

# 不同预处理方法对饲料中微量元素含量测定的影响

葛亚明, 宁红梅, 李敬玺, 刘俊伟, 安志兴, 魏继涛, 侯向红 (河南科技学院, 河南新乡 453003)

**摘要** [目的] 研究不同预处理方法对饲料中各微量元素含量测定结果的影响, 找出各元素测定的最佳预处理方法。[方法] 采用干灰化法、硝酸-高氯酸湿消化法和微波消解法对样品(精料和草料)进行预处理, 利用电感耦合等离子原子发射光谱仪分别测定样品中 Al、Ca、Cu、Fe、Mn、Se 和 Zn 等 7 种微量元素含量。[结果] 3 种预处理方法都适合对精料中 Cu、Mn、Zn 和草料中 Cu、Ca 含量的测定, 但利用硝酸-高氯酸湿消化法处理后, 测定的草料中 Cu 和 Ca 含量较高; 微波消解法适合精料中 Al、Ca 和草料中 Al、Fe、Mn、Zn 含量的测定; 硝酸-高氯酸消化法适合精料中 Fe 含量的测定。[结论] 测定饲料中不同微量元素的含量应选择不同的预处理方法。

**关键词** 预处理; 微量元素测定; 电感耦合等离子原子发射光谱

中图分类号 S816.17 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)26-12563-03

## Effects of Different Pretreatment Methods on Determination of Microelements in Feed

GE Ya-ming et al (Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, Henan 453003)

**Abstract** [Objective] To study the effects of different pretreatment methods on determination of microelement in feed, and thus find the best pretreatment method for determination of each microelement in feed. [Method] The samples (concentrated feeding stuff and fodder) were pretreated through three methods, that is, dry incineration method, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> wet-decomposition method and microwave digestion method. Then the content of seven kinds of microelement (Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Se and Zn) was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES). [Result] These three methods were all suitable for the determination of Cu, Mn and Zn in concentrated feeding stuff and the determination of Cu and Ca in fodder. The content of Cu and Ca was higher in fodder detected by HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> wet-decomposition method. The microwave digestion method was suitable for the determination of Al and Ca in concentrated feeding stuff and the determination of Al, Fe, Mn and Zn in fodder. The dry incineration method was fit for the determination of Fe in concentrated feeding stuff. [Conclusion] The content of different microelements should be determined after the feed is treated with different pretreatment methods.

**Key words** Pretreatment methods; Determination of microelements; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

饲料中的微量元素多以结合态的形式存在于有机物中, 检测这些元素, 必须先要将其从有机物中游离出来, 或者将有机物尽可能的破坏之后, 才能准确的测定。因此, 利用原子吸收光谱进行微量元素检测之前, 饲料样品必须进行预处理, 也称作前处理或样品消化。预处理的目的在于破坏样品中的有机成分, 消除干扰成分, 使其符合分析的要求。样品预处理的效果, 往往是决定微量元素检测成败的关键。

常见的饲料样品预处理的方法有干灰化法和湿消化法。这 2 种方法均可完全分解样品, 并将其中的有机物彻底氧化, 从而使待测元素进入溶液中, 但是由于存在操作繁琐、等待时间长等缺点, 限制了其应用。近年来, 微波消解法由于其操作安全, 所需时间相对较短, 在微量元素测定中得到了广泛的应用, 尤其是在食品微量元素的测定中应用更多<sup>[1-6]</sup>。由于每种预处理方法各有特点, 所以, 在微量元素测定过程中, 对饲料样品采用哪种预处理方法, 目前还没有统一的规定。笔者采用有代表性的精料和草料, 分别利用干灰化法, 湿消化法(硝酸-高氯酸消化)和微波消解法处理饲料样品, 用精确度、准确度、所需时间和操作难易程度等作为指标综合比较不同预处理方法对测定饲料中微量元素含量的影响, 以期筛选出测定饲料中不同微量元素含量的最佳预处理方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

1.1.1 供试材料。精料样品和草料样品均采自河南省内乡县荣达优质绵羊繁殖公司。

1.1.2 仪器。电子天平(cp225D 型, 德国 Sartorius 公司); 茂福炉(Sx2-10-12 型, 天津华北实验仪器有限公司); 可调温电炉、恒温电热板(TJ-EHP 型, 太极计算机公司); 微波炉(mars 型, 美国 CEM 公司); Optima 2100 DV 电感耦合等离子原子发射光谱仪(美国 PE 公司)。

