

原子吸收光谱法和重金属快速检测法 测定大米中镉含量的比较

罗凤莲¹, 杨纯², 林亲录^{2,3}, 欧阳建勋⁴, 周文化^{2,3}

(1. 湖南农业大学 食品科学技术学院, 湖南 长沙 410128;

2. 中南林业科技大学 食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410004;

3. 中南林业科技大学 粮油深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新中心, 湖南 长沙 410004;

4. 湖南省粮食局, 湖南 长沙 410005)

摘要:采用石墨炉原子吸收光谱法和重金属快速检测法分别测定大米样品中的镉含量。结果表明:两种方法测得大米的镉含量分别是 0.287 8 mg/kg 和 0.288 6 mg/kg, 相对误差(RE)分别为 3.55% 和 3.28%, 相对标准偏差(RSD)分别为 10.71% 和 0.48%, 两种方法测得大米镉含量结果无显著差异($P > 0.05$), 但重金属快速检测法精密度优于原子吸收光谱法。重金属快速检测法可同时适用于快速筛选和精确定量, 预期在粮食重金属检测方面具有很好的应用前景。

关键词:石墨炉原子吸收光谱法; 重金属快速检测法; 大米; 镉含量; 测定

中图分类号: TS 207.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2016)03-0059-03

Comparison of determinations of cadmium content in rice by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry and rapid detection of heavy metals

LUO Feng-lian¹, YANG Chun², LIN Qin-lu^{2,3}, OUYANG Jian-xun⁴, ZHOU Wen-hua^{2,3}

(1. College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha Hunan 410128;

2. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha Hunan 410004; 3. Hunan 2011 Collaborative Innovation Center for Grain and Oil Deep

Processing and Quality Control, Central South University of Forestry and Technology,

Changsha Hunan 410004; 4. Hunan Provincial Bureau of Grain, Changsha Hunan 410005)

Abstract: Cadmium content in rice sample was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry and rapid detection of heavy metals method. The results showed that the cadmium content in rice were 0.2878 mg/kg and 0.2886 mg/kg, while relative error were 3.55% and 3.28%, relative standard deviation were 10.71% and 0.48% respectively. There were no significant differences between the results of the two methods ($P > 0.05$), but the precision of rapid detection of heavy metals method was better than that of graphite furnace atomic absorption spectrometry, and can be used in rapid screening and accurate quantitative determination at the same time, which will have a good application prospect in detection of heavy metals in grain.

Key words: graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAAS); rapid detection of heavy metals; rice; cadmium content; determination

大米是我国人们一日三餐的主食,我国南方市售的大米重金属镉(Cd)污染较严重,据抽样调查,

目前市场上大米镉超标率高达 10.3%^[1-3]。镉毒性极大,易在体内蓄积且在人体半衰期长达十年以上,已被美国毒物管理委员会列为第 6 位危及人类健康的有毒物质^[4-6]。水稻是属于强吸收镉的一类农作物^[7],因此大米中对镉的检测与控制非常重要。我国国家标准对大米中的镉含量限量标准为

收稿日期: 2015-10-11

基金来源: 中南林业科技大学粮油深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新中心项目。

作者简介: 罗凤莲, 1973 年出生, 女, 副教授, 博士。

通讯作者: 杨纯, 1991 年出生, 男, 硕士。

0.2 mg/kg^[8], 含量超过 0.2 mg/kg 则为不合格产品, 不能流入粮食市场。

随着现代分析检测技术的快速发展, 镉的检测方法也在发展变化, 主要有原子荧光法^[9]、紫外分光光度法^[10]、原子吸收光谱法^[11-13]、电感耦合—等离子体质谱法 (ICP-MS)^[14]、重金属快速检测法等。大米镉含量的测定一般按照 GB/T5009.15—2003《食品中镉的测定》中规定的方法执行。国家标准中镉的测定方法有石墨炉原子吸收光谱法、火焰原子化法、比色法、原子荧光法等, 本实验根据现有的试验条件采用石墨炉原子吸收光谱法。但是按照国标法测定大米镉含量的步骤较为复杂, 耗时长, 危险性高, 因此本研究同时采用由长沙市质量监督局提供、北京钢研纳克公司研发的 NX-100F 型食品重金属检测仪对大米样品进行镉的检测。本实验采用两种方法对大米样品进行检测, 通过比较两种方法测定结果的差异, 确定重金属快速检测法测定大米中镉含量的可行性。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大米样品: 长沙市质量技术监督局提供, 镉含量为 0.298 4 mg/kg。

1.2 主要试剂

硝酸(优级纯)、高氯酸(优级纯)、过氧化氢(分析纯)、磷酸二氢铵(分析纯): 国药集团化学试剂有限公司; 镉标准储备液(1 000 μg/mL): 北京钢研纳克检测技术有限公司。

