

恒压消解-TXRF 测定核桃中的 16 种矿物元素

李猛

(淄博职业学院, 山东淄博 255314)

摘要: 建立了恒压湿法消解-全反射 X 射线荧光分析 (TXRF) 测定核桃中 K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr 和 Pb 等 16 种矿物元素的新方法。优化了恒压消解的最佳条件为: 180 °C 消解 4 h。以花粉标准物质为样品, 在最佳条件下进行消解、测定, 并计算得出 K 等 16 种矿物元素的仪器检出限 (LLD) 在 0.001~0.045 mg/L 范围, 方法检出限 (LDM) 在 0.003~0.144 mg/kg 范围, 这 16 种矿物元素的测定值均在花粉标准物质的认定值范围内。该方法前处理设备投资少、操作简单、样品用量少、检出限低, 将该方用于核桃中的 16 种矿物元素分析, 测定结果与 ICP-MS 法无显著性差异, 且相对标准偏差 (RSD) 在 0~3.9% 范围内。

关键词: 核桃; 矿物元素; 全反射 X 射线荧光分析法

文章编号: 1673-9078(2013)5-1170-1172

Determination of 16 Mineral Elements in Walnut by Total Reflection X-ray Fluorescence with Constant Pressure Digestion

LI Meng

(Zibo Vocational Institute, Zibo 255314, China)

Abstract: A method for the determination of 16 mineral elements, such as K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr and Pb in walnut was developed by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) with constant pressure digestion. The optimized temperature and time of the constant pressure digestion were 180 °C and 4 h, respectively. The certified reference material (CRM, GBW10026) was digested and determined. And the lower limit of detection (LLD) and the limit of determination (LDM) of different element in walnut were calculated. calculated to be 0.001~0.045 mg/L and 0.003~0.144 mg/kg, respectively. TXRF analytical results showed that the 16 mineral elements in the CRM consistent were within the standard value ranges. This method showed advantages in lower cost of the pretreatment equipment, easy operation, less sample consumption and low detection limit. The contents of 16 mineral elements in walnut determined by this method showed little difference with the results by ICP-MS. The relative standard deviations (RSD) of TXRF were lower than 3.9%.

Key words: walnut; mineral elements; total reflection X-ray fluorescence

核桃 (Walnut) 与扁桃、腰果、榛子并称为世界著名的“四大干果”, 另外和松子仁一样有“长寿果”的美誉。核桃富含亚油酸等多种脂肪、蛋白质、糖类、多种维生素、钙等多种矿物元素, 堪称营养之王。核桃的药用价值也很高, 在中医中应用广泛。《神农本草经》也将核桃列为久服轻身益气、延年益寿的上品。现代医学中关于核桃磷脂、不饱和脂肪酸、矿物元素的研究进一步表明核桃对脑神经具有很好的保健作用, 有健胃、止咳平喘、补血养气、润肺通便等功效, 对保护心血管、预防冠心病、中风、老年痴呆等是颇有裨益。国内外关于核桃开发与应用的研究颇多^[1-14], 其中也有一些是关于核桃中多种矿物元素测定的研所采用的方法主要有 AAS^[1,9]、AFS^[6]、ICP-AES^[6,11]、

收稿日期: 2013-01-06

作者简介: 李猛 (1980-), 男, 本科, 助教, 从事药品研究、检测与分析

究, ICP-MS^[8], 尚未见有采用 TXRF 法同时测定核桃中多种矿物元素的报道。本文采用恒压消解-全反射 X 射线荧光分析法对 2012 年淄博市张店区新生产的核桃样品中 K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Se、Rb 和 Sr 等 16 种元素的含量进行测定, 对核桃中矿物元素的充分利用具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

S2 PICOFOX 型全反射 X 射线荧光分析仪, TXRF, 德国布鲁克 AXS 公司; 7500 型电感耦合等离子体质谱仪, ICP-MS, 安捷伦科技; DHG-9051A 型干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; GS-II 型微机控温加热板, 上海新仪微波化学科技有限公司; K 等单元素标准溶液, 国家钢铁材料测试中心; 花粉成分

分析标准物质 (GBW10026, 简称花粉标准物质, 国家标准物质研究中心); 核桃采自淄博市张店区; 高纯硝酸和 H₂O₂, 德国 Merck; 所有器皿均经 1+1 的硝酸浸泡过夜后清洗; 实验用水为超纯水。

