

火焰原子吸收光谱法测定饲料中钙

罗晓薇

(福建省泉州市产品质量检验所, 泉州市温陵路迎津桥南侧 362000)

摘要 建立了利用测定饲料中磷的样品溶液, 采用火焰原子吸收光谱法测定饲料中钙的分析方法。在吸收波长 422.7nm 处, Ca 在 0~15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比耳定律, 呈现良好的线性关系, 标准曲线的回归方程 $A=0.0575C+0.0582$, 相关系数 $r=0.9996$; 以 $3S_A/S$ 计, 方法检出限: 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 方法精密度: $RSD<3\%$ 。加标回收率在 98%~111%, 应用统计学 F 检验法验证方法准确度, 表明本法和国标法相比无显著性差异。方法用于饲料中钙的测定, 简便、快捷, 准确。

关键词 钙 饲料 火焰原子吸收光谱法

钙是动物体中必需的常量元素, 在动物机体中具有重要的生物学功能。如果饲喂畜禽的日粮中钙缺乏, 会引起幼小动物骨软化症、成年动物骨软化症及骨质疏松症, 同时伴有生长率下降、食欲减少、消化功能减退等症状。而当动物的钙摄入量过多, 日粮中钙磷比不当则对畜禽更为危险, 这种情况会抑制动物肠道吸收继而引发其它各种微量元素缺乏而导致一系列综合症^[1]。

目前国家标准推荐的饲料中钙的测定方法是高锰酸钾法间接测定及 EDTA 络合滴定法。前法分析步骤繁冗, 分析周期长, 后法需加入多种干扰消除剂, 在强碱溶液中滴定, 分析废液对环境污染较大。大量试验表明: 火焰原子吸收法测定饲料中钙, 灵敏度高、准确度好、操作简便快速, 适用范围广, 是一种可行的分析方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 TAS-986 原子吸收分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司)

1.1.2 钙标准储备液: 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, GBW

(E) 080118 (国家标准物质研究中心)

1.1.3 钙标准工作液: 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 取 1.1.2 钙标准储备液 10.0mL 于 100mL 容量瓶中, 加 1+1HCl 5mL, 用水稀释至刻度。

1.1.4 Sr 溶液: 20mg/mL, 称取 6.08g $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于小烧杯中, 用少量水溶解后定容至 100mL。

实验用试剂均为分析纯或分析纯以上, 水为蒸馏水。所用玻璃器皿均用 10% HNO_3 浸泡 24h 以上再用水、蒸馏水冲洗干净。

1.2 仪器最佳工作条件

仪器最佳工作条件见表 1

表 1 仪器最佳工作条件

波长 (nm)	通带 (nm)	灯电流 (mA)	燃烧器高度 (mm)	乙炔流量 (mL/min)	空气压力 (MPa)
422.7	0.4	3.0	6	1400	0.25

1.3 标准曲线制备

分别移取 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钙标准工作液 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.5mL 于 8 个 50.0mL 的容量瓶中, 准确加入 1.1.4Sr 溶液 1.0mL, 1+1 HCl 1 滴, 用水定容至刻度, 摇匀。此系列含钙浓度分

别为：0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

于仪器最佳工作条件下以 0.0mL 溶液为参比，测定吸光度，仪器自动制作标准曲线。

1.4 试样分析

1.4.1 试样的分解 称取试样 1~2g (精确至 0.0001g) 于 50mL 瓷坩埚中，在电炉上小心炭化后放入高温炉中 550 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 3h (亦可测粗灰分后继续进行)，取出冷却，加入 1+1 HCl 溶液 10mL， HNO_3 3~5 滴，小心煮沸 10min，待冷却后移入 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，备用。同时做试样空白。

1.4.2 试样的测定 准确移取 1.4.1 的试样分解液上层清液 1~10mL 于 50.0mL 容量瓶中 (使含钙量在线性范围内。可通过增减试样称取量、改变试样分解液移取体积或改变定容体积控制待测液中钙浓度。) 准确加入 1.1.4 Sr 溶液 1.0mL，用水定容至刻度，摇匀。此为试样待测液。以下同 1.3 标准曲线的实验方法，和标准系列同步进行测定，以标准曲线法定量。