1.3 主要仪器

AA6300C 石墨炉原子吸收分光光度计: 岛津(中国)有限公司; NX-100F 重金属检测仪: 北京钢研纳克公司; SH200N 石墨消解仪: 济南海能仪器股份有限公司; ZWL-LSI-10 超纯饮水机: 湖南中沃水务环保科技有限公司; ME204E 电子天平: 梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司; QE-200 克万能粉碎机: 浙江屹立工贸有限公司。

1.4 方法

1.4.1 石墨炉原子吸收光谱法

采用国标 GB/T5009.15—2003《食品中镉的测定》的第一法对大米样品中的镉含量进行测定。准确吸取 0.1 μg/mL 镉标准使用液 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mL 于 100 mL 容量瓶中稀释定容, 配制不同浓度的镉标准溶液(0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 μg/L), 分别吸取 20 μL 注入石墨炉中测定吸光度, 以镉浓度(μg/L)为横坐标, 吸光度(A)为纵坐标绘制 A-C 标准曲线。取 10 次平行测定结果, 计算方法的精密度和准确度。

1.4.2 重金属快速检测法

重金属快速检测法是根据 X 射线荧光光谱分析的原理, 由数字高压电源控制 X 射线管产生的 X 射线, 经过滤光和光路准直系统的衰减、剪裁和约束变成具有特定光谱分布的射线入射样品。样品待测元素受激产生特征 X 射线, 并由高性能硅漂移探测器(Silicon Drift Detector, SDD)接受, 经过软件处理, 完成精确定量。

固体样品无须前处理, 直接称取 10 g 左右样品装入重金属快速检测仪配套的处理瓶中, 仪器预热 15 min 后将处理瓶垂直置入仪器中(放入样品前仪器上方的灯必须为绿色, 红色为工作状态)。选定测定元素镉, 本试验设定检测时间为 25 min。

大米样品每份称样 10 g 左右, 上机测定, 取 10 次平行测定结果, 计算该方法的准确度和精密度。

1.4.3 数据处理

采用 SPSS17.0 统计软件进行数据处理, 显著性分析选用 Least Significant Difference(LSD) 法。

2 结果与分析

2.1 石墨炉法标准曲线的绘制

以不同浓度镉标准溶液为横坐标, 对应的吸光度 A 为纵坐标, 绘制标准曲线, 如图 1 所示, 一元线性回归方程为 $y = 0.108 6x + 0.014 1$, $R^2 = 0.996 5$ 。线性相关系数符合方法要求。

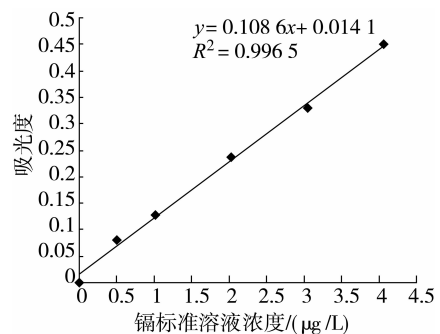


图 1 石墨炉原子吸收光谱法测定镉含量的标准曲线

2.2 两种方法测定大米镉含量结果的分析比较

将大米样品分别用石墨炉原子吸收光谱法和重金属快速检测法进行测定, 10 次平行测定结果与大米标样镉含量进行对比, 分析比较两种方法的准确度与精密度。两种方法测定结果比较见表 1, LSD 分析见表 2。

由表 1 可知, 石墨炉原子吸收光谱法和重金属快速检测法测定大米样品中镉含量分别为 $0.287 8 \pm 0.030 8$ mg/kg 和 $0.288 6 \pm 0.001 4$ mg/kg, RE 分别为 3.55% 和 3.28%, RSD 分别为 10.71%、0.48%。就大米样品而言, 两种方法的准确度相近, 而重金属快速检测法的精密度更好。

表1 两种方法测定大米中镉含量结果的分析比较

检测 方法	测定 次数	镉含量 /(mg/kg)	绝对误差 /(mg/kg)	RE	平均值 /(mg/kg)	标准 偏差	RSD
石墨炉原 子吸收光 谱法	1	0.273 4	-0.025 0	3.55%	0.287 8	0.030 8	10.71%
	2	0.238 3	-0.060 1				
	3	0.319 7	0.021 3				
	4	0.338 1	0.039 7				
	5	0.289 3	-0.009 1				
	6	0.297 9	-0.000 5				
	7	0.243 7	-0.054 7				
	8	0.297 6	-0.000 8				
	9	0.280 1	-0.018 3				
	10	0.299 4	0.001 0				
重金属快 速检测法	1	0.287 6	-0.010 8	3.28%	0.288 6	0.001 4	0.48%
	2	0.286 1	-0.012 3				
	3	0.289 4	-0.009 0				
	4	0.291 2	-0.007 2				
	5	0.288 8	-0.009 6				
	6	0.287 9	-0.010 5				
	7	0.289 4	-0.009 0				
	8	0.289 3	-0.009 1				
	9	0.288 6	-0.009 8				
	10	0.287 7	-0.010 7				

