

# 微乳液直接进样 - 石墨炉原子吸收光谱法 测定食用油中的锰

陈尚龙, 刘全德\*, 李超, 李向华  
(徐州工程学院食品工程学院, 江苏 徐州 221008)

**摘要:** 建立微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中锰的方法, 研究微乳液形成的条件以及十二烷基硫酸钠的质量浓度、灰化温度、原子化温度对吸光度的影响。在单因素试验的基础上, 通过正交试验确定了最佳测定条件为十二烷基硫酸钠的质量浓度 4.0mg/mL、灰化温度 900℃、原子化温度 1900℃, 在此条件下, 测定食用油中锰的质量浓度为 37.49ng/mL, 精密密度为 1.86%, 检出限为 0.88ng/mL, 加标平均回收率为 101.8%, 相对标准偏差为 3.27%。微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中锰, 不需要进行复杂的样品前处理, 方法快速、准确、无污染, 具有较高的实用价值。

**关键词:** 微乳液; 直接进样; 石墨炉原子吸收光谱法; 食用油; 锰

## Determination of Manganese in Edible Oil by GF-AAS with Direct Injection of Microemulsion

CHEN Shang-long, LIU Quan-de\*, LI Chao, LI Xiang-hua  
(College of Food Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GF-AAS) coupled with direct injection was used to establish a determination method for manganese in edible oil. The formation conditions of microemulsion and the effects of  $C_{12}H_{25}NaO_4S$  concentration, ashing temperature and atomization temperature on absorbance were explored. Based on one-factor-at-a-time experiments, the optimal determination conditions were determined by orthogonal array design to be  $C_{12}H_{25}NaO_4S$  concentration of 4.0 mg/mL, ashing temperature of 900 °C and atomization temperature of 1900 °C. Under the optimal conditions, the content of manganese in edible oil was determined to be 37.49 ng/mL with a relative standard deviation of 1.86% and the detection limit of the method was 0.88 ng/mL. The average recovery rate for manganese in edible oil across three spike concentrations was 101.8% with a relative standard deviation of 3.27%. Therefore, this method is rapid, accurate and applicable without pollution and complex sample pretreatments.

**Key words:** microemulsion; direct injection; graphite furnace atomic absorption spectrophotometry; edible oil; manganese  
中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2011)18-0278-04

锰是人体必需的微量元素之一, 具有重要的生理功能和营养作用, 参与多种酶的组成, 影响酶的活性。它还是构成人体骨骼所必需的微量元素, 也是制取甲状腺素非常重要的物质, 摄入锰过多或过少都会对人体健康产生不良影响。正因为锰与人体有着如此密切的关系, 所以合理、科学地摄取和补充锰元素是非常必要的, 人体中锰元素主要是从食物中摄取<sup>[1-3]</sup>。

在测定食用油中微量元素时, 样品的前处理方法常

常采用湿法消解和干法灰化<sup>[4-6]</sup>, 湿法消消耗酸多, 污染环境; 而干法灰化耗时长, 操作繁琐。为了避免复杂的样品前处理, 目前常见的有两种解决方法: 一是采用有机溶剂溶解油样进行测定, 但这种方法需要采用昂贵的有机金属化合物来配制标准溶液, 分析成本较高; 二是将油转化为微乳液体系进行直接进样分析<sup>[7-9]</sup>。

以食用油为对象, 正丁醇为助乳化剂, 研究微乳液形成的条件。首先采用单因素试验和正交试验相结合

收稿日期: 2011-06-18

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(10KJD550004)

作者简介: 陈尚龙(1982—), 男, 助理实验师, 硕士, 研究方向为食品分析。E-mail: longfeng821003@163.com

\* 通信作者: 刘全德(1958—), 男, 副教授, 本科, 研究方向为食品分析。E-mail: lqd@xzit.edu.cn

的方法优化测定条件,然后在此基础上建立微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定食用油中锰的分析方法。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

