

火焰原子吸收法测定钠元素分析条件的优化

欧阳超*, 陈均洪, 朱智惠, 刘玉凤, 李慕琪

(汤臣倍健股份有限公司, 珠海 519040)

摘要: **目的** 探讨火焰原子吸收光谱法测定钠元素的最佳工作条件。**方法** 对仪器元素灯的灯电流、狭缝宽度、压缩空气流量、燃气/助燃气比等参数进行正交试验优化, 确定最佳的测定条件。**结果** 最佳工作条件为: 元素灯电流 4.0 mA; 压缩空气流量 140 kPa; 燃气/助燃气比 1:7; 狭缝 0.4 nm; 钠元素在 1.0~5.0 mg/L 范围内线性关系良好($r=0.9996$), 具有良好精密度($RSD=0.54\%$), 在浓度 1.0、3.0 和 6.0 mg/L 添加水平下, 钠加标回收率分别为 98.09%、101.63%和 99.49%。**结论** 经优化分析解决了高浓度标准曲线向下弯曲的问题, 拓宽了线性范围, 提高了检测结果准确性, 能满足食品中钠元素的实际检测需要。

关键词: 火焰原子吸收光谱法; 钠; 正交试验; 优化

Optimization of analytical conditions of determination of sodium by flame atomic absorption spectrometry

OUYANG Chao*, CHEN Jun-Hong, ZHU Zhi-Hui, LIU Yu-Feng, LI Mu-Qi

(By-Health Coco., Ltd., Zhuhai 519040, China)

ABSTRACT: Objective To explore the optimum working conditions for the determination of sodium element by flame atomic absorption spectrometry. **Methods** The orthogonal test was conducted using instrument lamp, slit width, compressed air flow, and fuel gas/oxidant gas ratio as considering parameters, to determine the best measurement conditions. **Results** The optimum working conditions were as follows: element lamp current was 4.0 mA, compressed air flow was 140 kPa, fuel gas/oxidant gas ratio was 1:7, slit width was 0.4 nm. Under the optimum working solution, sodium element had a good linear relationship in the range of 1.0~5.0 mg/L($r=0.9996$) with good precision ($RSD=0.54\%$). The recoveries of sodium element spiked at 1.0, 3.0 and 6.00 mg/L were 98.09%, 101.63% and 99.49%, respectively. **Conclusion** The analysis and optimization solve the problem of high-concentration standard curve downward bending, widen the linear range and improve the detection accuracy of the results, which can meet the demand of routine analysis of sodium in food.

KEY WORDS: flame atomic absorption spectrometry; sodium; orthogonal test; optimization

1 引言

钠是食品中重要的矿物质, 可维持机体正常的渗透压和新陈代谢, 维持体内酸碱的平衡, 对人体有着非常重要的作用。但是如果钠摄入过多, 又是高血压等慢性病的危险因素。钠离子是 GB 28050-2011《食品安全国家标准

预包装食品营养标签通则》^[1]中规定的 4 种核心营养素之一, 因此食品中钠的含量受到人们的广泛关注。食品中钠离子含量的测定对于保证人体健康有重要意义, 也是目前国内研究的热点问题^[2]。

目前国家标准中食品检测钠含量采用火焰发射光谱法 GB/T 5009.91-2003《食品中钾、钠的测定》^[3], 线性范

*通讯作者: 欧阳超, 主要研究方向为保健食品质量检测. E-mail: 995643839@qq.com

*Corresponding author: OUYANG Chao, By-Health Co., Ltd., Zhuhai 519040, China. E-mail: 995643839@qq.com

围是 1.0~4.0 $\mu\text{g/mL}$, 燃气要求火焰调整至不出现黄色火焰为准, 目前很多研究表明火焰吸收法在检测钠时比发射法具有线性范围宽、回收率高等优势, 更适于批量样品的测定等^[4-6]。由于火焰法检测钠的灵敏度很高, 所以其检测上限的浓度不会超过 4.0 mg/L , 随着分析物质浓度的逐渐增加, 校准曲线的线性就会逐渐与直线偏离, 相关性变差, 导致在校准曲线上限范围的分析物质的准确性下降。食品中钠含量比较高, 样品处理需要稀释很大倍数, 才能使待测试液在工作标准溶液的线性范围内, 导致检测结果误差增大。然而, 随着标准溶液浓度的增大, 容易出现标准曲线向下弯曲的问题^[7,8], 本研究优化了火焰原子吸收光谱法测定钠元素的工作条件, 使用火焰吸收光谱法检测食品中钠含量, 以降低样品稀释引入的误差使, 标准溶液的线性范围扩宽, 并保持标准曲线良好的相关性, 从而提高准确度。