2 结果与讨论

2.1 最佳实验条件的选择

2.1.1 灯电流的选择 Ca 元素灯电流不大影响其分析灵敏度^[2]，在保证光强足够的前提下，选择较小的灯电流，有利于获得较窄的谱线、较高的灵敏度，同时利于延长灯的使用寿命，因而宜选用元素灯所提供的允许最小灯电流，本实验选用 3mA。

2.1.2 通带宽度的选择 Ca 元素本身的谱线较为简单，测量波长 (422.673nm) 附近对其有可能产生吸收线重叠干扰的 Ge 元素 (422.657nm) 在饲料中几乎不存在，而只有测定大量 Ge 中的 Ca 时，才能观察到 Ge 对 Ca 的吸收干扰^[31]，因而可以选择较宽的通带宽度。本实验观察了 0.4nm 和 0.2nm 二种通带宽度下，Ca 的分析灵敏度和线性范围，二者近乎一致，为降低负高压，提高

信噪比，选用通带宽度 0.4nm。

2.1.3 燃气流量的选定 固定空气出口压力 0.25MPa，改变燃气流量，用高、低二种浓度的标准溶液吸喷测定吸光值，结果见表 2。选择吸光值最大时的燃气流量：1400/min。

表 2 燃气流量变化与吸光值

燃气流量 (mL/min)	吸光值	
	低浓度标液	高浓度标液
1200	0.081	0.572
1300	0.124	0.730
1400	0.147	0.763
1500	0.112	0.684
1600	0.088	0.590

2.1.4 燃烧器高度的选择 在火焰中自由原子的空间分布是不均匀的，燃烧器的高度直接影响测定的灵敏度、稳定性和干扰程度，在选定的最佳火焰状态下，调节燃烧器高度，吸喷高、低浓度的标准溶液，结果见表 3。选定燃烧器高度 6mm。

表 3 燃烧器高度变化与吸光值

燃烧器 高度 (mm)	吸光值	
	低浓度标液	高浓度标液
4	0.129	0.642
6	0.128	0.725
8	0.076	0.566
10	0.039	0.432

2.2 干扰的消除

在空气—乙炔火焰中，由于受温度限制，不能使气相中热稳定的化合物全部解离和原子化，磷酸盐、硫酸盐、铝、钛等对钙的测定有严重的负干扰。在饲料中主要存在的干扰因素是磷酸盐。由于它与 Ca 形成了热稳定、难解离的磷酸钙盐，从而影响了 Ca 元素的原子化，导致吸光值降低。加入适当的干扰释放剂 La^{3+} 、 Sr^{2+} 可与磷酸盐形成更热稳定的化合物，从而释放钙；或加入保护剂 EDTA 与 Ca 形成在火焰中易挥发、解离的 Ca-EDTA 络合物可消除这类干扰^[4]。本实验选取了含钙量及钙磷比相差悬

殊的三种饲料分别加入不同量的 Sr^{2+} 和 EDTA, 考察其抗干扰效果。 Sr^{2+} 的抗干扰效果见表 4。而取同样浓度的豆粕样品加入 0.5% EDTA, 加入量为 1, 2, 4, 6, 8, 10mL 时吸光值分别为 0.254, 0.293, 0.312, 0.394, 0.400, 0.401。对比可以看

出, Sr^{2+} 的抗干扰作用强于 EDTA。而表 4 数据表明: 当 Sr^{2+} 的加入量在 200~600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 吸光值稳定在较高范围内, 当 Sr^{2+} 的加入量超过 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 后, 吸光值开始下降。综合考虑各因素选定加入 400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Sr^{2+} 作为干扰消除剂。

表 4 Sr^{2+} 的抗干扰试验

样品名称	样液 钙: 磷	加入不同量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$) Sr^{2+} 时的吸光值					
		200	300	500	600	800	1000
玉米酒糟	1: 10	0.070	0.071	0.071	0.069	0.068	0.067
豆粕	1: 25	0.438	0.498	0.492	0.495	0.482	0.455
豆粕+钙标液	1: 1.7	—	0.759	0.742	—	0.716	0.676
乳猪配合饲料	3: 1.0	1.150	1.151	1.091	1.089	1.019	0.953

