

## 半灰化-微波消解-MPT-AES 测定大豆皮中的金属元素

李秀萍<sup>1</sup>, 赵荣祥<sup>2</sup>, 李丽华<sup>2</sup>, 张金生<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院; 2. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**采用半灰化 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解大豆皮,微波等离子体炬原子发射光谱(MPT-AES)测定其中铁、镍、镁、钙、锌和铜的含量,同时详细考察了测定各金属元素的最佳试验条件以及介质酸和共存离子的影响。结果表明:测定铁、镍、镁、钙、锌、铜的检出限分别为 22.94、7.55、0.36、0.92、16.27、2.1 ng · mL<sup>-1</sup>, RSD 小于 3.2%,说明方法精密度较高,线性范围分别为 0~12、0~12、0~35、0~32、0~7、0~12 μg · mL<sup>-1</sup>,加标回收率分别为 96.8%~101.3%、98.4%~103.7%、95.9%~99.6%、96.3%~103.5%、99.8%~103.5%、97.6%~105.3%。与常规试验方法相比,MPT-AES法与半灰化和微波消解处理样品相结合具有快速、准确性和重复性高的特点,适用于样品分析。

**关键词:**微波消解等离子体炬原子发射光谱法;大豆种皮;金属元素

中图分类号:TS214.2

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2011)02-0314-04

## Determination of Metallic Element in Soybean Coat by Fermentation-Microwave Digestion-Microwave after Semi-Ashing Plasma Torch Atomic Emission Spectrometry

LI Xiu-ping<sup>1</sup>, ZHAO Rong-xiang<sup>2</sup>, LI Li-hua<sup>2</sup>, ZHANG Jin-sheng<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry & Material, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology; 2. School of Petroleum & Chemical Technology, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** Soybean coat samples were digested by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub> solution after semi-ashing in a closed microwave system and the determination of iron, nickel, magnesium, calcium zinc and copper in soybean coat has been performed by MPT-AES. Experimental conditions were optimized and established. The effects of acid concentration and coexisting ions (K, Na, Fe, Ni, Al, Zn, Mg, Ca) on determination of iron, nickel, magnesium, calcium zinc and copper were investigated. The results showed that the detection limits of iron, nickel, magnesium, calcium, zinc and copper were 22.94, 7.55, 0.36, 0.92, 16.27 and 2.1 ng · mL<sup>-1</sup>, respectively. The RSD was no more than 3.2%, it showed the adopted method had good precision. The linear ranges of iron, nickel, magnesium, calcium, zinc and copper were 0-12, 0-12, 0-35, 0-32, 0-7 and 0-12 μg · mL<sup>-1</sup>, respectively. The recoveries were 96.8% -101.3%, 98.4% -103.7%, 95.9% -99.6%, 96.3% -103.5%, 99.8% -103.5% and 97.6% -105.3%, respectively. Compared with conventional test methods, MPT combined with half ash and microwave digestion samples was efficient with high accuracy and repeatability and applicable to sample analysis.

**Key words:** MPT-AES; Soybean coat; Metal element

大豆种皮中含有钙、磷、钾、镁、铁等丰富的微量元素,具有较高的营养价值,可代替反刍动物部分精料补充料<sup>[2-6]</sup>。微量元素的测定一般采用分光光度法、原子吸收分光光度法、氢化物原子光谱法<sup>[7]</sup>、原子吸收光谱法和原子发射光谱法<sup>[8]</sup>以及 ICP-AES<sup>[9]</sup>等方法。样品的预处理通常采用灰化法和酸煮解法。灰化法耗时较长,不能满足快速分析的需要,还会引起被测元素的挥发损失。酸煮解法处理样品,在消解过程中要反复多次添加酸,最后还要用过氧化氢及盐酸处理,耗酸量很大,用时长,操作繁琐,污染严重。该文采用 MPT-AES 法与半灰化

和微波消解处理样品相结合,对大豆皮中的铁、镍、镁、钙、锌和铜进行测定,力求探索出更加高效快速的样品分析方法。

### 1 材料与方法

#### 1.1 仪器与试剂

510 型 MPT 光谱仪(长春吉大-小天鹅仪器有限公司);MSP-IOOD 型微波消解系统(北京雷明科技有限公司)。所用试剂均为分析纯,所用水为二次去离子水,氩气(99.99%),普通氧气。铁、镍、

