1	6:1	180	4	8
2	6:2	190	6	10
3	5:2	200	8	12

表 6 正交试验结果-微波消解法测玉米中的铅
Table 6 Orthogonal test results - determination of lead in corn by microwave digestion

试验号	A 消解液用量比(HNO ₃ : H ₂ O ₂ , V:V)	B 温度/°C	C 升温时间/min	D 保持时间/min	回收率/%
1	1	1	1	1	80
2	1	2	2	2	79
3	1	3	3	3	90
4	2	1	2	3	86
5	2	2	3	1	92
6	2	3	1	2	89
7	3	1	3	2	80
8	3	2	1	3	91
9	3	3	2	1	89
K ₁	249	246	260	261	
K ₂	267	262	254	248	
K ₃	260	268	262	267	
R	18	22	8	19	

表 7 正交试验结果-微波消解法测玉米中的镉
Table 7 Orthogonal test results - determination of cadmium in maize by microwave digestion

试验号	A 消解液用量比(HNO ₃ : H ₂ O ₂ , V:V)	B 温度/°C	C 升温时间/min	D 保持时间/min	回收率/%
1	1	1	1	1	75
2	1	2	2	2	79
3	1	3	3	3	91
4	2	1	2	3	83
5	2	2	3	1	91
6	2	3	1	2	89
7	3	1	3	2	77
8	3	2	1	3	90
9	3	3	2	1	94
K ₁	245	235	254	260	
K ₂	263	260	256	245	
K ₃	261	274	259	264	
R	18	39	5	19	

表 8 线性关系
Table 8 Linear relationship

元素	回归方程 C/(ng/mL), A/Abs	相关系数 <i>r</i>	检出限/(ng/kg)	线性范围/(ng/mL)
Pb	C=210.4576A-3.2617	0.99792	0.053	0~40
Cd	C=28.1598A-0.01204	0.99807	0.010	0~10

3.3.2 精密度试验

按照正交试验选择的最优微波消解方法对玉米样品进行消解处理, 然后分别测定 6 次, 然后分析此方法的精密度, 见表 9。

3.3.3 回收率试验

在玉米样品中分别加入低、中、高 3 个梯度的铅、镉标准溶液, 按照优化出的消解方法处理样品, 以回收率试验来验证方法的准确度。每组试验的回收率均大于各自正

交试验的最大回收率, 见表 10。

3.3.4 准确度试验

使用优化后的微波消解条件对国家标准物质-玉米(GBW10012)进行检测, 每个种类每个元素均做 6 次测定, 测定结果见表 11。使用优化的方法对国家标准物质进行检测得到其中铅含量为 0.073 mg/kg, 镉含量为 4.3 μg/kg, 测量的平均值及每次测量值均在标准值要求的范围内。

表 9 精密度试验($n=6$)
Table 9 Precision test($n=6$)

元素	样品中待测组分含量/(mg/kg)						平均值/(mg/kg)	相对标准偏差/%
铅	0.448	0.451	0.453	0.449	0.455	0.461	0.453	1.05
镉	0.228	0.229	0.233	0.230	0.226	0.233	0.230	1.21

表 10 回收率试验($n=6$)
Table 10 Recovery test($n=6$)

元素	本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	平均测定值/(mg/kg)	加标回收率/%	相对标准偏差/%
铅	0.453	0.4	0.819	96.0	1.58
		0.6	1.001	95.1	1.76
		0.8	1.207	96.3	1.69
镉	0.230	0.2	0.413	96.0	1.93
		0.3	0.513	96.8	1.43
		0.4	0.606	96.2	1.61

表 11 准确度试验($n=6$)
Table 11 Accuracy test ($n=6$)

元素	样品中待测组分含量						平均值	相对标准偏差/%	标准值
铅/(mg/kg)	0.072	0.074	0.071	0.074	0.069	0.075	0.073	2.63	0.070±0.020
镉/(μg/kg)	4.5	4.1	4.4	4.2	4.5	4.3	4.3	3.22	4.1±1.6

4 结 论

本研究采用微波消解法处理玉米样品,可充分消解样品,并且待测元素损失较少。同时利用正交试验对微波消解过程中的几个重要参数进行了优化,大幅度降低了实验次数,以最少的实验次数获得了最佳的实验条件。优化后的方法精密度好,回收率高,结果准确度也满足要求,不仅为粮食检测机构提供了更为详尽的检测方法,也提高了检测数据的可靠性和重复性。

