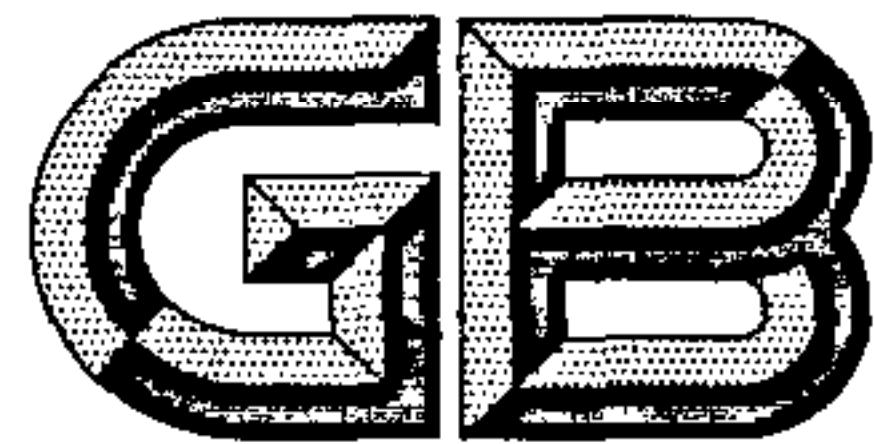


ICS 67.040
C 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.15—2003
代替 GB/T 5009.15—1996

食品中镉的测定

Determination of cadmium in foods

MACY 天瑞仪器
专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

2003-08-11 发布

2004-01-01 实施

中华人民共和国卫生部
中国国家标准化管理委员会发布

前　　言

本标准代替 GB/T 5009.15—1996《食品中镉的测定方法》。

本标准与 GB/T 5009.15—1996 相比主要修改如下：

——修改了标准的中文名称，标准中文名称改为《食品中镉的测定》；

——按照 GB/T 20001.4—2001《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》对原标准的结构进行了修改；

——增加了氢化物原子荧光光谱法作为第四法。

本标准由中华人民共和国卫生部提出并归口。

本标准第一法由上海市食品卫生监督检验所、中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所、卫生部食品卫生监督检验所负责起草。

本标准第二法由上海市食品卫生监督检验所、山西省卫生防疫站、中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所、辽宁省食品卫生监督检验所负责起草。

本标准第三法由江苏省卫生防疫站负责起草。

本标准第四法由广西进出口商品检验局负责起草，卫生部食品卫生监督检验所、四川省卫生防疫站、北京市卫生防疫站参加起草。

本标准第四法主要起草人：袁爱萍、杨惠芬、强卫国、毛红、刘丽萍、桑燕华。

本标准于 1985 年首次发布，于 1996 年第一次修订，本次为第二次修订。

专业光度计系列生产厂家
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

食品中镉的测定

1 范围

本标准规定了各类食品中镉的测定方法。

本标准适用于各类食品中镉的测定。

本方法检出限:石墨炉原子化法为 $0.1 \mu\text{g}/\text{kg}$;火焰原子化法为 $5.0 \mu\text{g}/\text{kg}$;比色法为 $50 \mu\text{g}/\text{kg}$;原子荧光法检出限量为 $1.2 \mu\text{g}/\text{kg}$;标准曲线线性范围为 $0\sim 50 \text{ ng/mL}$ 。

