

连续光源原子吸收光谱仪测定大米中微量元素

时超 (中粮营养健康研究院食品质量与安全中心, 北京 102209)

摘要 [目的]建立高分辨连续光源原子吸收光谱仪同时测定大米中铁、锰、锌、铜的方法。[方法]测定不同浓度标准溶液的吸光度,建立标准曲线,对大米中的 Fe、Mn、Zn、Cu 4 种元素进行测定,并对方法的检出限、精密度和准确度进行分析。[结果]该方法对 Fe、Mn、Zn、Cu 的检出限分别为 0.028、0.014、0.052、0.009 mg/L;相对标准偏差分别为 4.0%、1.4%、3.4%、2.9%;用国家一级标准物质辽宁大米(GBW10010)验证了方法的准确性,测定值与推荐值相符。[结论]该方法适用于同时测定多种元素,具有操作简单、效率高、稳定性好的特点。

关键词 大米;微量元素;连续光源原子吸收法

中图分类号 TS207.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)15-0198-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.15.054



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Determination of Trace element in Rice by Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry

SHI Chao (Food Quality and Safety Centre, Nutrition and Health Research Institute, COFCO, Beijing 102209)

Abstract [Objective] The research aimed to establish a new method to determine metal elements of Fe, Mn, Zn and Cu simultaneously in rice with high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. [Method] The absorbance of standard solution with various concentrations were determined, the standard curve as established. Metal elements of Fe, Mn, Zn and Cu in rice were determined, then made analysis on the detection limit, precision and accuracy. [Result] The established method presented the limit detection of Fe, Mn, Zn and Cu in rice were 0.028, 0.014, 0.052, 0.009 mg/L. The relative standard deviation were 4.0%, 1.4%, 3.4%, 2.9%. The accuracy of the method was verified by the national standard reference material Liaoning rice (GBW10010), and the measured value was consistent with the recommended value. [Conclusion] This method was suitable for simultaneously determining several elements with the easy operation, advantage of high efficiency and good stability.

Key words Rice; Trace element; Continuum source atomic absorption spectrometry

中国是世界水稻生产和消费大国,我国人口中约有 60% 以水稻为主食,水稻在国家粮食安全中发挥着重要作用。近年来,随着生活水平的提高,人们越来越意识到大米营养价值和水平的重要性。食用大米有较高的营养价值,大米中含碳水化合物 75% 左右,蛋白质 7%~8%,脂肪 1.3%~1.8%,并含有丰富的 B 族维生素等。大米中除含量较高的元素 Ca、Mg、P、S 之外,还含有较少的微量元素,如 Fe、Mn、Zn、Cu、Sr 等,这些元素在人体内不能合成,但这些微量元素是人们必需的重要营养物质,每种微量元素都有其特殊的生理功能,缺少这些必需的微量元素,人就会出现疾病,甚至危及生命。所以,测定大米中微量元素的含量有重要意义^[1]。

原子吸收光谱仪自问世以来,原子吸收仪器不断更新和发展。目前,原子吸收仪器正朝着多元素同时分析方面继续发展^[2]。高分辨连续光源-原子吸收光谱仪将高压短弧氙灯作为连续光源,由石英棱镜和高分辨率大面积中阶梯光栅组成的双单色器构成光学系统,检测系统采用高灵敏度电感耦合器件线阵检测器^[3-5]。高压短弧 Xe 灯作为连续光源发出的辐射覆盖从近紫外至近红外的全部光谱范围(185~900 nm),满足所有元素的检测需求,可取代元素空心阴极灯,并且无需更换光源,真正实现了同时分析多种元素的功能。光源不需要预热,开机即可进行检测,大大提高了检测效率^[6-8]。石英棱镜和高分辨率大面积中阶梯光栅组成的双单色器能对谱线进行有效分离,消除样品基体中邻近元素光谱干扰,使其达到比较高的光谱分辨率^[6-9]。

