

火焰原子吸收法测定乳粉中的锰

那斯琴高娃*, 常建军, 宋晓东

(内蒙古蒙牛乳业集团股份有限公司, 呼和浩特 011500)

摘 要: **目的** 优化火焰原子吸收法测定乳粉中锰的分析方法。**方法** 对火焰原子吸收分光光度计仪器的燃烧器高度、助燃比等仪器条件进行优化, 确定最佳实验条件。**结果** 最佳仪器条件: 灯电流 7.5 mA; 狭缝宽度: 0.2 nm; 燃烧器高度 10 mm; 燃气流量: 2.4 L/min, 助燃气流量: 15.0 L/min。在最佳仪器条件下乳粉中的锰 0~3 mg/L 范围内线性关系良好, 相关系数在 0.9995 以上, 检出限为 0.0099 mg/kg、回收率为 93.6%~99.5%, 精密度为 0.66%~3.49%。**结论** 本方法具有灵敏度高、准确度高、精密度好等优点, 适用于乳粉中锰的含量测定。

关键词: 火焰原子吸收法; 锰; 乳粉

Determination of manganese in milk powder by flame atomic absorption spectrometry

NASIQIN Gao-Wa*, CHANG Jian-Jun, SONG Xiao-Dong

(Inner Mongolia Mengniu Dairy Industrial Co., Ltd., Hohhot 011500, China)

ABSTRACT: **Objective** To optimize the method for the determination of manganese in milk powder by flame atomic absorption spectrometry. **Methods** The burner height, combustion ratio and other instrumental conditions of flame atomic absorption spectrophotometer were optimized to determine the best experimental conditions. **Results** Best instrument conditions were as follows: lamp current was 7.5 mA, slit width was 0.2 nm, burner height was 10 mm, gas flow rate was 2.4 L/min, auxiliary gas flow rate was 15.0 L/min. Under the optimal instrument condition, manganese in milk had good linear relationships in the range of 0-3 mg/L, and the correlation coefficients were larger than or equal to 0.9995. The limit of detection was 0.0099 mg/kg. The recoveries were 93.6%-99.5%, with the relative standard deviations of 0.66%-3.49%. **Conclusions** This method has the advantages of high sensitivity, high accuracy and good precision, which is suitable for the determination of manganese in milk powder

KEY WORDS: flame atomic absorption spectrometry; manganese; milk powder

1 引 言

锰是正常机体必需的微量元素之一, 对人体健康有着重要作用。它可促进骨骼的生长发育, 保护细胞中细粒体的完整, 保持正常的脑功能, 维持正常的糖代谢和脂肪代谢, 改善肌体的造血功能^[1]。

目前锰含量的检测方法主要有火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法^[2]。石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法检测时间长、成本高、重现性差。火焰原子吸收法具有重现性好、检测成本低、检测时间短等优点^[3]。本研究依据食品中锰的测定国标方法, 采用火焰原子吸收法测定奶粉中锰含量, 优

*通讯作者: 那斯琴高娃, 工程师, 主要研究方向为食品仪器分析检测。E-mail: gaowa@mengniu.cn

*Corresponding author: NASIQIN Gao-Wa, Engineer, Inner Mongolia Mengniu Dairy Industrial Co., Ltd., Hohhot 011500, China. E-mail: gaowa@mengniu.cn

化仪器条件, 确定适合分析奶粉中锰的最优条件, 以期为乳粉企业食品安全风险监控方法提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器

Z-2000 原子吸收分光光度计、锰空心阴极灯(日本日立公司); L24/12/P320 马弗炉(德国 Nabertherm 公司)。

2.2 试剂

硝酸(优级纯, 北京化工厂); 锰标准储备溶液: 1.0 mg/mL (GBW(E)080157, 中国计量科学研究院)。

锰标准使用液: 10 $\mu\text{g/mL}$ 。实验中所有器皿均经(1:1)硝酸溶液浸泡过夜, 再用超纯水冲净后晾干备用。实验中所用水为超纯水(电阻值 18.2 M Ω)。

乳粉: 蒙牛婴幼儿配方奶粉。

2.3 实验方法

2.3.1 仪器工作条件

灯电流 7.5 mA, 波长 279.5 nm, 狭缝宽度: 0.2 nm, 燃烧器高度 10 mm, 燃气流量: 2.4 L/min, 助燃气流量: 15.0 L/min^[4]。

