

实验技术与方法

石墨炉原子吸收分光光度法测定黄豆及腐竹中的硼

曾子君,梁晓敏,王梅,叶蔚云

(广东药学院公共卫生学院,广东 广州 510310)

摘要:目的 建立测定黄豆及腐竹中硼含量的石墨炉原子吸收分光光度法。方法 样品经过 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 微波消解或加入饱和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 助灰化剂干灰化后,选择硝酸钙(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml)的混合液作为化学改进剂,采用热解涂层石墨炉原子吸收分光光度法进行测定。结果 硼含量在 0~1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的线性范围内呈线性关系,相关系数 $r = 0.9996$,检出限 0.017 09 $\mu\text{g}/\text{ml}$;方法的精密性($RSD, n = 6$)为 3.56%~6.45%,回收率为 87.20%~93.70%。结论 建立的方法操作简便易行,重现性、灵敏度和准确性能满足分析要求,适用于黄豆及腐竹中硼含量的测定。

关键词:石墨炉原子吸收分光光度法;黄豆;硼;豆制品

中图分类号:R155.5 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2011)02-0144-04

Determination of boron in soybean and rolls of dried bean milk cream by graphite furnace atomic absorption spectrometry

Zeng Zijun, Liang Xiaomin, Wang Mei, Ye Weiyun

(College of Public Health, Guangdong College of Pharmacy, Guangdong Guangzhou 510310, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of boron in soybean and rolls of dried bean milk cream by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). **Methods** The samples were pretreated by microwave digestion with HNO_3 and H_2O_2 or by dried ashing after alkalinized with saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A mixture of calcium nitrate (10 mg/ml) - ammonium nitrate (20 mg/ml) - citric acid (20 mg/ml) was used as a chemical modifier. Treated samples were determined by GFAAS. **Results** A good linear relationship was observed in the range of 0-1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, $r = 0.9996$, and the detection limit of the method was 0.017 09 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The RSD was from 3.56% to 6.45%, and the recovery was in the range from 87.20% to 93.70%. **Conclusion** The method was simple, and its repeatability, sensitivity and accuracy could meet the requirements of analysis. It was applicable to the determination of boron in soybean and rolls of dried bean milk cream.

Key words: Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); soybean; boron; bean products

硼是人体可能必需的微量元素,摄入过量或不足都对人体健康造成危害,食品是硼的主要摄入途径^[1],但有些商贩在豆制品等食品中非法添加硼砂,以增加食品的韧(弹)性、脆度、保水性及保存期,可能导致硼的摄入过量。要正确分析判断食品是否非法添加硼砂以及评价硼的摄入情况,必须准确测定食品中硼的含量。目前硼的测定有分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法^[2]、原子吸收法等方法^[3-6]。分光光度法操作要求严

格,干扰多,重现性差;电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法仪器价格昂贵,不易普及使用;普通的原子吸收法测定硼灵敏度低和干扰严重而限制了它们的应用。因为硼易形成难解离的氧化物,高温时还与碳反应生成碳化硼,不利于原子化而且增加记忆效应^[7],目前的报道主要采用石墨管涂层和化学改进剂方法解决这些问题^[3-6],但未见用于黄豆及其制品中硼测定的研究报道。因此,本文研究采用热解涂层石墨管联合化学改进剂石墨炉原子吸收法测定黄豆及腐竹中硼,并对样品的前处理进行了比较,建立适用黄豆及腐竹中硼测定的方法。

收稿日期:2010-08-12

基金项目:广东省科技计划项目(粤科函社字[2010]1096号);教育部预防医学特色专业建设点基金(高教函[2008]21号)

作者简介:曾子君 女 学士 研究方向为卫生检验

通信作者:叶蔚云 女 副教授 研究方向为食品检验、营养与食品卫生学

1 材料与方法

1.1 仪器及试剂

Z-2000 原子吸收分光光度计(日立);7J0-8880

型热解涂层石墨管(日立);MDS-2003F微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司);SX₂-4-10箱式电阻炉(上海锦屏仪器仪表有限公司);瓷坩埚;聚乙烯瓶(管)所用聚乙烯瓶实验前必须用3%硝酸浸泡过夜,再用水和去离子水冲洗干净后晾干。

硝酸溶液;双氧水;硝酸钙;硝酸铵;柠檬酸;抗坏血酸;饱和氢氧化钙溶液;硼标准溶液:称取0.5716 g无水硼酸(H₃BO₃),溶于水中,转移至1000 ml塑料容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀,密封保存于聚乙烯瓶中,防止空气中水分进入,此标准储备液每毫升相当于100 μg硼。准确吸取10.0 ml硼标准储备液于100 ml容量瓶中,用1%的HNO₃稀释定容至刻度。此标准应用液每毫升相当于10 μg硼。