收稿日期:2010-11-26

第一作者简介:李秀萍(1975-),女,讲师,从事分析化学相关研究。E-mail:lipingfushun@tom.com。

镁、钙、锌和铜标准储备液质量浓度均为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 1.2 试验方法

准确称取一定质量的大豆皮样品于粉碎机中研碎,放入坩埚中在电炉上加热,当豆皮颜色变成咖啡色未冒烟时取下样品。将上述处理后的大豆皮称取  $0.5 \text{ g}$  放入消解罐中,用微波炉进行消解。消解结束后,将样品罐取出,冷却,转移到  $25 \text{ mL}$  容量瓶中,用二次去离子水稀释至刻线,摇匀,待测。

打开电源、冷却水、氩气和氧气后,启动 MPT 光谱仪程序,按元素的最佳条件设置各项参数后,预热  $20 \text{ min}$ 。将氩气、载气和屏蔽气调节到试验所选最佳流量,点燃 MPT 火炬,稳定后,采用气动雾化进样,在选定波长下用工作曲线法测定大豆皮中铁、镍、镁、钙、锌和铜元素的含量。读出发射强度值、

检出限、精密度、待测元素浓度等试验结果。

## 2 结果与分析

### 2.1 仪器最佳条件考察

用  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的铁、镍、镁、钙、锌和铜标准溶液和空白溶液分别在  $200 \sim 300$ 、 $300 \sim 400$ 、 $250 \sim 350$ 、 $350 \sim 450$ 、 $150 \sim 250$  和  $250 \sim 350 \text{ nm}$  范围内进行波长扫描,得出铁、镍、镁、钙、锌、铜最佳分析谱线。用同样的试剂和空白溶液分别在元素最佳分析谱线处对元素微波前向功率、载气流量、工作气流量、氧屏蔽气的压力进行考察。得出仪器最佳工作条件见表 1。

表 1 铁、镍、镁、钙、锌、铜的最佳试验条件

Table 1 The optimum experimental condition of iron, nickel, magnesium, calcium zinc and copper

元素 Element	分析谱线 Analytical line $\lambda/\text{nm}$	载气流量 Carrier gas flow rate $v/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	工作气流量 Support gas flow rate $v/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	氧屏蔽气 Oxygen shielding gas press $p/\text{MPa}$	微波前向功率 Microwave forward power $p/\text{W}$
Fe	259.9	1 197	430	0.00	80
Ni	352.4	1 197	344	0.10	80
Mg	279.5	1 313	430	0.00	80
Ca	393.4	847	258	0.18	80
Zn	213.8	1 313	430	0.14	80
Cu	324.8	1 197	430	0.10	80

### 2.2 微波消解大豆皮样品最佳条件的考察

密封罐微波消解有机样品用量一般应限制到  $\leq 0.5 \sim 2.0 \text{ g}$  物质/容器,具体视样品中有机物的含量而定。由于大豆皮有机物含量高,为避免危险,应尽量少取样,该试验取样量为  $0.5 \text{ g}$  左右。影响微波消解效果的因素主要有恒压时间、压力、功率、酸种类及用量,因此分别对各条件进行了考察。

2.2.1 微波消解酸种类和酸用量的考察 虽然大豆皮中含大分子有机物,但半灰化之后较容易被消解掉,该试验主要选用  $68\%$  浓硝酸和分析纯  $30\%$  双氧水来消解大豆皮。按表 2 设定的消解程序对大豆皮进行消解,以考察最佳硝酸用量。消解程序列于表 2 中。

表 2 微波消解硝酸和双氧水用量考察

Table 2 The dosage of acid and bi-oxygetive water in microwave digestion

步骤 Step	总时间 Tsum $/\text{min}$	恒压时间 Tconstant pressure $/\text{min}$	恒压 Pconstant $/\text{Mpa}$	微波功率 Microwave power $/\text{W}$	68% HNO <sub>3</sub> $/\text{mL}$	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $/\text{mL}$
1	8	7	0.43	340	0.0	3.0
2	7	7	0.43	340	4.0	0.0
3	8	7	0.43	340	1.0	1.0
4	7	7	0.43	340	2.0	2.0