表2 两种方法测定大米镉含量结果的 LSD 分析

	平方和	df	均方	F	显著性
组间	0.000	1	0.000	0.008	0.932
组内	0.009	18	0.000		
总数	0.009	19			

根据石墨炉原子吸收光谱法和重金属快速检测法对大米镉含量的检测结果,采用 SPSS 软件进行 LSD 分析,由表 2 可知,两种方法测得大米镉含量结果没有显著性差异($P=0.932>0.05$),说明两种方法的测定结果均可以接受。

以上两种方法检测结果的比较分析:

从测定原理来看,石墨炉原子吸收光谱法是依据一定浓度范围内其吸光度与镉原子含量成正比,并与标准系列比较来定量的,该方法的准确度高,选择性强,灵敏度高,精密度较好。重金属快速检测法是依据样品中的待测元素受 X 射线激发产生特征荧光光谱,检测器接收后经过软件处理完成定量,而 NX-100F 型食品重金属检测仪的研制,是经过与标准分析方法石墨炉原子吸收光谱法的测定结果进行了数千次对比较准而获得的结果,因而重金属快速检测法的准确度高,精密度好,但灵敏度、选择性不如石墨炉法原子吸收光谱法。

从测定步骤来看,石墨炉原子吸收光谱法测定镉含量时,需要对样品进行精确称样、消化、定容、进样上机测定、并绘制标准曲线等操作处理,操作中容易引起一些随机误差。重金属快速检测法测定时固体样品无须前处理,直接称取适量样品装入重金属快速检测仪配套的处理瓶即可进行测定,重金属快速检测法因其操作过程简单引起的随机误差小,结

果的精密度相对较高。

石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的镉含量属于国家标准方法,测定结果准确,相对于重金属快速检测法来说,其操作步骤更复杂,检测费用较高,且湿法消化需要用到强腐蚀性的高氯酸和硝酸。因试剂使用较多,导致空白值较高,试验重复性较差,这与孙旭峰等^[15]研究一致。重金属快速检测法可直接对粒状或粉状的大米等谷物进行无损检测,其操作方法的简单、运行成本低,是一种绿色环保、适于现场快速检验的检测方法,可同时进行快速筛选和精确定量,将在田间地头、生产车间现场及快速检测等方面具有良好的应用前景。

3 结论

采用了重金属快速检测法来测定大米中的镉含量,并与石墨炉原子吸收光谱法进行了分析比较。研究表明,两种方法测得大米镉含量没有显著性差异($P>0.05$),而重金属快速检测法的 RSD 优于石墨炉原子吸收光谱法,重金属快速检测法可同时适用于快速筛选和精确定量,预期在粮食重金属检测方面具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1]刘珊珊. 大米镉含量分析及镉结合蛋白的分离纯化[D]. 武汉轻工大学硕士学位论文,2014.
- [2]路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响[J]. 粮食科技与经济,2011,36(4):14-17.
- [3]秦友燕,何柳莹,蔡江帆,等. 2012年某地区种植大米重金属污染状况[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(13):1939-1940.
- [4]李学鹏,段青源,励建荣. 我国贝类产品中重金属的危害及污染分析[J]. 食品科学,2010,31(17):457-461.
- [5]耿安静,王富华,杨慧,等. 大米镉限量标准现状分析及建议[J]. 中国食物与营养,2015,21(5):14-17.
- [6]李优琴,李荣林,石志琦. 市售大米重金属污染状况及健康风险评估[J]. 江苏农业学报,2008,24(6):977-978.
- [7]田阳,魏帅,魏益民,等. 稻谷加工产物的镉含量及累积量分析[J]. 中国食品学报,2014,14(5):186-191.
- [8]GB 2762-2012,食品安全国家标准-食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [9]苏建峰. 一次性消解-原子吸收光谱法、原子荧光光谱法检测水产品中铅、镉、铜、锌和砷[J]. 光谱实验室,2007,24(4):566-569.
- [10]柳魏,张怀刚. 紫外分光光度法和 FAAS 法测定青稞中九种矿物质元素含量[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(4):1126-1129.
- [11]黄东. 石墨炉原子吸收光谱法测定绿茶中的镉、铅[J]. 中国新技术新产品,2011(8):1-2.
- [12]梁多. 火焰原子吸收光谱法测定桑葚微量元素[J]. 农产品加工(学刊),2011(8):102-103.
- [13]谢燕湘,郭志忠,李兆敏,等. 南方某市 2012 年市售大米镉污染状况及膳食暴露评估[J]. 海峡预防医学杂志,2014,20(1):5-7.
- [14]丁宝君,赖亚辉,卢钢. ICP-OES 法测定吉林省部分地区大米中常量元素和微量元素的含量[J]. 北华大学学报(自然科学版),2009,10(6):539-541.
- [15]孙旭峰,幸芳,邓建英. 大米镉检测中消解方法的选择[J]. 南通大学学报(自然科学版),2014,13(2):44-47.