

微波消解-ICP-AES 与国标方法测定 饲料中钙、磷含量的比较^①

李 波^② 王颜红 崔杰华 常 江

(中国科学院沈阳应用生态研究所检测中心 沈阳市沈河区文化路 72 号 110016)

摘 要 用微波消解-ICP-AES 同时测定饲料中钙、磷的含量,并与高锰酸钾法、钼黄分光光度法进行比较。结果表明,不同方法在精密度和加标回收率方面无显著性差异。前者操作简易,检测效率高,适用于饲料中钙、磷含量的同时测定。

关键词 微波消解-电感耦合等离子体-原子发射光谱法,高锰酸钾法,钼黄分光光度法,钙,磷,饲料。

中图分类号:O 657. 31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008) 04-0686-03

1 前言

钙、磷是动物必需的营养成分,具有不可替代的生理生化作用,饲料中的钙、磷含量均有一定的控制标准。国家标准规定饲料中钙含量的测定采用高锰酸钾法(仲裁法)或乙二胺四乙酸二钠络合滴定法^[1];磷的测定采用钼黄分光光度法^[2]。样品前处理有混酸消解法、干灰化法等,时间较长,且整个实验过程不易控制。在实际生产和样品检测时,对饲料中矿物元素的快速、准确检测提出了越来越高的要求。随着微波消解技术的成熟和推广,配合使用 ICP-AES 为同时测定饲料中钙、磷含量提供了可能。本文对微波消解-ICP-AES 与高锰酸钾法、钼黄分光光度法测定饲料中钙、磷进行了比较,结果表明,微波消解-ICP-AES 显著缩短样品的检测周期,在精密度和加标回收率方面与后两种方法无显著性差异,是一种同时测定饲料中钙、磷含量的新方法。

2 实验部分

高锰酸钾法与钼黄分光光度法,具体内容分别参照国家标准[1, 2],以下实验部分只介绍微波消解-ICP-AES。

2.1 仪器

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

ICP Optima 3000 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE 公司)及进样系统;MAR SXpress 微波消解系统(美国 CEM 公司);U nico UV -2102C 紫外可见分光光度计[美国尤尼柯(上海)仪器有限公司]。

① 基金项目: 沈阳市科技计划课题“微波消解技术在重金属检测中的应用”(1063208-3-00)

② 联系人,电话: (024) 88087757; E-mail: alibo1234@163. com

作者简介: 李波(1976—),男,江苏省沛县人,硕士,工程师,主要从事食品安全、环境质量安全的研究,元素分析检测技术研究及标准方法编制等工作。

收稿日期: 2008-02-14; 接受日期: 2008-04-03

2 2 试剂

浓硝酸(优级纯); 双氧水(分析纯); 钙、磷标准贮备液(浓度均为 100mg/L); 实验用水为去离子水。

2 3 标准系列配制

将待测元素的标准储备液(浓度均为 100mg/L)逐步稀释, 用硝酸(5+ 95)配成混合标准系列溶液, 钙、磷的浓度设置均为: 10.0、20.0、50.0、100.0、200.0mg/L。

2 4 样品处理

准确称取饲料样品(粉碎过 20 目筛)0.250—0.500g 于微波消解罐中, 加入 60% 硝酸溶液 4.0mL、双氧水 2.0mL, 加盖冷消解 0.5h 后, 置于微波消解仪中按设定程序进行消解(微波消解条件见表 1)。消解结束, 冷却至室温, 转移至 100mL 容量瓶中, 去离子水定容, 摇匀待测, 同时做试剂空白。

表 1 微波消解条件

步骤	功率(W)	发射率(%)	升温时间(m in)	温度(°C)	保持时间(m in)
1	1200	100	6	120	1
2	1200	100	4	160	2
3	1200	100	3	190—195	10—15

2 5 样品测定

启动电感耦合等离子体直读光谱仪, 设定仪器最佳分析条件(射频功率: 1300W; 等离子体氩气流量: 15L·min⁻¹; 雾化器氩气流量: 0.8L·min⁻¹; 辅助气氩气流量: 0.5L·min⁻¹; 蠕动泵流速: 1.0mL·min⁻¹), 点火预热稳定 60min 后开始测量。连续用 5% 硝酸溶液进样, 等读数稳定之后, 进行标准系列测量, 仪器自动绘制校准曲线, 然后进行样品测量。

