

微波消解 FAAS 法测定原生态金秋梨中的微量元素锰

蒋天智, 刘少友, 石凤湘 (凯里学院应用化学研究所, 贵州凯里 556000)

摘要 [目的] 测定黔东南苗族侗族自治州原生态“苗疆”牌台江金秋梨微量元素锰的含量。[方法] 用正交试验优化仪器最佳工作条件, 微波消解样品, 火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定微量元素锰。[结果] “苗疆”牌金秋梨锰元素含量为 0.8 ng/kg, 方法的特征浓度为 0.003 3 μg/ml, 检出限为 0.001 1 μg/ml, 相对标准偏差为 0.36%, 加标回收率为 98%~101%, 适用于金秋梨微量元素锰的测定。[结论] “苗疆”牌金秋梨微量元素锰的含量较高, 具有很高的食用价值和药用价值。

关键词 金秋梨; 原生态; 微波消解; 原子吸收光谱法; 锰

中图分类号 S661.2 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)31-13500-02

Determination of Trace Element Manganese in Original Ecological Jinjiu Pear by Microwave Digestion and FAAS

JIANG Tian-zhi et al (Institute of Applied Chemistry, Kaili University, Kaili, Guizhou 556000)

Abstract [Objective] The research aimed to determine the content of trace element manganese in original ecological 'Maojiang' Brand Taijiang Jinjiu Pear in the Autonomous Prefecture of Mao and Dong Minority of Southeast Guizhou. [Method] The optimum working conditions were optimized through orthogonal experiment. Samples were digested by microwave method and the content of trace element manganese was determined by using flame atomic absorption spectrometry (FAAS). [Result] The content of trace element manganese in 'Maojiang' Brand Jinjiu Pear was 0.8 ng/kg. The characteristic concentration by this method was 0.003 3 μg/ml, the detection limit was 0.001 1 μg/ml, the relative standard deviation (RSD) was 0.36% and the recovery of standard addition was in the range of 98% - 101%. This method was suitable for the determination of trace element manganese in Jinjiu Pear. [Conclusion] 'Maojiang' Brand Jinjiu Pear had higher content of trace element manganese and had higher edible value and medicinal value.

Key words Jinjiu Pear; Original ecology; Microwave digestion; Atomic absorption spectrometry; Manganese

金秋梨是日本新高梨芽变株系, 属砂梨系统, 果实的经济性状优良, 20 世纪 90 年代从湖南引入黔东南苗族侗族自治州, 其土壤和气候非常适宜于金秋梨的生长。该地生产的“苗疆”牌台江金秋梨果型适中, 外观呈锃亮金黄色, 肉质纯白细腻、晶莹剔透, 食之脆嫩香甜, 汁多饱满, 是营养丰富的无公害优质水果, 深受人们青睐, 1998 年荣获“全国星火科技精品”金奖、“贵州省名优果品”称号, 2000 年获得 A 级绿色食品标识证书, 并被推荐为旅游产品。锰是人体必需的营养元素, 在人体中是 RNA 多聚酶、超氧化物歧化酶的组成成分, 参加蛋白质和核酸合成及造血过程, 有增强内分泌功能和抗癌作用, 是健康长寿不可缺少的元素。随着年龄增长, 人体内微量元素锰的含量明显减少。金秋梨营养元素的种类和含量是衡量其营养价值的主要方面之一, 故测定“苗疆”牌台江金秋梨微量元素锰含量具有实际意义。测定微量元素锰有许多方法^[1-8], 笔者采用微波消解 FAAS 法对“苗疆”牌台江金秋梨微量元素锰的含量进行测定。该方法的精密度和准确度高, 检出限低, 用于样品测定, 结果满意。

1 材料与方

1.1 材料 XT-9900 型智能微波消解仪 (新拓微波溶样测试技术有限公司, 中国上海); TAS-986 原子吸收分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); AR2140 电子分析天平 (奥豪斯国际上海贸易公司); 超纯水发生器 Ne* UP-1000 (韩国 HUMAN 公司); 锰空心阴极灯; Fe、Zn、Mg、Cu、Ca、Ni、Cd、Pb、Cr 标准贮备液的质量浓度为 100 μg/ml, 购自国家标准物质研究中心; 浓硝酸、30% 过氧化氢均为优级纯; 试验用水为超纯水。

