

# 火焰原子荧光光谱法快速测定饲料中的镉

王丽英\*, 高树林, 李志华

(北京金索坤技术开发有限公司, 北京 101102)

**摘要:** **目的** 建立一种用火焰原子荧光光谱法快速测定饲料中镉的检测方法。**方法** 样品用 1%(V/V)硝酸浸泡, 离心沉降后, 上清液采用火焰原子荧光光谱仪进行检测。**结果** 在 1.0~10.0 ng/mL 的浓度范围内, 方法的线性方程为  $Y=455.6X+45.63$ , 相关系数为 0.999。本方法检出限为 0.072 ng/g, 定量限为 0.126 ng/g, 加标回收率为 98.6%~106.9%, 相对标准偏差小于 3%( $n=3$ ); 所测饲料样品均在定值范围内, 样品前处理时间缩短到 10 min 以内, 测试时间 4 s 以内。**结论** 该方法检测成本低, 对人员和实验室条件要求低, 快速、准确, 灵敏度高, 适用于饲料中镉元素的检测。

**关键词:** 火焰原子荧光光谱法; 稀酸提取; 饲料; 镉

## Rapid detection of Cd in feed by flame atomic fluorescence spectrometry

WANG Li-Ying\*, GAO Shu-Lin, LI Zhi-Hua

(Beijing Jinsuokun Technology Developing Co., Ltd, Beijing 101102, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid method for the determination of cadmium in feed by flame atomic fluorescence spectrometry. **Methods** After the samples were immersed in 1% (V/V) nitric acid, centrifuged and settled, the supernatant was detected by flame atomic fluorescence spectrometer. **Results** In the range of 1.0-10.0 ng/mL, the linear equation of the method was  $Y=455.6X+45.63$ , and the correlation coefficient was 0.999. The limit of detection of the method was 0.072 ng/g, and the limit of quantitation was 0.126 ng/g. The recovery rate was 98.6%-106.9% and the relative standard deviation was less than 3%( $n=3$ ). All the feed samples were within the fixed range, the pretreatment time was shortened to within 10 min and the test time was within 4 s. **Conclusion** This method has the advantages of low cost, low requirement for personnel and laboratory, high sensitivity, high speed and accuracy, which is suitable for the detection of cadmium in feed.

**KEY WORDS:** flame atomic fluorescence spectrometry; dilute acid extraction; feed; Cd

## 1 引言

镉是一种有色金属元素, 同时也是环境中毒性最强的重金属元素之一<sup>[1]</sup>。镉元素在自然界中分布很广, 但含量很低<sup>[2]</sup>。镉一旦进入动物体内便较难排出体外, 动物如果长期采食被镉污染的饲料会引起慢性镉中毒, 抑制动物的免疫功能, 同时明显降低动物的生产性能和生长性

能<sup>[3-5]</sup>。同时镉还会在畜产品中有残留, 被人类食用后, 会逐渐沉积在人体中, 镉的毒性影响是长期的, 潜伏期可达 10~30 年之久, 会对人体骨骼、神经系统造成危害<sup>[6-8]</sup>。为了防止重金属元素在饲料中的污染, 联合国粮农组织 (Food and Agriculture Organization, FAO) 和世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 就已将镉列为食品污染物<sup>[9]</sup>, 我国 GB 13078-2017《饲料卫生标准》<sup>[10]</sup>中明确规定

\*通讯作者: 王丽英, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为原子荧光光谱仪及其应用。E-mail: wangliying182@163.com

\*Corresponding author: WANG Li-Ying, Intermediate Engineer, Beijing Jinsuokun Technology Developing Co., Ltd, F5, Building10, Jinqiao Park North District, Zhongguancun Science Park, Beijing 101102, China. E-mail: wangliying182@163.com