2 材料与方法

2.1 仪器

Z-2000 型原子吸收分光光度计(日本日立公司); 钠空心阴极灯(北京有色金属研究总院); 所用玻璃容量瓶均以 10%~15%硝酸溶液浸泡 12 h, 再用二级纯化水反复冲洗晾干或烘干。

2.2 试剂

硝酸(优级纯, 广州化学试剂厂); 钠标准溶液(1000 mg/L , 国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院); 除另有规定外, 试验用水均为二级纯化水。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的配制

钠标准储备液: 精密移取 5.0 mL 1000 mg/L 的钠标准溶液至 50 mL 容量瓶中, 用 0.5 mol/L 硝酸溶液稀释定容到刻度。此溶液浓度为 100 mg/L 。

钠工作标准溶液液: 分别吸取 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 钠的标准储备溶液至 100 mL 容量瓶中, 用 0.5 mol/L 硝酸溶液稀释定容到刻度。该标准系列溶液浓度分别为 1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00 mg/L 。

2.3.2 样品的测定

将钠工作标准溶液导入火焰, 测定其吸光值。在波长 589 nm 下测定, 并以钠含量对应浓度的吸光值绘制标准曲线。

3 结果与分析

3.1 厂家推荐最佳条件试验结果

日立仪器厂家是在校准曲线范围为 0~1.0 mg/L 的前提下做研究, 并给出推荐的参数, 见表 1。

校准曲线在 0~1.0 mg/L 时具有很好的线性, 试验结果如图 1; 结合实际工作要求, 校准曲线在 1.0~5.0 mg/L 线性范围时, 不改变仪器参数的条件下, 试验结果如图 2。

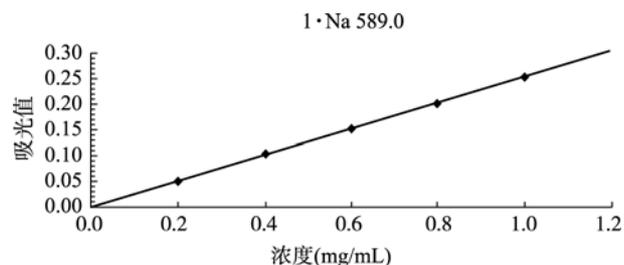


图 1 厂家推荐参数的校准曲线

Fig. 1 The calibration curve of recommended parameters from the manufacturer

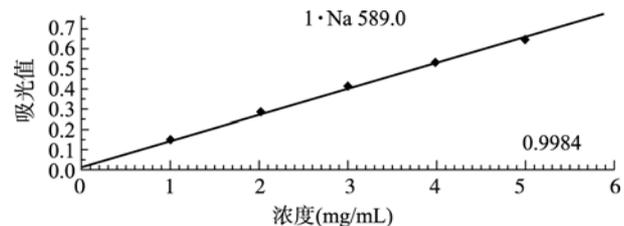


图 2 实际工作中的校准曲线

Fig.2 The calibration curve in practical work

由图 2 可知, 厂家推荐的参数在高浓度位置工作曲线范围并不适用, 标准溶液 5.0 mg/L 的吸光值明显偏低, 导致相关系数 $r=0.9984 (<0.999)$ 。根据朗伯比尔定律, 一定浓度范围内校准曲线理论上呈线性关系, 为达到扩宽线性范围并呈一次线性关系的目的, 分别对狭缝宽度、灯电流、燃气/助燃气比、空气压力 4 个因素进行探讨, 使实际工作更加准确、快捷。

