

海参中微量元素的分析

李静 周曾昊 康继韬 管华诗
(青岛海洋大学)

关键词 海参, 微量元素, 原子吸收, 交流示波, 滴定

提要 本文用原子吸收分光光度法研究黑乳参 (*Holothuria nobilis Selenka*) 和刺参 (*Stichopus japonicus Selenka*) 样品的消化方法, 并测定样品中 11 种微量元素 (K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cd, Pb, Zn) 的含量。结果表明, 这些海参样品, 用干法或湿法消化均可得到满意结果。作者还将部分元素的分析结果与阳极溶出伏安法和交流示波极谱滴定法相对照, 其结果一致。

海参经济价值很高, 素以营养丰富而著称。人们对海参成分已作过不少研究, 但多为常量组分的分析, 对其微量成分研究甚少。本文用火焰原子吸收分光光度法研究海参样品的消化方法和有关条件, 分别测定黑乳参 (*Holothuria nobilis Selenka*) 刺参 (*Stichopus japonicus Selenka*) 和干贝中 11 种微量元素 (K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Pb, Cd, Zn) 的含量, 并用阳极溶出伏安法和交流示波极谱滴定法对其中一些元素作对照分析, 所得结果一致。

一、仪器与试剂

1. 仪器

WFX-1A 型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂), AD-2 型极谱仪(江苏金坛电子仪器厂), LS-1A 型交流示波极谱测定仪(山东电讯七厂)。

2. 试剂

(1) 混合酸消化液

$H_2SO_4:HNO_3:HClO_4:H_2O = 20:100:40:100$ 。

(2) NH_3-NH_4Cl 缓冲液 用水将 6g NH_4Cl 及 39 ml 浓氨水稀释至 1000 ml。

(3) 元素标准贮备液 用优级纯或分析纯的相应元素的金属或化合物将 K, Ca, Mg, Cu, Pb, Cd, Zn, Fe, Co, Ni, Mn 配制成 1000 ppm 的标准贮备溶液。

(4) 元素标准使用液 由相应元素的 1000 ppm 的标准贮备溶液稀释制得。

(5) 实验用水均为二次蒸馏水, 酸均为优级纯, 其余试剂均为分析纯。

二、试样的消化方法^[1-8]

1. 试样的制备

用水浸泡海参样品(干)一昼夜, 仔细清洗附着于表面的草木灰等物, 除去内脏。将可食部分在低温中干燥, 用玛瑙研钵研磨成粉状(约 40—60 目)。

全参样品不去除内脏, 同上处理制得。

2. 试样的消化

(1) 干法消化法 称取 40—60 目海参干样品 1 g 于 40 CC 瓷坩埚(带柄)中, 于 200℃ 马弗炉内炭化 2 h, 然后升温至 500℃ 使其灰化。灰化时间分别为 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 h。冷却, 加入 2 ml 浓 HNO_3 , 尽量使内容物溶解。将所得液在低温中蒸发至近干, 再移入马弗炉中, 于 500℃ 继续灰化 2 h。冷却, 加入 2 ml

浓 HNO_3 溶解残渣。将溶液转移至 50 ml 容量瓶中,用蒸馏水稀至刻度。

(2) 湿化消化法 分别在玻璃三角瓶中用常压消化法和在聚四氟乙烯 (PTFE) 消化器中用密闭消化法消化海参试样。在 1 g 干试样中分别加入不同量 (10, 15, 20 ml) 的混合酸消化液,消化不同时间 (2—8 h)。冷却,分别转移,定容于 50 ml 容量瓶中。

(3) 消化液的测定^[9] 在上述各种条件下制得的消化液,可直接用于原子吸收分光光度法测量。各元素的测量条件选择见表 1,测定结果见图 1, 2 和表 2。

由图 1, 2 看出,当采用干法消化海参样品时,其灰化时间之长短因元素而异。样品中的 K, mg, Pb, Fe, Co, 等元素,灰化 2 h 已足够,而 Cu 和 Ca 所需灰化时间至少为 4 h, Zn, Mn 为 6 h, Ni, Cd 为 8—9 h。在达到各元素的适宜灰化温度后,继续延长灰化时间,某些元素的测定值将发生不同程度的下降。如:当 Zn, Mn, Co, Ni 四元素灰化时间分别大于 16, 10, 16, 12 时,其测值趋向下降。因此,在分析海参样品中的 11 种元素时,其灰化时间控制在 8—10 h 为宜。若只需测定其中的部分元素,可根据要求选择相应的灰化时间。

