

紫外分光光度法和 FAAS 法测定青稞中九种矿质元素含量

柳 颢^{1,2}, 张怀刚^{1*}

1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘 要 采用紫外分光光度-硫酸钡比浊法和干灰化-火焰原子吸收分光光度法对 5 个品系青稞中的 S, Zn, Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Mn 9 种矿质元素含量进行了测定, 并对方法的精密度、准确度、稳定性和重复性进行了分析。结果显示各元素检测方法的精密度在 1.2%~3.7% 之间, 加标回收率在 97.44%~101.52% 之间, 准确度在 1.3%~3.8% 之间, 说明该方法具有较高的精密度和准确度; 各元素检测方法的重复性在 2.6%~6.1% 之间, 且样品溶液在室温下放置 24 h 后各元素含量基本不变, 说明该方法具有较好的重复性和稳定性。在所有青稞样品中, 各元素平均含量依次为 K>S>Mg>Ca>Fe>Na>Zn>Mn>Cu, 且与人体健康密切相关的 Zn, Fe, Mn 元素的含量均相对较高。其测定结果可为青稞的进一步开发利用提供科学依据。

关键词 紫外分光光度法; 火焰原子吸收光谱法; 青稞; 矿质元素; 含量

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)04-1126-04

引 言

青稞 (*Hordeum vulgare L. var. nudum Hook. f.*) 又称米大麦、裸麦、元麦等, 为一年或越年生草本植物^[1], 是青藏高原高寒农业区及藏族人民的传统作物, 具有丰富的营养价值和突出的医疗保健作用, 并有抗旱耐寒和高产抗病等特点。作物中矿质元素的含量直接决定着人们对矿质元素的摄入, 进而影响着人体内多种酶与激素的合成代谢和免疫功能的发挥^[2]。近年来, 随着光谱学技术的发展, 近红外光谱^[3]、拉曼光谱^[4]、紫外及可见光谱^[5]、原子吸收光谱^[6-9]、原子荧光光谱、等离子体发射光谱^[10]及等离子体质谱^[11, 12]等技术在作物品质鉴定及矿质养分测定上得到了广泛应用, 但关于青稞矿质营养元素含量测定的研究尚未见报道。本文采用紫外分光光度法和干灰化-火焰原子吸收分光光度法对 5 个品系青稞中的 9 种矿质元素进行了测定, 并对各元素含量进行了比较分析, 以期为青稞的进一步开发利用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 样品及试剂

5 个青稞品系分别为 P₀-2-5, P₀-2-16, P₁-2-6, P₂-1-11

和 P₂-1-18, 所有材料均由中国科学院西北高原生物研究所农业研究室提供。硝酸、盐酸、氯化钡、氧化镁、硫酸钠、无水碳酸钠均为分析纯; 各元素标准储备液均购自国家标准物质研究中心, 使用时根据需要逐级稀释为标准液。

1.2 仪器及工作条件

Varian220-FS 型原子吸收分光光度计, 755B 型紫外-可见分光光度计; SX-4-10 型箱式电阻炉。紫外-可见分光光度计测定波长为 360 和 440 nm, 原子吸收分光光度计工作条件见表 1。

1.3 样品处理

紫外-可见分光光度计样品处理: 将 1 g 样品与 2 g 氧化镁和 1 g 无水碳酸钠混匀共置于瓷坩埚中, 放入电阻炉中 250 °C 0.5 h, 550 °C 3 h, 冷却后用过量 50% 盐酸溶解, 过滤并定容至 50 mL, 测定前加入 1 g 研细的氯化钡, 持续震荡 1 min 后比色。同时做空白溶液。

原子吸收分光光度计样品处理^[13-15]: 取各样品粉碎后的材料 4 g 置于瓷坩埚中, 于电阻炉中 250 °C 炭化 0.5 h, 550 °C 下灰化 2.5 h, 取出加 2 滴 50% 硝酸, 再放入 550 °C 下 0.5 h。冷却后用 50% 硝酸溶解灰分, 过滤并定容至 50 mL。同时作空白溶液。

收稿日期: 2009-05-06, 修订日期: 2009-08-09

基金项目: 国家科技支撑计划课题项目(2007BAD52B08)资助

作者简介: 柳 颢, 1983 年生, 中国科学院西北高原生物研究所读博士研究生 e-mail: liujin06@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: hgzhang@nwpb.ac.cn

Table 1 Operating conditions of flame atomic absorption spectrometer

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	空气流量/(L·min ⁻¹)	乙炔流量/(L·min ⁻¹)	燃烧器高度/mm	燃烧器角度/°
Zn	213.9	8.0	1.0	15	2	7	0
Ca	422.7	12.0	0.5	13.5	2	7	60
Mg	202.5	4.0	1.0	15	2	7	0
K	766.5	5.0	1.0	13.5	2	7	90
Na	589.0	10.0	0.5	13.5	2	7	0
Fe	248.3	7.0	0.2	13.5	2	7	0
Cu	324.8	4.0	0.5	13.5	2	7	0
Mn	279.5	8.0	0.2	13.5	2	7	0

