

文章编号: 1001-7453(1999)02-0080-05

微波消解—原子吸收法测定植物中的 微量元素

许 钢

(杭州商学院食品系, 浙江杭州 310035)

摘要: 探讨了一种快捷有效的样品预处理方法, 即采用聚四氟乙烯高压罐微波消化法处理样品. 通过正交试验, 得到较优的消化条件. 在此条件下进行锌、铁、锰的添加回收试验, 回收率分别为 97.0%, 94.3%, 90.6%, 相对标准偏差分别为 1.2%, 4.1%, 3.4%. 此外还进行了扩展试验, 并与国标法比较. 通过试验和比较, 证实该消化方法具有安全、省时、方便等优点.

关键词: 火焰原子吸收; 微波; 无花果叶; 正交试验

中图分类号: O657.315

文献标识码: A

在分析化学领域中, 与人体健康密切相关的微量元素的分析研究越来越受到人们的重视. 原子吸收法已在微量元素分析中得到广泛应用. 而微量元素含量的测定准确与否, 在一定程度上取决于样品的消化方法. 目前广泛应用的消化方法主要有马弗炉干法灰化法^[1,2]和湿法消化法^[3,4]等. 干法灰化法操作简单, 但在高温下挥发性元素易损失. 而湿法消化法耗时, 且造成的环境污染严重. 在聚四氟乙烯高压罐内, 利用微波与混合酸结合的方法消化样品, 样品消化较彻底, 空白值低. 目前, 此法在国外已得到了较大的发展, 而在我国由于受条件的限制, 进展较缓慢. 本实验采用此法消化植物样品, 并通过正交试验, 筛选出了微波消解样品的较优条件.

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

日本产岛津 AA-630-01 型火焰原子吸收分光光度计及配套设备; 日本产岛津 AEL-160 电子天平; 意大利产 MICROWAVE LABSTATION MLS-1200 mega 微波消化炉、PTFE 消化罐及全部配套设备 (由浙江进出口商品检验局提供); DGB/20-002 台式干燥箱 (重庆实验设备厂生产).

所用试剂均为分析纯; 锌、铁、钙、锰、钠、钴、铜、镁标准储备液, 质量浓度为 1 mg/mL

收稿日期: 1998-09-22; 修订日期: 1999-03-22

作者简介: 许 钢 (1958 年 9 月生), 女, 浙江杭州人, 实验师.

(均为光谱纯)。

1.2 火焰原子吸收分光光度计工作条件

见表 1。

表 1 原子吸收工作条件表

	分析线波长	灯电流	燃烧高度	乙炔流量		分析线波长	灯电流	燃烧高度	乙炔流量
	λ /nm	I /mA	h /mm	qr /(L/min)		λ /nm	I /mA	h /mm	qr /(L/min)
铜	324.90	10	4	2.6	铁	248.31	10	4	2.4
锌	213.92	8	4	2.4	锰	279.52	10	4	2.6
钙	422.65	10	10	2.6	钴	240.75	10	6	2.5
镁	289.22	10	10	2.4	钠	588.81	10	5	2.4

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理 准确称取粉碎干燥并过 40目筛的无花果叶 0.500g,按正交试验表所示方案在微波炉中消化,冷却后转移到 50 mL容量瓶中,用盐酸 定容,摇匀.同时做空白试验.

按原子吸收分光光度计的工作条件逐一进行吸光度测定,每个样品测 3次以上,取其平均值.

1.3.2 计算 分别配制钙、镁、铁、钴、钠、铜、锌、锰的标准工作液,测得它们各自的吸光度,用回归曲线计算各元素质量浓度,并算出每克无花果叶中各元素含量.