食用油为福临门天然谷物调和油 市售;浓  $\text{HNO}_3$  为优级纯;正丁醇、柠檬酸、磷酸二氢铵、抗坏血酸、十二烷基硫酸钠、硫酸铵和酒石酸均为分析纯;锰标准溶液(质量浓度  $1\text{mg/mL}$ ) 国家化学试剂质检中心;水为超纯水(电阻率  $18.2\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ );氩气(纯度大于  $99.99\%$ );玻璃器皿均用  $5\%$  硝酸浸泡  $24\text{h}$  以上。

### 1.2 仪器与设备

TAS-990 原子吸收分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司; Cascada™BIO 型实验室超纯水系统 美国 PALL 公司; FA-2004B 电子天平 上海越平科学仪器有限公司; 移液器 德国艾本德公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 仪器工作条件和石墨炉加热程序

石墨炉原子吸收分光光度计工作条件见表 1, 石墨炉加热程序见表 2。

表 1 石墨炉原子吸收分光光度计工作条件  
Table 1 Working conditions of GF-AAS

元素	波长/nm	光谱带宽/nm	灯电流/mA	载气	进样体积/ $\mu\text{L}$
锰	279.5	0.2	2.0	高纯氩气	10

表 2 石墨炉加热程序  
Table 2 Heating program of graphite furnace

程序	温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/s	保持时间/s	载气流量/( $\text{mL}/\text{min}$ )
干燥	90	10	10	中/300
	130	10	10	中/300
灰化	900	20	20	大/450
原子化	1900	0	3	停气
净化	2200	0	2	大/450

#### 1.3.2 基体改进剂溶液的配制

分别称取  $5.00\text{g}$  柠檬酸、磷酸二氢铵、抗坏血酸、十二烷基硫酸钠、硫酸铵和酒石酸于  $50\text{mL}$  容量瓶中,用  $0.15\text{mol/L}$   $\text{HNO}_3$  溶液定容至刻度,配制成质量浓度为  $100\text{mg/mL}$  的基体改进剂溶液。

#### 1.3.3 标准工作曲线的绘制

用  $0.15\text{mol/L}$   $\text{HNO}_3$  溶液将锰标准溶液逐级稀释至质量浓度为  $2.5\mu\text{g/mL}$  的锰标准工作液。取 6 只  $10\text{mL}$  容量瓶,分别加入  $1\text{mL}$  食用油和  $0.4\text{mL}$  十二烷基硫酸钠溶液,然后依次加入锰标准工作液  $0$ 、 $20$ 、 $40$ 、 $60$ 、 $80$ 、 $100\mu\text{L}$ ,用  $0.15\text{mol/L}$   $\text{HNO}_3$  溶液补足水相至  $0.5\text{mL}$ ,用正丁醇定容至

$10\text{mL}$ ,摇匀使之形成透明、稳定的微乳液,最终使容量瓶中锰的外加质量浓度分别为  $0$ 、 $5$ 、 $10$ 、 $15$ 、 $20$ 、 $25\text{ng/mL}$ ,按实验方法配制空白溶液。在最佳测定条件下,测定各容量瓶中溶液的吸光度,根据标准加入法,计算食用油中锰的含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 微乳液的制备

食用油、正丁醇及水的用量对形成稳定的微乳液和吸光度的测定均有影响<sup>[7-12]</sup>。固定其中两相,改变剩余一相,进行试验,发现形成微乳液的最佳条件为油样体积  $1.0\text{mL}$ 、水相体积  $0.5\text{mL}$ 、正丁醇体积  $8.5\text{mL}$  时,即三者的体积比为  $2:1:17$ 。当油样体积超过  $1.5\text{mL}$  或水相体积超过  $1.0\text{mL}$  时,形成的微乳液浑浊、不稳定,放置一段时间后分层。为了保证实验具有较高灵敏度,油样被稀释的倍数不宜过大,实验选择油相体积为  $1.0\text{mL}$ ;若水相体积过大,则形成均匀、透明、稳定的微乳液难度增大,因此在满足实验要求的前提下,尽可能选择较小体积的水相,实验选择水相体积为  $0.5\text{mL}$ 。正丁醇体积可以在较大范围内调节,油样中锰含量高,可以增大正丁醇的体积,起稀释作用;油样中锰含量低,可以减少正丁醇的体积。但当油样体积为  $1.0\text{mL}$ 、水相体积为  $0.5\text{mL}$  时,正丁醇体积不能低于  $6.5\text{mL}$ ,否则,形成的微乳液浑浊、不稳定。