1.2 方法

1.2.1 仪器工作条件。为了确保测定结果准确可靠, 用质量浓度为 2.000 μg/ml 的锰系列标准溶液, 分析线选用 279.5

nm, 空气流量为 6 L/min, 采用正交表 L₉(3⁴) 安排正交试验, 经优化组合得到仪器最佳工作条件: 灯电流 3.0 mA, 光谱通带 0.2 nm, 燃烧器高度 6.0 mm, 乙炔流量 1.7 L/min; 氩灯扣背景。

1.2.2 玻璃器皿的处理。试验用玻璃器皿均为洗净后用 10% HNO₃ 浸泡 24 h 以上, 用超纯水冲洗干净, 防尘贮藏备用的玻璃器皿。

1.2.3 样品采集与处理。从产地台江县分点采集“苗疆”牌金秋梨, 每点 1 kg 共 10 kg, 按照四分法进行一次缩分, 先用自来水冲洗干净后, 再用超纯水充分洗净, 用不锈钢刀切成小片后再进行 2 次缩分, 准确称取缩分后洁净的金秋梨 5.000 0 g, 放入微波消解罐中, 加入密度为 1.42 g/ml 的浓硝酸 5 ml, 30% 的过氧化氢 2 ml, 加盖密闭后置于微波消解仪中, 消解压力为 0.8 MPa, 功率为 100% (即采用全功率 1 000 W 加热消解), 消解时间为 6 min。消解结束, 待冷却至常温取出消解罐, 消解液清亮透明, 将消解液移入 25 ml 比色管中, 用 3.0 ml/L 浓硝酸的超纯水定容, 摇匀备用, 同法制备空白溶液。

1.2.4 试验方法。按上述仪器工作条件, 积分时间为 10 s, 重复测量 3 次; 用 3.0 ml/L 浓硝酸的超纯水校零, 分别将空白溶液、标准系列溶液和样品溶液喷入火焰, 测量吸光度。根据仪器配套微机处理系统计算出的实际浓度, 计算出样品中锰的含量。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制 准确移取质量浓度为 100 μg/ml 的锰标准贮备液 5 ml 于 100 ml 的容量瓶中, 用 3.0 ml/L 浓硝酸的超纯水定容得中间工作液, 此中间工作液含锰 5 μg/ml, 分别准确移取一定量的中间工作液于 25 ml 比色管中, 用 3.0 ml/L 浓硝酸的超纯水配制成质量浓度分别为 0、0.050、0.100、0.300、0.500、1.000、2.000、3.000 μg/ml 的标准系列溶液, 按试验方法测量标准系列溶液的吸光度。标准曲线的绘制由仪器配套微机处理系统自动完成, 线性回归方程: $A = 0.156 2c + 0.011 7$, 相关系数 $r = 0.999 5$, 线性范围 0~3.000 μg/ml。

基金项目 凯里学院 2007 年教授专项资助课题 (JZ200805)。

作者简介 蒋天智 (1959-), 男, 贵州榕江人, 教授, 从事分析化学、仪器分析的教学和研究工作。

收稿日期 2008-08-19

2.2 样品测定 按照试验方法将样品溶液直接喷入火焰, 测量其吸光度, 仪器配套微机处理系统自动从标准曲线查出样品溶液中锰元素的实际浓度, 根据实际浓度计算出样品中锰的含量, 结果为0.8 mg/kg。

2.3 特征浓度和检出限

2.3.1 特征浓度。准确移取质量浓度为10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的中间工作液5.00 ml, 按照样品处理方法处理后配制成质量浓度为2.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液, 按照试验方法重复测量吸光度11次, 取吸光度的平均值, 计算其特征浓度, 结果为0.0033 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