回归方程及线性相关系数如下:

$$\text{Zn } y = 1.41 + 12.03x \quad V = 0.9994$$
$$\text{Fe } y = -0.08 + 5.09x \quad V = 0.9994$$
$$\text{Ca } y = 0.66 + 11.4x \quad V = 0.9999$$
$$\text{Mg } y = 0.30 + 19.4x \quad V = 0.9999$$

$$\text{Cu } y = -0.525 + 13.82x \quad V = 0.9998$$
$$\text{Na } y = 2.35 + 10.8x \quad V = 0.9994$$
$$\text{Co } y = 0.55 + 8.4x \quad V = 0.9999$$
$$\text{Mn } y = 0.42 + 15.2x \quad V = 0.9999$$

式中 y 为吸光度值, x 为元素质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$), V 为线性相关系数.

2 结果与讨论

2.1 较优微波消化条件的选择

根据文献 [5]和试验条件,安排四因素三水平的 $L_9(3^4)$ 正交试验.因素水平见表 2.

表 2 因素水平

水平	因 素			
	A 微波功率和时间 /W, min	B 混酸种类和配比 (V/V)	C 固液比 (m/V)	D 冷却时间 (t/min)
1	250, 5 0, 3 650, 8 400, 4	浓硝酸+ 高氯酸 (3+ 1)	1/6	20
2	250, 5 0, 3 650, 8 400, 4	浓硝酸+ 浓盐酸 (3+ 1)	1/8	25
3	250, 5 0, 3 650, 8 400, 4	浓硝酸+ 浓硫酸 (3+ 1)	1/10	30

正交试验结果见表 3.

表 3 正交试验方案及结果

编号	A	B	C	D	试 验 结 果 ^d /($\mu\text{g/g}$)							
					Ca	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Mg	Na
1	1	1	1	1	34 600	393	47.1	13.0	45.4	6.50	5 220	440
2	1	2	2	2	27 800	339	47.0	15.6	59.0	8.14	5 290	552
3	1	3	3	3	21 110	241	36.7	12.7	65.0	3.58	5 540	553
4	2	1	2	3	36 300	422	47.5	11.6	52.0	7.80	5 350	540
5	2	2	3	1	29 500	390	43.8	14.9	60.4	3.87	5 650	560

续表 3 正交试验方案及结果

编号	A	B	C	D	试 验 结 果 ^d / (μ g / g)							
					Ca	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Mg	Na
6	2	3	1	2	22 100	232	33. 5	13. 9	52. 8	0. 20	5 310	392
7	3	1	3	2	34 500	342	41. 2	12. 4	46. 4	4. 14	4 960	470
8	3	2	1	3	29 100	335	42. 7	15. 5	62. 6	4. 22	4 620	433
9	3	3	2	1	22 400	251	33. 5	11. 8	44. 8	0. 90	4 980	391

为了找出显著性因子和较优消解条件,我们对表 3各元素做方差分析和显著性检验,结果见表 4.

由表 4可看出, B 因素即混合酸种类对微波消解的影响最显著,其次 A 因素即微波的功率和时间.固液比和冷却时间两个因素影响较小.对于多种元素的同时测定,根据表 4试验结果进行分析,再结合专业知识综合考虑,从各元素的最优条件中选出较优消解条件,为 $B_1A_2C_2D_2$.

表 4 方差分析

元素	各元素的最优消解条件				影响消解的主要因素	其次
	A	B	C	D		
Fe	2	1	2	1	B	A/D
Mn	1	1	2	2/3	B	A
Ca	2	1	2	3	B	A
Zn	2/1	2	2	2/3	B	D
Cu	1/2	2	1	2	B	D
Mg	2	3	3	1/2	A	C
Na	1/2	2	3	2/3	C	A/B
Co	1	1	2	2/3	B	A

注:水平代号 水平代号,“/”表示斜线前后的因素水平无甚差异

2.1.1 混合酸种类 (B 因素)的选择 试验结果表明,对铁、锰、钙、钴,选取 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ (3+ 1)为最佳.就 8种元素综合来看,经方差分析,仍是它为最佳.由于在微波作用下,样品与酸吸收能量,在介质中进行内部加热,而不同混合酸对样品在消化罐内的温度、压力,特别是氧化能力不一样. HNO_3+HCl 体系,由于氯化钠氧化力相对较弱,影响植物样品的溶解,使样品消化不够彻底;而 $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系,由于硫酸易与某些金属形成沉淀,影响消化效果^[6].从试验结果知, $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$ (3+ 1)除对镁适合外,对其它元素效果均不佳.

