

火焰原子吸收光谱法测定黑花生中微量元素^①

杨海英 弓巧娟^②

(运城学院应用化学系 山西省运城市河东东街 333 号 044000)

摘要 以硝酸和过氧化氢混合溶液为消解剂,建立了高压密闭消解-火焰原子吸收光谱法测定黑花生中 6 种微量元素的分析方法。加入三氯化铷和氯化铯消除钙、镁和钾的测定干扰,方法的相对标准偏差为 0.30%—2.38%,回收率在 95.0%—110.0% 范围内。结果表明,黑花生中对人体健康有益的铜、铁、锌、钙、镁、钾等元素的含量均比较丰富,在花生包衣中铜、铁、钙、镁和钾的含量高于果仁,作为比较,本研究还对同一产地出产的另外两个花生品种进行分析。

关键词 火焰原子吸收光谱法; 黑花生; 微量元素

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-4892-05

1 引言

微量元素与人体健康有着密切的关系,人体中微量元素不足或过量,均会导致生理活动异常或发生病变。因此,准确测定特色农林植物果实中的微量元素含量,适量摄入富含微量元素的食品,不仅对于维持正常的生理功能,合理膳食平衡,防病治病十分必要,而且对开发和利用新资源食品亦具有重要的意义^[1]。黑花生是近年来通过转基因技术开发的优良黑色食品,具有一定的营养价值和保健功效,目前有关黑花生中微量元素的分析尚未见报道。本文采用高压密闭消解,火焰原子吸收光谱法测定黑花生及其包衣中 6 种微量元素的含量,并与当地产的两个花生品种进行比较,期望能为转基因食品的安全使用以及花生包衣的开发利用有所裨益。

原子吸收光谱法灵敏度高,特征性强,不需要复杂的样品前处理,已经成为微量元素分析的理想方法^[2-9]。研究发现,黑花生中锗的含量明显高于同一产地出产的其他品种的红皮花生^[10],本文在先期研究的基础上,采用硝酸和过氧化氢混合溶液为消解液,高压密闭法消解样品,用火焰原子吸收光谱法对当地种植的黑花生中微量元素含量进行测定,并与当地产的普通花生和红四粒花生进行了比较。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1g/L 的铜、锌、铁、镁、钙、钾标准溶液(国家标准物质中心);用 2% 盐酸逐级稀释成各元素的标准工作溶液;氯化铯、氯化铷为分析纯;盐酸、硝酸、双氧水均为优级纯。200g/L 氯化铯溶液,50g/L 氯化铷溶液。玻璃器皿使用前经 5% 硝酸浸泡 24h,用水冲洗备用。实验用水为去离子水。

① 山西省高校科技开发项目(200713033);运城学院院级科研基金项目(20060257)

② 联系人,电话:(0359)2090394;传真:(0359)2090378;E-mail: gqjuan@163.com

作者简介:弓巧娟(1962—),女,山西省临猗县人,教授,博士,主要从事有机化学教学以及纳米化学分析研究工作。

收稿日期:2010-09-17;接受日期:2010-10-26

黑花生、普通花生、红四粒花生均为山西省永济市种植。

TAS-990 型原子吸收光谱仪(北京普析通用仪器公司); 聚四氟乙烯高压消解罐(规格为 50mL, 河南省巩义市予华仪器公司); Cu、Fe、Zn、Ca、Mg 和 K 6 种元素空心阴极灯(北京有色金属研究总院)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品处理

将黑花生、普通花生和红四粒花生去壳后用水冲洗干净; 然后取各种花生适量分别于水中浸泡 48h, 分离包衣和果仁; 最后将含包衣的花生粒、包衣和果仁分别置于烘箱中 60℃ 烘至恒重, 研磨成粉末, 置于干燥器中备用。

称取约 1.0g 样品, 放入高压消解罐中, 加入 8mL 浓硝酸、2mL 30% 双氧水, 在烘箱中于 150℃ 放置 5h。取出高压消解罐, 待自然冷却后取出聚四氟乙烯罐, 得到清亮透明溶液, 将得到的样品溶液在 80℃ 水浴中蒸至近干, 用水溶解, 转移至 50mL 容量瓶中定容。

2.2.2 仪器工作条件

火焰原子吸收光谱法测定样品中 6 种元素的含量, 仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

元素	波长 λ (nm)	灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	燃气流量 (mL/min)	燃烧器高度 (mm)	燃烧器位置 (mm)
Cu	324.7	3.0	0.4	2000	6.0	3.0
Fe	248.3	4.0	0.2	1700	8.0	3.0
Zn	213.9	3.0	0.4	1000	6.0	3.0
Ca	422.7	3.0	0.4	1700	6.0	3.0
Mg	285.2	2.0	0.4	1500	6.0	3.0
K	766.5	2.0	2.0	1700	5.0	3.0

