

微波消解—火焰原子吸收光谱法 测定刺梨中矿质元素含量

王振伟,张品品
(黄河水利职业技术学院,河南 开封 475000)

摘要: 通过正交试验优化刺梨微波消解条件,并采用火焰原子吸收光谱法测定刺梨中 Fe、Mg、Mn、Zn、Cu、Pb、Cd 等 7 种元素的含量。结果表明,优化的刺梨消解程序为:采用 HNO₃-H₂SO₄(4:1)混合酸体系,固液比 1:20,微波功率 600 W,消化温度 140 ℃ 保持 4 min。原子吸收光谱法测定 7 种元素的含量,方法检出限为 0.003~0.080 μg/mL,方法的加标回收率在 96.25%~104.20%,相对标准偏差(RSD)小于 3.04%,具有较好的准确度和精密度。测定结果显示,刺梨中 Fe、Mg、Zn 等含量丰富,Mn 和 Cu 含量中等,而有毒金属元素 Cd、Pb 含量较低。

关键词: 微波消解;火焰原子吸收光谱法;刺梨;元素

中图分类号:O657.31 文献标志码:A 文章编号:1004-3268(2015)06-0125-03

Determination of Mineral Elements Contents in *Rosa roxburghii* Tratt by Microwave Digestion and Flame Atomic Absorption Spectrometry

WANG Zhenwei,ZHANG Pinpin
(Yellow River Conservancy Technical Institute,Kaifeng 475000,China)

Abstract: The microwave digestion conditions of *Rosa roxburghii* Tratt were optimized by orthogonal test, and then the contents of seven trace elements, including Fe, Mg, Mn, Zn, Cu, Pb and Cd in *Rosa roxburghii* Tratt were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The results showed that the optimum conditions were as follows: the digestion agent was HNO₃-H₂SO₄ (4:1), the solid-liquid ratio was 1:20, the microwave power was 600 W, the digestion temperature was 140 ℃ and the hold time was 4 min. The detection limits were 0.003—0.080 μg/mL, and the recoveries of the FAAS method were between 96.25%—104.20%, the relative standard deviations (RSD) were lower than 3.04%. These figures showed that the FAAS method gave good accuracy and precision. The analytical results indicated that the contents of Fe, Mg, Zn were rich, the contents of Mn and Cu were medium, and the contents of Pb and Cd were low.

Key words: microwave digestion; FAAS; *Rosa roxburghii* Tratt; elements

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt)是蔷薇科蔷薇属落叶灌木,又名缙丝花、文先果、送春归,多分布于贵州、云南、河南等省份^[1]。刺梨营养丰富,维生素 C、超氧化物歧化酶(SOD)含量特别高,此外还含有丰富的维生素及微量元素。刺梨营养价值及食用价值

极高,具有增强免疫力、延缓衰老、抗氧化、抗动脉粥样硬化、抗肿瘤、解毒镇静、降血脂等多种生物学作用^[2]。

目前,相关报道对刺梨中有机成分、药理研究及有效成分含量测定的研究较多,而对其矿质元素的

收稿日期:2015-01-20
基金项目:河南省教育厅自然科学基金项目(12B530003);黄河水利职业技术学院科研基金项目(2013KXJS011)
作者简介:王振伟(1980-),男,河南沈丘人,讲师,硕士,主要从事天然产物提取与开发研究工作。
E-mail:wangzhenwei1980@163.com

研究相对较少。近代研究表明,Fe、Mg、Mn、Zn、Cu等微量元素参与人体内一系列新陈代谢,在体内发挥着重要的生理作用,Pb、Cd等重金属元素则对人体有害,其含量需要严格控制,因此对刺梨中微量元素进行检测具有十分重要的意义。本研究采用微波消解法处理样品^[3-4],火焰原子吸收光谱法测定刺梨中Fe、Mg、Mn、Zn、Cu、Pb、Cd等7种元素的含量^[5-7],为刺梨产品的质量控制和进一步开发利用提供理论参考。

1 材料和方法

1.1 试验仪器与材料

主要仪器: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),MDS-6微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司),Fe、Mg、Mn、Cu、Zn、Pb、Cd等元素的空心阴极灯(北京普析通用仪器有限责任公司),电子天平(瑞士梅特勒-托利多),Milli-Q Advantage A10超纯水系统(美国Milli-pore公司)。

刺梨购自河南开封金维康野生植物资源有限公司;Fe、Mg、Mn、Zn、Cu、Cd、Pb标准溶液(质量浓度均为1 mg/mL,国家标准物质研究中心),硝酸、过氧化氢等试剂均为分析纯,试验用水为超纯水。

