

FAAS 法测定红花籽及红花籽粕中的八种金属元素

马小宁^{1,2}, 毛晓英¹, 陈计峦^{1,*}, 贺玉凤²

(1. 石河子大学食品学院, 新疆石河子 832000;

2. 新疆农垦科学院农业部食品质量监督检验测试中心(石河子), 新疆石河子 832000)

摘要:为研究红花籽及副产物中的微量元素营养成分, 本文拟用 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 混合酸体系消化处理红花籽及红花籽粕样品, 采用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定样品中的钠、钾、钙、镁、锰、铁、铜、锌八种金属元素含量。结果显示, 红花籽及红花籽粕中均含有丰富的微量元素, 二者含量高低顺序均为 $\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Na} > \text{Mn} > \text{Cu}$ 。与红花籽相比, 红花籽粕中的锌元素明显低于红花籽, 其他七种元素含量均稍高于红花籽。该方法的加标回收率在 91.2%~107.4% 之间, 测定的相对标准偏差小于 3.5%, 线性相关系数均大于 0.999, 本法可用于红花籽及红花籽粕中八种金属元素含量的测定。

关键词: 火焰原子吸收光谱法, 红花籽, 红花籽粕, 元素

Determination of eight metal elements in safflower seed and safflower meal by FAAS method

MA Xiao-ning^{1,2}, MAO Xiao-ying¹, CHEN Ji-luan^{1,*}, HE Yu-feng²

(1. College of Food, Shihezi University, Shihezi 832000, China;

2. Xinjiang Academy of Agricultural Reclamation Science, Supervision and Testing Center for Food Quality, Ministry of Agriculture, Shihezi 832000, China)

Abstract: Microelement nutrients of safflower seed and byproduct were studied. Samples were digested by HNO_3 and HClO_4 mixed acid, then the contents of eight metal elements (sodium, potassium, calcium, magnesium, manganese, iron, copper, zinc) in safflower seed and safflower meal were determined by air-acetylene flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The results showed that the metal elements were rich in safflower seed and safflower meal. Content of the sequence was both $\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Na} > \text{Mn} > \text{Cu}$. Compared with safflower seed, Zn in safflower meal was significantly lower than that of safflower meal, other seven elements contents were slightly higher than that of safflower seed. The recoveries ranged from 91.2% to 107.4% and RSD was below 3.5%. The correlation coefficients was more than 0.999. It could be concluded that the method could be applied to determine eight metal elements in safflower seed and safflower meal.

Key words: FAAS; safflower seed; safflower meal; element

中图分类号: TS201.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)23-0308-03

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.23.056

红花籽 (safflower seed), 中药称“白平子”, 是红花 (*Carthamus tinctorius* L.) 的种子^[1]。它集花用、药用、食用、染料、油料和饲料等多种功能, 是一种综合利用价值极高的植物资源。红花籽粕 (Safflower meal), 是经机械压榨或溶剂浸提制油后的副产物。目前, 红花籽粕作为饲料在我国畜禽养殖业上应用量较少, 其开发应用还存在许多问题, 诸如对红花籽

粕作为饲料资源认识不足、对其营养价值还缺乏研究、动物日粮中适宜的添加量尚未确定等。为了提高红花籽粕的利用效率, 尤其对微量元素需要进一步开展相关实验研究, 可为科学合理利用红花籽粕饲料资源奠定基础^[2]。此外, 有关对红花籽有效成分的研究虽然已有大量研究报道^[3-9], 但这些研究大多偏重于有机成分。关于红花籽以及红花籽粕中金属元素的含量还未见报道。因此笔者拟用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定分析红花籽及红花籽粕副产物中八种金属元素的含量, 为进一步研究和综合利用红花籽及红花籽粕提供新的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

收稿日期: 2014-03-25

作者简介: 马小宁 (1980-), 女, 在职硕士, 高级实验师, 研究方向: 食品检测与分析。

* 通讯作者: 陈计峦 (1973-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工与贮藏。

表1 仪器工作条件
Table 1 Working conditions of FAAS

元素名称	工作波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝宽度 (nm)	燃烧头高度 (mm)	乙炔气流量 (L/min)	空气流量 (L/min)	背景校正
Na	330.2	10.0	0.4	15	2.0	15.0	塞曼
Mg	285.2	7.5	1.3	15	2.0	15.0	塞曼
K	404.4	10.0	1.3	7.5	2.2	15.0	塞曼
Ca	422.7	7.5	1.3	15	2.2	15.0	塞曼
Mn	279.5	7.5	0.4	15	2.0	15.0	塞曼
Fe	248.3	12.5	0.2	15	1.8	15.0	塞曼
Cu	324.8	7.5	1.3	7.5	2.0	15.0	塞曼
Zn	213.9	5.0	1.3	12.5	1.8	15.0	塞曼