3.2 单因素分析

3.2.1 狭缝宽度

原子吸收法测定钠主要有光谱干扰、化学干扰, 物理干扰和电离干扰 4 大干扰, 而光谱干扰主要是光源及原子化器中产生谱线重叠、光散射、分子吸收, 可以调节狭缝

表 1 厂家推荐参数
Table 1 Manufacturer recommended parameters

条件	灯电流	波长	狭缝	燃烧头类型	燃烧头高度	火焰类型	压缩空气压力	燃气流速
参数	10 mA	589.0 nm	0.4 nm	标准燃烧头	7.5 mm	空气-乙炔	160 kPa	2.0 L/min

宽度来改变或消除^[9,10]。狭缝宽度直接影响了分析谱线的光谱带宽,与信噪比相关。根据日立 Z-2000 仪器提供的可选择的狭缝宽度有 0.2、0.4、1.3、2.6 nm 4 种,在其他条件不改变的前提下,选择不同的狭缝,对比工作曲线见图 3。根据仪器本身的性能,选择不同的狭缝宽度对光源谱线的分离能力和灵敏度见图 4。

结果表明,用相同的标准溶液浓度下,选用不同的狭缝宽度产生的校准曲线对比结果,可以看出选用狭缝较小的 0.2 nm 及 0.4 nm 参数时灵敏度较高。其中,狭缝为 0.2 nm 时分辨率最好,可以把 3 条谱线分开,0.4 nm 可以把 2 条谱线分开,而 1.3 nm 和 2.6 nm 并不能分开谱线。选择宽度小的狭缝可以对分析线做出很好的分离,但也会减弱分析谱线的能量,从而导致灵敏度降低。为了更好的试验结果,狭缝的因素选择 0.2、0.4 和 1.3 nm 3 个水平。

3.2.2 灯电流

灯电流的大小决定着灯的辐射强度。灯电流过大,灯会发生自蚀现象而缩短灯的使用寿命,放电不正常使灯的辐射强度不稳定;灯电流过低,灯辐射强度减弱,导致稳定性和信噪比严重下降以致不能使用。另外,灯电流的选择影响发射线与吸收线的轮廓,而发射线和吸收线的谱线轮廓对原子吸收分光光度分析的灵敏度和校正曲线的线性

关系都有明显影响^[11-13]:(1)当发射线宽度 < 吸收线宽度时,吸收完全,灵敏度高,校正曲线线性好,准确度高。(2)当发射线宽度 > 吸收线宽度时,吸收不完全,灵敏度低,校正曲线线性差,准确度差。(3)发射线与吸收线轮廓有显著位移时,吸收最不完全,灵敏度最低,校正曲线线性最差,准确度最差。