3 结果与讨论

3 1 样品检测效率

微波消解-ICP-AES 在 2h 内能处理 30—40 个样品, 并可测出饲料样品中钙、磷的含量; 要检测相同数量样品中钙、磷的含量, 国家标准方法则需要 2—3 天时间。本文方法的检测效率是国家标准方法的 20 倍以上, 所以从减少人力、提高检测效率方面有明显的优势。

3 2 检测结果

选取 3 种类型的饲料进行检测, 并进行加标回收实验。饲料中钙、磷含量较高, 因此选用磷酸氢钙(CaH₂PO₄·2H₂O)为加标物, 称取 12 份平行样, 其中 6 份分别加入 0.025g 磷酸氢钙, 按本法进行测定, 并计算回收率。同时对结果统计检验, 结果见表 2、表 3。统计结果显示检测结果之间无显著性差异。

表 2 钙检测结果 (n= 6)

样品	微波消解-ICP-AES			高锰酸钾法		
	测定值(%)	RSD (%)	回收率(%)	测定值(%)	RSD (%)	回收率(%)
国产鱼粉	3.32±0.01	0.3	103	3.30±0.05	1.5	98.5
肉骨粉	9.35±0.14	1.4	105	9.38±0.17	1.8	99.7
配合饲料	0.77±0.03	3.9	101	0.79±0.05	6.3	96.5

3 3 检出限

调试仪器处于最佳工作状态, 用去离子水进行雾化, 连续测量 12 次。同时测量标准系列, 绘制

校准曲线,由计算机算出空白浓度标准差,标准差乘以置信系数 $K(K=3)$ 可得出仪器检出限。按称样量 0.500g ,定容于 100mL 容量瓶中,稀释 200 倍计算,可得出方法检出限,钙的检出限为 10.0mg/kg ,磷的检出限为 100mg/kg 。高锰酸钾法测定钙的检出限为 150mg/kg ,钼黄分光光度法测磷的检出限为 500mg/kg 。

表 3 磷检测结果 (n=6)

样品	微波消解-ICP-AES			钼黄分光光度法		
	测定值(%)	RSD (%)	回收率(%)	测定值(%)	RSD (%)	回收率(%)
国产鱼粉	2.39 ± 0.09	3.8	100	2.35 ± 0.08	3.4	98.2
肉骨粉	4.31 ± 0.04	0.9	105	4.28 ± 0.07	1.6	96.8
配合饲料	0.50 ± 0.01	2.0	102	0.49 ± 0.03	6.1	95.6

3.4 讨论

微波消解-ICP-AES 和高锰酸钾法、钼黄分光光度法相比较,其特点在于:

- (1) 样品中加入 60% 硝酸及双氧水,可以将样品消解完全,直接定容于 100mL 容量瓶,用 ICP-AES 可直接同时测定;
- (2) 测量准确度方法间无显著差异;
- (3) 前者的污染和损耗环节少,测量精度较高;
- (4) 前者消解周期短,操作简单、检测效率高;
- (5) 前者能耗低,但设备配置费用较高;
- (6) 建议形成行业标准供现代化实验室使用。

4 结论

本文对微波消解 ICP-AES 与国标方法(高锰酸钾法、钼黄分光光度法)进行测定饲料中的钙、磷含量进行了比较。用硝酸及双氧水作为消解溶液剂,在设定的微波条件下,可以将饲料中的钙、磷提取完全,并实现 ICP-AES 同时测定,其检测结果的精密度及加标回收与国标方法无显著差异。微波消解-ICP-AES 具有较好的灵敏度和较低的检出限,检测效率高,易于操作,具有较强的使用价值和广阔的应用前景。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家标准 饲料中钙的测定 高锰酸钾法[S]. GB/T 6436-2002 北京: 中国标准出版社, 2001. 1—3
[2] 中华人民共和国国家标准 饲料中总磷的测定 分光光度法[S]. GB/T 6437-2002 北京: 中国标准出版社, 2002. 1—3

M icrow ave D igestion- ICP-AES in Comparison with Potassium Permanganate and M o Y ellow Spectrophotometry for D etem ination of Ca and P in Feed

LI Bo WANG Yang-Hong CUI Jie-Hua CHANG Jiang
(Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China)

Abstract Ca and P content in feed were simultaneously determined by microwave digestion-ICP-AES, compared with potassium permanganate and Molybdenum yellow spectrophotometry as well. The differences of RSD% and recovery among the methods were not significant. The former method is simple and high efficiency, and can be used to determine the Ca and P content in feed simultaneously.
Key words Microwave Digestion-ICP-AES, Potassium Permanganate, Molybdenum Yellow Spectrophotometry, Ca, P, Feed