表 2 表明,用常压混合酸消化法消化 1 g 干样品 (40—60 目);需用 15 ml 混合酸,加热回流 2—2.5 h,用该方法测定 11 种元素可达到满意结果。如果消化时间少于 2 h,混合酸用量少于 15 ml,样品中 Co, Ni, Mn 就不能全部释放而使测值偏低。聚四氟乙烯在密闭容器内消化,用同量的混合酸,在 100℃ 下水浴消化 4 h 即可完成。两种消化方式相比,前者较为省时,但易受器皿及环境因素的污染,后者消化时间稍长,而安全可靠。对于 K, Ca, Mg, Fe, Cu, Pb, Cd 等元素,在上述适宜条件下,两种方式所得结果一致。而对于 Mn, Ni 等元素,PTFE 消化法结果高于常压消化法。

(4) 干湿消化法结果比较 为比较干法和湿法消化海参样品的结果,取同批处理的海南

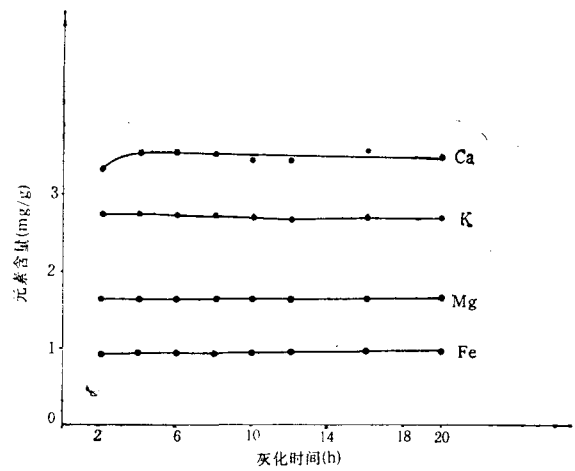


图 1 样品灰化时间的影响

Fig. 1 Effect of ashing time on determination

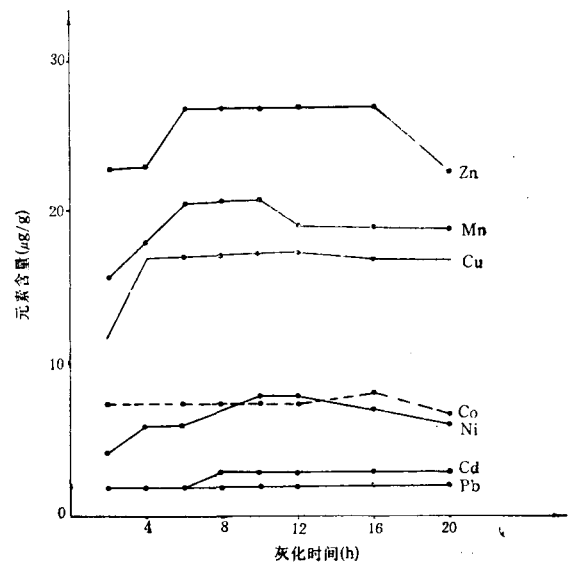


图 2 样品灰化时间的影响

Fig. 2 Effect of ashing time on determination

黑参干样品,分别在最佳条件(干法:样品于 500℃ 下灰化 8 h;湿法:用 15 ml 混合酸在 PTFE 容器中,100℃ 水浴消化 4 h)下消化和测定,结果见表 3。

结果表明,用两种消化法测定 Mg, Cd 的结果完全一致。其余元素除 Pb 外,湿法结果均低于干法,平均低 10% 左右。Pb 与其它元素不同,干法消化结果低于湿法,这可能是由于干法消化法在 500℃ 下灰化样品的时间较长,

表1 各元素原子吸收分析参数选择

Tab. 1 Selection of parameters for atomic absorption analysis of elements

元素	K	Ca	Mg	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Co	Ni	Mn
工作波长(A)	7666.5	4231.5	2855.5	3251.5	2837.5	2291.5	2143	2483	2412	2324	2797
灯电流(mA)	5	5	4	6	5	4	6	4	5	6	6
燃助比 ¹⁾	80/400	80/400	90/500	80/400	60/400	70/400	80/400	80/530	70/460	70/380	80/530

1): 燃料气为乙炔, 助燃气为空气

表2 湿法消化条件实验结果 (1g 干样品)

Tab. 2 Results of condition tests by wet-digestive method (1 g dry sample)