2.3.2 样品预处理

称取 0.5~5 g (精确至 0.001 g) 试样于坩埚中, 在电热板上炭化至无烟, 置于(525 $\pm$ 25) $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中灰化 5 h, 冷却。若灰化不彻底有黑色炭粒, 则冷却后加入 2 mL(5+95)硝酸, 在电热板上小火干燥后移入马弗炉中继续灰化成白色灰烬, 冷却, 加入 5 mL(1+1)硝酸溶解, 用水定容至 10 mL。同时做空白实验^[5]。

2.3.3 标准系列溶液配制

在 50 mL 容量瓶中依次准确加入 10 $\mu\text{g/mL}$ 锰标准使用液 0.00、0.10、0.50、1.00、3.00、5.00 mL(相当于锰浓度 0.0、0.02、0.1、0.2、0.6、1.0 $\mu\text{g/mL}$), 用(5+95)硝酸定容至刻度, 混匀。

2.3.4 测定

将标准系列溶液、空白溶液、试样溶液注入原子吸收光谱仪中, 测定锰的吸光度值, 根据标准溶液浓度和吸光度值, 仪器自动绘制出锰的标准曲线, 根据标准曲线得到待测液中锰的浓度^[6]。

3 结果与分析

3.1 燃烧器高度的选择

不同元素在火焰中形成的基态原子的最佳浓度区域高度不同, 因而灵敏度也不同, 选择燃烧器高度以使光束从原子浓度最大的区域通过^[7]。测定 7.5~12.5 mm 不同燃烧器高度下的吸光值, 实验中发现, 10 mm 时锰吸光值最大, 本法选择燃烧器高度为 10 mm, 吸光度-燃烧器高度曲

线见图 1。

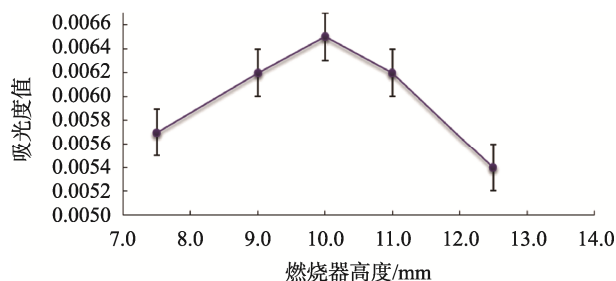


图 1 吸光度-燃烧器高度曲线($n=3$)

Fig.1 Absorbance-burner height curve ($n=3$)

3.2 助燃比的选择

火焰中燃烧气体由燃气与助燃气混合组成。应该根据测定需要, 选出最佳的助燃气和燃气流量。固定助燃气流量为 15 L/min, 改变燃气流量^[8]。确定最佳燃气流量为 2.4 L/min, 助燃比为 15:2.4。吸光度-燃气流量曲线见图 2。

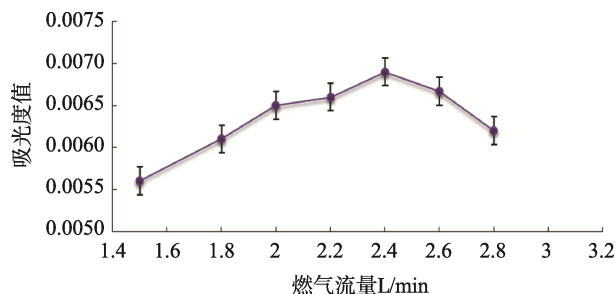


图 2 吸光度-燃气流量曲线($n=3$)

Fig.2 Absorbance-gas flow rate curve ($n=3$)

3.3 标准曲线的绘制

测定锰标准系列溶液 0.0、0.02、0.1、0.2、0.6、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 的吸光度。以标准系列溶液浓度为横坐标, 吸光度值为纵坐标, 绘制标准曲线^[9]。锰标准曲线回归方程 $Y=0.060X$, 相关系数为 1.0000。

3.4 方法检出限

用空白标准连续测定 20 次锰吸光值^[10], 其标准偏差为 0.0002 $\mu\text{g/mL}$, 标准曲线斜率为 0.0607。根据 3 倍标准偏差与对应的锰工作曲线斜率求出该方法锰的检出限为: 0.0099 mg/kg。

3.5 精密度实验

分别配制 0.500、1.00、5.00 mg/kg 低、中、高 3 个浓度锰回收率样品, 每个浓度重复测定 8 次^[11], 相对标准偏差在 0.66%~3.49%之间, 精密度在分析方法要求之内。结果如表 1。

3.6 回收率实验

应用本方法对奶粉进行 0.50、1.00、5.00 mg/kg 水平下平行 2 次加标回收检测^[12-15], 结果表明回收率在 93.6%~99.5%之间, 符合方法要求。实验结果见表 2。

