

ICP-AES 法测定葡萄干中常微量元素含量*

杨理¹, 闫清华²

1(河南科技学院实验中心, 河南 新乡, 453003) 2(新乡医学院生命科学技术系, 河南 新乡, 453003)

摘要 分别采用湿法、微波消解法处理样品, 以电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)检测不同等级的新疆吐鲁番葡萄干中 Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg、P 等 9 种元素的含量, 并优化微波处理样品条件。结果表明: 葡萄干中 Fe、Na、K、Ca、Mg、P 等元素的含量较高, ICP-AES 检测各元素的相对标准偏差为 0.01% ~ 4.90%, 各元素回收率在 98.15% ~ 102.13%。无论湿法还是微波法消化样品, 测定结果基本一致。采用微波消解技术和 ICP-AES 法结合测定常微量元素具有省时、省力、环境污染小, 测定结果快速、准确等优点。

关键词 ICP-AES, 常微量元素, 葡萄干

常微量元素不仅为人体正常发育所必需, 而且对人体的其他生命活动也至关重要^[1,2]。葡萄干中富含对人体健康有益的物质, 如蛋白质、脂肪、维生素以及常微量元素钠、钾、铁、钙、镁、磷等^[3,4]。钠可维持体内水平衡、酸碱平衡以及神经肌肉的应激性等; 钾对维持人体内液体渗透压和酸碱平衡起重要作用; 铁可以促进生长发育和新陈代谢; 钙是人体内含量较高的元素, 可调节心脏和神经系统的正常活动; 镁缺乏可导致神经系统兴奋性增高, 常见肌肉震颤, 手足搐溺、反应亢进、共济失调等; 磷可维持血液的酸碱平衡。长期以来, 人们对食品营养的研究通常都偏重于有机成分, 但是从有机营养成分中的羟基、酚基、氨基、杂环氮以及硫基等基团和微量元素之间的相互作用, 以及它们生成的配合物所产生的生物活性方面来看, 某些常微量元素在体内起着相当重要的作用。

常微量元素的分析通常采用传统的湿法消化处理样品, 该法存在着污染环境、耗时费力等缺点。近年来, 随着高压消解罐的研制成功, 使得微波消解技术在分析化学领域得到广泛应用。利用微波升温、增压消解样品是对经典化学预处理技术的重大改进。这种方法特别适用于消解生物样品、食品、饮料、人体及动物器官等。其显著特点是热损耗少、能量利用率高; 消解能力强, 样品分解彻底, 一般在几分钟即可消化完全; 试剂用量少; 空白值低^[5,6]。本文对传统的湿法消化处理样品和微波消解技术处理样品进行了对比试验, 利用 ICP-AES 法对消溶液中的 Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg、P 等 9 种常微量元素进行检测, 结

果满意。

1 材料与方 法

1.1 仪器与工作条件

使用 Optima2100 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司), 垂直观测, 观察位置自动优化, 双阵列背投式固态 CCD 检测器光学系统, RYTON 材料雾化器, 内置式三通道蠕动泵, 40.68 MHz 自激式固态高频发生器, 空气切割消除尾焰技术, Polyscience 循环水冷却系统。样品经过 MAS 微波消解仪(美国 CEM 公司)高压消化处理后, 采用 ICP-AES 法检测所含常微量元素含量。考察了功率、载气流量等主要因素对元素测定的影响, 选定仪器工作参数如表 1 所示。

表 1 光谱操作参数

功率 /kW	辅助气流量 /L·min ⁻¹	冷却气流量 /L·min ⁻¹	载气 /L·min ⁻¹
1.3	0.2	15.0	0.8

1.2 原料

新疆吐鲁番中级和普通级葡萄干, 购自河南新乡。

1.3 试剂与标准溶液

HNO₃(优级纯)、H₂O₂(分析纯)、KH₂PO₄(分析纯)、浓 H₂SO₄(分析纯)、超纯水(德国 SG 公司 Ultra clear UV plus 超纯水机制得)。

混合标准储备液: Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg 等混合标准液均为 1 000 μg/mL 标准溶液储备液(德国默克公司)。