2.2.3 校准曲线和样品测定

分别移取 0.00—5.00mL 各元素标准工作溶液或约 2.00mL 样品溶液于 25mL 容量瓶中, 测定钾时加入 200g/L 氯化铯溶液 0.20mL, 测定钙和镁时加入 50g/L 氯化镧溶液 2.00mL, 用水定容, 在相应的仪器工作条件下测定吸收峰的吸光度值, 然后以吸光度值对浓度绘制校准曲线。

3 结果与讨论

3.1 消解方法和消解剂的选择

测定食品中微量元素含量时样品的处理方法有湿法消解、干式灰化法、密闭高压消解和微波消解。其中传统的湿法消解费时且耗酸量比较大, 对环境造成一定的污染; 干式灰化法会对样品造成损失; 微波消解法简便、快速, 但是仪器价格较昂贵。密闭高压消解法中样品处于密闭体系中损失小, 不需要隔夜消解, 缩短处理样品的时间, 而且用酸量少; 此外, 与微波消解法相比, 虽然处理样品的时间稍长一些, 但是处理步骤简便, 而且所用仪器价格便宜。高压密闭消解中常以强酸为消解试剂, 其中硝酸氧化能力强, 多用于有机物含量较高样品的消解, 当 HNO_3 与 H_2O_2 溶液一起使用可以加强 HNO_3 的氧化能力, 故二者经常被一起使用^[11, 12]。因此本文选择 HNO_3 - H_2O_2 混合溶液密闭高压法消解花生样品, 处理后的样品为清亮透明溶液。

3.2 干扰及消除

3.2.1 测定 Ca 和 Mg 的干扰及消除

在空气-乙炔焰中测定 Ca 和 Mg 时,由于其与基体中的共存元素生成稳定化合物而产生化学干扰,加入 LaCl₃ 可以消除此干扰^[8]。为了确定 LaCl₃ 的适宜用量,在 LaCl₃ 浓度为 0—10g/L 范围内考察其对 Ca 和 Mg 吸光度的影响。在 3mg/L 的 Ca 和 Mg 溶液中,当 LaCl₃ 浓度为 4g/L 时,吸光度较大且稳定,说明其电离干扰已消除,因此本文选择 4g/L 的 LaCl₃ 作为干扰消除剂。

3.2.2 测定 K 的干扰及消除

在空气-乙炔火焰中,测定 K 存在电离干扰,加入更易电离的 CsCl 可抑制其电离^[8,9]。在 CsCl 浓度为 0—8g/L 范围内考察其对 K 吸光度的影响。在 3mg/L 的 K 溶液中,当 CsCl 浓度为 1.6g/L 时,吸光度较大且稳定,说明其电离干扰已消除,因此本文选择 CsCl 溶液的浓度为 1.6g/L。

3.3 线性方程

按实验方法测定各元素的系列标准溶液,绘制校准工作曲线,结果见表 2。

表 2 线性方程和相关系数

元素	线性方程	相关系数
Cu	$A = 0.0655C + 0.0002$	0.9999
Fe	$A = 0.0129C + 0.0008$	0.9982
Zn	$A = 0.4949C + 0.0262$	0.9946
Ca	$A = 0.0074C + 0.0012$	0.9947
Mg	$A = 0.3111C + 0.1007$	0.9792
K	$A = 0.6410C + 0.0399$	0.9960

注: C 单位 mg/L。

3.4 样品分析和回收率

用本法对黑花生含包衣的果仁、包衣及果仁中微量元素分别进行测定,并与普通花生和红四粒花生进行比较,结果见表 3。同时在样品溶液中加入标准溶液作回收率实验,结果见表 4。

表 3 样品测定结果

(n=6)

样品	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Fe ($\mu\text{g/g}$)	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)	K (mg/g)	
黑花生	含包衣果仁	54.55	147.32	79.50	0.42	2.08	4.54
	果仁	44.64	159.58	59.94	0.46	1.85	3.74
	包衣	239.31	379.95	56.43	4.56	2.39	5.13
普通花生	含包衣果仁	57.62	158.70	81.18	0.50	1.95	3.70
	果仁	51.03	184.24	86.98	0.39	2.01	3.41
	包衣	385.13	517.14	146.28	3.99	2.30	1.08
红四粒花生	含包衣果仁	46.79	168.25	45.29	0.54	1.89	3.27
	果仁	40.30	179.01	40.23	0.28	1.88	3.46
	包衣	263.95	458.21	33.72	5.41	1.79	4.16