与传统锐线光源原子吸收光谱仪相比较,连续光源原子吸收光谱仪不需要空心阴极灯,也就不会有空心阴极灯产生的自吸收问题和换灯带来的麻烦,且该光源具有不需预热、开机即可测量的优点。连续光源原子吸收光谱仪具有较高的分辨率、快速的分析速度、精确的背景校正、扣除背景比较彻底、光谱信息多等突出优点,弥补了传统原子吸收光谱仪检测速度慢的缺点^[10-12],这样不仅简化了分析操作,降低了检出限,扩展了工作曲线范围,并且可同时进行多元素的快速检测,提高了检测的灵敏度和检测速度^[13-14]。近年来,已经在环境监测^[15]、土壤^[6]、植物^[9,16]和水质^[17-18]分析中得到了广泛的应用。该试验使用微波消解仪消解大米样品,微波消解法具有加热速率快、效率高、试剂用量少等优点,由于使用了密闭容器,所以可以避免样品中存在的或在消解过程中形成的挥发组分溢出而造成的损失。同时,还可以减少酸用量,降低空白值,保证检测结果的准确性^[19-21]。笔者使用微波消解仪消解大米样品,建立高分辨连续光源原子吸收光谱仪同时测定大米中铁、锰、锌、铜的方法,为快速、准确对食品中多种元素的测定提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂 连续光源原子吸收光谱仪 ContrAA300,德国耶拿分析仪器股份公司;微波消解仪 Multiwave PRO,奥地利安东帕有限公司;Milli-Q 纯水机,默克密理博;实验室用水为新制备的去离子水;HNO₃,美国西格玛;铁、锰、锌、铜标准储备溶液 1 000 mg/L,国家标准物质中心。

1.2 方法

1.2.1 标准系列溶液的配制和测定。将 1 000 mg/L 的铁、

作者简介 时超(1985—),男,河北廊坊人,助理工程师,从事食品安全检测工作。

收稿日期 2019-02-19;修回日期 2019-03-03

锰、锌、铜标准储备溶液分别用 2% 的 HNO_3 稀释, 配成铁、锰、锌、铜浓度分别为 0~10、0~4、0~1、0~4 mg/L 的混合标准溶液。

1.2.2 样品制备。 将大米研细磨匀后称取 0.500 0 g 样品置于消解管中, 加入 6 mL 硝酸, 摇匀, 拧紧密封帽放入微波消解器中进行微波消解。微波消解条件见表 1。消解结束后, 在赶酸器上赶酸, 待消解管中消解液剩余 1 mL 左右时取下, 冷却至室温后转移到 10 mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 摇匀备用。同时制备试剂空白。

表 1 微波消解仪条件

Table 1 Conditions of the microwave digestion apparatus

步骤 Step	功率 Power//W	升温时间 Heating time//min	保持时间 Hold time//min
1	400	5	5
2	800	10	20
3	冷却	—	—

1.2.3 仪器工作条件优化。

1.2.3.1 乙炔流量对吸光度的影响。 在火焰原子吸收光谱法测定微量元素过程中, 流量比(乙炔/空气)是影响测定结果显著的参数。空气流量固定不变(470 L/h), 通过改变乙炔流量, 从而改变流量比, 结果见图 1。由图 1 可知, 乙炔流量对锌的吸光度影响较小, 当乙炔流量在 40~70 L/h 时, 吸光度变化小, 则选择锌测定时的最佳乙炔流量为 50 L/h; 同理, 试验选择铁、锰、铜测定时的最佳乙炔流量分别为 70、70、50 L/h。

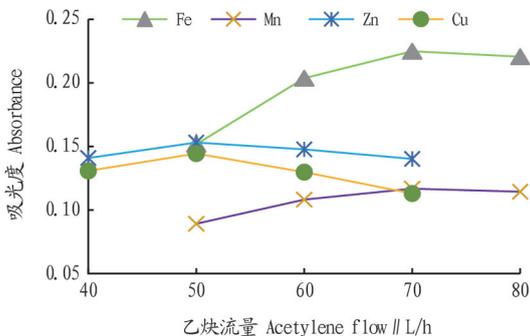


图 1 乙炔流量对吸光度的影响

Fig.1 Effect of acetylene flow on absorbance

1.2.3.2 燃烧器高度对吸光度的影响。 燃烧器高度也是影响测定结果显著的参数之一, 保持其他测定参数不变, 只改变燃烧器的高度, 测定吸光度, 结果见图 2。由图 2 可知, 当燃烧器高度为 7 mm 时, 锌的吸光度最大, 选择 Zn 测定时的最佳燃烧器高度为 7 mm。同理, 选择测定铁、锰、铜时的最佳燃烧器高度分别为 6、6、7 mm。