表 2 火焰原子吸收分光光度计工作参数

元素	波长/nm	灯电流/mA	光谱带宽/nm	燃烧器高度/mm	空气流量/(mL/min)	乙炔流量/(mL/min)
Fe	248.3	5.0	0.2	6.0	12 000	2 000
Mg	285.2	2.0	0.5	7.0	12 000	2 000
Cu	324.7	3.0	0.4	6.0	12 000	2 000
Zn	213.9	3.0	0.4	6.0	6 000	1 000
Mn	279.5	2.0	0.2	6.0	10 000	1 700
Pb	283.3	2.0	0.4	5.0	9 000	1 500
Cd	228.8	2.0	0.4	5.0	6 000	1 000

1.2.4 微波消解条件的选择 消解试样的目的是通过一定的处理方式把待测物变成可溶性物质,通常植物样品用硝酸、盐酸、硫酸、高氯酸、过氧化氢等溶液作为消化剂进行消解。采用混合酸体系(配比4:1)辅以微波消解技术加速样品的分解,以所测定的7种元素总含量(单点校正法初步测定)为指标考察消化效果,对混合酸体系(A)、微波功率(B)、保温时间(C)和消化温度(D)等主要影响因素进行分析,利用正交试验优化微波消解条件,因素水平见表3。

表 3 微波消解正交试验因素水平

水平	A	B/W	C/min	D/℃
1	HNO ₃ -HCl	400	4	120
2	HNO ₃ -H ₂ O ₂	600	6	140
3	HNO ₃ -H ₂ SO ₄	800	8	160

1.2 试验方法

1.2.1 标准溶液的配制 准确移取各元素离子标准液1 mL于100 mL容量瓶中,用2%稀硝酸稀释至标线并摇匀,得质量浓度为10 μg/mL的中间工作液。精确移取一定量的待测元素中间工作液于100 mL容量瓶中,2%稀硝酸定容。标准系列溶液的质量浓度见表1。

表 1 标准溶液质量浓度

元素	系列标准溶液/(μg/mL)					
Fe	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00
Mg	0.00	0.10	0.20	0.40	0.80	1.60
Cu	0.00	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00
Zn	0.00	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00
Mn	0.00	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00
Pb	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	10.00
Cd	0.00	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00

1.2.2 样品的处理 准确称取烘干粉碎的刺梨1.00 g,放入聚四氟乙烯消化罐内,按固液比1:20加入消化剂,轻微振荡,加盖,放入微波消解系统内,设定微波消解程序开始消解,程序结束后,冷却,将消解液转移至50 mL容量瓶中,加蒸馏水定容。以未加刺梨的相同消化液作为空白对照。

1.2.3 仪器工作条件 火焰原子吸收分光光度计试验过程中所选择的仪器最佳工作条件见表2。

2 结果与分析

2.1 刺梨微波消解条件的确定

由表4可知,对刺梨样品进行消解时,所选用消解程序的影响主次因素顺序为:混合酸体系、消化温度、保温时间和微波功率,最佳优化方案为A₃B₂C₁D₂,即消化剂采用HNO₃-H₂SO₄(4:1)、微波功率600 W、消化温度140℃、保温时间4 min即可以获得较好的消化效果。

2.2 标准曲线的绘制

分别吸取表1中7种元素标准溶液,按表2所列仪器工作条件测定各元素标准溶液的吸光度,所得线性回归方程和相关系数见表5。在与上述相同的工作条件下,对试剂空白溶液进行吸光度测定,根

据噪声标准差的 3 倍确定各元素的检出限。

由表 5 可知,在选定的标准溶液质量浓度范围内,各元素吸光度和浓度之间高度相关,线性关系良好,方法检出限为 0.003 ~ 0.080 $\mu\text{g/mL}$ 。

表 4 微波消解正交试验结果

试验号	因素				元素总含量/ ($\mu\text{g/g}$)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	286.43
2	1	2	2	2	310.52
3	1	3	3	3	297.60
4	2	1	2	3	320.85
5	2	2	3	1	309.51
6	2	3	1	2	356.28
7	3	1	3	2	346.29
8	3	2	1	3	367.21
9	3	3	2	1	328.24
K_1	894.55	953.57	1 009.92	924.18	
K_2	986.64	987.24	959.61	1 013.09	
K_3	1 041.74	982.12	953.40	985.66	
k_1	298.18	317.86	336.64	308.06	
k_2	328.88	329.08	319.87	337.70	
k_3	347.25	327.37	317.80	328.55	
R	49.06	11.22	18.84	29.64	
最优水平	A_3	B_2	C_1	D_2	

