

高分辨连续光源火焰原子吸收光谱法 测定白豆蔻中金属元素

陈尚龙^{1,2}, 李超^{1,2}, 李同祥^{1,2}, 陈华云¹

(1. 徐州工程学院食品(生物)工程学院, 江苏 徐州 221111;

2. 徐州工程学院 江苏省食品资源开发与质量安全重点实验室, 江苏 徐州 221111)

摘要: 建立高分辨连续光源火焰原子吸收光谱法测定白豆蔻中Ca、Fe、Mg、Zn的方法。以微波消解作为样品的前处理方式, 分析乙炔流量和燃烧器高度对测定结果的影响, 通过实验分别确定测定Ca、Fe、Mg、Zn的最佳参数。在最佳参数条件下, 测定白豆蔻中Ca、Fe、Mg、Zn的含量分别为7 641、982、5 367、87.7 $\mu\text{g/g}$, 加标回收率为97.9%~106.3%, 精密度为1.1%~2.1%。该方法快速、准确、稳定、污染少, 具有较高的实用价值, 可为食品中多元素检测提供科学依据。

关键词: 微波消解; 高分辨-连续光源-火焰原子吸收光谱法; 白豆蔻; 金属元素

Determination of Metal Elements in *Fructus Amomi Rotundus* by High Resolution-Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry

CHEN Shang-long^{1,2}, LI Chao^{1,2}, LI Tong-xiang^{1,2}, CHEN Hua-yun¹

(1. College of Food (Biological) Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China;

2. Jiangsu Key Construction Laboratory of Food Resources Development and Quality Safe, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China)

Abstract: An effective method was developed for the determination of metal elements in *Fructus Amomi Rotundus* by high resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometry. Samples were digested by microwave and the effects of acetylene flow rate and burner height on determination results were investigated. The optimum parameters were chosen by experiments. Under the optimum working conditions, the contents of Ca, Fe, Mg and Zn in *Fructus Amomi Rotundus* were determined to be 7 641, 982, 5 367 and 87.7 $\mu\text{g/g}$, respectively. The recoveries for these metal elements from spiked samples were 97.9%~106.3%, with relative standard deviations of 1.1%~2.1%. Therefore, this is a rapid, accurate, stable and low-pollution method for determination of metal elements in food samples.

Key words: microwave digestion; high resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS); *Fructus Amomi Rotundus*; metal elements

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 04-0091-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201404019

高分辨连续光源原子吸收光谱仪 (high resolution-continuum source atomic absorption spectrometry, HR-CS AAS) 主要采用高压短弧Xe灯、中阶梯双单色器分光系统 (double echelle monochromator, DEMON)、低噪声半导体检测器 (semiconductor detector), 也称线阵电荷耦合 (charge coupled device, CCD) 检测器。高压短弧Xe灯作为连续光源, 在185~900 nm波长范围内测定各元素的所有吸收峰; DEMON是由1个棱镜和1个中阶

梯光栅组成的高分辨单色器, 能获得较高的光谱分辨率 (2 pm); 线阵CCD检测器具有高的量子效率、良好的紫外灵敏度和读出速率, 能记录中心波长两侧一段波长范围内的全部光谱信息^[1-4]。HR-CS-AAS可实现多元素的顺序测定, 与传统的锐线光源-AAS相比, 具有无需空心阴极灯、分辨率高、分析速率快、背景校正好、光谱信息多等突出优点。目前, 国内外已有一些HR-CS-AAS应用报道^[5-14]。Nunes等^[9]将蔬菜油经过简单的微乳化后直接

收稿日期: 2013-04-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31270577); 江苏省高校自然科学基金项目 (12KJB550002);

江苏省省级科技创新与成果转化 (重大科技支撑与自主创新) 专项引导资金项目 (BE2011644)

作者简介: 陈尚龙 (1982—), 男, 实验师, 博士研究生, 研究方向为食品分析。E-mail: longfeng821003@163.com

进样测定,同时考察无机标准品和有机标准品做校正曲线时对测定结果的影响,结果表明2者并无明显差别,并建立了以无机标准品为参比,使用高分辨连续光源火焰原子吸收光谱法(high resolution-continuum source flame atomic absorption spectrometry, HR-CS FAAS)顺序测定蔬菜油中Cu、Fe、Ni和Zn。任婷等^[10]使用高分辨-连续光源-石墨炉原子吸收光谱法(high resolution-continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, HR-CS GFAAS)测定面制食品中的Al,经精密度和加标回收率实验证明该方法是一种检出限低、重复性好、简便快捷的检查方法。