了饲料中镉等常见重金属的限量要求。

目前,饲料中镉测定所采用的方法有电感耦合等离子-质谱法<sup>[11]</sup>、石墨炉原子吸收光谱法<sup>[12]</sup>以及最常用的GB/T 13082-1991《饲料中镉的测定方法》<sup>[13]</sup>中的方法。该国家标准实施已经有20多年,为饲料行业提供了很好的指导作用。此方法虽然具有较高的稳定性、科学性和准确性,但是由于样品处理时间过长,难以满足饲料行业的检测需求。

本研究顺应饲料行业发展的需求,在火焰原子荧光光谱分析仪(flame atomic fluorescence spectrometer, FAFS)的基础上,建立稀酸提取-火焰原子荧光光谱法检测饲料中镉的含量,最大程度地简化前处理过程,提高检测效率,解决目前饲料检测的瓶颈问题。

## 2 材料与方 法

### 2.1 设备与试剂

SK-典越火焰原子荧光光谱仪(北京金索坤技术开发有限公司);TDZ4-WS离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司);JA1003N分析天平(上海上平仪器有限公司);JYL-G12E粉碎机(九阳股份有限公司)。

硝酸(优级纯,国药集团化学试剂北京有限公司);氧化钙(分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司);氧化镁(分析纯,天津人民化工公司);硝酸铝(分析纯,天津福晨公司)。

金属镉(Cd)标准品(纯度为99.99%,钢铁研究院);实验用水为超纯水。

实验所用饲料参考样品购买自国家粮食局科学研究院。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液配制

硝酸溶液(1%, V/V):取1.0 mL硝酸,用水定容至100 mL。

背景调试液(30.0  $\mu\text{g/mL}$ Ca-30.5  $\mu\text{g/mL}$ Mg-30.0  $\mu\text{g/mL}$ Al):称取84 mg氧化钙、101 mg氧化镁、834 mg硝酸铝,溶解于2000 mL 1%硝酸溶液中。

#### 2.2.2 标准溶液的配制

镉标准储备液(1000 mg/L):用金属镉标准品,按GB/T 602-2002《化学试剂杂质测定用标准溶液的制备》<sup>[4]</sup>中的方法配制

镉标准中间液(100  $\mu\text{g/L}$ ):吸取10.00 mL镉标准储备液(1000 mg/L)置于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液定容至刻度,按同样方法再稀释3次,稀释成100  $\mu\text{g/L}$ 的镉标准中间液。

镉标准系列溶液:准确吸取镉标准中间液(100  $\mu\text{g/L}$ )0.00、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00 mL于100 mL容量瓶中,用硝酸溶液定容至刻度线,即得到含镉

量分别为0.00、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00  $\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

#### 2.2.3 样品前处理

准确称取0.5~1.0 g(精确至0.0001 g)经过粉碎、混匀的样品于25或50 mL离心管中,加入20.0~50.0 mL 1%硝酸溶液,盖盖后充分混匀,4000 r/min离心5 min后测试上清液,以1%硝酸溶液作为样品空白。

#### 2.2.4 实验参数

光电倍增管(photomultiplier tube, PMT)电压: -320 V;灯电流: 80 mA;AB道选择: 双光源扣背景;积分时间: 5 s;原子化器高度: 12 mm;空气流量: 6.0 L/min;燃气流量: 180~200 mL/min;测量方式: 多点曲线浓度直读法;曲线拟合方式: 一次曲线拟合。

## 3 结果与分析

### 3.1 方法的改进与优化

#### 3.1.1 硝酸提取液浓度的确定

硝酸浓度对提取效率的影响如图1所示。硝酸浓度不低于0.5%时即可满足对于样品中镉含量的充分提取,而对于火焰原子荧光光谱仪分析测定重金属含量,为达到测定的同时起到清洗仪器管路的作用,避免标准系列或者样品中的重金属在进样系统的沉积引起仪器记忆效应,要求样品具有一定酸度,所以最终选择体积分数1.0%硝酸作为饲料样品中镉元素测定的浸提液,浸提效果满足要求。

