

微波消解石墨炉原子吸收法测定中草药中痕量锗^{*}

徐文军

(临沂师范学院化学化工学院, 临沂 276005)

摘要 目的: 建立石墨炉原子吸收光谱法测定中草药中痕量元素锗的含量。方法: 通过程序控温、控压的分步微波消化方式消化样品, 优化石墨炉升温程序, 采用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 为基体改进剂, 以氘灯扣除背景, 在 265.2 nm 波长下对中草药中痕量元素锗进行测定。结果: 在选定分析条件下, 锗的检出限为 $0.46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 分别为 1.8% ~ 2.8%, 回收率为 92.5% ~ 103.4%。结论: 该方法利用基体改进剂稳定锗, 减少了测定时锗的挥发损失; 再加上优化的石墨炉升温程序, 测定结果准确、可靠。

关键词: 石墨炉原子吸收法; 微波消解; 基体改进剂; 锗; 中草药

中图分类号: R917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2010)02-0307-03

Microwave digestion of Chinese herbal medicine and determination of germanium by graphite furnace atomic absorption spectrometry^{*}

XU Wen-jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering Linyi Normal University, Linyi 276005, China)

Abstract Objective To establish a method of determination of germanium in Chinese herbal medicine by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Methods** Temperature control process and pressure-controlled microwave digestion methods were used to make the sample digested. Graphite furnace process were optimized, adopt $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ as matrix modifier. Deuterium lamp was used to remove the background. Determine trace elements germanium in Chinese herbal medicine under the wavelength of 265.2 nm. **Results** Under the optimum conditions, the detection limits was found to be $0.46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for germanium. RSD of the method were in the range of 1.8% - 2.8%, and recoveries in the range of 92.5% - 103.4%. **Conclusion** The use of matrix modifier makes germanium stabilize, the germanium loss has decreased. Graphite furnace process were optimized, the method is precise.

Key words GFAAS; microwave digestion; matrix modifier; germanium; Chinese herbal medicine

锗是地球上一种非常重要的分散典型的稀有元素, 人体的许多酶、大脑、小脑、灰质、白质及脑脊液中都有锗的分布。但机体本身不能合成, 只能靠食物摄取维持生理需要, 现代医学已经证明, 微量元素与人体健康、生长发育、疾病防治有着密切的关系, 有机锗具有抗肿瘤、消炎与免疫调节、抗病毒、抗氧化、抗衰老、降血脂等多重功能, 是一种具有良好的营养保健作用的微量元素^[1]。

中草药中痕量锗的分析方法主要是萃取分子荧光法^[2~4], 操作较繁杂, 所用的有机试剂对环境产生污染, 对人体也极其有害。

本文探究了石墨炉原子吸收法测定锗的最佳条件: 灰化温度、原子化温度、基体改进剂及共存元素

的影响, 研究并比较了一些基体改进剂对测定锗的增敏作用, 及其用量对实验的影响, 提出用镍作基体改进剂的测定体系, 可抑制干扰、提高分析灵敏度、扩大线性范围的影响。

1 仪器与试剂

SpectrAA 240原子吸收光谱仪(美国 Varian公司); 锗空心阴极灯(北京瑞利普公司); H90A型冷水机(美国 LabTech公司); WX-4000微波快速消解系统(上海屹尧公司)。

锗标准储备液: $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (购自国家标准物质中心); $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 H_3PO_4 、 pdc 均为分析纯; HNO_3 、 HCl 均为色谱纯; 实验用水为二次蒸馏水。

* 临沂师范学院《资源与环境分析化学省级重点实验室》资助(20081001)

作者 Tel 1320428918 E-mail hxxw@163.com

实验所用中草药材由临沂药材批发市场提供,经临沂市第四人民医院主任医师郑士鉴定。

2 仪器工作条件

波长: 265.2 nm; 狭缝 (s): 1.0 nm; 灯电流: 5 mA; 进样总量: 25 μL ; 倍增管增益 50%; 气灯扣背景。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

Tab 1 Temperature rise process of the graphite furnace

步骤 (process)	温度 (temperature) /°C	时间 (time) /s	Ar 气体流量 (flux) $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	气体类型 (gas type)	读数选择 (read choice)
1	85	5.0	0.3	正常气 (normal)	No
2	95	40.0	0.3	正常气 (normal)	No
3	120	10.0	0.3	正常气 (normal)	No
4	700	5.0	0.3	正常气 (normal)	No
5	700	3.6	0.3	正常气 (normal)	No
6	700	3.6	0.0	正常气 (normal)	No
7	2400	0.9	0.0	正常气 (normal)	yes
8	2400	2.0	0.0	正常气 (normal)	yes
9	2500	2.0	0.3	正常气 (normal)	No