白豆蔻(*Fructus Amomi Rotundus*)为姜科植物白豆蔻或爪哇白豆蔻的干燥成熟果实,是临床常用的芳香化湿药,其味辛,性微温。主治湿浊中阻、不思饮食、湿温初起、胸闷不饥、寒湿呕逆、胸腹胀痛、食积不消等病症。同时还广泛用作食品调味剂,市场需求量大,经济价值高,开发前景广阔^[15-16]。本实验采用微波消解白豆蔻,利用微波能使消解体系中的极性分子在微波电磁场的高频作用下做极性运动,从而引起化学键的振动、断裂及微粒的相互摩擦、碰撞,产生大量的热,达到快速、完全消解的目的。与常用的干法灰化^[17-18]和湿法消解^[19-21]相比,微波消解具有快速、准确、省试剂、污染少、空白低等优点^[22-24]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

白豆蔻 市购。

浓HNO₃、30% (V/V) 过氧化氢、氯化钾、硝酸铜(均为优级纯) 国药集团化学试剂有限公司; Ca、Fe、Mg、Zn标准溶液(100 mg/L) 国家化学试剂质量监督检验中心; 18.2 MΩ·cm超纯水 实验室自制。

1.2 仪器与设备

ContrAA 700高分辨连续光源原子吸收光谱仪(配有MPE60自动进样器) 德国Analytik Jena公司; CascadaTM实验室超纯水系统 美国Pall公司; XT-9900型智能微波消解仪、XT-9800多用预处理加热仪 上海新拓微波溶样测试技术有限公司; FA-2004B电子天平 上海越平科学仪器有限公司; 220V-AC电子电炉(0~2 000 W) 上海树立仪器仪表有限公司; 移液器 德国Eppendorf公司。

1.3 方法

1.3.1 仪器工作条件优化

高分辨连续光源火焰原子吸收光谱仪工作条件见表1。

采用高分辨连续光源火焰原子吸收光谱法测定金属元素过程中,乙炔流量和燃烧器高度是影响测定结果的

重要参数。首先,固定燃烧器高度,改变乙炔流量(改变量为10 L/h),通过比较吸光度的大小来确定最佳的乙炔流量值;其次,固定乙炔流量(较佳值),改变燃烧器高度,通过比较吸光度的大小来确定最佳的燃烧器高度值;最后,再固定燃烧器高度(最佳值),改变乙炔流量(改变量为5 L/h),通过比较吸光度的大小来确定最佳的乙炔流量值,具体的实验方案见表2。

表1 高分辨连续光源火焰原子吸收光谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of HR-CS FAAS

元素	波长/nm	火焰类型	燃烧器类型/mm
Ca	422.672 8	C ₂ H ₂ -Air	100
Fe	248.327	C ₂ H ₂ -Air	100
Mg	285.212 5	C ₂ H ₂ -Air	100
Zn	213.857	C ₂ H ₂ -Air	100

表2 高分辨连续光源火焰原子吸收光谱仪条件优化

Table 2 Optimization of working conditions of HR-CS FAAS

编号	乙炔流量/(L/h)				燃烧器高度/mm				流量比(乙炔/空气)			
	Ca	Fe	Mg	Zn	Ca	Fe	Mg	Zn	Ca	Fe	Mg	Zn
1	80	60	70	50	6	6	6	6	0.170	0.128	0.149	0.106
2	70	50	60	40	6	6	6	6	0.149	0.106	0.128	0.085
3	60	70	50	60	6	6	6	6	0.128	0.149	0.106	0.128
4	50	80	40	50	6	6	6	5	0.106	0.170	0.085	0.106
5	60	70	50	50	5	5	5	4	0.128	0.149	0.106	0.106
6	60	70	50	45	7	7	7	5	0.128	0.149	0.106	0.096
7	60	70	45	55	8	8	6	5	0.128	0.149	0.096	0.117
8	55	65	55	50	7	7	6	5	0.117	0.138	0.117	0.106
9	65	75	60		7	7	6		0.138	0.160	0.128	
10	60	70	55		7	7	6		0.128	0.149	0.117	