5 mol/L P 标准储备液: 称取 105℃ 条件下烘干 2 h 的 KH₂PO₄ 0.219 5 g, 置于 400 mL 去离子水中, 加

第一作者: 硕士, 助理实验师。

* 河南科技学院高层次人才资助项目(6037)

收稿日期: 2008-12-16, 改回日期: 2009-03-20

入浓 H₂SO₄ 5 mL(防长霉菌,可使溶液长期保存),转入 1 000 mL 容量瓶中,定容。此溶液为 5 mol/L P 标准溶液储备液。

标准溶液的配制:将标准储备液用质量分数 2% 的 HNO₃ 逐级稀释,Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg 等混合标准液按 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 μg/mL 梯度进行配制,P 的标准液按 0.00、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 μg/mL 梯度进行配制。

1.4 样品前处理

取一定量的普通和中级葡萄干,清洗干净并晾干后,于 80℃ 烘箱内烘干至恒重,用微型植物粉碎机将葡萄干打碎,并用玛瑙研钵研碎后备用。

1.4.1 湿法

分别取 0.7 g 左右前处理后的普通和中级葡萄干各 3 份,置于不同的烧杯中,再分别向各个烧杯中加入过量的浓 HNO₃ 和 H₂O₂。待反应完全后,用电热板赶酸,待酸赶尽后,用 2% 的稀 HNO₃ 定容后检测各样品中待测元素离子浓度。

1.4.2 微波消解法

分别取 0.5 g 前处理后的普通和中级葡萄干各 3 份,置于不同的高压消化罐中,再分别向各个消化罐中加入 10 mL 浓 HNO₃ 和 0.5 mL H₂O₂,在一定条件下进行消解,用电热板赶酸,待酸赶尽后,用 2% 的稀

表 3 元素分析波长

元素	Cu	Fe	Zn	Mn	Na	K	Ca	Mg	P
波长/nm	324.75	259.93	213.85	257.61	589.59	766.49	317.93	279.07	213.62

2.3 精密度和回收率试验

把用不同方法处理的普通和中级葡萄干平行测定 3 次,同时在检测样品中加入和检测结果相当量的标样进行加标回收测定,各元素的精密度和回收率由表 4 所示。

表 4 无论传统的湿法消化,还是微波消解法消化样品,用 ICP-AES 作为检测仪器,测量结果精度和准确度较高,各元素的相对标准偏差(RSD)为 0.01% ~ 4.90%,各元素的回收率分别在 98.15% ~ 102.13%,表明该方法具有较好的精密度和准确度,并且微波消解法具有省时、省力、环保等特点。

2.4 样品测定结果

将上述 2 种方法处理好的消化溶液用 ICP-AES 在最佳优化实验条件下进行测定,结果如表 5 所示。从结果中可以看出微波消解法处理样品测得各种元素的含量和湿法消化测得的各元素含量结果基本一

HNO₃ 定容后检测各样品中待测元素离子浓度。

2 结果与分析

2.1 微波消解条件选择

由于 HNO₃ 不仅是分解基体的反应物,也是良好的微波吸收体。本文通过多次试验对比,发现用 HNO₃ 和 H₂O₂ (10 + 0.5) 作消化液消化效果最佳。消化结束后,消化液透明,无沉淀,样品消化完全。同时通过试验考察了微波消解运行功率、升温时间、运行温度、运行时间等因素的影响。并确定了微波消解的最佳程序,如表 2 所示。

表 2 微波消解参数优化选择

程序	升温功率 /W	升温时间 /min	运行温度 /℃	运行时间 /min
1	800	5	120	3
2	800	3	150	5
3	800	5	210	15

2.2 分析波长的选择及背景的校正

ICP-AES 法对每种元素的测定都可以同时选择多条特征谱线,且具有同步背景校正功能。因此,试验过程中对每种检测元素同时选取 2~3 条谱线进行测定,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择谱线干扰少、精密度高的分析线。选择结果如表 3 所示。

致。葡萄干中 Fe、Na、K、Ca、Mg、P 等元素的含量较高;Na、K、Ca 等元素在中级葡萄干中含量较高;Fe、Mg、P 等元素在普通级葡萄干中含量较高;Zn、Mn 2 种元素无论在普通级葡萄干,还是在中级葡萄干中含量均较低。