表 4 回收率和精密度

(n=6)

元素	Cu	Fe	Zn	Ca	Mg	K
样品含量(mg/L)	1.65	2.26	1.20	0.91	0.26	0.23
加入量(mg/L)	0.50	1.00	0.20	1.00	0.20	0.20
测得值(mg/L)	2.17	3.24	1.41	1.99	0.45	0.45
回收率(%)	104.0	98.0	105.0	108.0	95.0	110.0
RSD(%)	0.30	1.47	2.38	1.10	2.17	0.30

从表3中可知,对含包衣的果仁,黑花生中Mg和K的含量均高于普通花生和红四粒花生,Cu、Fe和Ca含量相差不大,红四粒花生中Zn含量较少。在花生的果仁中,普通花生含有较多的Zn和Mg,其余元素含量三者差别不大。而在3种花生的包衣中,Cu、Fe和Ca含量均远高于果仁或含包衣果仁中的含量,黑花生含有较多的K,而普通花生中的Zn含量较其他两者高。由表4可以看出,6种元素的回收率为95.0%—110.0%,RSD为0.30%—2.38%。

4 结论

采用硝酸-双氧水混合溶液做消解剂,密闭高压消解-火焰原子吸收光谱法测定了黑花生中微量元素的含量,并与当地产的另外两种花生进行比较。研究表明,黑花生中含有较丰富的微量元素,其中对于含包衣的果仁,黑花生中各元素含量顺序为:K>Mg>Ca>Fe>Zn>Cu,普通花生中微量元素含量顺序与黑花生相同,而在红四粒花生中各种元素的含量顺序为:K>Mg>Ca>Fe>Cu>Zn。黑花生果仁中微量元素含量顺序与含包衣的果仁一致,而在包衣中,Cu、Fe、Ca、Mg和K的含量高于果仁。

此外,与其他谷物相比^[6],黑花生中微量元素含量也较高。微量元素是人体所必需的营养素之一,在人体的生理功能中起着重要的生理作用,食物是人们补充微量元素的主要来源^[13]。Ca可加强大脑表层的抑制过程,调节兴奋和抑制过程的平衡失调,具有消炎、消肿抗过敏作用以及解毒作用,并与高血压呈负相关。Fe是血红蛋白和肌红蛋白的核心部分,缺Fe容易导致贫血,引起氧的运输和储存不足。Zn是参与免疫功能的一种重要元素,对部分病菌有抗生作用^[14]。黑花生中含有大量的K,其含量比其他普通蔬菜如冬瓜、丝瓜、南瓜等^[15]都高,因此食用黑花生有利于降低血压,减少心血管疾病,促进糖类代谢作用。

参考文献

- [1] 史定平. 微量元素与健康[J]. 中国保健营养, 2003, (12): 43.
- [2] 张勤. 花生仁和花生红衣8种元素的测定与比较[J]. 内蒙古农牧学院学报, 1992, 12(3): 111—113.
- [3] 刘立行, 赵越, 孙原. FAAS法测定花生及杏仁中钙镁镉[J]. 广西师范大学学报, 2005, 23(2): 74—76.
- [4] 喻育红, 李丽华, 王艳红等. 微波消解-火焰原子吸收测定花生中的铜、铁、锌[J]. 粮食加工与食品机械, 2005, (7): 60—61.
- [5] Anzano J M, Gonzalez P. Determination of Iron and Copper in Peanuts by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using Acid Digestion[J]. *Microchemical Journal*, 2000, 64(2): 141—145.
- [6] 刘波静. 粮油食品中微量元素的分析及营养机制的研究[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(3): 6—9.
- [7] 郭春梅, 武荣兰, 封顺等. 火焰原子吸收光谱法分析香青兰中微量元素的溶出特性及化学形态[J]. 分析测试学报, 2005, 24(6): 42—46.
- [8] 林建原, 倪明峰. 非完全消化-悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定海产品中微量元素[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 222—224.
- [9] 梁保安, 付华峰. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定花粉中微量元素[J]. 理化检验, 2009, 45(1): 58—60.
- [10] 杨海英, 弓巧娟, 刘晓琴. 石墨炉原子吸收光谱法测定黑花生中痕量镉[J]. 分析科学学报, 2010, 26(4): 427—430.
- [11] 徐小艳, 孙远明, 苏文焯等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法连续测定水果和蔬菜中铅铬镉[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 206—208.
- [12] Filgueiras A V, Capelo J L, Lavilla I *et al.* Comparison of Ultrasound-Assisted Extraction and Microwave-Assisted Digestion for Determination of Magnesium, Manganese and Zinc in Plant Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 53(2): 433—441.
- [13] Singh V, Garg A N. Availability of Essential Trace Elements in Indian Cereals, Vegetables and Spices Using INAA and the Contribution of Spices to Daily Dietary Intake[J]. *Food Chemistry*, 2006, 94(1): 81—89.
- [14] 李涛, 王元忠, 刘鸿高. 巨大口蘑中微量元素的谱测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(2): 450—452.
- [15] 范文秀, 李新崢, 荆瑞俊. 南瓜中微量元素测定的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(3): 567—570.