3 样品处理

中草药用自来水、二次蒸馏水冲洗干净, 放于 60~80 °C 的烘箱中烘干, 粉碎后过 80 目筛, 精密称量 0.2 g 置于 Teflon 微波消化罐中, 加浓硝酸 4 mL, 加盖密闭后于微波消解炉中, 以下列消解程序消化样品: 功率 500 W, 温度 120 °C, 压力 5×10^5 Pa 条件下仪器运行 3 min; 功率 1000 W, 温度 150 °C, 压力 10×10^5 Pa 条件下仪器运行 2 min; 功率 1000 W, 温度 180 °C, 压力 15×10^5 Pa 条件下仪器运行 2 min。全部运行程序结束后, 冷却取出, 加 30% 过氧化氢 5~6 滴, 待消解液澄清透明后, 移入 10 mL 量瓶中, 用二次蒸馏水定容后待测, 同法制备空白溶液。

4 线性与检出限

取锆标准储备液以 1% (体积分数) 的硝酸逐级稀释成 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 锆标准溶液, 以此作为母液, 设定进样量为 15 μL , 以 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 5 μL 为基体改进剂, 进样总量 25 μL , 按选定的仪器条件测定标准溶液与试样的吸光度, 绘制工作曲线, 求出试样含量。

按照实验条件对空白溶液重复测定 11 次, 以 11 次空白溶液测定值的相对标准偏差的 3 倍除以线性方程的斜率 (3 s/k) 所得检出限为 $0.46 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。按试验方法用自动进样器软件稀释系统将含锆 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的母液稀释成 0.50 5.0 20 50 80 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准系列, 测定各标准系列的吸光度, 得线性方程为:

$$A = 0.0041C + 0.0151 \quad r = 0.9999$$

线性范围: 0.50~100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5 结果与讨论

5.1 基体改进剂的选择

实验表明, 在不加基体改进剂的情况下, 锆的测定无吸收信号, 所以用基体改进剂实验。选择对锆测定有增感作用的物质, 进行增感作用研究。分别以 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PdCl_2 、 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 10% (体积分数) H_3PO_4 溶液作基体改进剂, 共进样 5 μL , 测定吸光度, 结果见表 2。实验选用 $100 \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{mg Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液为基体改进剂。

表 2 基体改进剂实验

Tab 2 Selection of matrix modifier test

基体改进剂 (matrix modifier)	吸光度 (A) (absorbency)
不加基体改进剂 (no matrix modifier)	无信号 (no-signal)
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0.3554
PdCl_2	0.1013
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	无信号 (no-signal)
H_3PO_4	无信号 (no-signal)

在选定实验条件下, 测定不同体积的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液对的吸光度的影响, 结果见图 1。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 改进剂的用量选择为 5 μL 。

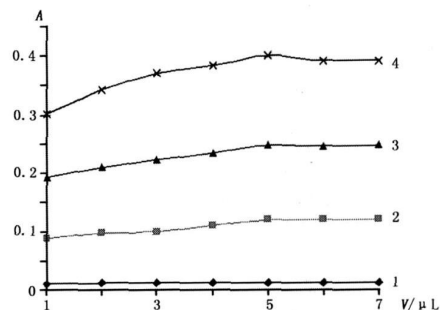


图 1 基体改进剂用量对吸光度的影响

Fig 1 Effect of matrix modifier usage on absorbency

1 标液空白 (blank) 2 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 4 $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

5.2 石墨炉升温程序

干燥阶段采用斜坡升温程序, 试验选定为 85 °C~120 °C, 时间 55 s, 为使原子化背景吸收尽量减小, 在高出沸点 20 的温度下保持 10 s。

实验选择灰化温度在 400~900 °C 范围内, 分别测定标准溶液的吸光度。结果见图 2。实验选用 700 °C 为最佳灰化温度。

在灰化温度 700 °C, 其他仪器条件一定的情况下, 选择原子化温度在 2100~2700 °C 之间, 分别测定标准溶液的吸光度, 结果见图 3。实验选用原子