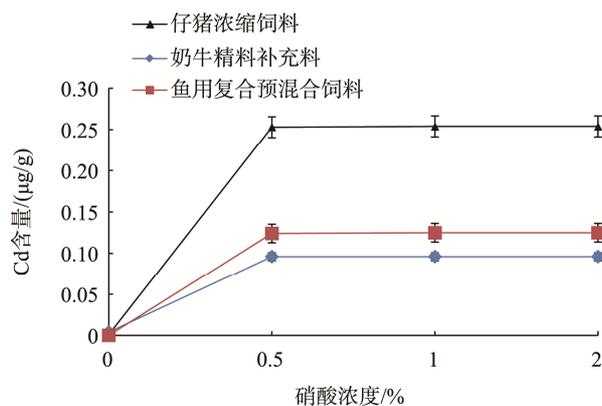


图1 硝酸浓度对提取效率的影响( $n=3$ )

Fig.1 Effect of nitric acid concentration on extraction efficiency ( $n=3$ )

#### 3.1.2 沉降方式的选择

影响浸提效果和检测结果的因素很多。对于浸提方法,沉降方式和时间对于仪器的适用性和检测结果的精准性具有重要影响。由图2可见,随着静置时间的增加,仔猪浓缩饲料、奶牛精料补充料、鱼用复合预混合饲料3种饲料样品中镉含量的检出值没有显著变化( $P>0.05$ ),且均在参考样品定值范围内,为探讨元素在浸提液中的稳定性,采取离心的方式取上清液进行处理(4000 r/min离心5 min),

样品中镉的含量较静置上清液仍没有显著差别( $P>0.05$ ), 为保证仪器进样系统的干净, 延长仪器日常维护频次, 采用经 4000 r/min 离心 5 min 后的样品进行检测。

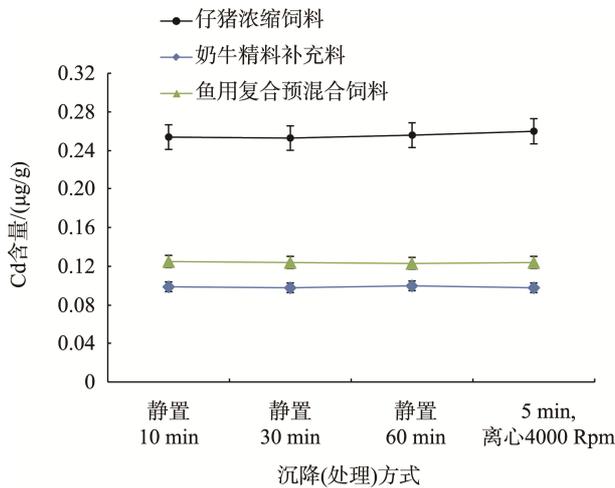


图 2 沉降方式对提取效率的影响( $n=3$ )

Fig.2 Effect of settlement mode on extraction efficiency( $n=3$ )

### 3.1.3 浸提时间、称样量和试样粒径的确定

除沉降时间外, 浸提时间、称量重量与定容体积之比和样品粒径是 3 个影响提取效率的重要因素。图 3 为浸提时间对于仔猪浓缩饲料、奶牛精料补充料、鱼用复合预混合饲料中镉含量测定的影响, 随着浸提时间的增加, 样品中镉的提取量没有显著增加, 本研究浸提时间采用 5 min。

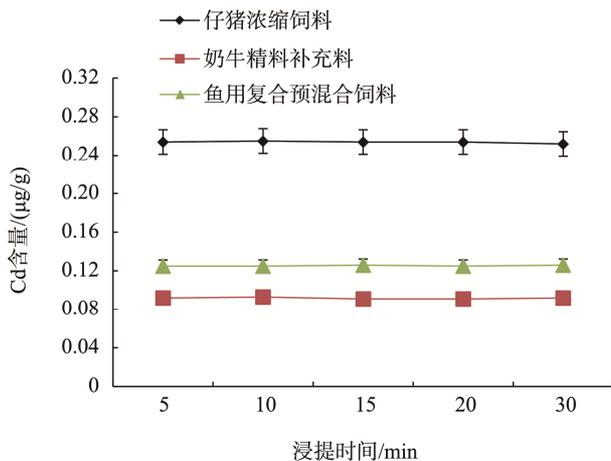


图 3 浸提时间对提取效率的影响( $n=3$ )