2.3 方法的线性范围、灵敏度和检出限

将仪器调至最佳工作状态, 按 1.3 法配制一系列标准溶液测定吸光值, 试验表明标准曲线从 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 处开始向浓度轴弯曲, 在 0~15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内符合比耳定律, 呈现良好的线性关系。标准曲线的回归方程 $A=0.0575C+0.0582$, 相关系数 $\gamma=0.9996$ 。

取空白溶液重复 11 次测量, 其标准偏差 $S_A=0.0010$, 以 $3S_A/S$ 计, 检出限为: 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

将标准溶液在阴凉处贮存 45 天后与新配制的标液同时上机测量, 吸光值无差异, 表明本法具有良好的稳定性。

2.4 样品分析结果及精密度试验

选取代表低、高钙含量的不同类型的两种饲料: 豆粕和乳猪配合饲料用本法进行分析, 6 次平行测定的结果及相对标准偏差见表 5。试验表明本法具有较高的精密度, 同时其相对偏差亦符合国标^[5]的要求。

表 5 样品测定结果 ($n=6$)

样品名称	本 法 (%)				国标法 (%)				t 值
	测定值	平均值	RSD	相对偏差	测定值	平均值	RSD	相对偏差	
豆粕	0.233				0.246				
	0.242				0.245				
	0.248	0.242	2.62	3.72	0.243	0.246	1.36	2.44	2.07
	0.244				0.243				
	0.250				0.252				
乳猪 配合饲料	1.77				1.84				
	1.83				1.79				
	1.84	1.80	1.91	2.22	1.76	1.78	3.09	3.93	1.01
	1.77				1.85				
	1.76				1.72				
	1.80				1.73				

2.5 方法准确度验证

2.5.1 F 检验 取豆粕及乳猪配合饲料按本法进行 6 次平行测定, 以国标法^[5]作为比

较方法, 结果见表 6。对测定结果进行 F 检验。首先确定在置信度为 95% 时, 精密度无显著性差异, 继续 t 检验, 查 t 分布表:

$t_{10,0.95} = 2.23$ 大于所计算的 t 值, 表明两种方法间无显著性差异。

2.5.2 回收率实验 取豆粕及乳猪配合饲料

料加入不同量的 Ca 标液, 按试验方法进行回收率试验, 结果见表 6。

表 6 回收试验

产品名称	测定值 ($\mu\text{g/mL}$)	加入量 ($\mu\text{g/mL}$)	测定总值 ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
豆粕	2.851		4.937	104.3	
	2.503		4.466	98.2	
	2.473	2.0	4.697	111.2	102.8
	2.424		4.351	101.4	
	2.468		4.504	101.8	
	2.858		4.856	99.9	
乳猪配合饲料	3.627		8.544	98.3	
	3.772		9.049	105.5	
	3.720	5.0	8.674	99.1	
	3.758		8.723	99.3	
	3.621		8.952	106.6	
	3.862		8.999	102.7	

3 结论

本文探讨了采用火焰原子吸收分光光度法测定饲料中钙, 试验表明, 该方法检出限低、准确度高, 加标回收率在 98~111%, 和国标法相比无显著性差异; 精密度较高 $RSD < 3\%$, 相对偏差亦符合现行国家标准的要求。同时由于采用了 1+1HCl 分解试样, 因而可以直接利用测定饲料中磷的样品分解液测定钙。方法简便、快捷、准确, 适用于各种配合饲料、单一饲料的分析。

参 考 文 献

- [1] 许梓荣主编. 畜禽矿物质营养 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1992. 76~78.
- [2] 李安模, 魏继中. 原子吸收及原子荧光光谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 243.
- [3] 李安模, 魏继中. 原子吸收及原子荧光光谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 251.
- [4] 夏玉宇主编. 化验员实用手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 855~866.
- [5] GB/T6436—2002, 饲料中钙的测定方法 [S].

FAAS Determination of Calcium in Feed

Luo Xiaowei

(Quagzhou Products Quality Inspection Institute, Quagzhou 362000)

Abstract: A method for determining calcium in feed by flame atomic absorption spectrometry was established. Beers law is obeyed in the range of 0~15 $\mu\text{g/mL}$. The relative standard deviation obtained is less than 3% and than 3% and recoveries were 98%~111%. It has an accurate and reliable result in the analysis of actual samples.

Keywords: Flame atomic absorption spectrometry; Calcium; Feed