表2 校准曲线与线性回归方程
Table 2 Standard solutions and linear regression equation

元素名称	标准溶液浓度(mg/L)					线性回归方程	相关系数(r)
Na	0	10	30	60	100	$A = 0.000954C + 0.0010$	0.9998
Mg	0	0.10	0.30	0.60	1.00	$A = 0.522C + 0.00230$	0.9999
K	0	10	30	50	100	$A = 0.000463C - 0.00083$	0.9994
Ca	0	1.0	3.0	6.0	10.0	$A = 0.0452C + 0.00239$	1.0000
Mn	0	1.0	3.0	6.0	10.0	$A = 0.0534C + 0.00435$	0.9998
Fe	0	1.0	3.0	6.0	10.0	$A = 0.0239C + 0.00186$	0.9998
Cu	0	1.0	3.0	6.0	10.0	$A = 0.0236C + 0.00105$	1.0000
Zn	0	0.10	0.30	0.60	1.00	$A = 0.169C + 0.00232$	0.9995

红花籽和红花籽粕 购于新疆塔城;Z2000 原子吸收光谱仪 日立公司。

1000mg/L 单元素标准储备液 国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;硝酸(优级纯);高氯酸(优级纯);硝酸-高氯酸混合酸(9+1,体积比);50g/L 氧化铜溶液;高纯乙炔(纯度大于99.99%);实验用水为符合 GB/T 6682-1992 规定的一级水。

圆白菜标准物质(GBW10014) 地球物理地球化学勘察研究所提供。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备与前处理 红花籽和红花籽粕,80℃烘干至恒重。粉碎,置于干燥器中备用。

称取约 2.00g(精确至 0.0001g)样品于 150mL 的锥形瓶中,加入硝酸-高氯酸混合酸(9+1,体积比)25mL,加小漏斗于电热板上加热消解,若变棕黑色,再加混合酸,直至冒白烟,消化液呈淡黄色或无色透明,然后用小火加热赶酸至近干,冷却后经水多次洗涤后定容至 25mL。空白不加样品,其余同上操作^[10]。

1.2.2 仪器工作条件 采用 FAAS 方法进行测定,各元素测定的最佳工作条件见表 1。

2 结果与分析

2.1 样品处理条件的选择

2.1.1 混合酸消化体系的选择 分别以 HNO₃ + HClO₄、HNO₃ + H₂O₂、HNO₃ + HCl 和 HNO₃ 为消解体系,实验结果表明,HNO₃ + HClO₄ 消解后的样品溶液比较澄清,效果好,而后 3 种消解后的样品溶液没有第一种澄清透明。为得到比较澄清透明的消解液,

故选用 HNO₃ + HClO₄ 作为消解体系。
2.1.2 HNO₃、HClO₄ 体积比的选择 以 HNO₃、HClO₄ 体积比分别为 3+1、4+1、5+1、7+1、9+1 的消解溶液消化样品,并观察消化效果,实验表明,在体积比 9+1 时的消化效果最好。

2.2 干扰及消除

FAAS 法测定 Ca、Mg 的含量时,常会受到磷酸盐、硅酸盐的干扰,因此在处理样品过程中加入一定量的铜盐作为释放剂,以消除干扰^[11]。Fe、Mn 是过渡金属,邻近线较多,测定时,选择较小的狭缝宽度;另外,燃烧器高度对 Fe 和 Mn 的影响较大,注意调节燃烧器高度,调节燃助比,使火焰呈蓝色贫焰,可消除少量硝酸盐的干扰。测定 Na、K、Mn、Fe、Cu、Zn 时,可直接将样品吸入火焰原子化器中进行含量测定。

2.3 校准曲线与线性回归方程

分别用 1000mg/L 的 Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn 单元素标准储备液,采用稀释法配制各元素标准系列工作溶液(为了消除化学干扰,在 Ca 和 Mg 标准系列溶液中各加入 2.00mL 氧化铜溶液),按表 1 的工作条件,以测定的吸光度(A)为纵坐标,浓度(c)为横坐标进行线性回归,回归方程见表 2。结果表明,在对应浓度范围内,各元素浓度与吸光度线性关系良好。

2.4 方法验证

用本方法对圆白菜标准物质(GBW10014)进行分析测试,以验证方法的准确性,测定结果见表 3,验证结果表明,该方法准确可靠。

表3 圆白菜标准物质(GBW10014)测定结果(mg/kg)