第一法 石墨炉原子吸收光谱法

2 原理

试样经灰化或酸消解后,注入原子吸收分光光度计石墨炉中,电热原子化后吸收 228.8 nm 共振线,在一定浓度范围,其吸收值与镉含量成正比,与标准系列比较定量。

3 试剂

- 3.1 硝酸。
- 3.2 硫酸。
- 3.3 过氧化氢(30%)。
- 3.4 高氯酸。
- 3.5 硝酸(1+1): 取 50 mL 硝酸慢慢加入 50mL 水中。
- 3.6 硝酸(0.5 mol/L): 取 3.2 mL 硝酸加入 50 mL 水中,稀释至 100 mL。
- 3.7 盐酸(1+1): 取 50 mL 盐酸慢慢加入 50 mL 水中。
- 3.8 磷酸铵溶液(20 g/L): 称取 2.0 g 磷酸铵,以水溶解稀释至 100 mL。
- 3.9 混合酸:硝酸+高氯酸(4+1)。取 4 份硝酸与 1 份高氯酸混合。
- 3.10 镉标准储备液:准确称取 1.000 g 金属镉(99.99%)分次加 20 mL 盐酸(1+1)溶解,加 2 滴硝酸,移入 1 000 mL 容量瓶,加水至刻度。混匀。此溶液每毫升含 1.0 mg 镉。
- 3.11 镉标准使用液:每次吸取镉标准储备液 10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加硝酸(0.5mol/L)至刻度。如此经多次稀释成每毫升含 100.0 ng 镉的标准使用液。

4 仪器

所用玻璃仪器均需以硝酸(1+5)浸泡过夜,用水反复冲洗,最后用去离子水冲洗干净。

- 4.1 原子吸收分光光度计(附石墨炉及铅空心阴极灯)。
- 4.2 马弗炉。
- 4.3 恒温干燥箱。
- 4.4 瓷坩埚。
- 4.5 压力消解器、压力消解罐或压力溶弹。
- 4.6 可调式电热板可调式电炉。

5 分析步骤

5.1 试样预处理

- 5.1.1 在采样和制备过程中,应注意不使试样污染。

5.1.2 粮食、豆类去杂质后，磨碎，过 20 目筛，储于塑料瓶中，保存备用。

5.1.3 蔬菜、水果、鱼类、肉类及蛋类等水分含量高的鲜样用食品加工机或匀浆机打成匀浆，储于塑料瓶中，保存备用。

5.2 试样消解(可根据实验室条件选用以下任何一种方法消解)

5.2.2 干法灰化:称取 1.00 g~5.00 g(根据镉含量而定)试样于瓷坩埚中,先小火在可调式电炉上炭化至无烟,移入马弗炉 500°C 灰化 6 h~8 h 时,冷却。若个别试样灰化不彻底,则加 1 mL 混合酸在可调式电炉上小火加热,反复多次直到消化完全,放冷,用硝酸(0.5 mol/L) 将灰分溶解,用滴管将试样消化液洗入或过滤入(视消化液有无沉淀而定)10 mL~25 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤瓷坩埚,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

5.2.3 过硫酸铵灰化法:称取 1.00 g~5.00 g 试样于瓷坩埚中,加 2 mL~4mL 硝酸浸泡 1 h 以上,先小火炭化,冷却后加 2.00 g~3.00 g 过硫酸铵盖于上面,继续炭化至不冒烟,转入马弗炉,500°C 恒温 2 h,再升至 800°C,保持 20 min,冷却,加 2 mL~3mL 硝酸(1.0 mol/L),用滴管将试样消化液洗入或过滤入(视消化液有无沉淀而定)10 mL~25 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤瓷坩埚,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用;同时作试剂空白。

5.2.4 湿式消解法：称取试样 $1.00\text{ g}\sim 5.00\text{ g}$ 于三角瓶或高脚烧杯中，放数粒玻璃珠，加 10 mL 混合酸，加盖浸泡过夜，加一小漏斗电炉上消解，若变棕黑色，再加混合酸，直至冒白烟，消化液呈无色透明或略带黄色，放冷用滴管将试样消化液洗入或过滤入（视消化后试样的盐分而定） $10\text{ mL}\sim 25\text{ mL}$ 容量瓶中，用水少量多次洗涤三角瓶或高脚烧杯，洗液合并于容量瓶中并定容至刻度，混匀备用；同时作试剂空白。

5.3.1 仪器条件:根据各自仪器性能调至最佳状态。参考条件为波长 228. 8 nm, 狹缝 0.5 nm~1.0 nm, 灯电流 8 mA~10 mA, 干燥温度 120°C, 20 s; 灰化温度 350°C, 15 s~20 s, 原子化温度 1 700°C~2 300°C, 4 s~5 s, 背景校正为氘灯或塞曼效应。

5.3.2 标准曲线绘制：吸取上面配制的镉标准使用液 0.0、1.0、2.0、3.0、5.0、7.0、10.0 mL 于 100 mL 容量瓶中稀释至刻度，相当于 0.0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 ng/mL，各吸取 10 μ L 注入石墨炉，测得其吸光值并求得吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。