元素	常压湿法							PTFE 封闭消化		
	混合酸用量 ¹⁾ (ml)			消化时间 ²⁾ (h)				消化时间 ²⁾ (h)		
	10	15	20	1	2	2.5	3	4	6	8
K(mg/g)	0.268	0.249	0.250	0.257	0.249	0.249	0.256	0.249	0.269	0.269
Ca(mg/g)	3.049	3.058	3.060	2.851	3.058	—	3.049	3.186	3.070	3.110
Mg(mg/g)	0.897	0.899	0.900	0.900	0.899	0.898	0.897	0.899	0.900	0.900
Cu(μg/g)	2.577	2.546	2.566	2.565	2.564	2.561	2.557	2.365	2.323	2.574
Pb(μg/g)	1.957	2.453	2.455	2.454	2.453	2.459	2.446	2.372	2.185	2.375
Cd(μg/g)	—	0.638	0.638	0.639	0.638	0.638	0.637	0.545	0.547	0.547
Zn(μg/g)	28.43	28.51	25.18	26.85	28.51	—	26.76	27.55	27.58	29.48
Fe(mg/g)	0.108	0.108	0.117	0.108	0.108	0.117	0.108	0.108	0.126	0.144
Co(μg/g)	4.651	6.665	6.00	5.999	6.665	6.657	5.980	5.329	5.334	5.334
Ni(μg/g)	4.368	5.256	4.383	4.382	—	4.375	4.368	5.259	5.264	—
Mn(μg/g)	3.154	6.341	—	3.164	—	6.324	6.313	7.915	7.913	7.923

1) 消化时间为 2 h, 2) 混合酸用量为 15 ml。

表3 干湿消化法测定结果比较 (1g 干样品)

Tab. 3 Comparison of results of dry- and wet-digestive method (1 g dry sample)

元素	K	Ca	Mg	Cu	Pb	Cd	Zn	Fe	Co	Ni	Mn
	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(mg/g)	(μg/g)	(μg/g)	(μg/g)
干法	1.938	2.710	0.899	17.35	2.055	2.544	26.95	0.207	7.478	7.882	22.16
常压湿法	1.705	2.360	0.899	15.95	2.904	2.548	23.45	0.162	7.319	7.000	17.51

造成部分 Pb 挥发损失而使其测值偏低, 特别在温度控制高于该温度时, 则更为严重。

统观海参样品中 11 种微量元素, 消化海参样品采用干法消化法为优。具有消化完全, 不需要引入多量无机酸, 有利于降低测定的空白

值。考虑到干法消化可能产生 Pb 挥发丢失, 应注意将温度控制在 500℃ 以下。

三、若干水产品中微量元素的测定

取 1g 磨碎 (40—60 目) 的水产干样品, 置

表 4 若干水产品中微量元素的测定结果(干法消化)

Tab. 4 Results of micro-elements analysis of some aquatic products (dry-digestive method)

结果 元素	K (mg/g)	Ca (mg/g)	Mg (mg/g)	Cu (μ g/g)	Pb (μ g/g)	Cd (μ g/g)	Zn (μ g/g)	Fe (mg/g)	Co (μ g/g)	Ni (μ g/g)	Mn (μ g/g)
样品											
刺参(带内脏)	0.65	5.15	0.90	20.5	2.06	1.90	71.5	0.14	6.13	6.14	44.4
刺参(无内脏)	1.74	1.09	0.90	14.5	2.05	1.65	71.5	0.16	6.79	7.87	53.7
干 贝	7.03	0.11	0.79	12.8	2.06	3.80	26.0	0.35	6.15	5.27	44.4
黑 乳 参	1.94	2.71	0.90	17.3	2.06	2.54	26.9	0.21	7.48	7.88	22.2

于 200℃ 的马弗炉中炭化 2 h, 再于 500℃ 下灰化 8 h, 冷却后用 2 ml 浓 HNO₃ 溶解残渣(尽可能溶解)。所得溶液小火蒸发至干, 复置于 500℃ 马弗炉中继续焙烧 2 h, 冷却, 加入 2 ml 浓 HNO₃ 溶解, 用水定容于 50 ml 容量瓶中。

若用湿法消化样品, 则在 1 g 干样中加入 15 ml 混合酸消化液, 放在三角瓶(上盖小漏斗)中加热回流 2.5 h 或放在聚四氟乙烯消化器中, 100℃ 水浴消化 4 h, 冷却, 定容于 50 ml 容量瓶中。

若干水产品测定结果见表 4。

四、对照实验

为验证实验结果, 用阳极溶出伏安法和交流示波极谱滴定法分别对海参样品中 Cu, Zn, Ca 的原子吸收分析结果作验证。

阳极溶出伏安法分析步骤是, 取海参干法消化液 2.0 ml 于电解池中, 加入 5 ml NH₃-NH₄Cl 缓冲液 (pH = 10), 加入适量水使总体积为 15 ml。用 Na₂SO₃ 除氧。以汞膜电极为工作电极, Ag-AgCl 电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极构成三电极体系, 进行测定。在十瓦速搅拌下, 于 -1.3 伏富集 2 min, 静止 30 s 后, 电压扫描至 -0.1 V。用标准加入法定量。