2.1.2 微波功率和时间 (A 因素)的选择 选取 250 W, 5 min; 0 W, 3 min; 650 W, 6 min; 400 W, 4 min四种条件. 250 W, 5 min是一个低温过程,使易消化的样品在高氯酸起作用前充分消化,然后再以高功率消化.样品消化是否彻底主要取决于高功率微波时间的长短.因此作者针对高功率 650 W,分别用 8 min, 6 min, 4 min进行筛选,得 650 W, 6 min为宜.因为微波消化是快速、旋转的交变磁场使介质分子产生极化,极化分子的快速排列产生张力,使得样品表面层不断被破坏,新表面不断与酸接触,提高了反应速度,加快了样品溶解,同时提高了罐内压力^[7].若高功率时间过长,如 8 min,使罐内压力过大,造成安全装置自动放气、减压,使微量元素损失.而高功率时间太短,又使样品消化不充分,所以 4 min也不合适.

2.1.3 固液比 (C因素)即样品量与用酸量之比的选择 选取固液比为 1/8.若固液比小,则酸与样品不能有效接触,导致那些粒径较大的样品不能在短时间内被消化;固液比大,消化完毕后有较多的剩余酸,使空白提高,影响或干扰微量元素的测定^[8].从表 4可见, 1/8是较优的.

2.1.4 消化后冷却时间 (D因素)的选择 冷却时间过短,打开罐时有大量酸雾冒出,挥散损失大.冷却时间过长也没有实际意义,试验得出冷却 25 min为宜.

为了验证所选较优条件是否合理,作者又做了在此条件下的样品消化,测得的各元素含量 ($\mu\text{g/g}$)分别为锌 65.5,铁 449,锰 47.7,铜 17.8,钴 7.75,钙 34 287,镁 5 367,钠 450.由此可见,选定的较优条件对多数元素均为最佳,对镁、钠相对较次些.此结论与正交试验结果相

符,因此该较优条件是合理的.

2.2 共存元素的干扰

在火焰中钙与铝、钛、硅等元素共存生成热稳定性强的二元化合物,妨碍钙的蒸发.在空气-乙炔火焰中硅、铝还降低镁的吸收,采用将火焰高度调高的方法,消除干扰^[9].

据报导钙、镁、锌、铜质量浓度在 1 mg/mL,钠质量浓度在 2 mg/mL 以上时才干扰铁的测定^[10].本实验样品溶液中锰、锌、铜、铁等质量浓度均未达到彼此影响的界限值,相互干扰可忽略.

2.3 回收实验

以无花果叶为样品,做锌、铁、锰的回收试验.按所选出的较优条件进行消化,测回收率.每种元素做 6 个平行试验,得回收率分别为锌 97.0%,相对标准偏差 1.2% (国标锌回收率为 95.7%,相对标准偏差 3.14%)^[11];铁回收率为 94.3%,相对标准偏差 4.1%;锰回收率为 90.6%,相对标准偏差 3.4%.

2.4 扩展及对照试验

为了验证微波消化的广泛适用性及测定结果的正确性.在购不到标准样品的情况下,作者另取 5 种植物样品(红曲米、桑叶、杜仲叶、玉米、玉米芯)与无花果叶一起,在选定的较优条件下做扩展试验,同时也将上述 6 种植物的试验与国标法^[11]作对照,并进行差异显著性检验.

扩展及对照试验结果见表 5.