5.3.3 试样测定:分别吸取样液和试剂空白液各 $10 \mu\text{L}$ 注入石墨炉, 测得其吸光值, 代入标准系列的一元线性回归方程中求得样液中镉含量。

5.3.4 基体改进剂的使用:对有干扰试样,则注入适量的基体改进剂磷酸铵溶液(20 g/L)(一般为<5 μL)消除干扰。绘制镉标准曲线时也要加入与试样测定时等量的基体改进剂。

6 结果计算

试样中镉含量按式(1)进行计算。

式中：

X ——试样中镉含量,单位为微克每千克或微克每升($\mu\text{g}/\text{kg}$ 或 $\mu\text{g}/\text{L}$);
 A_1 ——测定试样消化液中镉含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);
 A_2 ——空白液中镉含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);
 V ——试样消化液总体积,单位为毫升(mL);
 m ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g 或 mL)。

计算结果保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%。

第二法 原子吸收光谱法

(一) 碘化钾-4-甲基戊酮-2 法

8 原理

试样经处理后,在酸性溶液中镉离子与碘离子形成络合物,并经 4-甲基戊酮-2 萃取分离,导入原子吸收仪中,原子化以后,吸收 228.8 nm 共振线,其吸收量与镉含量成正比,与标准系列比较定量。

9 试剂

- 9.1 4-甲基戊酮-2(MIBK, 又名甲基异丁酮)。
- 9.2 磷酸(1+10)。
- 9.3 盐酸(1+11):量取 10 mL 盐酸加到适量水中再稀释至 120 mL。
- 9.4 盐酸(5+7):量取 50 mL 盐酸加到适量水中再稀释至 120 mL。
- 9.5 混合酸:硝酸与高氯酸按 3+1 混合。
- 9.6 硫酸(1+1)。
- 9.7 碘化钾溶液(250 g/L)。
- 9.8 镉标准溶液:准确称取 1.000 0 g 金属镉(99.99%),溶于 20 mL 盐酸(5+7)中,加入 2 滴硝酸后,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。贮于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升相当于 1.0 mg 镉。
- 9.9 镉标准使用液:吸取 10.0 mL 镉标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,以盐酸(1+11)稀释至刻度,混匀,如此多次稀释至每毫升相当于 0.20 μg 镉。

10 仪器

原子吸收分光光度计。

11 分析步骤

11.1 试样处理

11.1.1 谷类:去除其中杂物及尘土,必要时除去外壳,磨碎,过 40 目筛,混匀。称取约 5.00 g~10.00 g 置于 50 mL 瓷坩埚中,小火碳化至无烟后移入马弗炉中,500°C ± 25°C 灰化约 8 h 后,取出坩埚,放冷后再加入少量混合酸,小火加热,不使干涸,必要时加少许混合酸,如此反复处理,直至残渣中无碳粒,待坩埚稍冷,加 10 mL 盐酸(1+11),溶解残渣并移入 50 mL 容量瓶中,再用盐酸(1+11)反复洗涤坩埚,洗液并入容量瓶中,并稀释至刻度,混匀备用。

取与试样处理相同量的混合酸和盐酸(1+11)按同一操作方法做试剂空白试验。

11.1.2 蔬菜、瓜果及豆类:取可食部分洗净晾干,充分切碎或打碎混匀。称取 10.00 g~20.00 g 置于

瓷坩埚中,加 1 mL 磷酸(1+10),小火碳化,以下按 11.1.1 自“至无烟后移入马弗炉中……”起依法操作。

11.1.3 禽、蛋、水产及乳制品：取可食部分充分混匀。称取 5.00 g~10.00 g 置于瓷坩埚中，小火炭化，以下按 11.1.1 自“至无烟后移入马弗炉中……”起依法操作。

乳类经混匀后,量取 50 mL,置于瓷坩埚中,加 1 mL 磷酸(1+10),在水浴上蒸干,再小火炭化,以下按 11.1.1 自“至无烟后移入马弗炉中……”起依法操作。