3.7 实际样品的测定

采用建立的方法对 10 批乳粉样品进行平行测定, 结果表明在优化的最佳条件下样品检测结果精密度高、准确度高。实验结果见表 3。

表 1 精密度实验
Table 1 Precision experiment

序号	质量/g	浓度/(μg/mL)	体积/mL	结果/(mg/kg)	RSD/%
1	2.0062	0.0939	10.00	0.468	3.49
2	2.0000	0.0864	10.00	0.432	
3	2.0125	0.0948	10.00	0.471	
4	2.0124	0.0964	10.00	0.479	
5	2.0266	0.0981	10.00	0.484	
6	2.0123	0.0964	10.00	0.479	
7	2.0024	0.0923	10.00	0.461	
8	2.0021	0.0931	10.00	0.465	
9	2.0001	0.1978	10.00	0.989	
10	2.0052	0.1995	10.00	0.995	
11	2.0062	0.1986	10.00	0.990	0.66
12	2.0021	0.1978	10.00	0.988	
13	2.0065	0.1978	10.00	0.986	
14	2.0073	0.1953	10.00	0.973	
15	2.0084	0.1986	10.00	0.989	
16	2.0123	0.1978	10.00	0.983	
17	1.6037	0.7954	10.00	4.96	
18	1.6152	0.7962	10.00	4.93	
19	1.6105	0.8003	10.00	4.97	
20	1.6233	0.7953	10.00	4.90	1.44
21	1.6282	0.8012	10.00	4.92	
22	1.6102	0.8003	10.00	4.97	
23	1.6504	0.7987	10.00	4.84	
24	1.6781	0.8004	10.00	4.77	

表 2 回收率实验结果
Table 2 Results of recovery test

序号	质量/g	浓度/(μg/mL)	体积/mL	稀释倍数	结果/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	回收率/%	RSD%
1	5.0010	0.0133	10.00	1	0.00	0	/	0.00
2	5.0000	0.0117	10.00	1	0.00		/	
3	5.0208	0.0939	25.00	1	0.468	0.50	93.6	0.64
4	5.0303	0.0948	25.00	1	0.471		94.2	
5	5.0010	0.1978	25.00	1	0.989	1.00	98.9	0.60
6	5.0126	0.1995	25.00	1	0.995		99.5	
7	4.0125	0.7954	25.00	1	4.96	5.00	99.2	0.61
8	4.0356	0.7962	25.00	1	4.93		98.6	

表 3 样品检测结果
Table 3 Sample test results

序号	质量/g	浓度/(μg/mL)	体积/mL	结果/(μg/100 g)	RSD/%
1	2.0012	0.1321	10.00	66.0	1.22
	2.0038	0.1308	10.00	65.2	
2	2.0058	0.0638	10.00	31.8	1.10
	2.0042	0.0647	10.00	32.3	
3	2.0025	0.0852	10.00	42.5	0.66
	2.0126	0.0865	10.00	42.9	
4	2.0003	0.1234	10.00	61.8	0.57
	2.0054	0.1229	10.00	61.3	
5	2.0089	0.0767	10.00	38.2	1.65
	2.0072	0.0785	10.00	39.1	
6	2.0158	0.1095	10.00	54.3	1.03
	2.0124	0.1109	10.00	55.1	
7	2.0045	0.0985	10.00	49.2	1.56
	2.0012	0.1007	10.00	50.3	
8	2.0008	0.0692	10.00	34.6	0.82
	2.0007	0.0684	10.00	34.2	
9	2.0147	0.1348	10.00	66.9	0.53
	2.0126	0.1336	10.00	66.4	
10	2.0045	0.0954	10.00	47.6	0.60
	2.0157	0.0951	10.00	47.2	

4 结 论

本文采用火焰原子吸收法测定乳粉中的锰含量, 比石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子体发射光谱法简单易操作、成本低、重现性好等优点。通过绘制吸光度-燃烧器高度曲线和吸光度-燃气流量曲线来优选最佳燃烧器高度和燃气流量, 进行了检出限、精密度和回收率等方法学研究, 证实该方法精密度高、检出限低、准确度好, 值得推广使用。

参考文献

[1] 张燕. 用石墨炉原子吸收法测定奶粉中的锰[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(7): 128.
Zhang Y. Determination of manganese in milk powder by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Res Dev, 2007, 28(7): 128.

[2] GB 5009.242-2016 中华人民共和国国家标准 食品中锰的测定[S].
GB 5009.242-2016 People's Republic of China national standard-Determination of manganese in foods [S].