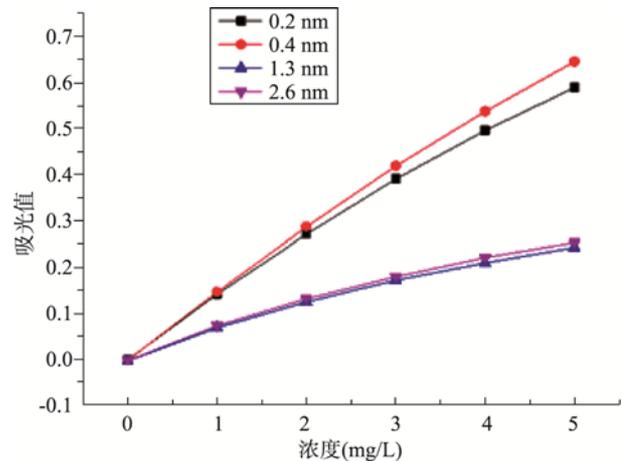


图 3 不同狭缝宽度下的校准曲线
Fig.3 The calibration curve under different slit widths

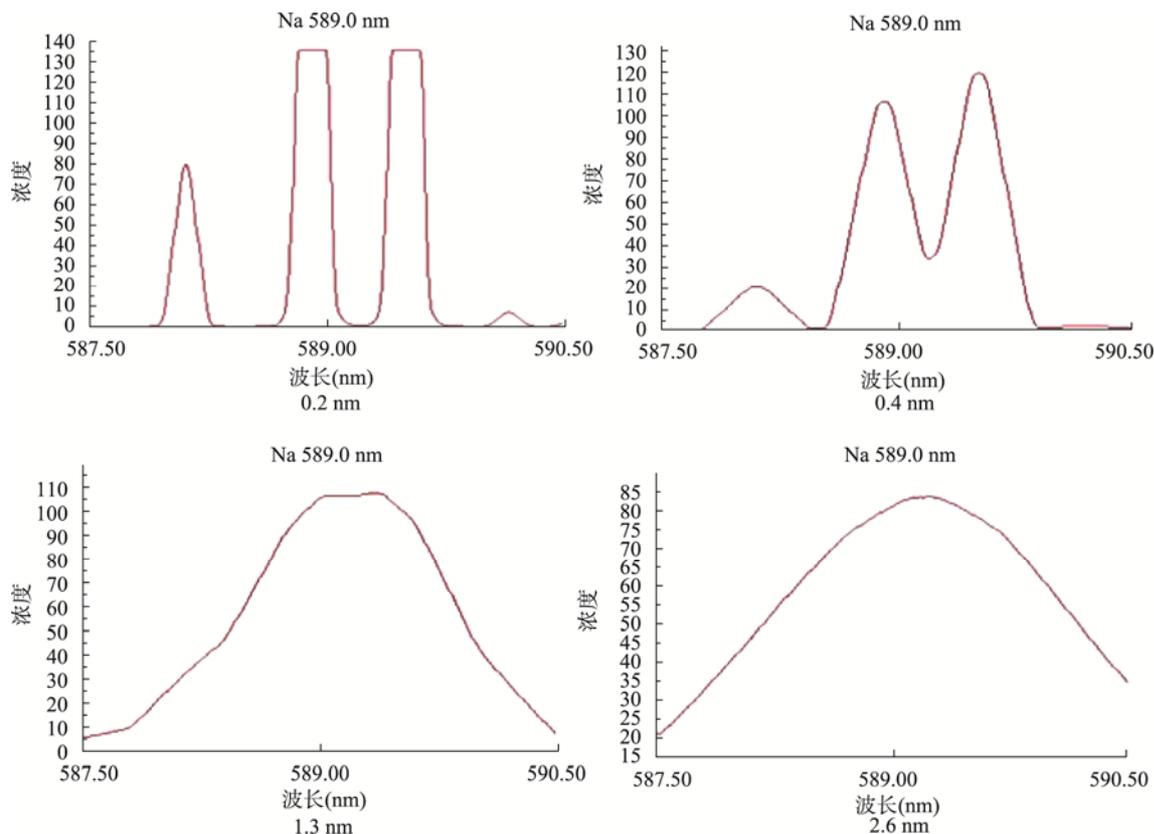


图 4 不同狭缝宽度下的分析线
Fig. 4 The analysis line under different slit widths

针对实际使用的元素灯提供的最佳工作电流 5.5 mA 及最大工作电流 15 mA, 选择灯电流为 4.0、5.5 和 7.0 mA 进行试验探讨。

3.2.3 燃气/助燃气比

在火焰原子吸收分析法中, 火焰的类型和性质是影响原子化效率的主要因素, 而空气/乙炔的比例直接影响火焰的温度, 温度越高原子化效率就越高。根据碱金属钠的理化性质, 火焰类型选择燃气/助燃气的比例小于化学计量焰的贫燃焰^[14-16]。根据仪器推荐参数, 乙炔流速为 2.0 L/min, 逐渐减少或增大乙炔的流速从而改变助燃比, 得不同燃气/助燃气比例试验结果如图 5。

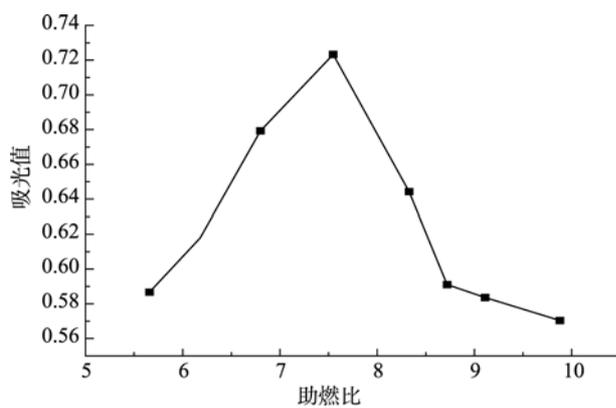


图 5 不同燃气/助燃气比的吸光值($n=8$)