11.2 萃取分离

吸取 25 mL(或全量)上述制备的样液及试剂空白液, 分别置于 125 mL 分液漏斗中, 加 10 mL 硫酸(1+1), 再加 10 mL 水, 混匀。吸取 0、0.25、0.50、1.50、2.50、3.50、5.00 mL 镉标准使用液(相当 0、0.05、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 μg 镉), 分别置于 125 mL 分液漏斗中, 各加盐酸(1+11)至 25 mL, 再加 10 mL 硫酸(1+1)及 10 mL 水, 混匀。于试样溶液、试剂空白液及镉标准溶液中各加 10 mL 碘化钾溶液 250 g/L, 混匀, 静置 5 min, 再各加 10 mL MIBK, 振摇 2 min, 静置分层约 0.5 h, 弃去下层水相, 以少许脱脂棉塞入分液漏斗下颈部, 将 MIBK 层经脱脂棉滤至 10 mL 具塞试管中, 备用。

11.3 测定

将有机相导入火焰原子化器进行测定,测定参考条件:灯电流 6 mA~7 mA,波长 228.8 nm,狭缝 0.15 nm~0.2 nm,空气流量 5 L/min,氘灯背景校正(也可根据仪器型号,调至最佳条件),以镉含量对应浓度吸光度,绘制标准曲线或计算直线回归方程,试样吸收值与曲线比较或代入方程求出含量。

12 结果计算

试样中镉的含量按式(2)进行计算。

式中：

X ——试样中镉的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

A_1 —— 测定用试样液中镉的质量, 单位为微克(μg);

A_2 ——试剂空白液中镉的质量,单位为微克(μg);

m ——试样质量或体积,单位为克或毫升(g或mL);

V_2 ——试样处理液的总体积, 单位为毫升(mL);

V_1 —— 测定用试样处理液的体积, 单位为毫升(mL)。

计算结果保留两位有效数字。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

(二) 二硫腙-乙酸丁酯法

14 原理

试样经处理后，在 pH6 左右的溶液中，镉离子与二硫腙形成络合物，并经乙酸丁酯萃取分离，导入原子吸收仪中，原子化以后，吸收 228.8 nm 共振线，其吸收值与镉含量成正比，与标准系列比较定量。

15 试剂

15.1 氨水。

15.2 混合酸: 同 3.9。

15.3 柠檬酸钠缓冲液(2 mol/L):称取 226.3 g 柠檬酸钠及 48.46 g 柠檬酸,加水溶解,必要时,加温助

溶,冷却后加水稀释至 500 mL,临用前用二硫腙-乙酸丁酯溶液(1 g/L)处理以降低空白值。

15.4 二硫腙-乙酸丁酯溶液(1 g/L):称取 0.1 g 二硫腙,加 10 mL 三氯甲烷溶解后,再加乙酸丁酯稀释至 100 mL,临用时配制。

15.5 镉标准使用溶液:同 9.9。

16 仪器

原子吸收分光光度计。

17 分析步骤

17.1 试样处理

17.1.1 谷类:去除其中杂物及尘土,必要时,除去外壳。

17.1.2 蔬菜、瓜果及豆类:取可食部分洗净晾干,切碎充分混匀。

17.1.3 肉类食品:取可食部分,切碎充分混匀。

17.1.4 试样消化:称取 5.00 g 上述试样,置于 250 mL 高型烧杯中,加 15 mL 混合酸,盖上表面皿,放置过夜,再于电热板或砂浴上加热。消化过程中,注意勿使干涸,必要时可加少量硝酸,直至溶液澄清无色或微带黄色。冷后加 25 mL 水煮沸,除去残余的硝酸至产生大量白烟为止,如此处理两次,放冷。以 25 mL 水分数次将烧杯内容物洗入 125 mL 分液漏斗中。

取与处理试样相同量的混合酸、硝酸按同一操作方法做试剂空白试验。

17.2 萃取分离

吸取 0、0.25、0.50、1.50、2.50、3.50、5.0 mL 镉标准使用液(相当 0、0.05、0.1、0.3、0.5、0.7、1.0 μg 镉)。分别置于 125 mL 分液漏斗中,各加盐酸(1+11)至 25 mL。