Determination of Trace Elements in Black-Skinned Peanut by Flame Atomic Absorption Spectrometry

YANG Hai-Ying GONG Qiao-Juan

(Department Application Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng, Shanxi 044000, P. R. China)

Abstract The method for analysis of six trace elements (Cu, Fe, Zn, Ca, Mg and K) in black-skinned peanut was established by flame atomic absorption spectrometry combining with high-pressure closed-vessel digestion system and mixture solution of nitric acid as digestion solution. LaCl_3 and CsCl were used as releasing agent to eliminate chemical interference to determination of calcium, magnesium and potassium, respectively. The relatively standard deviation was 0.30%—2.38%, and the recovery was from 95.0% to 110.0%. Some elements essential to human such as Cu, Fe, Zn, Ca, Mg and K in black-skinned peanut were relatively abundant. The contents of Cu, Fe, Ca, Mg and K in peanut skins were higher than that in kernels. The levels of six elements contents in black-skinned peanut were compared with that of other two local peanuts.

Key words Flame Atomic Absorption Spectrometry; Black-Skinned Peanut; Trace Elements

欢迎参观《北京天科邮票展览馆》

《北京天科邮票展览馆》由《科学家纪念邮票展览馆》、《陆达纪念馆》和《卢嘉锡纪念馆》等 3 部分组成,是科普类别的公益性展览馆,免费参观。在北京市工商行政管理局注册号为:110229009367903;北京市质量技术监督局颁发的组织机构代码为:78616185X;北京市国家税务局和北京市地方税务局颁发的税务登记证号为:11022978616185X;中国人民银行颁发的开户许可证核准号为:J1000047864702;开户行为:北京市农村商业银行夏都支行,账号:1403000103000010416。中华人民共和国国有土地使用证的证号为:京延国用(2002出)字第 283 号;中华人民共和国房屋所有权证的证号为:京房权证延私字第 09140 号。

《科学家纪念邮票展览馆》展品内容:古今世界各国发行的、有关科学家或他们的发明创造的纪念邮票(复印件),大小为 $210 \times 297 \text{mm}$ (A4 纸),共有 529 件。其中 190 位科学家为诺贝尔奖得主。每件展品均附有本馆编辑的有关科学家的简介,并如实叙述一些科学家的学术观点,仅供参考。

《陆达纪念馆》展品内容:1. 纪念陆达同志(代序,王鹤寿);2. 陆达传略;3. 《陆达纪念馆》照片目录;4. 《陆达纪念馆》照片(共 35 张);5. 《陆达纪念馆》(后语,周开亿)。

《卢嘉锡纪念馆》展品内容:1. 伟人已逝 风范长存——纪念卢嘉锡先生(章振乾);2. 卢嘉锡生平;3. 《卢嘉锡纪念馆》照片目录;4. 《卢嘉锡纪念馆》照片(共 65 张);5. 《卢嘉锡纪念馆》(后语)(《光谱实验室》编辑部)。

3 馆展品内容已分别在《光谱实验室》2007 年第 1 期、2008 年第 1 期和 2009 年第 1 期刊登并出有单行本。

参观须知:1. 参观者应当具有高中(含)以上文化程度;2. 地址:北京市延庆县刘斌堡乡刘斌堡村东,刘斌堡乡中心小学东侧;3. 展厅面积 300 平方米;绿化面积 3000 平方米;4. 馆内禁止吸烟,禁止触摸展品;保持清洁卫生,爱护花木和陈设;每人入馆时间不得超过 2 小时;5. 赴馆乘车路线:北京德胜门乘 919 路公交车到终点站(延庆站,快车 12 元,1 小时 30 分;慢车 8 元,有“一卡通”者 4 折),再乘 920 路公交车或小面包车到“刘斌堡东”站,下车即到(5 元,25 分钟);6. 参观者请 1—3 日前电话预约登记,联系电话:(010) 62183031; 52513126; 13716729706。

注:陆达,钢铁研究总院前院长;卢嘉锡,中国科学院前院长;王鹤寿,原冶金工业部部长,第一届中共中央纪律检查委员会副秘书长;章振乾,福建省民盟名誉主委、厦门大学原教务长。

《光谱实验室》编辑部