表 5 定量方法的回归方程、相关系数及检出限

元素	回归方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g/mL}$)
Fe	$A = 0.305C + 0.0003$	0.9995	0.020
Mg	$A = 0.232C + 0.013$	0.9992	0.080
Cu	$A = 13.455C - 0.031$	0.9985	0.008
Zn	$A = 0.443C + 0.019$	0.9971	0.003
Mn	$A = 0.348C + 0.019$	0.9991	0.005
Pb	$A = 0.0265C + 0.004$	0.9994	0.009
Cd	$A = 0.383C - 0.013$	0.9990	0.010

2.3 样品分析和回收率试验结果

按正交试验优化确定的微波消解程序处理样品,消解液稀释定容后按照表 2 所列仪器工作条件测定各元素含量,样品平行测定 5 次,根据测定的吸光度值计算各元素的平均含量及相对标准偏差(RSD)。回收率的测定采用标准加入法,将一定量的各元素标准溶液加入到样品溶液中,按上述方法和仪器条件测定,重复 5 次计算平均回收率,确定方法的准确度。结果如表 6 所示。

表 6 样品测定结果及标准偏差和回收率

元素	平均含量/($\mu\text{g/g}$)	RSD/%	平均回收率/%
Fe	131.68	2.48	96.25
Mg	100.07	1.79	100.19
Cu	3.46	2.90	97.50
Zn	52.59	1.60	98.57
Mn	15.27	1.54	99.51
Pb	0.18	1.35	103.23
Cd	0.02	3.04	104.20

由表 6 可知,刺梨中所含人体必需的元素 Fe、Mg、Cu、Zn、Mn 含量分别为 131.68、100.07、3.46、52.59、15.27 $\mu\text{g/g}$,而对身体有害的元素 Pb 和 Cd 的含量分别为 0.18、0.02 $\mu\text{g/g}$,符合相关安全标准^[8]。7 种元素含量的 RSD 值在 1.35% ~ 3.04%,测定方法的回收率在 96.25% ~ 104.20%,说明方法具有较高的准确度和精密度。

3 结论

采用微波消解方法处理刺梨样品,在混合酸 $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (4:1)、消化温度 140 $^{\circ}\text{C}$ 、微波功率 600 W、保温时间 4 min 条件下,可获得较好的消解效果。运用火焰原子吸收光谱法测定刺梨中 7 种元素的含量,结果显示,刺梨中含有丰富的必需微量元素,其中 Fe 含量达到 131.68 $\mu\text{g/g}$,Mg、Zn、Mn、Cu 次之。Fe 具有补血的作用并能促进维生素 C、E 的吸收,消除体内热毒;Mg 具有舒张血管、降低血压的作用;Mn 是多种酶的激活剂,是公认的抑癌元素,这与其增强免疫力、解毒镇静、抗肿瘤、降血脂的作用相吻合。重金属会影响影响人体的新陈代谢和正常的生理功能,检测结果显示,刺梨 Pb 和 Cd 含量较低,符合国家标准。刺梨中矿质元素的含量测定不仅为刺梨产品的质量控制提供一定的理论依据,也为其进一步研究与开发提供了基础资料。

参考文献:

[1] 杜薇,任永全. 刺梨中微量元素和总黄酮的含量测定[J]. 中国医院药学杂志,2003,23(9):530-532.

[2] 王振伟,胡晓冰,王恺,等. 微波辅助提取刺梨中总黄酮的工艺参数优化[J]. 光谱实验室,2012,29(3):1527-1530.

[3] 蒋天智,刘少友,唐文华. 微波消解—FAAS 法连续测定法国香葱中七种微量元素[J]. 中国调味品,2013,38(3):100-102.

[4] 许良,胡建国,刘瑞平,等. 微波消解—火焰原子吸收光谱法分析蒙成药金属元素[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(1):222-224.

[5] 周鱼珊,张西玲,汪荣斌,等. 微波消解—火焰原子吸收光谱法测定秦艽和麻花秦艽中多种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(5):1172-1175.

[6] 何帆,游永梅,甘秋敏. 微波消解—原子吸收分光光度法测定西兰花重金属元素[J]. 食品工业,2014,35(1):238-240.

[7] 王尚芝. 火焰原子吸收光谱法测定紫菜中铜的研究[J]. 化学试剂,2007,29(11):665-666.

[8] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 2762—2005 食品中污染物限量[S]. 北京:中国标准出版社,2005.