[3] 张道英, 徐晓燕, 李银保, 等. 火焰原子吸收光谱法对铁扫帚根中六种微量元素的测定[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(10): 29-32.
Zhang DY, Xu XY, Li YB, et al. Determination of six trace elements in the

roots of iron broomstick by flame atomic absorption spectrometry [J]. Guangdong Microel Sci, 2008, 15(10): 29-32.

[4] 熊海涛. 火焰原子吸收光谱法测定秦巴山区肉桂中几种微量元素[J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(5): 28-30.
Xiong HT. Determination of trace elements in cinnamonom cassia from Qinba mountains by flame atomic absorption spectrometry [J]. Study Trace Element Health, 2008, 25(5): 28-30.

[5] 翁禄. 超声搅拌悬浮液进样 FAAS 法测定茶叶中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(11): 1458-1460.
Weng L. Determination of trace elements in tea by FAAS with ultrasonic stirred suspension sampling [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2004, 24(11): 1458-1460.

[6] 其其格, 赵源, 高娃, 等. 电感耦合等离子体发射光谱仪法测定牛奶及奶制品中的微量元素[J]. 中国乳品工业, 2009, 37(2): 61-64.
Qi QG, Zhao Y, Gao W, et al. Determination of trace elements in milk and dairy products by ICP-AES [J]. China Dairy Ind, 2009, 37(2): 61-64.

[7] 李银保, 彭湘君, 余磊, 等. 火焰原子吸收光谱法对三尖杉中六种微量元素的测定[J]. 时珍国医国药, 2008, 19(1): 84-85.
Li YB, Peng XJ, Yu L, et al. Determination of six trace elements in cephalotaxus lanceolata by flame atomic absorption spectrometry [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2008, 19(1): 84-85.

[8] 李丹, 左金梁, 白璐, 等. 火焰原子吸收光谱法测定血府逐瘀方中微量

- 元素的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(4): 297–300.
- Li D, Zuo JL, Bai L, *et al.* Determination of trace elements in Xuefu Zhuyu prescription by flame atomic absorption spectrometry [J]. J Shenyang Pharm Univ, 2008, 25(4): 297–300.
- [9] 问思恩, 侯淑敏, 杨娟宁, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定兰州鲢中微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2006, (5): 47–49.
- Wen SE, Hou SM, Yang JN, *et al.* Determination of trace elements in Lanzhou catfish by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. Guangdong Microelement Sci, 2006, (5): 47–49.
- [10] 彭金年, 李银保, 彭湘君, 等. 微波消解-火焰原子吸收法对鼠曲草中六种微量元素的测定[J]. 广东微量元素科学, 2009, 16(6): 45–49.
- Peng JN, Li YB, Peng XJ, *et al.* Determination of six trace elements in sage by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. Guangdong Microelement Sci, 2009, 16(6): 45–49.
- [11] 吴立冬, 刘欢, 李晋成, 等. 火焰原子吸收法检测虾夷扇贝不同部位中重金属镉[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3313–3317.
- Wu LD, Liu H, Li JC, *et al.* Determination of heavy metal cadmium in different parts of scallops by flame atomic absorption spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(10): 3313–3317.
- [12] 周雪妹. 奶粉中 9 种微量元素的微波消解-原子吸收测定法[J]. 职业与健康, 2005, 21(7): 1005.
- Zhou XM. Determination of 9 trace elements in milk powder by microwave digestion-atomic absorption spectrometry [J]. Occup Health, 2005, 21(7): 1005.
- [13] 袁静. 微波消解-ICP-MS 测定土壤和底泥中 12 种重金属元素[J]. 中国环境监测, 2012, 28(5): 96–98.
- Yuan J. Determination of 12 metals in soil and sediment by microwave digestion and ICP-MS [J]. China Environ Monit, 2012, 28(5): 96–98.
- [14] 张清海, 廖朝选, 林绍霞, 等. 微波消解 ICP-MS 同时测定茶叶中的 35 元素[J]. 贵州科学, 2012, (6): 42–46.
- Zhang QH, Liao ZX, Lin SX, *et al.* Determination of 35 elements in tea by ICP-MS after microwave digestion [J]. Guizhou Sci, 2012, (6): 42–46.
- [15] 刘奋, 戴京晶, 林奕芝, 等. ICP-MS 测定食品中多种金属元素[J]. 现代预防科学, 2002, 29(1): 43–45.
- Liu F, Dai JJ, Lin YZ, *et al.* Determination of multi-elements in food by ICP-MS [J]. Mod Prev Sci, 2002, 29(1): 43–45.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



那斯琴高娃, 工程师, 主要研究方向为食品仪器分析检测。
E-mail: gaowa@mengniu.cn