Fig.3 Effect of extraction time on extraction efficiency( $n=3$ )

由图 4~5 中可以看出, 称样量与定容体积比在 2:50~5:50( $m/V$ )之间变化, 粒径  $R$  在  $<0.5$  mm 范围内, 2 个因素对于仔猪浓缩饲料、奶牛精料补充料、鱼用复合预混合饲料样品中镉元素的浸提效果没有显著性影响, 本研究采用样品称样量与定容体积比采用 2:50( $m/V$ ), 粒径采用  $R<0.5$  mm。

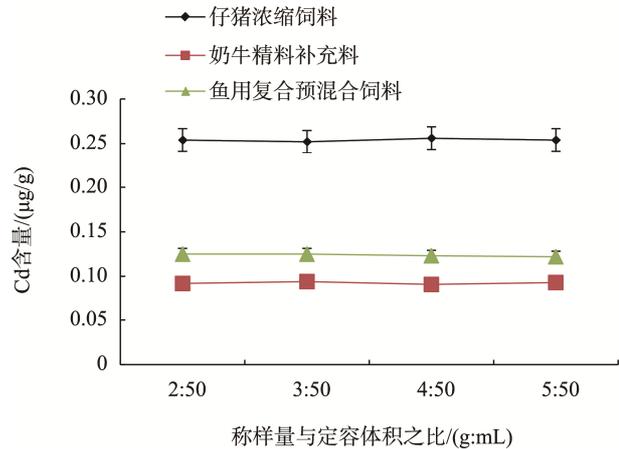


图 4 称样重量与定容体积比对提取效率的影响( $n=3$ )

Fig.4 Effect of constant volume and sample weight on extraction efficiency( $n=3$ )

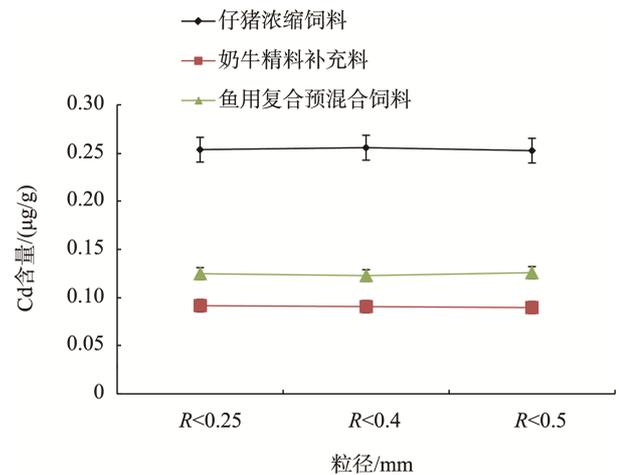


图 5 试样粒径对提取效率的影响( $n=3$ )

Fig.5 Effect of sample size on extraction efficiency( $n=3$ )

### 3.1.4 提取方法的确定

选取了不同品种代表性饲料原料样品, 将其粉碎后, 分别采取硝酸-电热板消解和稀酸提取 2 种方式处理样品, 分别进行测定, 计算了稀酸提取法镉元素的浸提率, 结果如表 1 所示。

谷物及其加工产品, 2 种前处理方式, 测定结果一致, 所测试的代表性饲料样品的稀酸提取法镉元素浸提率均在 98% 以上, 均可取得较好的提取效果。而对于膨润土, 用稀酸提取法难以有很好的浸提率, 依然需要用硝酸-电热板加热消解。