Fig. 5 The absorbance values of different fuel gas/oxidant gas ratio ($n=8$)

3.2.4 压缩空气压力

提升量的大小影响灵敏度的高低, 过高或过低的提

升量会使雾化器雾化不稳定, 从而影响测量的灵敏度。通过改变助燃气流量来调节雾化室的负压大小, 从而改变测试液的提升量。根据实际工作问题, 选择压缩空气压力 140、160 和 180 kPa 3 个水平进行试验探讨。

3.3 正交试验

取配置梯度浓度为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mg/L 的标准溶液, 根据上述 4 个单因素分析进行正交试验。检测各条件下的校准曲线的相关系数以确定最佳仪器条件, 结果见表 2。

通过正交试验可以得出, 当压缩空气压力为 140 kPa, 火焰类型选择燃气/助燃气比为 7:1 的贫燃焰, 灯电流为 4.0 mA, 狭缝选择 0.2 nm 或 0.4 nm 时, 试验结果最好, 相关系数达 0.9998。而狭缝选择 0.2 nm 及 0.4 nm 在曲线相关性上并没有区别, 考虑得到更多能量的分析线及更好的灵敏度, 选择 0.4 nm 的狭缝。

3.4 校准曲线优化前后的比对

优化前后对比试验中校准曲线范围由原来 GB/T 5009.91-2003 的 4.0 mg/L 提高 50%, 扩宽至 6.0 mg/L, 其中, 优化前仪器条件压缩空气压力为 160 kPa, 火焰类型选择燃气/助燃气比为 6:1 的贫燃焰, 灯电流为 10.0 mA, 狭缝选择 0.4 nm 得到校准曲线如图 6, 优化后仪器条件压缩空气压力为 140 kPa, 火焰类型选择燃气/助燃气比为 7:1 的贫燃焰, 灯电流为 4.0 mA, 狭缝选择 0.4 nm, 得到校准曲线如图 7。由图 6,7 可见, 优化前校准曲线相关系数为 0.9934, 而优化后的相关系数为 0.9996。在 6.0 mg/L 浓度时, 试样雾化的效率已经达到一定的上限, 信号响应值已经在 0.7~0.8 之间, 再提高校准曲线的上限并不能有效地提高工作曲线的相关性。

表 2 正交试验结果
Table 2 Results of orthogonal test

试验号	因素				相关系数
	空气压力(kPa)	燃气/助燃气比	灯电流(mA)	狭缝(nm)	
1	140	7:1	4.0	0.2	0.9998
2	140	6:1	5.5	0.4	0.9868
3	140	8:1	7.0	1.3	0.9904
4	160	7:1	5.5	1.3	0.9904
5	160	6:1	7.0	0.2	0.9854
6	160	8:1	4.0	0.4	0.9988
7	180	7:1	7.0	0.4	0.9964
8	180	6:1	4.0	1.3	0.9862
9	180	8:1	5.5	0.2	0.9911

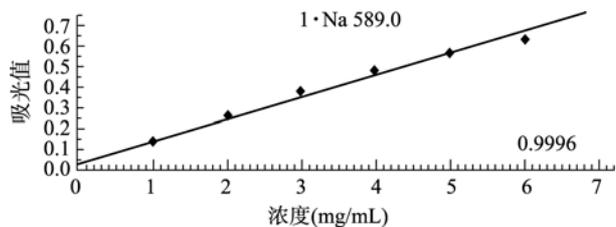


图6 优化前的校准曲线

Fig. 6 The calibration curve before optimization

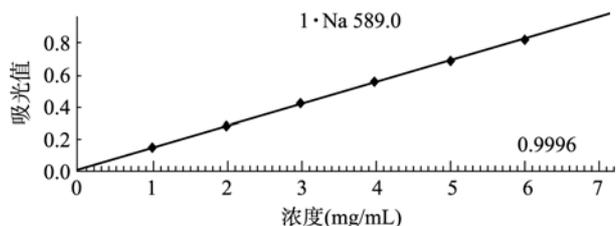


图7 优化后的校准曲线

Fig. 7 The calibration curve after optimization

3.5 精密度的比较

以吸光值 ABS 对质量浓度进行线性回归, 得到回归方程, 同时取浓度 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液进样 11 次, 求得相对标准偏差。优化前的标准曲线, 相关系数为 0.9969, 11 次进样的 RSD 值为 0.40%, 见表 3; 仪器条件优化后, 标准曲线的相关系数为 0.9996, 11 次进样的 RSD 值为 0.54%, 见表 4。说明分析条件优化后的方法中仍具有良好的精密度, 保证检测结果的准确性。