表 4 精确度和回收率实验结果 %

元素		样品处理方法			
		湿法消化法		微波消解法	
		普通级	中级	普通级	中级
Cu	RSD	0.78	1.88	0.57	0.21
	回收率	99.74	98.37	99.43	100.18
Fe	RSD	4.90	4.79	0.85	0.37
	回收率	102.13	99.59	100.83	99.85
Zn	RSD	0.64	0.86	1.59	3.21
	回收率	100.11	100.84	102.00	98.44
Mn	RSD	0.73	1.53	0.90	0.74
	回收率	99.68	101.13	99.85	99.53
Na	RSD	0.15	2.51	3.59	0.39
	回收率	98.15	101.3	101.6	99.73

续表 4

元素		样品处理方法			
		湿法消化法		微波消解法	
		普通级	中级	普通级	中级
K	RSD	0.34	0.35	0.12	0.01
	回收率	99.60	101.47	100.54	99.73
Ca	RSD	0.32	0.73	0.61	0.78
	回收率	100.27	98.98	98.23	99.15
Mg	RSD	0.64	0.44	0.21	0.78
	回收率	99.36	99.54	98.99	99.66
P	RSD	0.72	0.91	1.00	1.00
	回收率	99.48	100.55	99.93	99.36

表 5 葡萄干微量元素含量 $\mu\text{g/g}$

元素	样品处理方法			
	湿法消化法		微波消解法	
	普通级	中级	普通级	中级
Cu	6.21	5.64	6.35	5.82
Fe	66.80	37.71	67.6	37.87
Zn	1.46	0.69	1.32	0.74
Mn	4.38	3.29	4.87	3.36
Na	227.81	237.70	230.82	339.83
K	4 880.13	6 711.93	4 883.75	6 713.16
Ca	869.54	924.32	872.34	925.67
Mg	586.80	447.31	587.24	446.78
P	1 131.65	941.25	1 135.17	943.56

3 结论

研究表明,不管什么级别的葡萄干,Fe、Na、K、

Ca、Mg、P等元素的含量较高,Zn、Mn两种元素含量较少;无论湿法消化葡萄干样品,还是微波消解法处理葡萄干样品,测定结果均满意。用ICP-AES检测葡萄干中常微量元素相对标准偏差为0.01%~4.90%,回收率为98.15%~102.13%。

参 考 文 献

- 1 张玉芝. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(3): 56~57
- 2 李景岩, 张爱君. 微量元素与健康[J]. 中国地方病防治杂志, 2003, 18(2): 95~97
- 3 Akrida - Demertzi K, Demertzis PG, Koutinas AA. pH and trace - elements content in raisin extract industrial - scale alcoholic fermentation [J]. Biotechnol Bioeng, 1988, 31(7): 666~669
- 4 Sabanis D, Tzia C, Papadakis S. effect of different raisin juice preparations on selected properties of gluten - free bread [J]. Food and Bioprocess Technology, 2008, 1(4): 374~383
- 5 孔祥虹, 李建华, 李蓉. 微波消解技术在蔬菜微量元素测定中的应用[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(2): 91~92
- 6 赵爱东, 陈洪利. 促生宝中微量元素的ICP-AES法测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(5): 647

Study on Common and Trace Elements in Raisin by ICP-AES

Yang Li¹, Yan Qinghua²

1(Experimental Center of Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

2(Department of Life Science and Technology, Xinxing Medical College, Xinxing 453003, China)

ABSTRACT The contents of elements Cu, Fe, Zn, Mn, Na, K, Ca, Mg and P were studied by ICP - AES with wet digestion method and the microwave digestion in Xinjiang raisin. The optical conditions of microwave digestion measurement were selected. The result indicated that the raisin had higher content of Fe, Na, K, Ca, Mg and P. The relative standard deviations and recoveries of all elements determined with ICP - AES was between 0.01% ~ 4.90% and 98.15% ~ 102.13%, respectively. The results had no difference on samples digestion by wet or microwave. Combination of microwave digestion with the ICP - AES had a lot of advantages, such as time - saving, labor saving, reduced environmental pollution, fast and accurate.

Key words ICP - AES, constant and trace elements, raisin