参考文献

- [1] 陆素芬,张云霞,余元元,等.广西南丹土壤-玉米重金属积累特征及其健康风险[J].生态与农村环境学报,2017,33(8):706-714.
Lu SF, Zhang YX, Yu YY, *et al.* Heavy metal accumulation characteristics and health risks of soil Maize in Nandan, Guangxi [J]. J Ecol Rural Environ, 2017, 33(8): 706-714.
- [2] 刘春早,黄益宗,雷鸣,等.湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评估[J].环境科学,2012,33(1):263-268.
Liu CZ, Huang YZ, Lei M, *et al.* Soil heavy metal pollution and ecological environment risk assessment in Xiangjiang river basin [J]. Environ Sci, 2012, 33(1): 263-268.
- [3] 李明妹,王瑶瑶,郝毅,等.华北小麦玉米轮作体系下土壤重金属污染研究进展[J].环境与职业医学,2013,30(4):263-267.
Li MS, Wang YY, Hao Y, *et al.* Research progress of soil heavy metal pollution under wheat maize rotation system in north China [J]. J Environ
- [4] 麻冰涓,王海邻,李小超,等.豫北典型农田作物中重金属污染状况及健康风险评估[J].生态环境学报,2014,23(8):1351-1358.
Ma BJ, Wang HL, Li XC, *et al.* Heavy metal pollution and health risk assessment of typical farmland crops in northern Henan [J]. Ecol Environ Sci, 2014, 23(8): 1351-1358.
- [5] 马建华,马诗院,陈云增.河南某污灌区土壤-作物-人发系统重金属迁移与积累[J].环境科学学报,2014,34(6):1517-1526.
Ma JH, Ma SY, Chen YZ. Heavy metal migration and accumulation in soil crop human hair system of a sewage irrigation area in Henan province [J]. Acta Sci Circum, 2014, 34(6): 1517-1526.
- [6] 刘静,李树先,朱江,等.浅谈几种重金属元素对人体的危害及其预防措施[J].中国资源综合利用,2018,36(3):182-184.
Liu J, Li SX, Zhu J, *et al.* On the harm of several heavy metal elements to human body and preventive measures [J]. Chin Res Compr Utilizat, 2018, 36(3): 182-184.
- [7] Osei A, Justice AT, Diane G. Chemical characteristics and health hazards of heavy metals in shallow groundwater: Case study Anloga community, Volta Region, Ghana [J]. Appl Water Sci, 2019, 9(2): 1-9.
- [8] 韩佩佩.浅析不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J].食品安全导刊,2019,(14):73.
Han PP. Analysis of the content of heavy metals in foods by different pretreatment methods [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (14): 73.
- [9] 贺东霞.不同消解方法对食品样品中Pb、Cd等重金属测定的影响[J].河南预防医学杂志,2010,21(5):334-335,337.
He DX. Effect of different digestion methods on Determination of Pb Cd and other heavy metals in food samples [J]. Henan J Prev Med, 2010,

- 21(5): 334–335, 337.
- [10] 王同蕾, 任硕. 不同消解方法-石墨炉原子吸收法测定小麦中铅、镉含量的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(22): 3342–3344.
Wang TL, Ren S. Comparison of determination of lead and cadmium in Wheat by GFAAS with different digestion methods [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, 26(22): 3342–3344.
- [11] Zhou L, Hao QX, Wang S, *et al.* Study on distribution of five heavy metal elements in different parts of *Cordyceps sinensis* by microwave digestion ICP-MS [J]. Chin J Chin Mater Med, 2017, 42(15): 2934–2938.
- [12] Li JZ, Ren T, Ru GZ. Determination of lead in Human hair by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion and solid sampling [J]. Anal Lett, 2012, 45(16): 2467–2481.
- [13] 陈刘浦, 贝亦江, 线婷, 等. 基于微波消解-电感耦合等离子体质谱法检测稻田综合种养稻谷的重金属元素[J]. 安徽农学通报, 2019, 25(15): 124–127.
Chen LP, Bei YJ, Xian T, *et al.* Determination of heavy metal elements in Rice by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Anhui Agric Sci Bull, 2019, 25(15): 124–127.
- [14] 刘瑞江, 张业旺, 闻崇炜, 等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9): 52–54.
Liu RJ, Zhang YW, Wen CW, *et al.* Orthogonal experiment design and analysis method research [J]. Exp Technol Manag, 2010, 27(9): 52–54.
- [15] 刘红亚, 高歌. 正交设计优化连续光源原子吸收测定水中氟[J]. 应用预防医学, 2014, 20(6): 376–381.
Liu HY, Gao G. Determination of fluorine in water by continuous light source atomic absorption spectrometry optimized by orthogonal design [J]. Appl Prev Med, 2014, 20(6): 376–381.
- [16] 陈宇鸿. 正交试验设计优化微波消解法测定血中铅[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(2): 149–151.
Chen YH. Determination of lead in blood by microwave digestion optimized by orthogonal design [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(2): 149–151.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



李珂, 工程师, 主要研究方向为粮油质量检测与安全。
E-mail: like119@126.com



李梦琴, 教授, 主要研究方向为食品科学与农产品加工。
E-mail: lmqfood@163.com