1.1.3 试剂。Al 混合标准液 1 000 μg/ml; Ca 混合标准液 1 000 μg/ml; Cu 混合标准液 1 000 μg/ml; Fe 混合标准液 1 000 μg/ml; Mn 混合标准液 1 000 μg/ml; Se 混合标准液 1 000 μg/ml; Zn 混合标准液 1 000 μg/ml (标准液均购自阿拉丁试剂(中国)有限公司); 浓 HCl、浓 HNO<sub>3</sub>、浓 HClO<sub>4</sub> 均为分析纯(AR)。

### 1.2 方法

1.2.1 样品的处理。采集有代表性的 2 种饲料样品精料和牧草; 然后分别将其粉碎, 过 60 目筛, 并置于样品袋中备用。

1.2.2 干灰化法。分别称取 2.000 0 g 样品放入瓷坩埚中, 放到电炉上小火加热炭化, 待到烟冒尽后放入茂福炉中至完全灰化; 取出并加稀 HCl 溶解, 放到电炉上加热至微沸, 冷却后移入 50 ml 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀。

1.2.3 硝酸-高氯酸湿消化法。分别取 0.500 0 g 样品放入玻璃消化管中, 加 15 ml 浓 HNO<sub>3</sub>, 置于通风窗过夜; 然后, 加入 5 ml 浓 HClO<sub>4</sub>, 恒温下缓缓加热至 HClO<sub>4</sub> 白色烟雾逸尽, 同时溶液澄清透明为止, 冷却后转移到 25 ml 的容量瓶中。

1.2.4 微波消解法。分别称取 0.400 0 g 样品, 放入体积为 20 ml 密闭的聚四氟乙烯微波消化管中, 加入 12 ml HNO<sub>3</sub> 浸泡过夜; 然后, 将装有样品的微波消化管放入微波炉中, 对其进行消解(采用表 1 中所示程序)。消解完成后, 冷却, 取出消化管, 将液体倒入烧杯中; 最后, 将其置于 198 ℃ 恒温电热板中, 体积浓缩至 2~3 ml 时取出, 冷却后用 2.5% 的 HNO<sub>3</sub> (AR) 定容到 25 ml 容量瓶中。

基金项目 河南省科技攻关项目(082102130003); 河南省教育厅项目(2009A230001)。

作者简介 葛亚明(1976-), 男, 山西浮山人, 博士, 副教授, 从事畜禽营养代谢与中毒方面的研究。

收稿日期 2009-00-00

表1 微波消解设定程序  
Table 1 Microwave digestion setting program

程序 Program	功率//W Power	升高温度//℃ Increasing temperature	升温时间//min Heating-up time	保温时间//min Holding time
1	800	130	5	3
2	800	150	3	3
3	800	180	3	15

1.2.5 标准曲线的制作。分别取 Al、Ca、Cu、Fe、Mn 和 Zn 标准液,各标准液配制浓度分别为 0.5、1、2、4 和 8 mg/L 的梯度溶液。取 Se 标准液,配制浓度分别为 0.25、1、2、4 和 8 mg/L 的梯度溶液。利用 Optima 2 100 DV 电感耦合等离子原子发射光谱仪,分别测定 7 种微量元素的标准液,并计算回归方程和相关系数(见表 2)。

## 2 结果与分析

2.1 不同预处理方法对饲料中微量元素测定的影响 由表 3 可见,使用干灰化法对精料进行预处理后,对精料中 Al、Ca、Cu、Fe、Mn、Zn 含量的测定结果,是使用硝酸消化法的 46.78%、90.07%、104.86%、78.33%、95.72% 和 97.30%,是使用微波消解法的 21.43%、85.53%、102.01%、89.12%、93.21% 和 110.63%;使用硝酸消化法对精料进行预处理,其测定结果分别是使用微波消解法的 45.80%、94.96%、97.29%、