在表 2 中,大豆皮样品在  $1.0 \text{ mL } 68\% \text{ HNO}_3 + 1.0 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$  和  $2.0 \text{ mL } 68\% \text{ HNO}_3 + 2.0 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$  消解完全,在样品消解完全情况下尽量减小酸的用量。为此试验选择  $1.0 \text{ mL } 68\% \text{ HNO}_3 + 1.0 \text{ mL } 30\% \text{ H}_2\text{O}_2$  作为消解样品最佳酸用量。

2.2.2 微波消解压力的考察 按表 3 设定的消解程序在  $P_1$ 、 $P_2$  和  $P_3$  3 种压力设置下对大豆皮样品进行消解。

表 3 微波消解压力考察

Table 3 The review of microwave digestion press

步骤 Step	总时间 Tsum $/\text{min}$	恒压时间 Tconstant pressure $/\text{min}$	恒压 Pconstant $/\text{Mpa}$	微波功率 Microwave power $/\text{W}$	68% HNO <sub>3</sub> $/\text{mL}$	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $/\text{mL}$
1	8	7	0.40 (0.41, 0.42)	383		
2	7	7	0.41 (0.42, 0.43)	383	1.0	1.0
3	8	7	0.42 (0.43, 0.44)	383		
4	7	7	0.43 (0.44, 0.45)	383		

在表 3 微波消解压力考察中,当消解压力为  $P_2$

或  $P_3$  时,大豆皮样品就消解完全。在密闭容器中进行消解压力越小越安全,因此在完全消解的前提下,根据压力最小的原则,该试验选择3步的压力分别为  $P_2$  (0.41、0.42和0.43 Mpa)。

2.2.3 微波消解功率的考察 改变微波功率,按表4设定的消解程序对大豆皮样品进行消解,以考察最佳功率设置。

表4 微波消解功率考察

Table 4 The review of microwave digestion power

步骤 Step	总时间 Tsum /min	恒压时间 Tconstant pressure /min	恒压 Pconstant /Mpa	微波功率 Microwave Power /W	68% HNO <sub>3</sub> /mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mL
1	8	7	0.41	298 (340,383)		
2	7	7	0.42	298 (340,383)	1.0	1.0
3	8	7	0.43	298 (340,383)		

由表4可知,当微波功率340和383W时,样品完全消解。在样品消解完全的前提下,根据功率最小的原则,选340W为微波消解0.5g大豆皮样品的功率设定值。

2.2.4 微波消解时间的考察 当恒压时间和总时间二者有一个达到时,仪器会自动执行下一步程序,因此总时间的设置应大于恒压时间。在保证能达到恒压时间的前提下,将总时间尽量缩短。在缩短总时间的情况下,按表5所设定的消解程序对大豆皮样品进行消解,以考察最佳恒压时间设置。恒压时间为4或5min都可以达到完全消解样品的目的。因此,在样品消解完全的前提下,恒压时间最短的原则,选4min为最佳恒压时间设定值。未灰化时恒压时间为6min,总时间为8-7-8-7min,半灰化之后总时间为5-5-5min。

表5 微波消解时间考察

Table 5 The time review in microwave digestion

步骤 Step	总时间 Tsum /min	恒压时间 Tconstant pressure /min	恒压 Pconstant /Mpa	微波功率 Microwave power /W	68% HNO <sub>3</sub> /mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mL
1	5	2(4,5)	0.41	340		
2	5	2(4,5)	0.42	340	1.0	1.0
3	5	2(4,5)	0.43	340		

由以上各条件的考察,得出半灰化大豆皮样品后的最佳微波消解程序列于表6中,未灰化大豆皮样品的最佳微波消解程序列于表7。由表6和7可知经过半灰化的大豆皮更易消解,无论是在消解时间还是压力和功率以及试剂用量上都有明显的降低。未经灰化的大豆皮始终有一层透明的膜,要反

复加酸才能消解完全。而半灰化后的大豆皮一次消解即可透明无残渣和膜。

表6 半灰化后最佳微波消解程序

Table 6 The optimum process for soybean coat in microwave digestion after half-ashing