所用试剂除硼酸为优级纯,其他均为分析纯,水为怡宝桶装水。所配制溶液均保存于塑料瓶中。

1.2 样品前处理

从市场购买样品,将样品烘干,经粉碎机中粉碎,过100目筛,备用。

干灰化法:准确称取制备均匀的固体样品0.500~3.000 g于瓷坩埚中,加入少量的饱和Ca(OH)₂助灰剂,使样品呈碱性,然后在可调电炉上炭化至无烟,移入马弗炉500℃灰化6~8 h,冷却。若个别样品灰化不彻底,则取出加水溶解后继续灰化,直至样品变为灰白色粉末,放冷,用1% HNO₃溶解灰分,转入25 ml容量瓶中,用少量1% HNO₃多次洗涤瓷坩埚,洗涤液合并于容量瓶中并用1% HNO₃定容至刻度,混匀备用,同时做空白实验。

微波消解法:准确称取样品0.500 g于聚四氟乙烯溶样杯中,用少量水润湿,加入5.0 ml浓硝酸,根据仪器使用说明中推荐的方法,先在可调电炉上低温进行预消化处理,稍冷却后加入0.5 ml 30%的H₂O₂,摇匀,盖好密封盖,将溶样杯放入消解罐,旋紧罐盖,置于消解仪中,按消解程序进行消解(见表1)。待程序完成后5~10 min,取出消解罐,室温冷却至溶样杯内压力与大气压平衡,开罐,将杯中消解样定量转移至25 ml容量瓶中,用水定容。

表1 微波消解程序

Table 1 Program of microwave digestion

步骤	消解压力 (MPa)	消解时间 (min)	消解功率 (W)
01	0.3	3	400
02	0.6	3	600
03	0.9	5	600

1.3 仪器条件

原子吸收分光光度计工作条件:吸收波长

249.8 nm,灯电流10.0 mA,狭缝0.4 nm,气流30 ml/min,进样体积20 μl,以Zeeman效应校正背景。石墨炉的升温程序如表2所示。

表2 石墨炉升温程序

Table 2 Temperature programming of graphite furnace

步骤	初始温度 (℃)	终止温度 (℃)	升温时间 (s)	保持时间 (s)
干燥	80	140	40	0
灰化	700	700	0	20
原子化	2700	2700	0	10
除残	2800	2800	0	5

1.4 测定

分别准确量取硼标准使用液(10 mg/L)0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 ml于6个10 ml塑料离心管中,各加入2 ml的硝酸钙(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml)复合化学改进剂,用1% HNO₃定容,摇匀,此时塑料离心管中溶液每毫升相当于有0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μg的硼。

分别吸取样品液、空白液5.0 ml于10 ml的塑料管中,加入2 ml复合基体改进剂,用1% HNO₃定容至刻度,摇匀。按照原子吸收分光光度计工作参数,进行测定,计算样品中硼含量。

2 结果与分析

2.1 化学改进剂的选择

在参考综合分析文献[3-6]的基础上,对5种化学改进剂进行比较研究。A化学改进剂:Ca²⁺(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml),B化学改进剂:Ca²⁺(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-抗坏血酸(25 mg/ml),C化学改进剂:Ca²⁺(5 mg/ml)-Mg²⁺(2.5 mg/ml)-抗坏血酸(50 mg/ml),D化学改进剂:Ca²⁺(5 mg/ml)-Mg²⁺(2.5 mg/ml)-柠檬酸(50 mg/ml),E化学改进剂:Ca²⁺(10 mg/ml)。每种化学改进剂分别按0、0.50、0.10、1.20、1.50 ml加入5.00 ml已消化好的样品液中,用1% HNO₃定容至10 ml,摇匀,按实验方法测定吸光度。参考文献[5,6]及仪器推荐程序,经过试验,A、B、E石墨炉升温程序按表2,C、D石墨炉升温程序参考文献[4]按表3,测定结果见图1。

表3 化学改进剂C、D石墨炉升温程序

Table 3 Temperature program of graphite furnace with chemical modifier C or D

步骤	初始温度 (℃)	终止温度 (℃)	升温时间 (s)	保持时间 (s)
干燥	130	150	10	5
灰化	1400	1400	0	15
原子化	2700	2700	0	8
除残	2750	2750	1	1