### 2.2 单因素试验

#### 2.2.1 基体改进剂的选择及其质量浓度对吸光度的影响

在微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定微量元素过程中,基体改进剂及其质量浓度的选择非常重要<sup>[13]</sup>。比较柠檬酸、磷酸二氢铵、抗坏血酸、十二烷基硫酸钠、硫酸铵和酒石酸这 6 种基体改进剂对吸光度的影响,结果见图 1。

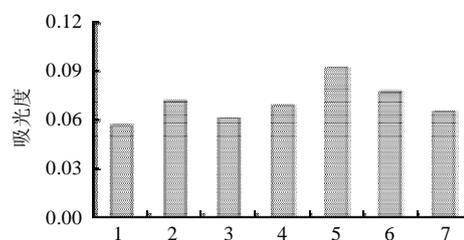


图 1 不同基体改进剂对吸光度的影响  
Fig.1 Effect of matrix modifier on absorbance

由图 1 可知,十二烷基硫酸钠的增敏效果最显著,同时对吸收峰的峰形也有改善。因此,实验选择十二

烷基硫酸钠作为基体改进剂。

固定其他条件下,只改变样品中十二烷基硫酸钠的质量浓度,测定其吸光度,结果见图2。

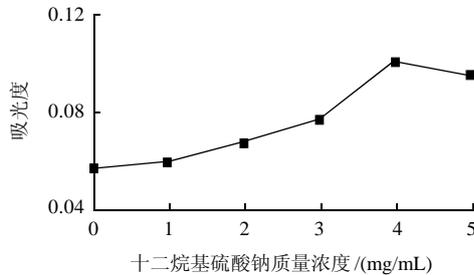


图2 十二烷基硫酸钠质量浓度对吸光度的影响  
Fig.2 Effect of  $C_{12}H_{25}NaO_4S$  concentration on absorbance

由图2可知,待测样品中十二烷基硫酸钠质量浓度低于4.0mg/mL,吸光度随质量浓度的增加逐渐升高;待测样品中十二烷基硫酸钠质量浓度为4.0mg/mL时,吸光度达到最大值;此后随着十二烷基硫酸钠质量浓度的增加,吸光度有所降低。

### 2.2.2 灰化温度对吸光度的影响

在微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定微量元素过程中,灰化温度是影响测定结果比较明显的因素之一。固定其他条件,只改变灰化温度,测定其吸光度,结果见图3。

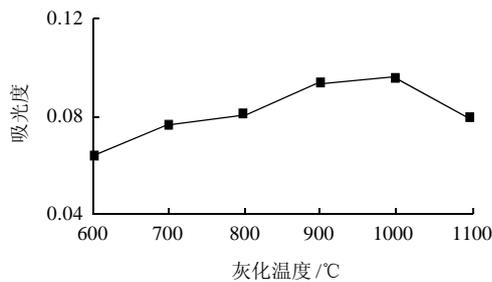


图3 灰化温度对吸光度的影响  
Fig.3 Effect of ashing temperature on absorbance

由图3可知,灰化温度低于1000℃,吸光度随灰化温度的升高逐渐增加;灰化温度低于1000℃时,灰化不完全,导致吸光度偏低;灰化温度为1000℃时,吸光度达到最大值;此后随着灰化温度的升高,吸光度有所降低。

### 2.2.3 原子化温度对吸光度的影响

在微乳液直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定微量元素过程中,原子化温度也是影响测定结果比较明显