步骤 Step	总时间 Tsum /min	恒压时间 Tconstant pressure /min	恒压 Pconstant /Mpa	微波功率 Microwave power /W	68% HNO <sub>3</sub> /mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mL
1	5	4	0.41	340		
2	5	4	0.42	340	1.0	1.0
3	5	4	0.43	340		

表7 未灰化微波消解最佳试验条件

Table 7 The optimum process for soybean coat in microwave digestion

步骤 Step	总时间 Tsum /min	恒压时间 Tconstant pressure /min	恒压 Pconstant /Mpa	微波功率 Microwave power /W	68% HNO <sub>3</sub> /mL	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mL
1	8	6	0.44	383		
2	7	5	0.43	383	4.5	2.0
3	8	6	0.44	383		
4	7	5	0.43	383		

2.2.5 酸效应 该试验用微波处理样品时使用双氧水和硝酸消解样品,分别对铁、镍、镁、钙、锌和铜进行干扰考察。由图1和2可知硝酸对镍、镁和钙的测定有干扰,对铁、锌和铜无干扰影响,双氧水对铁、镍、镁、钙、锌和铜的测定均无干扰。试验加入硝酸作样品空白,消除酸干扰。

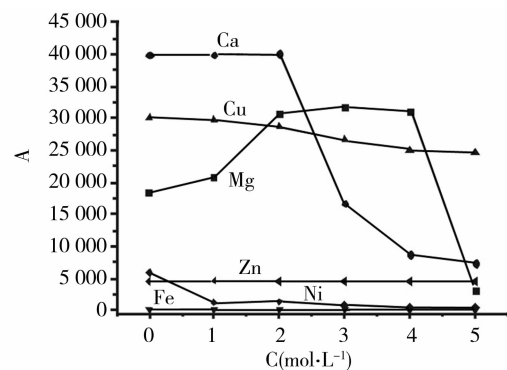


图1 硝酸对元素的影响

Fig.1 Effect of nitric acid on determining element

2.2.6 共存离子的干扰考察 该试验考察了共存元素钾、钠对测定元素铁、镍、镁、钙、锌和铜发射强度的影响以及它们之间的相互影响。试验结果表明22倍以下的Ni;17倍以下的K、Zn、Mg和Ca;12倍以下的Fe、Na均不干扰Fe、Ni、Mg、Ca和Zn的测定。由于大豆皮中共存离子含量并非很多,因此,可在不加任何掩蔽剂条件下直接测定大豆皮中元素。所以该试验采用标准加入法来消除基体干扰,效果较好。

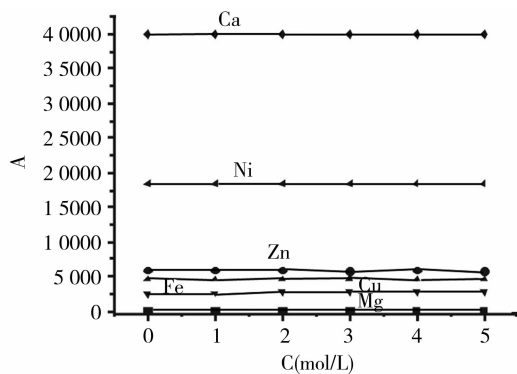


图2 双氧水对元素的影响  
Fig.2 Effect of hydrogen peroxide on determining element

2.2.7 线性范围、检出限、精密度 在试验条件下,分别测铁、镍、镁、钙、锌和铜的线性范围、检出限和 RSD,结果见表 8。

表 8 元素线性范围、检出限、RSD

Table 8 Range of linearity, detection limit and relative standard deviation

	Fe	Ni	Mg	Ca	Zn	Cu
线性范围 Linearity	0~12	0~12	0~35	0~32	0~7	0~12
range/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$						
检出限 Detection limit/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	22.9	7.55	0.36	0.92	16.27	2.1
RSD/%	5.47	4.23	0.14	0.30	3.17	4.76

### 2.3 微波消解 MPT-AES 法测定结果

准确称取 5 份半灰化后的大豆皮样品,按最佳半灰化-微波消解程序对大豆皮样品进行处理,以工作曲线法测定(工作曲线系列加入相应的酸量)样品和加标回收,样品空白为参比,在仪器最佳条件下用 MPT-AES 对消解样品进行测定,同时与常规消解进行比较,结果见表 9。