113.78%、97.38% 和 113.69%。经方差分析表明:干灰化法、硝酸消化法和微波消解法对精料进行预处理后,对精料中 Cu、Mn 和 Zn 含量的测定没有显著的差别;对 Al 含量测定,微波消解法明显优于其他 2 种预处理方法 ( $P < 0.05$ );对 Ca 的测定,使用微波消解法与干灰化法处理后,结果差异显著 ( $P < 0.05$ );对 Fe 的测定,使用硝酸消化法与干灰化法处理后,结果差异显著 ( $P < 0.05$ ),但使用硝酸消化法与微波消解法处理后,结果差异不显著。

表2 待测微量元素标准液的曲线方程及相关系数

Table 2 Curve equation and correlation coefficient of trace element to be determined

待测元素 Elements to be determined	曲线方程 Curve equation	相关系数 Correlation coefficient
Al	$Y = 55\ 540x + 1\ 635.3$	0.999 978
Ca	$Y = 59\ 060x + 8\ 532.3$	0.999 555
Cu	$Y = 115\ 200x + 6\ 029.5$	0.999 915
Fe	$Y = 79\ 080x + 2\ 785.1$	0.999 931
Mn	$Y = 522\ 100x + 14\ 139.1$	0.999 972
Se	$Y = 1\ 543x - 12.4$	0.999 828
Zn	$Y = 75\ 200x + 3\ 017.8$	0.999 953

注:  $x$  表示浓度、 $Y$  表示吸光度。

Note:  $x$  means concentration,  $Y$  means absorbance.

表3 不同预处理方法对精料中微量元素测定的影响

Table 3 Effects of different pretreatment methods on trace element determination in concentrate

元素 Elements	干灰化 mg/g Dry ashing	硝酸消化 mg/g Digestion with nitric acid	微波消解 mg/g Microwave digestion	干-湿 mg/g Dry-wet	干/湿 % Dry/wet	干-微波 mg/g Dry-microwave	干/微波 % Dry/microwave	湿-微波 mg/g Wet-microwave	湿/微波 % Wet/microwave
Al	0.219 3 <sup>a</sup>	0.468 7 <sup>b</sup>	1.023 3 <sup>c</sup>	-0.249 4	46.78	-0.804 0	21.43	-0.554 6	45.80
Ca	2.332 5 <sup>a</sup>	2.589 8 <sup>ab</sup>	2.727 0 <sup>b</sup>	-0.257 2	90.07	-0.394 6	85.53	-0.137 3	94.96
Cu	0.012 7 <sup>a</sup>	0.012 1 <sup>a</sup>	0.012 4 <sup>a</sup>	0.000 6	104.86	0.000 2	102.01	-0.000 3	97.29
Fe	0.197 6 <sup>a</sup>	0.252 3 <sup>b</sup>	0.221 7 <sup>ab</sup>	-0.054 6	78.33	-0.024 1	89.12	0.030 5	113.78
Mn	0.064 0 <sup>a</sup>	0.066 8 <sup>a</sup>	0.068 6 <sup>a</sup>	-0.002 8	95.72	-0.004 6	93.21	-0.001 8	97.38
Se	-0.000 6	0.000 4	-0.000 4	-0.001 0	-131.76	-0.000 1	122.19	0.000 9	-92.73
Zn	0.048 7 <sup>a</sup>	0.050 1 <sup>a</sup>	0.044 0 <sup>a</sup>	-0.001 4	97.30	0.004 7	110.63	0.006 0	113.69

注:字母相同,表示  $P > 0.05$ ;字母不同,表示  $P < 0.05$ 。

Note: The same letters mean  $P > 0.05$ ; different letters mean  $P < 0.05$ .

分别使用 3 种方法对草料进行预处理后,测定草料中 Al、Ca、Cu、Fe、Mn、Zn 含量。结果由表 4 可见,使用干灰化法

分别是使用硝酸消化法的 20.12%、92.71%、87.29%、40.61%、79.07% 和 80.91%;使用干灰化法分别是使用微波

表4 不同预处理方法对草料中微量元素测定的影响

Table 4 Effects of different pretreatment methods on trace element determination in fodder