的因素之一。固定其他条件,只改变原子化温度,测定其吸光度,结果见图4。

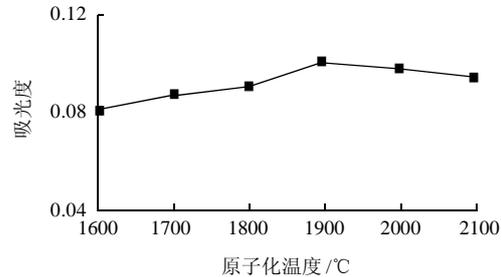


图4 原子化温度对吸光度的影响  
Fig.4 Effect of atomization temperature on absorbance

由图4可知,原子化温度低于1900℃时,吸光度随原子化温度的升高逐渐增加;原子化温度为1900℃时,吸光度达到最大值;此后随着温度的升高,吸光度逐渐降低。

### 2.3 食用油微乳液的最佳形成条件

在单因素试验的基础上,以十二烷基硫酸钠的质量浓度、灰化温度、原子化温度为影响因素,以吸光度为指标,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验,试验设计及结果见表3,对试验结果进行方差分析见表4。

表3 食用油微乳液最佳形成条件正交试验设计及结果  
Table 3 Orthogonal array design and corresponding experimental results

试验号	A 十二烷基硫酸钠的质量浓度/(mg/mL)	B 灰化温度/℃	C 原子化温度/℃	D 空列	吸光度
1	1(3.0)	1(900)	1(1700)	1	0.079
2	1	2(1000)	2(1800)	2	0.073
3	1	3(1100)	3(1900)	3	0.054
4	2(4.0)	1	2	3	0.096
5	2	2	3	1	0.101
6	2	3	1	2	0.080
7	3(5.0)	1	3	2	0.106
8	3	2	1	3	0.099
9	3	3	2	1	0.068
$k_1$	0.069	0.094	0.086	0.083	
$k_2$	0.092	0.091	0.079	0.086	
$k_3$	0.091	0.067	0.087	0.083	
R	0.024	0.026	0.008	0.004	

表4 食用油微乳液最佳形成条件正交试验方差分析  
Table 4 Variance analysis of orthogonal array experimental results

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F值	显著性
A	0.00106	2	0.00053	43.00	*
B	0.00126	2	0.00063	51.11	*
C	0.00011	2	0.00006	4.62	
D	0.00002	2	0.00001		
总和	0.00246	8			

注:  $F_{0.05(2,2)}=19.00$ ; \* .影响显著,  $P < 0.05$ 。

由表3可知,3个因素对吸光度的影响顺序为 $B > A > C$ ,即灰化温度>十二烷基硫酸钠的质量浓度>原子化温度,其中灰化温度对吸光度的影响最强;最佳测定条件为 $A_2B_1C_3$ ,即十二烷基硫酸钠的质量浓度4.0mg/mL、灰化温度900℃、原子化温度1900℃。由表4可知,十二烷基硫酸钠的质量浓度和灰化温度对吸光度的影响显著( $P < 0.05$ ),原子化温度对吸光度的影响不显著。

为了进一步验证正交试验结果的可靠性与重现性,在最佳测定条件下,重复测定6次,得到吸光度的平均值为0.110,相对标准偏差为1.86%,较正交试验中最大吸光度有所提高,并且具有较好的稳定性,即达到较好的优化效果,故 $A_2B_1C_3$ 为最佳测定条件。

#### 2.4 定量方式的选择

选择标准曲线法作为定量方式将会使本方法更加简单、快速和实用,但是微乳液和水溶液的基体差别较大,导致在同一测定条件下二者的响应差别较大,为了使定量结果准确、可靠,要求在配制标准溶液时也经过同样的乳化过程,这就需要不含待测元素的标准油样,但目前还难以获得这种标准油样,为了解决上述问题,实验采用标准加入法进行定量分析,可以有效地消除这种由于无法做到完全匹配而产生的分析误差<sup>[7,14]</sup>。

#### 2.5 标准工作曲线和检出限

在最佳测定条件下,测定锰标准系列溶液的吸光度,以质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线,得线性回归方程为 $A = 0.0102C + 0.0383$ ,线性相关系数为0.9991。对空白溶液进行连续12次测定,计算标准偏差( $\sigma$ ),再根据标准工作曲线的斜率( $b$ ),由 $3\sigma/b$ 计算出检出限<sup>[15]</sup>为0.88ng/mL。