表 9 微波消解大豆皮中铁,镍,镁,钙,锌,铜测定及加标回收结果

Table 9 The detection results and recovery of iron, nickel, magnesium, calcium zinc and copper in soybean coat by microwave digestion

元素 Element	微波消解样品		回收率 Recovery /%	常规消解样品	
	中元素测定 Digestion of microwave $/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	检出限 RSD/%		中元素测定 Digestion of constant $/\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	
Fe	18.76	5.47	96.8~101.3	16.60	
Ni	3.02	4.234	98.4~103.7	2.62	
Mg	760.75	0.137	95.9~99.6	756.3	
Ca	2411.23	0.229	96.3~103.5	2316.5	
Zn	1.74	3.707	99.8~103.5	1.68	
Cu	3.32	4.763	97.6~105.4	3.29	

### 3 结论

半灰化-微波消解处理大豆皮样品与未经半灰化样品处理方法相比较,时间明显缩短、酸用量明显减少、微波消解压力和功率明显降低,而且更加环保。MPT-AES 测定大豆皮中的微量元素方法快速、简便、检测费用低、可同时检测多种元素。半灰化-微波消解与 MPT-AES 联用测定大豆皮中的微量元素具有节能、节省试剂、环保、简单、快速、省时的优点。同时半灰化-微波消解 MPT-AES 测定大豆皮中的微量元素准确度高。

### 参考文献

- [1] 孟庆翔, 鲁琳, 阎晓梅, 等. 大豆皮替代产奶牛日粮精料中玉米与小麦麸对产奶性能和干物质与纤维消化特性的影响[J]. 饲料广角, 2006(2):31-33. (Meng Q X, Lu L, He X M, et al. Soybean husk replace the corn in concentrated food and wheat gluten, which influence on milk production performance produce, dry matter and fiber digestive of milking cow[J]. Feed China, 2006(2):31-33.)
- [2] 侯世忠, 祝平, 井长伟. 大豆皮的营养价值及在饲料中的应用[J]. 吉林畜牧兽医, 2007, 28(9):18-21. (Hou S Z, Zhu P, Jing C W. Nutrition value and application in feed of soybean hulls[J]. Jilin Animal and Veterinary Sciences, 2007, 28(9):18-21.)
- [3] Belyea R L, Stevens B J, Restrepo R J, et al. Variation in composition of by-product feeds[J]. Dairy Science, 1989, 72:2339-2345.
- [4] Ludden P A, Cecava M J, Hendrix K S. The value of soybean hulls as a replacement for corn in beef cattle diets formulated with or without added fat[J]. Animal Science, 1995, 73:2706-2718.
- [5] Anderson S J, Merrill J K, McDonnell M L, et al. Digestibility and utilization of mechanically processed soybean hulls by 1 lambs and steers[J]. Animal Science, 1988, 66:2965-2976.
- [6] Acergor C A, Owen F G, McGill L D. Effect of increasing ration fiber with soybean mill run on digestibility and lactation performance[J]. Journal of Dairy Science, 1976, 59:682-689.
- [7] 陈颖. 茶叶中 8 种元素的初步形态研究[J]. 分析测试通报, 1992, 11(2):61-63. (Chen Y. Analysis of primary speciation of eight elements in tea[J]. Bulletin Analysis and Testing, 1992, 11(2):61-63.)
- [8] 杨京蓉. 微波消解 ICP-AES 法测定粮食中的常量及微量元素[J]. 光谱实验室, 1997, 14(3):22-25. (Yang J R. Determination of content of major and trace elements in grain crops by microwave digestion and ICP-AES method[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1997, 14(3):22-25.)
- [9] 马晓国, 成晓玲. 微波消解-ICP-AES 法测定茶叶中的微量元素[J]. 广州微量元素科学, 1999, 6(4):59-63. (Ma X L, Chen X L. Determination of trace elements in tea samples by microwave digestion and ICP-AES[J]. Guangzhou Trace Elements Science, 1999, 6(4):59-63.)