若分析湿法消化液, 应将试液低温蒸干后

再按上述步骤测定。

在 NH₃-NH₄Cl 缓冲液中用交流示波极谱滴定法测定 Ca, 用 Zn 作指示剂, 用 EGTA 滴定海参消化液中的 Ca, 由示波器上 Zn 缺口的消失指示终点。测定结果列于表 5 中。由表 5 看出, 用三种方法测定海参样品, 其结果基本一致。

表 5 海参中 Zn, Cu, Ca 的对照实验

Tab. 5 Results of comparative test of zinc, copper and calcium in sea cucumber

方 法	Zn(μ g/g)	Cu(μ g/g)	Ca (mg/g)
原子吸收分析	26.95	17.35	2.71
阳极溶出伏安法	29.00	15.47	—
示波极谱滴定法	—	—	2.78

五、回收率与精密度

选择含量较高的 K 和较低的 Zn, Cu, 测定其回收率, 并以 Fe, Mg, Pb 按同样步骤测定方法精密度, 结果列于表 6, 7。由表 6 和 7 看出, 海参样品以干、湿法消化, 原子吸收分光光度法测定 K, Zn, Cu 回收率均在 70% 以上。以 Fe, Mg, Pb 所做的精密度实验表明两种消化方法均可得出满意结果。标准偏差为 0.001—0.3, 变动系数为 0.1—9%

表6 回收率实验结果 (1g 干样品)
Tab. 6 Results of recovery tests (1g dry sample)

元素 结果 条件	干法消化法			湿法消化法		
	加入量	测得量	回收(%)	加入量	测得量	回收(%)
K(mg)	1.15	0.91	76.6	1.30	0.96	73.9
	1.15	0.94	81.7	1.30	0.95	73.1
	1.15	0.94	81.6	1.30	0.95	73.1
	2.55	1.88	81.7	2.60	2.00	76.9
	2.55	1.94	76.0	2.60	2.00	76.9
	2.55	1.94	76.0	2.60	2.00	76.9
Zn(μ g)	25.0	21.7	86.9	25.0	23.6	90.4
	25.0	21.8	87.1	25.0	21.4	97.6
	25.0	21.8	87.0	25.0	23.5	94.1
	50.0	45.2	90.5	50.0	47.1	94.2
	50.0	43.6	87.1	50.0	47.1	94.2
	50.0	43.6	87.1	50.0	47.1	94.2
Cu(μ g)				50.0	42.8	85.6
				50.0	42.8	85.6
				50.0	42.8	85.6
				100.0	85.7	85.7
				100.0	83.8	83.8
				100.0	85.6	85.6

表7 精密度实验结果 (1g 干样品)
Tab. 7 Results of precision tests (1 g dry sample)

元素	消化方法	测定次数							标准偏差	变动系数 (%)	置信区间
		1	2	3	4	5	6	7			
Mg (mg/g)	干法	0.899	0.899	0.900	0.900	0.898	0.898	0.898	0.001	0.10	0.899 \pm 0.001
	常压湿法	0.898	0.900	0.898	0.898	0.900	0.900	0.898	0.002	0.17	0.898 \pm 0.001
	PTFE 封闭湿法	0.900	0.901	0.900	0.901	0.899	0.898	0.900	0.001	0.15	0.900 \pm 0.001
Fe (mg/g)	干法	0.207	0.206	0.180	0.189	—	—	—	0.013	6.8	0.196 \pm 0.024
	常压湿法	0.162	0.180	0.162	—	—	—	—	0.010	6.2	0.168 \pm 0.032
	PTFE 封闭湿法	0.153	0.179	0.162	—	—	—	—	0.013	8.0	0.165 \pm 0.042
Pb (μ g/g)	干法	2.06	2.05	2.06	2.06	2.05	2.05	2.05	0.005	0.26	2.05 \pm 0.01
	常压湿法	2.94	3.43	2.94	2.94	3.44	2.94	—	0.3	1.1	3.01 \pm 0.32
	PTFE 封闭湿法	3.13	3.33	3.80	3.32	3.80	3.32	2.84	0.3	9.3	3.39 \pm 0.32

ANALYSIS OF SOME MICRO-ELEMENTS IN SEA CUCUMBER

Li Jing, Zhou Zenghao, Kang Jitao and Guan Huashi

(Ocean University of Qingdao)

Key Words Sea cucumber, Micro-element, atomic absorption spectroscopy, alternating current oscillograph

Abstract

This paper investigates the dry- and wet-digestion of sea cucumber by using atomic absorption spectroscopy. Eleven micro-elements in sea cucumber samples are determined.