1.3.2 标准工作曲线的绘制

玻璃器皿均用5% (V/V) 的硝酸溶液浸泡24 h以上。

用0.5% HNO₃ (V/V) 溶液将Ca标准溶液进行逐级稀释,配制成0.1~20 mg/L的标准系列溶液,并向其中添加KCl和La(NO₃)₃溶液,使其都含有1% KCl (m/m) 和0.5% La(NO₃)₃ (m/m)。

用0.5% HNO₃ (V/V) 溶液将Fe、Mg、Zn标准溶液进行逐级稀释,分别配制成0.02~5、0.04~1.2、0.05~1.4 mg/L的标准系列溶液,并向其中添加KCl溶液,使其都含有0.1% KCl (m/m)。

1.3.3 样品处理

用适量纯水将白豆蔻清洗干净,再用超纯水冲洗数次,置于干燥箱中烘干至恒质量,粉碎后过100目筛,制成白豆蔻粉末,装入自封袋中并贮藏在干燥器中备用。

将聚四氟乙烯微波消解罐用超纯水清洗干净后,放入80℃烘箱中干燥。准确称取0.4 g左右(精确至0.1 mg)白豆蔻粉末放入其中,加入5 mL浓HNO₃和1 mL 30%过氧化氢,在多用预处理加热仪中敞口消解1 h左右(温度:40~100℃,以10℃/10 min速率逐步加热),取出消解罐,再向其中加入1 mL 30%过氧化氢,按表2微

波消解条件进行消解。等消解完成后得到无色透明溶液（如果消解液呈现淡黄色，可向其中加入1 mL 30%过氧化氢，按表3中微波消解条件再进行1次消解），将其转移至50 mL小烧杯中，放到电子电炉上，调节电炉功率至1 000 W，在通风橱内加热至近干，用0.5% HNO₃溶液多次冲洗小烧杯中的样液，并将冲洗液转移至25 mL容量瓶中，用0.5% HNO₃溶液定容至刻度，摇匀备用。以同样方法做空白对照。根据所测元素浓度的高低，用0.5% HNO₃溶液进行适当倍数的稀释并根据1.3.2节向待测样品溶液中添加一定量的KCl和La(NO₃)₃溶液。

表3 微波消解条件
Table 3 Microwave digestion conditions

步骤	压力/MPa	时间/s	微波功率/W
1	0.2	60	500
2	0.5	60	1 000
3	1.0	120	1 000
4	1.5	120	1 000
5	2.0	60	1 000

各金属元素按1.3.1节条件下进行测定，根据下列公式计算样品中各金属元素的含量：

$$\omega = \rho V n / m$$

式中： ω 为样品中各金属元素的含量/($\mu\text{g/g}$)； ρ 为消解后样品溶液中各金属元素的质量浓度/(mg/L)； V 为消解结束后样品定容的体积，即25 mL； n 为样品稀释的倍数； m 为称取样品的质量/g。

2 结果与分析

2.1 测定参数的优化

根据表2中的实验方案，测定不同参数条件下各元素的吸光度，结果见表4。

表4 测定参数的优化
Table 4 Optimization of the determined parameters

编号	吸光度			
	Ca	Fe	Mg	Zn
1	0.080 3	0.142 6	1.034 5	0.289 0
2	0.114 6	0.126 2	1.179 9	0.274 5
3	0.195 9	0.144 8	1.191 1	0.284 7
4	0.162 6	0.138 6	0.762 7	0.295 4
5	0.194 0	0.138 6	1.164 2	0.286 6
6	0.198 4	0.145 1	1.171 4	0.285 3
7	0.190 9	0.136 1	1.062 7	0.294 9
8	0.190 0	0.141 7	1.269 2	0.292 0
9	0.185 9	0.142 7	1.229 3	—
10	0.199 6	0.145 0	1.282 2	—