元素 Elements	干灰化 mg/g Dry ashing	硝酸消化 mg/g Digestion with nitric acid	微波消解 mg/g Microwave digestion	干-湿 mg/g Dry-wet	干/湿 % Dry/wet	干-微波 mg/g Dry-microwave	干/微波 % Dry/microwave	湿-微波 mg/g Wet-microwave	湿/微波 % Wet/microwave
Al	0.199 2 <sup>a</sup>	0.990 2 <sup>b</sup>	1.352 8 <sup>c</sup>	-0.791 0	20.12	-1.153 6	14.73	-0.362 6	73.20
Ca	11.920 0 <sup>a</sup>	12.857 5 <sup>a</sup>	11.350 0 <sup>a</sup>	-0.937 5	92.71	0.570 0	105.02	1.507 5	113.28
Cu	0.006 4 <sup>a</sup>	0.007 4 <sup>a</sup>	0.006 5 <sup>a</sup>	-0.000 9	87.29	-0.000 1	98.57	0.000 8	112.91
Fe	0.279 7 <sup>a</sup>	0.688 8 <sup>b</sup>	0.715 1 <sup>b</sup>	-0.409 1	40.61	-0.435 4	39.11	-0.026 4	96.31
Mn	0.018 2 <sup>a</sup>	0.023 0 <sup>ab</sup>	0.028 3 <sup>b</sup>	-0.004 8	79.07	-0.010 1	64.37	-0.005 3	81.41
Se	-0.001 3	-0.002 0	-0.003 3	0.000 6	67.18	0.002 0	39.18	0.001 4	58.32
Zn	0.015 6 <sup>a</sup>	0.019 2 <sup>b</sup>	0.020 1 <sup>b</sup>	-0.003 7	80.91	-0.004 5	77.63	-0.000 8	95.95

注:字母相同,表示  $P > 0.05$ ;字母不同,表示  $P < 0.05$ 。

Note: The same letters mean  $P > 0.05$ ; different letters mean  $P < 0.05$ .

消解法的 14.73%、105.02%、98.57%、39.11%、64.37% 和 77.63%；使用硝酸消化法分别是使用微波消解法的 73.20%、113.28%、112.91%、96.31%、81.41% 和 95.95%。经方差分析可得：使用干灰化法、硝酸消化法和微波消解法对草料进行预处理，对草料中 Ca 和 Cu 含量的测定没有显著的差别，但使用硝酸消化法处理后测定数值较高；对 Al 的测定，使用微波消解法明显优于其他 2 种预处理方法 ( $P < 0.05$ )；对 Fe、Mn 和 Zn 的测定，使用微波消解法与干灰化法处理后结果差异显著 ( $P < 0.05$ )，但与使用硝酸消化法处理后结果差异不显著。

使用干灰化法、硝酸消化法和微波消解法 3 种方法对精

料和草料样品预处理后，对样品中 Se 含量的测定结果均为负数，这说明精料和草料中 Se 的含量均低于 ICP-AES 的检出下限 (Se 0.075 mg/L)，2 种料样中 Se 的含量很低，不能被检测到。

**2.2 不同预处理方法所用时间、试剂量和仪器设备** 不同预处理方法的使用条件如表 5 所示。干灰化法所需试剂少，操作简单，污染小，但需高温设备马福炉，耗时长，用电量大；硝酸-高氯酸法进行消化所需时间较短，但耗酸量较大，操作比较繁琐，危险性较大，特别是对环境的污染较严重；利用微波消解法消化时间短，取样量少、节省试剂，污染机会少，消解速度快。

表 5 不同预处理方法所用时间、试剂量和主要仪器设备

Table 5 Time, doses and main equipments of different pretreatments

方法 Methods	试剂 Reagents	用量/ml Amounts	消耗时间/h Consumption time	主要仪器设备 Main pretreatments
干灰化法 Dry ashing method	HCl	5(2%)	27	马福炉, 电炉
硝酸-高氯酸法 HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> method	HNO <sub>3</sub> 和 HClO <sub>4</sub>	15 + 5	20	恒温消化仪, 通风橱
微波消解法 Microwave digestion method	HNO <sub>3</sub>	12	15	微波仪, 恒温电热板, 通风橱

### 3 结论

(1) 使用干灰化法、硝酸-高氯酸湿消化法和微波消解法 3 种方法对精料样品进行预处理，所测的 Cu、Mn 和 Zn 3 种元素含量没有显著差别，这说明 3 种预处理方法都适合精料样品中 Cu、Mn 和 Zn 含量的测定；对于 Al 和 Ca 元素含量的测定，使用微波消解法对样品进行预处理效果较好；而对 Fe 元素含量的测定，使用硝酸-高氯酸消化法对样品进行预处理效果较好。