于试样处理溶液、试剂空白液及镉标准溶液各分液漏斗中各加 5 mL 柠檬酸钠缓冲液(2 mol/L),以氨水调节 pH 至 5~6.4,然后各加水至 50 mL,混匀。再各加 5.0 mL 二硫腙-乙酸丁酯溶液(1 g/L),以氨水调节 pH 至 5~6.4,然后各加水至 50 mL,混匀。再各加 5.0 mL 二硫腙-乙酸丁酯溶液(1 g/L),振摇 2 min,静置分层,弃去下层水相,将有机层放入具塞试管中,备用。

17.3 测定

同 5.3。

18 结果计算

试样中镉的含量按式(3)进行计算。

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 1000}{m \times 1000} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

式中:

X ——试样中镉的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

A_1 ——测定用试样液中镉的质量,单位为微克(μg);

A_2 ——试剂空白液镉的质量,单位为微克(μg);

m ——试样质量,单位为克(g)。

计算结果保留两位有效数字。

19 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 15%。

第三法 比 色 法

20 原理

试样经消化后,在碱性溶液中镉离子与 6-溴苯并噻唑偶氮萘酚形成红色络合物,溶于三氯甲烷,与标准系列比较定量。

21 试剂

- 21.1 三氯甲烷。
- 21.2 二甲基甲酰胺。
- 21.3 混合酸:硝酸-高氯酸(3+1)。
- 21.4 酒石酸钾钠溶液(400 g/L)。
- 21.5 氢氧化钠溶液(200 g/L)。
- 21.6 柠檬酸钠溶液(250 g/L)。
- 21.7 镉试剂:称取 38.4 mg 6-溴苯并噻唑偶氮萘酚,溶于 50 mL 二甲基甲酰胺,贮于棕色瓶中。
- 21.8 镉标准溶液:同 9.8。
- 21.9 镉标准使用液:同 9.9,但稀释至每毫升相当于 1.0 μg 镉。

22 仪器

分光光度计。



23 分析步骤

23.1 试样消化

称取 5.00 g~10.00 g 试样,置于 150 mL 锥形瓶中,加入 15 mL~20 mL 混合酸(如在室温放置过夜,则次日易于消化),小火加热,待泡沫消失后,可慢慢加大火力,必要时再加少量硝酸,直至溶液澄清无色或微带黄色,冷却至室温。

取与消化试样相同量的混合酸、硝酸按同一操作方法做试剂空白试验。

23.2 测定

将消化好的样液及试剂空白液用 20 mL 水分数次洗入 125 mL 分液漏斗中,以氢氧化钠溶液(200 g/L)调节至 pH7 左右。

吸取 0、0.5、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 mL 镉标准使用液(相当 0、0.5、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0 μg 镉),分别置于 125 mL 分液漏斗中,再各加水至 20 mL。用氢氧化钠溶液(200 g/L)调节至 pH7 左右。

于试样消化液、试剂空白液及镉标准液中依次加入 3 mL 柠檬酸钠溶液(250 g/L)、4 mL 酒石酸钾溶液(400 g/L)及 1 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L),混匀。再各加 5.0 mL 三氯甲烷及 0.2 mL 镉试剂,立即振摇 2 min,静置分层后,将三氯甲烷层经脱脂棉滤于试管中,以三氯甲烷调节零点,于 1 cm 比色杯在波长 585 nm 处测吸光度。各标准点减去空白管吸收值后绘制标准曲线。或计算直线回归方程,样液含量与曲线比较或代入方程求出。

24 结果计算

同第 18 章。

25 精密度

同第 13 章。

第四法 原子荧光法

26 原理

食品试样经湿消解或干灰化后,加入硼氢化钾,试样中的镉与硼氢化钾反应生成镉的挥发性物质。由氩气带入石英原子化器中,在特制镉空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光,其荧光强度在一定条件下与被测定液中的镉浓度成正比。与标准系列比较定量。