注：—，未测定。

由表4可知，在测定Ca时，最佳的测定参数为：乙炔流量60 L/h、燃烧器高度7 mm、流量比0.128；在测定

Fe时，最佳的测定参数为：乙炔流量70 L/h、燃烧器高度7 mm、流量比0.149；在测定Mg时，最佳的测定参数为：乙炔流量55 L/h、燃烧器高度6 mm、流量比0.117；在测定Zn时，最佳的测定参数为：乙炔流量50 L/h、燃烧器高度5 mm、流量比0.106。

2.2 标准工作曲线的绘制

使用HR-CS FAAS法，按优化后的条件对Ca、Fe、Mg、Zn 3种金属元素的标准系列溶液进行顺序测定。以质量浓度(ρ)为横坐标、吸光度(A)为纵坐标绘制标准工作曲线，所得各金属元素的回归方程、线性范围、相关系数和特征质量浓度见表5。

表5 回归方程、相关系数和特征浓度
Table 5 Regression equations, correlation coefficients and characteristic concentrations

元素	回归方程	质量浓度范围/(mg/L)	相关系数	特征质量浓度/(mg/L)
Ca	$A = (-0.003\ 897\ 4 + 0.076\ 247\ 4\rho) / (1 + 0.024\ 989\ 8\rho)$	0.1~20	0.999 7	0.057
Fe	$A = (-0.000\ 434\ 3 + 0.148\ 551\ 6\rho) / (1 + 0.091\ 204\ 4\rho)$	0.02~5	0.999 9	0.029
Mg	$A = (0.041\ 031\ 7 + 0.787\ 529\ 9\rho) / (1 + 0.208\ 162\ 1\rho)$	0.04~1.2	0.994 6	0.005 6
Zn	$A = (0.008\ 315\ 4 + 0.641\ 514\ 7\rho) / (1 + 0.512\ 792\ 9\rho)$	0.05~1.4	0.998 7	0.006 8

2.3 方法精密度

平行配制6组样品溶液，在表1的工作条件下测定，根据1.3.3节中公式计算样品中各金属元素的含量，结果见表6。

表6 白豆蔻中Ca、Fe、Mg和Zn的含量
Table 6 Contents of Ca, Fe, Mg and Zn in *Fructus Amomi Rotundus*

元素	测定值/($\mu\text{g/g}$)						平均值/($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差/%
Ca	7582	7 695	7 764	7 529	7 817	7 460	7 641	1.8
Fe	979	997	985	959	991	979	982	1.3
Mg	5 241	5 228	5 386	5 467	5 491	5 386	5 367	2.1
Zn	89.1	87.5	87.2	86.6	88.6	87.2	87.7	1.1

由表6可知，白豆蔻中Ca、Fe、Mg、Zn的含量分别为：7 641、982、5 367、87.7 $\mu\text{g/g}$ ，本法的精密度的1.1%~2.1%，表明用本法测定白豆蔻中Ca、Fe、Mg、Zn稳定性好。

2.4 加标回收率

取白豆蔻粉末样品，在微波消解前加入各标准溶液，消解结束后进行Ca、Fe、Mg、Zn各金属元素的测定，在表1的工作条件下测定，计算加标回收率^[25]，结果见表7。

表7 加标回收率
Table 7 Recoveries of Ca, Fe, Mg and Zn from spiked *Fructus Amomi Rotundus*

元素	待测样品质量浓度/(mg/L)	加标质量浓度/(mg/L)	测定质量浓度/(mg/L)	加标回收率/%
Ca	7.66	5.00	12.6	97.9
Fe	0.985	1.00	2.01	102.7
Mg	0.538	0.400	0.964	106.3
Zn	0.879	0.200	1.09	104.5

由表7可知,加标回收率为97.9%~106.3%,表明用本法测定白豆蔻中Ca、Fe、Mg、Zn结果准确可靠。

3 结 论

实验选择微波消解作为样品的前处理方式,分析乙炔流量和燃烧器高度对测定结果的影响,通过实验分别确定了测定Ca、Fe、Mg、Zn的最佳参数。在此条件下,利用高分辨连续光源原子吸收光谱仪测定白豆蔻中Ca、Fe、Mg、Zn的含量分别为:7 641、982、5 367、87.7 $\mu\text{g/g}$,加标回收率为97.9%~106.3%,本法的精密度为1.1%~2.1%。

参考文献:

- [1] BAYSAL A, AKMAN S. A practical method for the determination of sulphur in coal samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2011, 85(5): 2662-2665.
- [2] HEITMANN U, WELZ B, BORGES D L G, et al. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(11): 1222-1230.
- [3] RAPOSO L, Jr, de OLIVEIRA S R, CALDAS N M, et al. Evaluation of alternate lines of Fe for sequential multi-element determination of Cu, Fe, Mn and Zn in soil extracts by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 627(2): 198-202.
- [4] HUANG Maodong, BECKER-ROSS H, FLOREK S, et al. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry: Part I. Fluorine[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(5): 572-578.
- [5] ZHAO Lijiao, REN Ting, ZHONG Rugang. Determination of lead in human hair by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with microwave digestion and solid sampling[J]. *Analytical Letters*, 2012, 45(16): 2467-2481.
- [6] DITTERT I M, SILVA J S A, ARAUJO R G O, et al. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64(6): 537-543.
- [7] BORGES A R, BECKER E M, LEQUEUX C, et al. Method development for the determination of cadmium in fertilizer samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2011, 66(7): 529-535.
- [8] 任婷, 赵丽娇, 曹珏, 等. 高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅、镉和铬含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2566-2571.
- [9] NUNES L S, BARBOSA J T P, FERNANDES A P, et al. Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(2): 780-783.
- [10] 任婷, 赵丽娇, 钟儒刚. 高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定食品中的铅[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(12): 3388-3391.
- [11] dos SANTOS L M G, WELZ B, ARAUJO R G O, et al. Simultaneous determination of Cd and Fe in beans and soil of different regions of Brazil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(27): 10089-10094.
- [12] LEPRI F G, BORGES D L G, ARAUJO R G O, et al. Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black for Lyocell fiber production using direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Talanta*, 2010, 81(3): 980-987.
- [13] 孙博思, 任婷, 赵丽娇, 等. 浊点萃取-高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中的痕量铅[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(10): 2847-2852.
- [14] 高向阳, 王银娟, 卢彬. 微波消解-连续光源原子吸收法快速顺序测定枸杞果中的6种金属元素[J]. *食品科学*, 2011, 32(16): 229-232.
- [15] LI Chao, SHANG Xuebing, WANG Naixin, et al. Optimization of microwave-assisted extraction of volatile oil from *Fructus Amomi Rotundus* by response surface methodology[J]. *Food Science*, 2011, 32(8): 133-137.
- [16] 宋慧, 陈尚龙, 秦杰, 等. 响应曲面法优化白豆蔻中钙的测定条件[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(13): 306-310.
- [17] AFRIDI H I, KAZI T G, ARAIN M B, et al. Determination of cadmium and lead in biological samples by three ultrasonic-based samples treatment procedures followed by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of AOAC International*, 2007, 90(2): 470-478.
- [18] 于海峰, 王芳, 孙玉洁, 等. 刺山柑种子油中矿质元素含量的测定[J]. *塔里木大学学报*, 2008, 20(4): 26-29.
- [19] 高加龙, 章超桦, 梁家辉, 等. 湿法消化-石墨炉原子吸收法测定贝肉中镉含量的条件优化[J]. *现代食品科技*, 2012, 28(11): 1585-1589.
- [20] 王梅, 张红香, 邹志辉, 等. 原子荧光光谱法测定富硒螺旋藻片中不同形态、价态的硒[J]. *食品科学*, 2011, 32(6): 179-182.
- [21] 刘立云, 王萍, 冯美利, 等. 火焰原子吸收法测定海南槟榔叶片中金属元素的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(12): 2989-2992.
- [22] 杨屹, 侯翔燕, 王书俊, 等. 微波消解-AAS法测芦荟中微量金属元素锌、锰、镉、铅[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(12): 1672-1675.
- [23] 李勇, 陈尚龙, 王书兰, 等. 饮料酒中Cd的测定方法研究[J]. *徐州工程学院学报: 自然科学版*, 2012, 27(4): 16-19.
- [24] 刘全德, 刘恩岐, 陈尚龙, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蛋白质粉中镉[J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(10): 168-173.
- [25] 郭金英, 李丽, 刘开永, 等. 石墨炉原子吸收光谱直接进样法测定红葡萄酒中铅[J]. *食品科学*, 2009, 30(18): 233-236.