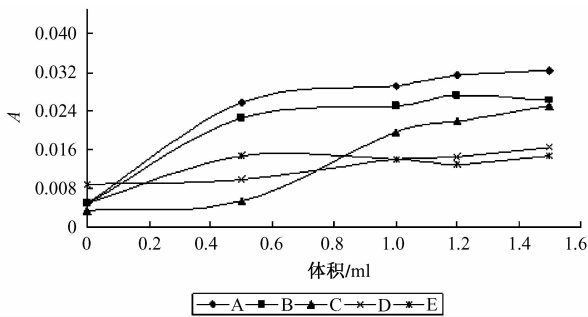


图1 不同化学改进剂种类与用量测定硼的结果比较
Figure 1 The results of boron determined by using different kinds and dosages of chemical modifier

从图1中可以看出,硝酸钙(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml)的吸光值最大,有效提高了原子吸收对硼检测的灵敏度,而且它的吸光值变化较稳定且背景值较小。因此,选择硝酸钙(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml)的混合液作为化学改进剂。进一步增加该化学改进剂用量,发现加入2 ml时吸光值达最大,加入2 ml以上的量时将使硼的记忆效应增大,吸光值降低,因此选择化学改进剂的用量为2 ml。

分别取5.00 ml样品,选用2.0ml硝酸钙(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml)化学改进剂,绘制标准加入曲线,与标准曲线比较,发现它们的斜率平行。显示2.0 ml硝酸钙(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml)的混合液作为化学改进剂能有效消除基体干扰。因

为如有基体干扰的影响,会使标准加入曲线和标准曲线的斜率存在明显差异^[8]。

2.2 线性范围和检出限

按优化的测定方法对标准系列进行测定,以标准系列的硼含量 $\mu\text{g/ml}$ 为横坐标,以吸光度为纵坐标绘制标准曲线,标准溶液在 $0 \sim 1 \mu\text{g/ml}$ 范围内有良好的线性关系,其回归方程: $y = 0.1117x - 0.0006$, 相关系数 $r = 0.9996$ 。在与分析实际样品完全相同的条件下,做空白试验,平行测定20次,根据方法检出限 = $3 \times$ 标准偏差/斜率,得出方法的检出限为 $0.01709 \mu\text{g/ml}$ 。以称样量为 0.500 g 计,定容总体积 25 ml , 检出限为 $1.709 \mu\text{g/g}$; 以称样量为 3.000 g 计,定容总体积 25 ml , 检出限为 $0.2848 \mu\text{g/g}$ 。

2.3 方法的精密度及两种前处理方法测定结果比较

按优化的测定方法对黄豆及腐竹进行6次测定,结果见表4,相对标准偏差范围 $3.56\% \sim 6.45\%$, 能够满足分析的要求。干灰化法与微波消解法测定结果经两组均数 t 检验统计分析差异无显著性。

2.4 方法的回收率

分别精确称取样品,准确加入适量的硼标准储备液,加标样品均为6份平行样品,然后按新建立的检验方法测定。计算回收率,结果见表5。从表5可看出,石墨炉原子吸收法测黄豆及其制品中硼的回收率在 $87.20\% \sim 93.70\%$ 之间。

表4 精密度实验结果

Table 4 The precision of determined results ($n = 6$)

前处理	样品	测定样品中硼含量 ($\mu\text{g/g}$)						平均值	s	RSD (%)
干灰化	黄豆	19.34	20.23	19.34	18.80	20.59	19.07	19.56	0.70	3.56
	腐竹	9.49	9.67	9.22	10.30	10.65	9.04	9.73	0.63	6.45
微波消解	黄豆	20.01	21.06	20.38	19.09	19.04	18.83	19.74	0.82	4.12
	腐竹	9.64	10.45	10.78	9.50	10.21	9.32	9.98	0.53	5.33

表5 回收率结果

Table 5 The recovery of determined results ($n = 6$)

处理方法	样品	样品测定均值 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	加标实测均值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)
干灰化法	黄豆	19.56	20.00	37.82	91.30
			50.00	63.56	88.00
	腐竹	9.73	20.00	27.17	87.20
			50.00	53.80	88.10
微波消解法	黄豆	19.74	20.00	38.22	92.40
			50.00	65.25	91.02
	腐竹	9.98	20.00	28.72	93.70
			50.00	55.07	90.18