1.2.4 仪器工作参数。 该试验中的仪器工作参数如表 2 所示。

2 结果与分析

2.1 标准工作曲线 将连续光源-火焰原子吸收光谱仪的仪器条件进行优化, 以超纯水作为参比, 将配制好的混合标准溶液按优化好的试验条件顺序进行检测, 得到铁、锰、锌、

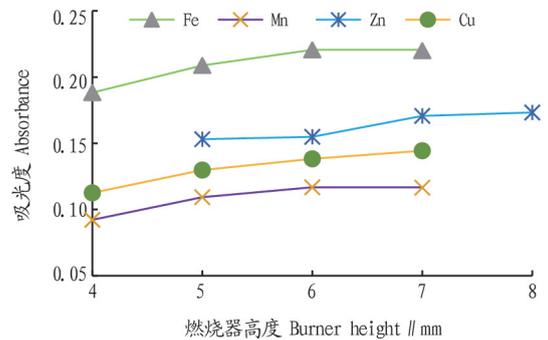


图 2 燃烧器高度对吸光度的影响

Fig.2 Effect of burner height on absorbance

铜的标准曲线(表 3)。

表 2 仪器工作参数

Table 2 Operating parameters of the instrument

元素 Element	波长 Wavelength nm	流量比 Flow ratio	燃烧器高度 Burner height mm	燃烧器宽度 Burner width mm
铁 Fe	248	0.149	6	100
锰 Mn	279	0.149	6	100
锌 Zn	213	0.106	7	100
铜 Cu	324	0.106	7	100

表 3 标准工作曲线

Table 3 Standard working curve

元素 Element	线性范围 Linear range mg/L	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient
铁 Fe	0~10	$y=0.0014+0.0162x$	0.999
锰 Mn	0~4	$y=0.0017+0.0531x$	0.999
锌 Zn	0~1	$y=-0.0003+0.1218x$	0.999
铜 Cu	0~4	$y=0.0012+0.0505x$	0.998

2.2 检出限 对铁、锰、锌、铜的试剂空白进行 11 次平行测定, 按 3 倍标准偏差除以斜率计算, 得到铁、锰、锌、铜的检出限分别为 0.028、0.014、0.052、0.009 mg/L。

2.3 精密度 对某一样品进行 6 次平行测定, 求出平均值和相对标准偏差。由表 4 可知, 铁、锰、锌、铜的含量分别为 4.653、9.72、14.77、14.43 mg/kg, RSD 分别为 4.0%、1.4%、3.4%、2.9%。

2.4 标准物质的测定 采用上述优化的方法, 测定了国家标准物质辽宁大米(GBW10043), 结果发现(表 5), 其测定结果均在待测范围内, 说明此方法准确可靠。

3 结论

该试验用连续光源火焰原子吸收光谱仪同时测定大米中铁、锰、锌、铜 4 种微量元素, 在已优化的试验条件下, 测得大米中铁、锰、锌、铜的含量分别为 4.653、9.72、14.77、14.43 mg/kg, 精密度的 1.4%~4.0%, 采用该方法测定的国家标准物质辽宁大米, 其测定结果均在标准物质的范围之内, 表明该方法准确可靠。该试验方法的稳定性好、准确度高, 可同时测定多个元素, 比普通原子吸收光谱法更能节约时间, 提高检测效率, 为大米中微量元素的测定提供了参考。

表4 方法的精密度

Table 4 Precision of the method

元素 Element	测定值 Measured value//mg/kg						平均 Mean	RSD %
	1	2	3	4	5	6		
铁 Fe	4.838	4.773	4.845	4.545	4.488	4.430	4.653	4.0
锰 Mn	9.82	9.80	9.74	9.61	9.85	9.50	9.72	1.4
锌 Zn	14.82	15.04	15.33	14.03	15.12	14.29	14.77	3.4
铜 Cu	14.65	13.95	15.03	14.31	13.99	14.65	14.43	2.9

表5 标准物质测定结果

Table 5 Measurement results of reference materials mg/kg

元素 Element	测定值 Measured value	参考值 Reference value
铁 Fe	8.5	7.5±2.0
锰 Mn	10.9	10.6±0.6
锌 Zn	13.4	13.0±0.6
铜 Cu	1.6	1.7±0.1