1.2 仪器条件

TXRF 仪器工作参数为: 负高压 40 keV, 瞬间电流 40 mA, 测试时间 1000 s。

1.3 实验方法

核桃去壳、木质隔膜、种皮及外被, 核桃仁经 60 °C 恒重, 粉碎后过 60 目筛, 称取 0.3 g 于微波消解罐中, 加入 8 mL 硝酸, 浸泡过夜后, 加入 0.5 mL H₂O₂, 180 °C 恒温恒压消解 4 h 后加入 0.5 mL H₂O₂, 继续加热浓缩, 定容至 5 mL, 经稀释后, 加入 100 μL 10 mg/L 的 Ga 内标溶液, 然后取一定量的样品置于样品托上烘干后, 按照 1.2 仪器条件进行测定。

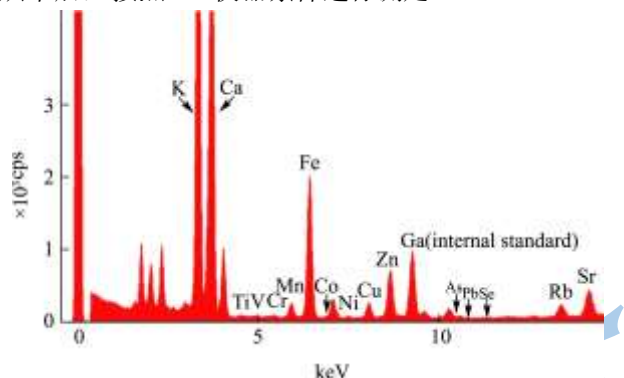


图 1 花粉标准物质 TXRF 谱图

Fig.1 The TXRF spectrum of the certified reference material (GBW10026) with constant pressure digestion

2 结果与讨论

2.1 消解时间的选择

固定恒压湿法消解的温度为 180 °C, 考察了消解时间分别为 3、4、5、6 h 对测定结果的影响。结果表明: 随着恒温时间的延长, 消解液越来越澄清, 样品消解的越完全, 当消解时间超过 4 h 以后消解液外观几乎一致, TXRF 法测定结果也没有显著性差异。因此, 本文选择 180 °C 恒压消解的时间为 4 h。

2.2 消解温度的选择

固定恒压湿法消解时间为 4 h, 考察了消解温度分别为 160、170、180、190 °C 时对测定结果的影响。结果表明: 随着消解温度的升高, 花粉标准物质的消解越来越完全, 消解液越澄清。180 °C 和 190 °C 时, TXRF 法测定结果没有显著性差异。因此, 本文确定恒温温度为 180 °C。

2.3 元素的检出限

选取花粉标准物质 (GBW10026) 为元素检出限

样品, 按 1.3 进行前处理, 在 1.2 仪器条件下进行测定, 分别计算仪器检出限 (LLD) 和方法检出限 (LDM), 结果见表 1, 花粉标准物质 TXRF 谱图见图 1。

表 1 仪器检出限和方法检出限 (n=11, 内标法)

Table 1 The LLD and LDM of TXRF method

元素	检出限/(mg/L)	定量下限/(mg/kg)
K	0.045	0.144
Ca	0.028	0.09
Ti	0.01	0.028
V	0.01	0.035
Cr	0.006	0.019
Mn	0.005	0.016
Fe	0.005	0.014
Co	0.002	0.006
Ni	0.002	0.007
Cu	0.002	0.006
Zn	0.002	0.007
As	0.001	0.003
Pb	0.002	0.008
Se	0.001	0.003
Rb	0.002	0.006
Sr	0.002	0.006

2.4 准确度测定

表 2 花粉标准物质 (GBW10026) 分析结果 (n=3)

Table 2 Analytical results of CRM of GBW10026

元素	认定值 w/(mg/kg)	测定值 w/(mg/kg)
K	5850±150	5945
Ca	3080±130	3109
Ti	20±4	22
V	0.46±0.08	0.55
Cr	0.51±0.09	0.56
Mn	22.7±0.6	22.9
Fe	212±10	220
Co	0.10±0.02	0.1
Ni	0.50±0.10	0.58
Cu	8.2±0.8	8.8
Zn	32±1	33
As	0.095±0.020	0.112
Se	0.03±0.01	0.03
Rb	6.4±0.3	6.5
Sr	13.2±0.7	13.3
Pb	0.25±0.04	0.27

按试验方法 1.3, 选取花粉标准物质 (GBW10026) 为方法准确度验证样品, 对其 K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Sr、Pb 等