2.5 样品无机化处理方法的比较

食品中硼的测定样品无机化处理时要解决的两个关键问题是硼的挥发损失及来源于玻璃器皿

中硼的污染。目前样品无机化处理常用的方法有湿消化、干法灰化法和微波消解法。采用湿消化法时必需使用石英烧杯,而且需大量的酸,操作比较

繁琐,消化时间长,不利于大批样品的处理,取样量也比较少;干灰化避免了样品在加温的情况下与玻璃仪器接触而引入污染,操作比较简单,能批量处理样品,增加取样量,提高检出率,但高温时容易造成硼的挥发损失,可能使回收率偏低,可通过加入碱性助灰剂,如 Na_2CO_3 、 MgCO_3 、饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 避免待测组分在干灰化时以硼酸形式挥发损失。微波消解法使用塑料消化罐,消化温度低,能很好地解决硼的挥发损失及来源于玻璃器皿中硼的污染问题,但需要专门设备,处理样品量少;本文综合考虑采用的化学改进剂选用饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为助灰剂,对样品进行干灰化处理,并对干灰化和微波消解法进行了比较研究,两种方法的测定结果无显著差异(见表 4)。

3 结论

样品经干灰化或微波消解后,采用全热解石墨管联合 2 ml 硝酸钙(10 mg/ml)-硝酸铵(20 mg/ml)-柠檬酸(20 mg/ml)化学改进剂测定黄豆及其制品中的硼,克服了常规原子吸收对硼检测灵敏度低和干扰严重的问题。建立的方法操作简便易行,重现性、灵敏度和准确性能满足分析要求,适用

于黄豆及腐竹中硼含量的测定。

参考文献

- [1] 邢小茹,魏复盛,吴国平,等. 人体硼暴露及其代谢的研究进展[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(1): 131-135.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21918—2008 食品中硼酸的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] BURGUERA M, BURGUERA J L, RONDON C, et al. Determination of boron in blood, urine and bone by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium and citric acid as modifiers[J]. Spectrochim Acta Part B, 2001, 56: 1845-1857.
- [4] 张金彪,王玉璇. 石墨炉原子吸收法测定植物样品中硼的研究[J]. 分析试验室, 1996, 15(1): 37-39.
- [5] 陆建军,龚琦. 平台石墨炉原子吸收分光光度法测定柑桔中的硼[J]. 分析仪器, 2007, 29(4): 39-41.
- [6] 陆建军,韦小玲,黄玉龙,等. 石墨炉原子吸收法测定柑桔园土壤中有效硼[J]. 广西大学学报:自然科学版, 2004, 29(4): 279-281.
- [7] 邓勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 139-147.
- [8] 崔晞,邵丽华. 原子吸收分光光度法[M]//邹学贤. 分析化学. 北京: 人民卫生出版社, 2006: 236-237.

实验技术与方法

基质固相分散-高效液相色谱法测定蜂蜜中 10 种磺胺类药物

余辉菊¹, 杨晓松¹, 杨胜利²

(1. 成都市疾病预防控制中心, 四川 成都 610041;

2. 成都市武侯区疾病预防控制中心, 四川 成都 610041)

摘要:目的 建立基质固相分散-高效液相色谱法测定蜂蜜中 10 种磺胺类药物残留量的方法,包括磺胺、磺胺嘧啶、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺氯噻嗪、磺胺甲 噻和磺胺二甲异 噻。方法 蜂蜜样品与 C_{18} 固相吸附剂于玻璃研钵中研磨均匀,得半干状混合物,装入空的固相萃取管中,盖上一层滤纸,以 1+3 二氯甲烷-乙酸乙酯(V/V)为洗脱剂洗脱,洗脱液经氮气吹干,用流动相溶解残渣,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,Agilent TC- C_{18} (4.6 mm×250 mm, $5\ \mu\text{m}$) 色谱柱分离,高效液相色谱法测定。结果 10 种磺胺类药物的线性范围为 0.10~10.00 mg/L,相关系数 $r>0.999$,样品加标回收率 60.0%~109.3%,相对标准偏差小于 10%,方法检出限 0.016~0.025 mg/L,样品中磺胺类检出限为 0.050~0.079 mg/kg。

关键词: 高效液相色谱; 基质固相分散; 蜂蜜; 磺胺

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2011)02-0147-04

收稿日期: 2010-06-20

基金项目: 成都市卫生局重大医学联合攻关项目(080808); 成都市疾病预防控制中心重点科研项目(080102)

作者简介: 余辉菊 女 副主任技师 研究方向为卫生理化检验及研究 E-mail: yuejdc@163.com