参考文献

- [1] 刘峰,孟利,陈国友,等.微波消解技术测定谷物中微量元素的研究[J].东北农业大学学报,2008,39(11):19-22.
- [2] 刘崇华,黄宗平.光谱分析仪器使用与维护[M].北京:化学工业出版社,2010:110.
- [3] HARNLY J M. The future of atomic absorption spectrometry: A continuum source with a charge coupled array detector[J]. J Anal At Spectrom, 1999, 14(2):137-146.
- [4] GALLINDO BORGES D L, DA SILVA A F, WELZ B, et al. Determination of lead in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling[J]. J Anal At Spectrom, 2006, 21:763-769.
- [5] DA SILVA A F, LEPRI F G, GOLLINDO BORGES D L, et al. Determination of mercury in biological samples using solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with calibration against aqueous standards[J]. J Anal At Spectrom, 2006, 21(11):1321-1326.
- [6] 肖波,陈子学,齐璐璐,等.连续光源原子吸收光谱仪在测定土壤有效态锌、锰、铁、铜中的应用[J].现代科学仪器,2007(6):108-110,113.
- [7] 章厉劫,高明琴.连续光源原子吸收光谱仪测定饲料中的重金属[J].贵州畜牧兽医,2011,35(5):12-15.
- [8] 陈尚龙,李超,李同祥,等.高分辨连续光源火焰原子吸收光谱法测定白豆蔻中金属元素[J].食品科学,2014,35(4):91-94.
- [9] 汪雨,李家熙.高分辨连续光源原子吸收光谱法测定植物中的硫[J].光谱学与光谱分析,2009,29(5):1418-1421.
- [10] 汪素萍.连续光源原子吸收光谱仪——划时代的技术革命[J].岩矿测试,2005,24(1):81-82.
- [11] 巫永华,陈尚龙,刘恩岐,等.高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定小麦粉中5种微量元素[J].粮油食品科技,2014,22(1):79-81.
- [12] 刘全德,唐仕荣,陈尚龙,等.微波消解-HR-CS GFAAS法快速顺序测定秀珍菇中金属元素[J].食品科学,2013,34(14):289-292.
- [13] 何嘉耀,何华焜.原子吸收光谱分析背景校正技术的新进展[J].分析实验室,2005,24(12):76-80.
- [14] 赵泰.连续光源原子吸收光谱仪[J].现代仪器,2005,11(3):58-61.
- [15] 贺志庆.连续光源原子吸收光谱仪在环境监测中的应用[J].现代仪器,2008,14(4):25-28.
- [16] 汪雨,刘尧端.高分辨连续光源原子吸收光谱法测定植物中的磷[J].岩矿测试,2009,28(2):113-118.
- [17] 汪雨.高分辨连续光源原子吸收光谱仪检测饮用矿泉水中的金属离子[J].岩矿测试,2007,26(6):485-489.
- [18] 杨华,张永刚,王静,等.连续光源原子吸收法测定地表水中钾钠钙镁[J].环境科学导刊,2013,32(4):120-122.
- [19] 刘辉,陈尚龙,李同祥,等.微波消解-HR-CS FAAS法快速顺序测定老抽中金属元素[J].分析实验室,2014,33(3):265-268.
- [20] 张建萍,陈尚龙,刘恩岐,等.连续光源火焰原子吸收光谱法快速顺序测定味精中金属元素[J].中国调味品,2013,38(11):72-76.
- [21] 武国华,陈艾亭,李龙.原子吸收光谱法在中草药微量元素及重金属分析中的应用[J].江苏科技大学学报(自然科学版),2012,26(6):615-623.
- [12] 陆树刚.蕨类植物学[M].北京:高等教育出版社,2007:43-282.
- [13] 吴征镒,周浙昆,李德铤,等.世界种子植物科的分布区类型系统[J].云南植物研究,2003,25(3):245-257.
- [14] 吴征镒,周浙昆,孙航,等.种子植物分布区类型及其起源和分化[M].昆明:云南科技出版社,2006:1-120.
- [15] 徐远杰,陈亚宁,李卫红,等.中国伊犁河谷种子植物区系分析[J].干旱区研究,2010,27(3):331-337.
- [16] 努尔买买提,张相锋,张维.新疆野核桃自然保护区植物区系和地理成分[J].生态学杂志,2015,34(7):1838-1846.
- [17] 沈泽昊,张新时.中国亚热带地区植物区系地理成分及其空间格局的数量分析[J].植物分类学报,2000,38(4):366-380.

(上接第176页)