(2) 使用干灰化法、硝酸-高氯酸湿消化法和微波消解法 3 种方法对草料样品进行预处理，所测的 Cu 和 Ca 2 种元素含量没有显著差别，这说明 3 种预处理方法都适合草料样品中 Cu、Ca 含量的测定，但从数值上来看，用硝酸-高氯酸湿消化法对样品进行预处理效果较好。而对于 Al、Fe、Mn 和 Zn 含量的测定，用微波消解法对样品进行预处理效果较好。

(3) 使用干灰化法、硝酸-高氯酸湿消化法和微波消解法 3 种预处理方法对精料和草料样品预处理后，对样品中 Se 含量的测定结果均为负数，这说明 2 种饲料样品中 Se 的含量很低，不能被检测到。因此，对于 Se 含量的测定不能确定适合用哪种预处理方法，这与测定的样品中 Se 的含量过低

有关。

(4) 使用干灰化法、硝酸-高氯酸湿消化法和微波消解法 3 种预处理方法对饲料中不同微量元素含量的测定，各有利弊。干灰化法操作简单，灰化过程产生的污染小，因此适合大批量的样品分析；硝酸-高氯酸湿法消化法，在测定过程中所需时间短，但操作过程中污染环境，不适合处理大批量样品；微波消解法虽然对仪器要求比较高，且仪器价格较贵，但是这种预处理方法消化时间短，取样量少，污染机会少，消解速度快，因此适合大批量的样品分析。

### 参考文献

- [1] 郑树贵, 郭东新. 不同前处理方法对测定植物性饲料微量元素铜铁含量的影响[J]. 中国饲料, 2006, (15): 37-40.
- [2] 易军鹏, 殷勇, 李欣. 食品中微量元素的现代检验方法[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2004, 5(10): 89-92.
- [3] 孔祥瑞, 孔令晓. 微量元素与免疫及其分子水平的作用机理[J]. 中国实用儿科杂志, 1995, 10(4): 239-240.
- [4] 李昌厚. 原子吸收分光光度计仪器及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 184-189.
- [5] 李桂君. 不同前处理方法对测定浆果果实微量元素铜、铁、锰含量的影响[J]. 黑龙江生态工程职业学院学报, 2008, 21(1): 18-19.
- [6] 郑树贵, 郭东新, 曹松屹等. 不同前处理方法对测定植物性饲料微量元素铜、铁含量的影响[J]. 中国饲料, 2006, 15(6): 37-40.

(上接第 12551 页)

μm、宽约 5~16 μm。

**2.2 栅状细胞和支柱细胞** 鹰嘴豆种皮的表皮为一列栅状细胞，通过种脐部位的是两列，长度约为 60~110 μm，栅状细胞的顶面观为多角形。栅状细胞的顶端稍下有一条光辉带。表皮下是 1~3 列支柱细胞，呈哑铃形，长约 25~65 μm，支柱细胞的顶面观为圆多角形。

**2.3 子叶细胞** 子叶细胞为圆多角形，内有椭圆形的湖粉粒 10~20 个，直径约 35~60 μm，此外尚有较多的淀粉粒。

### 3 结论

(1) 鹰嘴豆的淀粉粒是椭圆形的单粒淀粉，脐点中心性，

点状或裂缝状，层纹隐约可见，淀粉粒在粉末中多见。

(2) 鹰嘴豆粉末中还可见到种皮的栅状细胞、支柱细胞以及子叶细胞，栅状细胞的顶端稍下有一条光辉带。

(3) 鹰嘴豆粉末中偶而还可见到螺纹和网纹导管。

所以，淀粉粒、栅状细胞和支柱细胞以及子叶细胞的形态特征是鹰嘴豆粉末生药鉴定的重要依据。

### 参考文献

- [1] 侯宽昭. 中国种子植物科属词典[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1982.
- [2] 刘勇民, 沙吾提·依克木. 维吾尔药志修订版. 第一册[M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1986.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [4] 楼之岑, 李胜华. 中草药性状和显微鉴定法[M]. 北京: 北京医科大学和中国协和医科大学联合出版社, 1997: 1-214.