为进一步验证此法的适用性, 选取了不同种类饲料分别用稀酸提取法和硝酸-电热板消解 2 种方法处理样品, 然后用火焰原子荧光光谱法检测, 进行数据对比(见表 2)。两者数据基本一致, 准确性均满足要求。由于硝酸提取节约能源和用时较短, 用稀酸提取法处理样品, 可使原来常规的硝酸-电热板消解时间 5~6 h 缩短到 10 min 以内, 大大减少了样品处理的时间, 因此本实验选择稀酸提取法处理样品。

表 1 2 种方法对饲料原料提取率的影响  
Table 1 Influence of 2 methods on the extraction rate of feed materials

样品	稀酸提取/(ng/g)	硝酸-电热板消解/(ng/g)	稀酸提取法浸提率/%
玉米	74.1	74.3	99.7
小麦	172	173.5	99.1
粳米	10.4	10.5	98.1
米糠	38	38	100
膨润土	55	67	82.0

表 2 1%硝酸提取法和硝酸-电热板消解法的数据对比  
Table 2 Comparison between 1%HNO<sub>3</sub> extraction and electrothermal plate digestion

饲料类型	硝酸-电热板消解测试值/(μg/g)	1%硝酸提取测试值/(μg/g)
仔猪浓缩饲料	0.142	0.143
奶牛精料补充料	0.037	0.038
肉种鸭产蛋高峰期配合饲料	0.079	0.078
肉鸡微量元素预混合饲料	0.073	0.069
肉种鸡微量元素预混合饲料	0.041	0.042
鱼用复合预混合饲料	0.049	0.052

表 3 2 种饲料样品加标回收率(n=3)  
Table 3 Recovery rate of sample addition for 2 kinds of feed(n=3)

饲料种类	加标量/(ng/mL)	测试结果/(ng/mL)	加标回收率%	相对标准偏差/%
肉种鸭产蛋高峰期配合饲料	0.1	0.181	101.3	2.52
	0.2	0.280	100	2.03
	0.5	0.583	103.8	1.96
肉鸡微量元素预混合饲料	0.1	0.177	106.9	2.36
	0.2	0.271	98.6	1.89
	0.5	0.576	105.6	1.52

## 3.2 方法学验证

### 3.2.1 方法的线性水平

在 1.0~10.0 ng/mL 线性范围内, 方法的线性方程为  $Y=455.6X+45.63$ , 相关系数为 0.999, 方法线性水平好。按照 JJG939-2009《原子荧光光度计》<sup>[14]</sup>计算方法的检出限和定量限, 得到方法检出限为 0.072 ng/g, 定量限为 0.126 ng/g, 方法灵敏度高。

### 3.2.2 加标回收实验结果

选取 1 种配合饲料和 1 种微量元素预混合饲料, 分别进行 3 个水平的加标回收实验, 结果如表 3 所示, 加标回收率均在 98.6%~106.9%之间, 回收率较高。

### 3.2.3 方法重复性实验

对不同种类饲料样品进行 3 次独立测试, 结果列于表 4。结果显示, 所测试的样品 Cd 元素测定的相对标准偏差均在 3%之内, 说明该方法的重复性良好。

表 4 方法重复性实验结果(n=3)  
Table 4 Repeatability of feed samples with different contents(n=3)

饲料种类	测试结果/(ng/mL)	相对标准偏差/%
肉种鸭产蛋高峰期配合饲料	0.079	1.96
肉鸡微量元素预混合饲料	0.037	2.38
仔猪浓缩饲料	0.138	1.30

## 4 结论与讨论

本研究建立了稀酸提取-火焰原子荧光光谱法测定饲料中镉的方法。稀酸提取法可使原来常规的硝酸-电热板消解时间 5~6 h 缩短到 10 min 以内, 缩短前处理和检测时间,