3.6 空白加标回收试验结果比对

在 1.0~6.0 mg/L 的线性范围取低中高 3 水平作回收率试验, 按照 GB/T 5009.91 的样品处理要求, 在空白试剂中分别加入 0.50、1.50、3.00 mL 100 mg/L 标准储备液各 2 份, 用纯化水定容至 50 mL 待测。仪器参数优化前后, 分别对 6 份加标的空白试剂进行加标回收试验, 结果见表 5。从表 5 可知, 条件优化前后在低中浓度加标的回收率均能得到满意结果, 但高浓度加标时, 分析条件优化后解决了高浓度标准曲线向下弯曲的问题, 比优化前的校准曲线明显具有更好的线性关系, 在高浓度的曲线范围内其回收率明显更接近 100%, 也说明条件优化后其检测结果更加准确。

4 结论

本研究通过改变仪器的试验参数, 研究各参数对吸光值的影响, 成功探讨了火焰原子吸收法测定食品钠的最适仪器条件。本试验中所用原子吸收光谱仪为日立 Z-2000, 采用的扣背景方式为塞曼扣背景, 该扣背景方式可校正结构化背景和光谱干扰, 而且覆盖全波长范围, 却易造成紫外吸收, 能量降低, 灵敏度降低, 使曲线向下翻转, 线性范围小, 仪器参数优化后, 很好地解决了这个问题。对仪器参数进行优化, 使标准溶液梯度中高浓度具有很好的灵敏度, 提高火焰原子吸收法测定钠元素的一次线性相关系数, 降低空心阴极灯的工作电流, 延长灯的使用寿命, 满足实际工作要求, 为国标的修订与整合提供了技术参考。

表3 优化前精密度结果

Table 3 The precision results before optimization

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测量值	4.808	4.817	4.815	4.804	4.827	4.818	4.799	4.800	4.782	4.793	4.759
RSD/%											0.40

表4 优化后精密度结果

Table 4 The precision results after optimization

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测量值	4.925	4.941	4.927	4.929	4.956	4.927	4.878	4.940	4.898	4.872	4.907
RSD/%											0.54

表5 优化前后的回收率结果(n=2)

Table 5 The recovery rates before and after optimization (n=2)

空白加标回收试验	1.0 mg/L 加标回收率	3.0 mg/L 加标回收率	6.0 mg/L 加标回收率
优化前	101.95%	97.37%	92.86%
优化后	98.09%	101.63%	99.49%