1.4 线性关系考察

配制6个梯度的硫酸钠溶液各50 mL,加入1 g研细的氯化钡,持续震荡1 min后于360和440 nm下比色,并绘制标准曲线。用去离子水逐级稀释Ca, K, Na标准溶液;用0.5 mol·L⁻¹硝酸逐级稀释Zn, Fe, Mn标准溶液;用0.5% (体积百分数)的硝酸逐级稀释Cu标准溶液;用0.1 mol·L⁻¹盐酸逐级稀释Mg标准溶液。按表1选定的工作条件进行测定,绘制标准曲线。以吸收度A与浓度c进行线性回归,回归方程及相关系数见表2。

2 结果与讨论

2.1 样品测定

按“1.2”测试条件分析,每个样品平行测定5份,取平均值。硫元素直接在紫外-可见分光光度计上测定;Zn, Ca,

Mg, Na, Fe, Cu, Mn直接在火焰原子吸收分光光度计上测定;测定钾的含量时,样品溶液再稀释10倍。结果见表3。

Table 2 Regression equation and correlation coefficient of different elements

元素	回归方程	相关系数
S	$A = 0.223c + 0.0103$	0.9987
Zn	$A = 0.0096c + 0.003$	0.9969
Ca	$A = 0.0049c + 0.0016$	0.9996
Mg	$A = 0.0015c + 0.0001$	0.9999
K	$A = 0.0021c + 0.0061$	0.9946
Na	$A = 0.0851c + 0.0051$	0.9985
Fe	$A = 0.0024c + 0.0018$	0.9975
Cu	$A = 0.0042c + 0.0004$	0.9992
Mn	$A = 0.0178c + 0.0018$	0.9987

Table 3 Average contents of nine mineral elements in 5 samples($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

青稞品系	S	Zn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Cu	Mn
P ₀ -2-5	1175	6.84	108.7	323.9	4103	25.49	26.74	2.64	4.05
P ₀ -2-16	1318	9.32	129.6	378.6	3722	26.82	37.15	4.83	5.48
P ₁ -2-6	1209	7.73	117.3	428.1	4215	28.75	32.34	3.59	6.53
P ₂ -1-11	1352	11.59	145.4	481.4	2926	35.12	44.57	5.27	7.89
P ₂ -1-18	1244	8.97	135.8	382.5	4871	27.33	33.58	4.55	6.57

2.2 精密度及准确度考察

配制120 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的硫酸钠标准溶液,加一定量氯化钡震荡后在紫外分光光度计上连续测定6次;再配制浓度分别为40, 4, 8, 4, 4, 40, 40, 12 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的Ca, Cu, Fe, Mn, Zn, K, Mg, Na的标准溶液,每份溶液在原子吸收分光光度计上连续进样6次;计算各元素测定值相应的RSD,即

各元素检测方法的精密度。结果各元素的精密度分别为3.7%, 1.2%, 2.7%, 1.8%, 3.3%, 2.5%, 1.9%, 1.3%, 1.5%,说明该方法具有较高的精密度。

为了考察方法的准确度,以青稞品系‘P₀-2-5’为例,做了9种元素的加标回收试验,结果列于表4。

Table 4 RSD and recovery of the method

元素	S	Zn	Ca	Mg	K	Na	Fe	Cu	Mn
回收率/%	99.44	99.63	97.44	100.51	101.34	98.82	101.39	98.29	101.52
RSD/%	2.7	1.3	2.9	3.8	1.6	2.2	2.6	1.5	2.1

由表4看出,测定方法的加标回收率在97.44%~101.52%之间,RSD值在1.3%~3.8%之间,说明该方法具有较好的准确度。

2.3 重复性及稳定性试验

分别准确称取青稞品系‘P₀-2-5’5份,按“1.3”处理样品后测定S, Ca, Cu, Fe, Mn, Zn, K, Mg, Na含量。结果各元素RSD分别为6.1%, 3.3%, 4.1%, 3.6%, 2.9%, 5.8%, 3.9%, 2.6%, 4.2%,说明该方法具有较好的重复

性。将重复性实验的样品放置 24 h 后, 同法测定以上 9 种元素含量, 结果基本一致, 表明样品溶液在室温下放置 24 h 各元素含量基本不变。

3 讨 论

本研究采用紫外分光光度-硫酸钡比浊法和干灰化-火焰原子吸收分光光度法测定了青稞中的 9 种矿质元素含量, 方法简单易行, 准确度和精密度高, 重复性和稳定性好, 能达