16种矿物元素的含量进行测定,平行测定3次,取平均值,测定结果见表2。

2.5 样品测定

取2012年淄博市张店区新生产的核桃,按1.3方法进行前处理,分别用TXRF和ICP-MS进行测定,结果见表3。TXRF和ICP-MS的测定结果无显著性差异,两种方法均能很好地测定核桃中的16种矿物元素。恒压湿法消解-TXRF法测定这16种矿物元素的相对标准偏差(RSD)在0~3.9%之间,前处理设备投资少、操作简单、样品用量少、检出限低,适用于核桃中多种元素的同时测定。

表3 核桃样品中16种元素的测定结果(n=3)

Table 3 Analytical results of 16 elements in walnut

元素	TXRF		ICP-MS	
	测定值/(mg/kg)	RSD/%	测定值/(mg/kg)	RSD/%
K	4052±107	2.3	3940±79	1.8
Ca	471±10	1.9	463±11	2.1
Ti	14.4±0.2	1.4	14.6±0.1	0.7
V	0.01±0	0.0	0.01±0	0.0
Cr	5.82±0.14	2.2	5.86±0.08	1.4
Mn	99.7±1.8	1.6	100.1±1.5	1.4
Fe	38.8±0.4	0.9	38.3±0.4	1.0
Co	0.07±0	0.0	0.07±0	0.0
Ni	1.35±0.03	1.9	1.36±0.01	0.7
Cu	20.2±0.7	3.1	20.4±0.6	2.5
Zn	20.1±0.6	2.6	20.1±0.2	1.0
As	0.39±0.02	3.9	0.39±0.01	2.6
Se	4.53±0.02	0.4	4.52±0.01	0.2
Rb	11.5±0.2	1.3	11.5±0.07	0.5
Sr	2.61±0.05	1.9	2.62±0.04	1.5
Pb	0.18±0.01	3.3	0.19±0.01	3.1

3 结论

本方法采用恒压消解-TXRF分析方法同时测定了核桃中的K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Se、Rb和Sr等16种元素,测定结果与文献^[1,4,7,10]报道的结果基本一致,可以满足核桃中多种微量元素的快速、同时检测。

参考文献

[1] 朱冬,王磊,李超,等.核桃微量元素含量的测定[J].安徽农

业科学,2012,40(16):8947-8949

- [2] Xu H, Yan S, Wang Y, et al. Study on the Walnut Mechanical Characteristics and Shucking Technology Based on Finite Element Analysis[J]. Computer and Computing Technologies in Agriculture, 2012, 369: 577-586
- [3] Poulou S M, Bielinski D F, Shukitt-Hale B. Walnut diet reduces accumulation of polyubiquitinated proteins and inflammation in the brain of aged rats [J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2013, 24(5): 912-919
- [4] 张琦,程滨,赵瑞芬,等.不同品种核桃外观品质和矿质养分含量的比较研究[J].中国农学通报,2011,27(4):301-305
- [5] Gharibzahedi S M T, Mousavi S M, Hamed M, et al. Comparative analysis of new Persian walnut cultivars: nut/kernel geometrical, gravimetric, frictional and mechanical attributes and kernel chemical composition [J]. Scientia Horticulturae, 2011, 135(24): 202-209..
- [6] Muradoglu F, Oguz H I, Yildiz K, et al. Some chemical composition of walnut (*Juglans regia* L.) selections from Eastern Turkey [J]. African Journal of Agricultural Research, 2010, 5(17): 2379-2385.
- [7] 张甲生,孙春华,周淑贤.核桃仁中无机元素含量的测定[J].世界元素医学, 2009,16(23):38-40
- [8] 何仪川,史建新.核桃壳力学特性分析与试验[J].新疆农业大学学报,2009,32(6):70-75
- [9] Cosmulescu S, Baci A, Achim G, et al. Mineral composition of fruits in different walnut (*Juglans regia* L.) cultivars [J]. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj- Napoca, 2009, 37(2): 156-160
- [10] 刘立行.火焰原子吸收光谱法测定山核桃中微量元素[J].分析仪器,2008,39(2):20-22
- [11] Demirel S, Tuzen M, Saracoglu S, et al. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials [J]. Journal of hazardous materials, 2008, 152(3): 1020-1026
- [12] Özcan M M, İman C, Arslan D. Physico-chemical properties, fatty acid and mineral content of some walnuts (*Juglans regia* L.) types [J]. Agricultural Sciences, 2010, 1(2): 62-67
- [13] 刘安军,王玥玮,朱振元,等.核桃仁种皮多糖的提取及抑菌作用的研究[J].现代食品科技,2010,26(4):362-365
- [14] 董瑞,肖凯军,任源.H₃PO₄法制备核桃壳活性炭及其处理啤酒废水的研究[J].现代食品科技,2011,27(8):960-964