参考文献

- [1] GB 28050-2011 预包装食品营养标签通则[S].
GB 28050-2011 Prepackaged food nutrition label general principles [S].
- [2] 叶青, 李勤, 吕庆, 等. 食品中钠离子含量检测方法综述[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4576-4580.
Ye Q, Li Q, Lv Q, *et al.* Review on detection method of sodium ion in food [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(11): 4576-4580.
- [3] GB/T 5009.91-2003 食品中钾钠的测定[S].
GB/T 5009.91 2003 Determination of potassium sodium in food [S].
- [4] 林凯, 刘桂华, 张慧敏, 等. 火焰原子发射光谱法测定食品中钾和钠含量的方法改进[J]. 应用预防医学, 2015, 21(6): 391-395.
Lin K, Liu GH, Zhang HM, *et al.* Improvement of determination for the content of potassium and sodium in food by flame atomic emission spectrometry [J]. *J Appl Prev Med*, 2015, 21(6): 391-395
- [5] 刘剑, 刘芳竹, 叶润, 等. 火焰原子吸收/发射光谱法对小麦粉中钠的检测[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(12): 94-96.
Liu J, Liu FZ, Ye R, *et al.* Analysis of sodium in wheat flour by flame atomic absorption/emission spectrometry [J]. *J Chin Cereal Oil Ass*, 2013, 28 (12): 94-96.
- [6] 王泽科, 何建国, 龚浩如, 等. 超声波提取-火焰原子吸收光谱法测定食品中的钠盐含量[J]. 湖南农业科学, 2013, (22): 36-37.
Wang ZK, He JG, Gong HR, *et al.* Determination of the sodium content in food by ultrasonic extraction-flame atomic absorption spectrometry [J]. *J Hunan Agric Sci*, 2013, (22): 36-37.
- [7] 刘奋, 戴京晶, 梁伟, 等. 原子吸收光谱分析校正曲线弯曲的机理研究[J]. 现代预防医学, 2006, 33(3): 379-381.
Liu F, Dai JJ, Liang W, *et al.* Study on the mechanism of rectification of the curve bending by atomic absorption spectroscopy [J]. *Mod Prev Med*, 2006, 33(3): 379-381.
- [8] Ieggli CV, Bohrer D, Nascimento do PC, *et al.* Determination of sodium, potassium, calcium, magnesium, zinc, and iron in emulsified egg samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2010, 80(03): 1282-1286.
- [9] 陈志英. 重金属原子吸收分析中的干扰及消除[J]. 科技风, 2015, (13): 63.
Chen ZY. Interference and elimination in analysis of heavy metals by atomic absorption [J]. *Technol Wind*, 2015, (13): 63.
- [10] Guo RD. Double slit quartz tube flame atomic absorption spectrometry in determination of urine cadmium [J]. *Chin J Ind Hyg Occup Dis*, 2007, 25(07): 438-439.
- [11] 何华焜, 谢永松, 陈江韩, 等. Zeeman 原子吸收光谱分析法中谱线轮廓的研究 I. 原子发射谱线、原子吸收谱线和 Zeeman 原子吸收谱线轮廓间重叠关系图的建立[J]. 化学学报, 1995, 53(1): 57-67.
He HK, Xie YS, Chen JH, *et al.* Study of the line profile in the Zeeman atomic absorption spectrometry I. Establishment of the profile overlap diagram among atomic emission line, atomic absorption spectrum and Zeeman atomic absorption line [J]. *Acta Chim Sin*, 1995, 53(1): 57-67.
- [12] 王哲, 王宇杰, 张洪利. 影响火焰原子吸收分光光度计灵敏度的主要因素[J]. 仪器仪表与分析监测, 2006, (2): 42-43.
Wang Z, Wang YJ, Zhang HL. The main factors influencing the flame atomic absorption spectrophotometer sensitivity [J]. *Instrum Anal Monitor*, 2006, (2): 42-43.
- [13] 谭颖, 张莹, 顾锡龙. 水溶液中 Cr-(3+)的火焰原子吸收光谱法测试条件的优化[J]. 光谱实验室, 2009, 26(5): 1114-1119.
Tan Y, Zhang Y, Gu XL. Conditions optimization of flame atomic absorption spectrometry for testing Cr-(3+) in the aqueous solution [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2009, 26(5): 1114-1119.
- [14] 常翼湘, 马丽君. 关于原子吸收分光光度计火焰特性的研究[J]. 矿产与地质, 2013, (27): 95-97.
Chang JX, Ma LJ. Research on the characteristic of flame atomic absorption spectrophotometer [J]. *Mineral Resour Geol*, 2013, (27): 95-97.
- [15] 史岷山, 高晶. 原子吸收光谱仪测定人发中钙、镁、锌、铁元素的助燃比优化[J]. 黑龙江科技信息, 2012, (28): 43.
Shi MS, Gao J. Fuel ratio optimization of atomic absorption spectrometer for determination of calcium, magnesium, zinc, and iron in human hair elements [J]. *J Heilongjiang Sci Technol Inf*, 2012, (28): 43.
- [16] 杨金玲, 聂尚丹, 公维磊, 等. 火焰原子吸收法测定锌的正交试验[J]. 济宁医学院学报, 2009, 32(5): 347-349.
Yang JL, Nie SD, Gong WL, *et al.* A orthogonal tests study on determination of zinc by flame atomic absorption spectrometry [J]. *J Jining Med Coll*, 2009, 32(5): 347-349.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



欧阳超, 检验分析员, 主要研究方向为保健食品质量检测。

E-mail: 995643839@qq.com