到分析要求。

研究结果显示, 在所有青稞品系中, 各元素平均含量依次为 $K > S > Mg > Ca > Fe > Na > Zn > Mn > Cu$; 在所有供试青稞样品中, 不同元素含量间均呈正相关, 且部分元素间的相关性达到了显著或极显著水平; 青稞中的 Zn, Fe, Mn 的含量与其他作物^[16]相比而言相对较高, 而这 3 种元素在人体中均具有重要的生理功能, 与人体健康密切相关, 这进一步揭示了青稞优良的食用品质和医疗保健价值。

参 考 文 献

- [1] XIE Zong-wan(谢宗万). Colorplate of Compendium of Materia Medica(本草纲目药物彩色图鉴). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 2001. 221.
- [2] XIAO Gu-qing(肖谷清). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2006, 23(3): 493.
- [3] ZHANG Yuan, ZHANG Lu-da, BAI Qi-lin, et al(张 愿, 张录达, 白琪林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2009, 29(3): 686.
- [4] WANG De-kai, PEI Ke-mei, LIU He-qin(王得凯, 裴克梅, 刘合芹). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2008, 25(1): 1.
- [5] LIN Jian-yuan, HUANG Wei(林建原, 黄 炜). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2008, 15(4): 52.
- [6] Nardi E P, Evangelista F S, Tormen L, et al. Food Chemistry, 2009, 112(3): 727.
- [7] Ferreira H S, Santosa A C N, Portugal L A, et al. Talanta, 2008, 77(1): 73.
- [8] Araujo R G O, Dias F S, Macedo S M, et al. Food Chemistry, 2007, 101(1): 397.
- [9] Biljana S, Antonije O. Food Control, 2007, 18(4): 338.
- [10] LI Zeng-ning, MA Li, HE Yan, et al(李增宁, 马 莉, 何 燕, 等). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2007, 17(4): 660.
- [11] Cubadda F, Raggi A, Marconi E, et al. Microchemical Journal, 2005, 79(1-2): 97.
- [12] Frost H L, Ketchum Jr L H. Advances in Environmental Research, 2000, 4(4): 347.
- [13] Saracoglu S, Saygi K O, Uluozlu O D, et al. Food Chemistry, 2007, 105(1): 280.
- [14] Coudray C, Levrat-Verny M A, Tressol J C, et al. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2001, 15(2-3): 131.
- [15] Tuna A L, Kaya C, Higgs D, et al. Environmental and Experimental Botany, 2008, 62(1): 10.
- [16] ZHANG Ying-hua, ZHOU Shun-li, ZHANG Kai, et al(张英华, 周顺利, 张 凯, 等). Acta Agronomica Sinica(作物学报), 2008, 34(9): 1629.

Determination of Nine Mineral Elements in Hulless Barley by Ultraviolet Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry

LIU Jin^{1,2}, ZHANG Huai-gang^{1*}

1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The contents of nine mineral elements, including sulphur, zinc, calcium, magnesium, potassium, sodium, iron, copper and manganese in five hulless barley (*Hordeum vulgare L. var. nudum Hook. f.*) lines were determined by ultraviolet spectrophotometry and flames atomic absorption spectrometry (FAAS). For the determination of sulphur, the samples were dissolved by magnesia and anhydrous sodium carbonate at 250 °C for 0.5 h and at 550 °C for 3 h in the muffle furnace, and then a certain amount of barium chloride was put into the sample solution for colorimetry of the UV-Vs spectrophotometer. For the determination of other eight mineral elements, all of the samples were dissolved by a kind of incinerating method: first, the sample was put into the muffle furnace at 250 °C for 0.5 h and at 550 °C for 2.5 h, then two droplets of 50% HNO₃ were distributed into each sample, and the last step was putting the sample into the muffle furnace at 550 °C for 0.5 h. And then all of the ash was dissolved by 50% HNO₃ to 50 milliliter and determined by flames atomic absorption spectrometry. The precision, accuracy, re-

peatability and stability of the method were discussed too. The results showed that the relative standard deviations (RSD) were between 1.2 % and 3.7 %; The average recoveries were 97.44 %-101.52 % and the relative standard deviations (RSD) of sample determination were 1.3 %-3.8 %. The repeatability experiment showed that the relative standard deviations (RSD) were 2.6 %-6.1 %. And the content of each mineral element was the same after 24 hours; All these showed that the method has a good precision, accuracy, repeatability and stability. In all the hullless barley samples, the average contents were in the order of $K > S > Mg > Ca > Fe > Na > Zn > Mn > Cu$, and the contents of zinc, iron and manganese closely related to people's health were relatively higher than other crops. The data of the experiment could provide an accurate and credible evidence for the deeper exploitation of the hullless barley.

Keywords Ultraviolet spectrophotometry; Flames atomic absorption spectrometry (FAAS); Hulllessbarley; Mineral elements; Content

(Received May 6, 2009; accepted Aug. 9, 2009)

* Corresponding author