2.3.2 检出限。按照样品处理方法处理空白溶液, 按“1.2.4”操作将空白溶液直接喷入火焰进行13次连续测定, 计算出空白值的标准偏差, 由标准曲线的斜率K计算检出限 $3\sigma/K$, 结果为0.0011 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

2.4 精密度与回收率

2.4.1 精密度。准确称取缩分后洁净的金秋梨1份, 用“1.2.3”方法处理后按试验方法重复测定9次, 相对标准偏差为0.36%。

2.4.2 回收率。准确称取2份缩分后洁净的金秋梨5.0000 g, 按样品处理方法进行处理, 将消解液移入25 ml 比色管中, 在其中一份消解液中加入2.5 ml 质量浓度为10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液, 两份消解液均用3.0 ml/L 浓硝酸的超纯水定容, 即加标量为1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 重复测定3次, 仪器配套微机处理系统自动从标准曲线查出未加标样品溶液锰元素的实际浓度为0.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 加标样品溶液锰元素的实际浓度分别为1.14、1.14和1.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 回收率为98%~101%。

2.5 微波消解样品的优点和消解试剂的选择 笔者用普通湿法消解2份样品, 分别用浓 HNO_3 、 HClO_4 (4:1)混合酸液和浓 HNO_3 、30% H_2O_2 为消解试剂, 消解液中均出现细小的白色结晶物, 需消解3次才消解完; 而用微波消解时间只需6 min 消解液就清亮透明, 且没有白色结晶物, 说明普通湿法消解金秋梨费时、药品消耗大, 用微波消解操作简便、节约药品

和节省时间。高氯酸在微波系统的密闭容器中加热时, 因经历一个不可逆的分解反应, 产生一种气态, 最终产物造成压力迅速上升, 形成潜在的威胁。故笔者选用浓硝酸和30% 过氧化氢作消解试剂。

2.6 共存离子的干扰 为了研究样品中可能共存的其他元素对待测元素的干扰, 向消解好的样品溶液中加入一定量的Mn、Fe、Zn、Mg、Cu、Ca、N、Cd、Pb、Cr 标准溶液, 移入25 ml 比色管中, 用3.0 ml/L 浓硝酸的超纯水定容后进行测定, 结果表明, 标准加入曲线与标准曲线平行, 所得结果一致, 这说明在测定条件下, 在样品含量范围内, 共存元素不干扰待测元素^[3]。

3 结论

(1) 用微波消解处理样品, FAAS 测定金秋梨微量元素锰可节约药品和节省时间, 测试方法的准确度高、精密度好、方法简便, 样品分析结果在标准曲线范围内, 结果满意。

(2) 原生态“苗疆”牌台江金秋梨微量元素锰含量为0.8 mg/kg, 世界卫生组织(WHO) 公布的成年人每日对锰微量元素的需要量是5~10 mg, 故多吃金秋梨能补充人体必需的微量元素锰, 促进身体健康。