27 试剂

- 27.1 硫酸(优级纯)。
- 27.2 硝酸(优级纯)。
- 27.3 高氯酸(优级纯)。
- 27.4 过氧化氢(30%)。
- 27.5 二硫腙-四氯化碳溶液(0.5 g/L):称取0.05 g二硫腙用四氯化碳溶解于100 mL容量瓶中,稀释至刻度,混匀。
- 27.6 硫酸溶液(0.20 mol/L):将11 mL硫酸小心倒入900 mL水中,冷却后稀释至1 000 mL,混匀。
- 27.7 硫脲溶液(50 g/L):称取10 g硫脲用硫酸(0.20 mol/L)溶解并稀释至200 mL,混匀。
- 27.8 含钴溶液:称取0.403 8 g六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),或0.220 g氯化钴(CoCl_2),用水溶解于100 mL容量瓶中,稀释至刻度。此溶液每毫升相当于1 mg钴,临用时逐级稀释至含钴离子浓度为50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。
- 27.9 氢氧化钾溶液(5 g/L):称取1 g氢氧化钾,用水溶解,稀释至200 mL,混匀。
- 27.10 硼氢化钾溶液(30 g/L):称取30 g硼氢化钾,溶于5 g/L氢氧化钾溶液中。并定容至1 000 mL,混匀,临用现配。
- 27.11 镉标准储备液(1.00 mg/mL):同3.10。
- 27.12 镉标准使用液:精确吸取镉标准储备液,用硫酸(0.20 mol/L)逐级稀释至50 ng/mL。

28 仪器

- 28.1 双道原子荧光光谱仪,附编码镉空心阴极灯,可编程断续流动进样装置或原子荧光同类仪器。
- 28.2 控温消化器:试验所用玻璃仪器、消解器均需用硝酸(1+9)浸泡24 h以上,用去离子水冲洗干净后待用。

29 分析步骤

29.1 试样消解

称取经粉(捣)碎(过40目筛)的试样0.50 g~5.00 g,置于消解器中(水分含量高的试样应先置于80℃鼓风烘箱中烘至近干),加入5 mL硝酸+高氯酸(4+1),1 mL过氧化氢,放置过夜。次日加热消解,至消化液均呈淡黄色或无色,赶尽硝酸,用硫酸(0.20 mol/L)约25 mL将试样消解液转移至50 mL容量瓶中,精确加入5.0 mL二硫腙-四氯化碳(0.5 g/L),剧烈振荡2 min,加入10 mL硫脲(50 g/L)及1 mL含钴溶液,用硫酸(0.20 mol/L)定容至50 mL,混匀待测,同时做试剂空白试验。

29.2 标准系列配制

分别吸取50 ng/mL镉标准使用液0.45、0.90、1.80、3.60、5.40 mL于50 mL容量瓶中,各加入硫酸(0.20 mol/L)约25 mL,精确加入5.0 mL二硫腙-四氯化碳溶液(0.5 g/L),剧烈振荡2 min,加入10 mL硫脲(50 g/L)及1 mL含钴溶液,用硫酸(0.20 mol/L)定容至50 mL(各相当于镉浓度0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 ng/mL),同时做标准空白。标准空白液用量视试样份数多少而增加,但至少要

配 200 mL。

29.3 测定

根据各自仪器型号性能、参考仪器工作条件，将仪器调至最佳测定状态，在试样参数画面输入以下参数：试样质量(克或毫升)、稀释体积(45 mL)，并选择结果的浓度单位。逐步将炉温升到所需温度，稳定后测量。连续用标准空白进样，待读数稳定后，转入标准系列测量。在转入试样测定之前，再进入空白值测量状态，用试样空白液进样，让仪器取均值作为扣底的空白值。随后依次测定试样。测定完毕后，选择“打印”报告即可将测定结果自动打印。

30 结果计算

试样中镉的含量按式(4)进行计算。

式中：

X——试样中镉的含量,单位为毫克每千克或毫克每升(mg/kg 或 mg/L);

A_1 ——试样消化液中的镉含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

A_2 ——试剂空白液中镉含量,单位为纳克每毫升(ng/mL);

V——试样消化液总体积(水溶液部分),单位为毫升(mL);

m——试样质量,单位为克或毫升(g或mL)。

计算结果保留两位有效数字。

31 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。