减少试剂消耗,方法的准确度和重复性好,适用于各种类型饲料原料及饲料产品中镉含量的检测。

### 参考文献

- [1] 覃艳淑,唐文,周芳华,等. 2018年广西省售蔬菜镉污染现状及其暴露评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(12): 3952-3956.  
Qin YS, Tang W, Zhou FH, *et al.* Cadmium pollution status and exposure assessment of commercial vegetables in Guangxi in 2018 [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(12): 3952-3956.
- [2] 宁海容,张喜才. 饲料中镉来源、危害及其测定方法进展[J]. 饲料研究, 2012, (9): 71-72.  
Ning HR, Zhang XC. Source, harm and determination of cadmium in feed [J]. *Feed Res*, 2012, (9): 71-72.
- [3] 邱秀玉. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定饲料级沸石粉中的铅、砷、镉、铬和汞[J]. 饲料工业, 2015, 36(11):56-58.  
Qiu XY. Determination of Pb, As, Cd, Cr and Hg in zeolite meal by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Feed Ind*, 2015, 36(11):56-58.
- [4] 谢黎虹,许梓荣. 重金属镉对动物及人类的毒性研究进展[J]. 浙江农业学报, 2003, 15(6): 376-381.  
Xie LH, Xu ZR. The toxicity of heavy metal cadmium to animals and humans [J]. *Acta Agric Zhejiang*, 2003, 15(6): 376-381.
- [5] 刘恩. 安徽省饲料中重金属的现状及其 As、Pb、Hg、Cr 对 HepG2 细胞毒性研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.  
Liu E. The status of heavy metals in feedstuffs and the cytotoxicity of As, Pb, Hg, Cr to HepG2 in Anhui province [J]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016.
- [6] 林昕,黎其万,杜丽娟,等. 云南省大米中重金属镉含量及其健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(9): 3841-3847.  
Lin X, Li QW, Du LJ, *et al.* Content determination and health risk assessment of cadmium in rice in Yunnan province [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(9): 3841-3847.
- [7] 丁鸿,杨杏芳. 环境镉危害早期健康效应风险评估的研究进展[J]. 国外医学卫生学分册, 2007, 35(5): 279-282.  
Ding H, Yang XF. Research progress in risk assessment of early health effects of environmental cadmium damage [J]. *Foreign Med Sci Sect Hyg*, 2007, 35(5): 279-282.
- [8] 张洁莹. 广东省某地区镉污染损害人体健康调查研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016.  
Zhang JY. Investigation on the harm of cadmium pollution to human health in a certain area of Guangdong province [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2016.
- [9] 刘莉莉,林岚,殷霄,等. 镉毒性研究进展[J]. 中国职业医学, 2012, 39(5): 445-447.  
Liu LL, Lin L, Yin X, *et al.* Research progress on cadmium toxicity [J]. *China Occup Med*, 2012, 39(5): 445-447.
- [10] GB 13078-2017 饲料卫生标准[S].  
GB 13078-2017 Hygienic standard for feed [S].
- [11] 黄建立,林滢,陈凌锋. 电感耦合等离子-质谱法测定饲料中钠、镁、铬、锰、铁、铜、锌、砷、硒、镉和铅[J]. 饲料工业, 2019, (18): 54-58.  
Huang JL, Lin H, Chen LF. Determination of Na, Mg, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd and Pb in animal feed by ICP-MS [J]. *Feed Ind*, 2019, (18): 54-58.
- [12] 梁斌,祝秀梅,唐煜. 石墨炉原子吸收光谱法测定配合饲料中的镉[J]. 中国饲料, 2018, (5): 57-59.  
Liang B, Zhu XM, Tang Y. Graphite furnace atomic absorption spectrometric method for the determination of cadmium in compound feed [J]. *China Feed*, 2018, (5): 57-59.
- [13] GB 13082-1991 饲料中镉的测定方法[S].  
GB 13082-1991 Determination of cadmium in feed [S].
- [14] JJG 939-2009 原子荧光光度计[S].  
JJG 939-2009 Atomic fluorescence photometer [S].

(责任编辑:李磅礴)

### 作者简介

王丽英, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为原子荧光光谱仪及其应用。  
E-mail: wangliying182@163.com