参考文献

- [1] 严和平, 张举成, 刘卫, 等. 火焰原子吸收光谱法测定蜂洞柑桔中的微量元素含量[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(26): 8079-8080.
- [2] 张传来, 刘遵春, 苏成军, 等. 不同红梨品种果实中营养元素含量的光谱测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(3): 595-597.
- [3] 梁保安, 付华峰. 原子吸收光谱法测定花粉中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(8): 1640-1643.
- [4] 刘立行, 孙原. 非完全消化—火焰原子吸收光谱法测定榛子及向日葵中铜镁锰[J]. 四川师范大学学报: 自然科学版, 2006, 29(2): 232-234.
- [5] 薛国庆, 刘青, 韩玉琦, 等. 火焰原子吸收法测定栽培小茴香中13种金属元素含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(10): 1935-1938.
- [6] 徐文军. 微波消解火焰原子吸收光谱法连续测定金银花中铁、锌、铜和锰[J]. 分析试验室, 2007, 26(7): 61-63.
- [7] 崔振峰. 微波消解火焰原子吸收光谱法测定人参中的锰[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 937-939.
- [8] 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.
- [9] sheep farming men in the UK: skeletal poisoning by organophosphate insecticide[J]. Bone, 1998, 23: S395.
- [10] SALDNANA T M, BASSO O, HOPPIN J A, et al. Pesticide exposure and self-reported gestational diabetes mellitus in the agricultural health study[J]. Diabetes Care, 2007, 30(3): 529-534.
- [11] ABBOTT MI, CARCINE A, ANDRE WJ, et al. Serum paraoxonase activity, concentration, and phenotype distribution in diabetes mellitus and its relationship to serum lipids and lipoproteins[J]. Atherosclerosis, Thrombosis & Vascular Biology, 1995, 15(11): 1812-1818.
- [12] KOHNO M, OHMORI K, WADA Y, et al. Inhibition by eicosapentaenoic acid of α -LDL and lysophosphatidylcholine-induced human coronary artery smooth muscle cell production of endothelin[J]. J Vasc Res, 2001, 38(4): 379.
- [13] SHARMA K, ZIYADEH F N. Biochemical events and cytokine interactions linking glucose metabolism to the development of diabetic nephropathy[J]. Semin Nephrol, 1997, 17(2): 80-92.
- [14] YOKOYAMA H, DECKER T. Central role of TGF β in the pathogenesis of diabetic nephropathy and macrovascular complication: a hypothesis[J]. Diabet Med, 1996, 13(4): 313-320.
- [15] SNEDEKER, SUZANNE M. Chemical exposures in the workplace: effect on breast cancer risk among women[J]. AACHN Journal, 2006, 54(6): 270-279.
- [16] BEANE-FREEMAN, LAURA E, BONNER MR, et al. Cancer incidence among male pesticide applicators in the agricultural health study cohort exposed to diazinon[J]. American Journal of Epidemiology, 2005, 162(11): 1070-1079.
- [17] VAN BALEN, FONT R, CAVALLE N, et al. Exposure to non-herbicide pesticides is associated with lymphoma among farmers in Spain[J]. Occupational & Environmental Medicine, 2006, 63(10): 663-668.

(上接第13493页)

- [18] MACKNESS B, DURRINGTON P N, MACKNESS MI. Low paraoxonase in Persian Gulf War veterans self-reporting Gulf War syndrome[J]. Biochem Biophys Res Commun, 2000, 24(2): 729-733.
- [19] COSTA L G, RICHTER R J, II W F, et al. Paraoxonase (PON) as a biomarker of susceptibility for organophosphate toxicity[J]. Biomarkers, 2003, 8(1): 1-12.
- [20] MACKNESS M, MACKNESS B. Paraoxonase and susceptibility to organophosphorus poisoning in farm sheep dipping sheep[J]. Pharmacogenetics, 2003, 13(2): 81-88.
- [21] 李鹏, 刘立英, 周寿红, 等. 对氧磷对血管内皮细胞的损伤作用及机制探讨[J]. 中国动脉硬化杂志, 2007, 15(5): 666-670.
- [22] 熊全美, 阚秀荣. 有机磷农药对生产工人网织红细胞影响的初探[J]. 劳动医学, 1999, 16(4): 231-232.
- [23] 洪承蛟, 童建, 王静. 单细胞电泳检测有机磷农药接触工人外周血淋巴细胞DNA损伤[J]. 工业卫生与职业病, 2002, 28(5): 303-304.
- [24] RODGERS K E, DEVENS B H, IIMAMURA T, et al. Immunotoxic effects of anti-cholinesterases[C]// BALLANTYNE B, MARRS T C. Bitterworth Heinemann, Ltd, Oxford, England, 1992: 211-222.
- [25] REPETTO R, BALIGA S S. Pesticides and the immune system. The public health risks[R]. World Resources Institute, 1996: 17-58.
- [26] COMPTON J E, VEDI S, STEPHEN A B, et al. Reduced bone formation in UK Gulf War veterans: A bone histomorphometric study[J]. Journal of Clinical Pathology, 2002, 55(12): 897-899.
- [27] COMPTON J E, VEDI S, STEPHEN A B, et al. Idiopathic osteoporosis in