根据表 5,将微波消化法与国标法的消化结果用游程检验法进行差异显著性检验,结论为无显著差异.说明该法消化效果与国标法的等同,在消化时间上则占有明显优势.对这 6 种植物来说,微波消化仅需要 18 min,而国标法则需要 3~ 4 h.

表 5 样品扩展及对照试验表 $\rho/(μg/mL)$

方法	元素	红曲米	无花果叶	杜仲	玉米	桑叶	玉米芯
微波法	Mn	14.0	47.7	384	5.39	50.0	6.58
国标法		14.0	46.0	368	5.40	46.0	6.60
微波法	Zn	1310	71.5	35.0	44.0	84.0	57.8
国标法		980	71.0	31.6	31.0	80.90	57.9
微波法	Fe	540	449	317	93.9	663	259
国标法		664	453	235	49.0	561	307
微波法	Ca	180	34300	15900	225	28300	278
国标法		232	33700	16600	126	27200	278
微波法	Mg	210	5370	2290	1040	2960	209
国标法		160	5400	2300	840	2760	160

3 结 论

以火焰原子吸收法测定植物中微量金属元素,样品的预处理采用微波消化的方法既简单又迅速.与国标法比较,具有省时、省酸、安全、污染小以及损失少等优点.尤其当要求快速筛选样品时,此法优越性更加显著.此法的不足之处在于,消化罐内胆容积规格单一,不适于宏量或痕量、超痕量元素.消化后样品溶液中有一定量的消化剩余酸,有些酸会干扰微量元素的测定.但微波消化的优点是显而易见的,对该技术的研究开发有较好的应用前景和现实意义.

参考文献:

[1] 孙君燕.氢化物发生原子吸收流动注射分析测定鸡蛋中的四种湿法消化方法比较[J].食品与发酵工业,1987,76(4): 7.
[2] 洪紫萍,吴得秀,戚文彬.原子吸收法测定粮食中的铜、锌、铅、镉[J].环境科学,1985,6(5): 70

- [3] KINGSTON H M. Microwave energy for acid decompositing at elevated temperatures and pressures using biological and boranical samples[J]. **Anal Chem**, 1986, 58 2534
- [4] ABA- SAM RA A. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven[J]. **Anal Chem**, 1975, 47 1475
- [5] 徐立强,沈王兴.微波炉高压罐消化法在食品公司元素分析中的应用 [J].营养学报, 1989,(3): 65
- [6] 郑用熙编著.分析化学中的数理统计方法 [M].北京: 科学出版社, 1986. 119~ 208
- [7] [德 鲁道夫·博格著.分析化学分解方法手册 [M].吴湘澍,王信予译.北京: 中国标准出版社, 1982. 222~ 230
- [8] 计时华,钟鸣文.微波消化技术在生物微量元素测定中的应用 [J].广东微量元素科学, 1996, 8 9
- [9] [德 鲁道夫·博格著.分析化学分解方法手册 [M].谢长生译.贵阳: 贵州人民出版社, 1982. 244
- [10] 李述信.原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法 [M].北京: 北京大学出版社, 1986. 5
- [11] 高鹤娟主编.食品卫生检验方法(理化部分) [M].北京: 中国轻工出版社, 1987.

Microwave Digestion(FAAS) for the Determination of Trace Metal Elements in Plants

XU Gang

(Department of food science, Hangzhou Institute of Commerce, Zhejiang Hangzhou 310035)

Abstract A method for the digestion of samples by using PTFE closed-vessel microwave oven has been studied. Some factors affecting the digestion effect are selected by orthogonal experiments to get an optimum digestion condition, under which Zn Fe Mn used for the tests of their are addition and recovery. The method respectively gains recoveries of 97. 0% ,94. 3% and 90. 6% ,with standard diverions of 1. 2% ,4. 1% and 3. 4% . In addition extentiontest was conducted and compared with the National Standards. Results show that this method is safe, quick and convenient.

Key words FAAS; microwave; focus carica leaf; orthogonal experiments