Table 3 Detetion resules of cabbage standard material(GBW10014)(mg/kg)

元素	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
测定值	1.14	0.226	1.46	0.69	18.5	93	2.7	30
参考值	1.09±0.06	0.241±0.015	1.55±0.06	0.70±0.02	18.7±0.8	98±10	2.7±0.2	26±2

表5 样品分析结果(mg/kg)

Table 5 Analytical results of samples(mg/kg)

元素名称	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
红花籽	17.8	2025	4429	2420	17.5	91.3	15.4	43.7
红花籽粕	20.2	2150	4580	2560	18.9	123	18.2	29.4

2.5 回收率与精密度实验

为考察方法的可靠性,向已知含量的红花籽及红花籽粕样品中分别添加适量的Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn标准溶液,在上述条件下测定各元素平均回收率,并计算相对标准偏差。实验结果表明,加标回收率在91.2%~107.4%之间,RSD小于3.5%,说明该法具有较好的准确度及精密度,测定结果见表4。

表4 回收率与精密度实验结果(n=6)

Table 4 Results of recorveries and precision(n=6)

元素名称	平均回收率(%)		RSD(%)	
	红花籽	红花籽粕	红花籽	红花籽粕
Na	91.2	93.4	3.21	3.46
Mg	91.7	92.5	1.38	1.56
K	99.9	100.2	1.10	1.02
Ca	96.5	98.5	1.61	1.69
Mn	99.6	99.8	2.62	2.45
Fe	94.8	95.3	2.12	2.28
Cu	107.4	106.8	1.89	2.02
Zn	105.2	104.6	2.32	2.18

2.6 样品分析

按仪器的工作条件,测定红花籽及红花籽粕中金属元素的含量,测定Ca和Mg含量时,需要将样品溶液适当稀释,并在稀释溶液中加入镧溶液,以消除溶液中的化学干扰。其他元素直接进样测定,超出校准曲线时适当稀释后再进样测定。按各回归方程计算样品溶液中的各元素含量,根据稀释倍数及样品质量计算出样品中各元素含量,结果见表5。

由表5可知,红花籽及红花籽粕中均含有丰富的微量元素,红花籽及红花籽粕中金属元素的含量由高到低的顺序均为K>Ca>Mg>Fe>Zn>Na>Mn>Cu。与红花籽相比,红花籽粕中的锌元素明显低于红花籽,其他元素钠、钾、钙、镁、锰、铁、铜含量均稍高于红花籽。

3 结论

本文建立了硝酸-高氯酸混合酸消解处理红花籽及红花籽粕样品,空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定样品中的八种金属元素含量的方法,该方法重现性好,准确可靠,为红花籽及红花籽粕中金属元素含量的测定提供可靠的方法依据。同时,本文研究得出红花籽及红花籽粕均含有丰富的金属元素,为红花籽及其副产物的进一步开发和合理利用提供理论依据,也填补了红花籽中有关金属元素研究方面的空白。

参考文献

[1]江苏新医学院编.中药大辞典[M].上海:上海科技出版社,1986.1002.

[2]孙国君.红花籽饼粕的营养价值及应用[J].中国饲料,2011(12):41-43.

[3]陶海荣,高修库,肖吴开提,等.红花籽油中不皂化物成分的分析[J].中国油料作物学报,2000,22(4):40-42.

[4]吴纯洁,蒲旭峰,赵朝伟.气相色谱法测定红花籽油中亚油酸的含量[J].华西药学杂志,2002,17(5):371-372.

[5]海丽娜,廖心荣,陈业高.四种不同产地红花籽氨基酸的分析[J].云南中医学院学报,2003,26(1):15-16.

[6]海丽娜,陈业高,廖心荣,等.不同产地红花籽油中脂肪酸的比较[J].云南师范大学学报,2004,24(1):53-54.

[7]王未鲜,金青哲,刘元法,等.一种测定红花籽粕中5-羟色胺衍生物总量的方法[J].中国油脂,2006,31(4):50-52.

[8]张有理,郑一敏,胥秀英,等.HPLC法测定红花籽中牛蒡子苷的含量[J].天然产物研究与开发,2007,19:87-89.

[9]孟宪峰,魏玲,李学琴,等.超声波辅助反胶束萃取红花籽饼粕蛋白的应用研究[J].粮食加工,2008,33(1):49-51.

[10]食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].GB 5009.12-2010.

[11]邓勃,迟锡增,刘明钟,等.应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M].北京:化学工业出版社,2003:488.