#### 2.6 样品测定和方法的精密度实验

按1.3.3节方法配制6组平行溶液,在最佳测定条件下测定,根据标准加入法,计算出食用油中锰的质量浓度为37.49ng/mL,精密度(RSD)为1.86%。

#### 2.7 加标回收率实验

表5 加标回收率测定<sup>[16]</sup>

Table 5 Spike recovery rates for manganese in edible oil

待测样品质量 浓度/(ng/mL)	加标质量 浓度/(ng/mL)	测定质量 浓度/(ng/mL)	加标回收 率/%	平均回收 率/%	RSD/ %
3.75	1.00	4.73	98.0		
3.75	3.00	6.85	103.3	101.8	3.27
3.75	9.00	13.12	104.1		

由表5可知,加标回收率在98.0%~104.1%之间,平均值为101.8%,相对标准偏差为3.27%,表明用本方

法测定食用油中锰的含量,准确可靠。

### 3 结 论

实验研究了微乳液的形成条件、系统地分析了影响食用油中锰测定的因素,在单因素试验的基础上,通过正交试验确定了最佳测定条件为十二烷基硫酸钠的质量浓度4.0mg/mL、灰化温度900℃、原子化温度1900℃。在此条件下,测定食用油中锰的质量浓度为37.49ng/mL,精密度1.86%,检出限0.88ng/mL,加标平均回收率101.8%,相对标准偏差3.27%。

#### 参考文献:

- [1] 赵燕俐,宫小芳.火焰原子吸收光谱法测定蔬菜中微量元素锰的含量[J].内蒙古农业大学学报:自然科学版,2010,31(1):261-264.
- [2] 王新平,王春燕.微乳液进样火焰原子吸收光度法测定食品中的微量锰[J].光谱学与光谱分析,2002,22(1):163-164.
- [3] 张辉,唐杰.原子吸收光谱法测定蔬菜中的铁、锰、铜、铅和镉[J].光谱实验室,2011,28(1):72-74.
- [4] BLAKE C, BOURQUI B. Determination of lead and cadmium in food products by graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. Atomic Spectroscopy, 1998, 19(6): 207-213.
- [5] AFRIDI H, KAZI T, ARAIN M, et al. Determination of cadmium and lead in biological samples by three ultrasonic-based samples treatment procedures followed by electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Journal of AOAC International, 2007, 90(2): 470-478.
- [6] 于海峰,王芳,孙玉洁,等.刺山柑种子油中矿物质元素含量的测定[J].塔里木大学学报,2008,20(4):26-29.
- [7] 吴晓云,向国强,温圣平,等.微乳液进样-火焰原子吸收光谱测定食用油中的钙[J].河南工业大学学报:自然科学版,2010,31(3):8-11.
- [8] 李胜清,贺小敏,杜平,等.微乳液进样-石墨炉原子吸收光谱法测定生物柴油及其原料菜籽油中铅含量[J].光谱学与光谱分析,2008,28(10):2431-2435.
- [9] 曹光进,李华建,罗兰.微乳液进样石墨炉原子吸收光谱法测定色拉油中铅[J].中国卫生检验杂志,2006,16(11):1381-1382.
- [10] LAKATOS J, BAGDI G, LAKATOS I, et al. Application of emulsions for direct flame atomic absorption spectrometric analysis of organic liquids [J]. Microchemical Journal, 1996, 54(3): 303-319.
- [11] BURGUERA J, BURGUERA M. Pretreatment of oily samples for analysis by flow injection-spectrometric methods[J]. Talanta, 2011, 83(3): 691-699.
- [12] DE J A, SILVA M M, VALE M G. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry[J]. Talanta, 2008, 74(5): 1378-1384.
- [13] 冯立顺,刘洪燕.石墨炉原子吸收法测定金属过程中常用基体改进剂效用分析[J].福建分析测试,2007,16(3):46-48.
- [14] 刘圣昔,李斌.原子吸收光谱分析中化学干扰的消除方法[J].中国卫生检验杂志,2007,17(4):744-745.
- [15] 王北洪,马智宏,付伟利.密封高压消解罐消解-原子吸收光谱法测定土壤重金属[J].农业工程学报,2008,24(增刊2):255-259.
- [16] 郭金英,李丽,刘开永,等.石墨炉原子吸收光谱直接进样法测定红葡萄酒中铅[J].食品科学,2009,30(18):233-236.