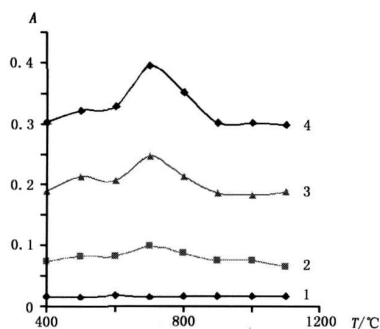


图 2 灰化温度对吸光度的影响

Fig 2 Effect of ashing on absorbency

1 标液空白 (blank) 2 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 4 $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

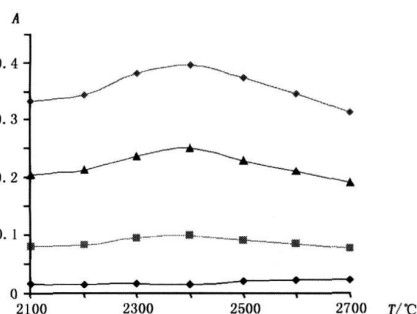


图 3 原子化温度对吸光度的影响

Fig 3 Effect of atomizing on absorbency

1 标液空白 (blank) 2 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 3 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 4 $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

化温度为 2400°C 。

6 干扰离子的影响

测定锆的过程中, 样品中还含有许多其他成分, 在满足相对标准偏差 $\leq \pm 5\%$ 的情况下, 按本实验方法条件测定了下列倍量的元素不干扰 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 锆的测定: 2000 倍的钾、钠、钙、镁、铝; 1000 倍的铜、锌; 500 倍的锰、汞; 50 倍的镍、铁、锡。而样品中干扰离子的浓度远未达到影响的界限值, 因此, 使用本

法对共存组分的干扰可不予考虑。

7 样品测定结果与回收率实验

按实验方法, 分别测定了 8 种中草药中锆的含量。采用标准加入法测定了锆的回收率, 即在测试样品中加入适量的锆标准溶液, 本实验分别按每千克试样加入 200 微克锆标准溶液, 并按样品处理方法进行前处理和含量测定, 计算加标回收率, 结果见表 3。

表 3 样品分析结果与回收率 ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n = 6$)

Tab 3 Determination results of Ge in sample and recovery

样品 (sample)	锆测量值 (found)						平均值 (average)	RSD %	回收率 % (recovery)
金银花 (honeysuckle)	254.3	265.4	268.8	256.4	260.5	261.8	261.2	2.1	97.6
西洋参 (ginseng)	240.5	248.2	252.4	238.9	239.7	241.2	243.5	2.3	102.7
杜仲 (cortex eucommiae)	220.1	214.5	228.9	225.4	218.4	230.2	222.9	2.8	97.8
山楂 (hawthorn)	268.5	269.9	273.5	279.8	280.1	270.5	273.7	1.9	94.6
枸杞 (medlar)	179.4	180.2	170.5	176.5	172.7	172.9	175.4	2.2	92.5
灵芝 (ganoderma lucidum)	360.2	358.4	348.7	346.7	355.4	345.6	352.5	1.8	101.6
首乌 (gold thesagran)	198.7	197.8	187.9	190.2	194.1	189.8	193.1	2.3	99.8
莲子芯 (embryo nelumbinis)	288.9	280.1	292.5	290.1	279.9	293.5	287.5	2.1	103.4

8 讨论

样品分解中最常使用的是硝酸, 硝酸是一种强氧化剂且广泛地用来释放生物样品中的痕量元素。为了完全破坏复杂的有机基体往往需要 120°C 以上的温度, 或加其他强氧化剂, 如过氧化氢和高氯酸。本文选择硝酸作为消解试剂, 采用逐步升温 and 升压的程序工步消解法, 安全、稳定, 开罐后消化液呈浅黄绿色, 加 $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ 5~6 滴后即得完全澄清透明的液体。

本实验探究了石墨炉原子吸收法测定锆的最佳条件, 由测定结果可以看出, 不同中草药中锆的含量不同, 这为中草药的开发利用提供了有力的依据。

参考文献

1 MIAO Jian (苗健), GAO Qi (高琦), XU En-ke (许恩来). Trace

Elements and Relative Diseases (微量元素与相关疾病). Zhengzhou (郑州): Henan Medical University Press (河南医科大学出版社), 1997: 154

- 2 N I Rui-xing (倪瑞星), GUO Zhi-bin (郭志斌), LIU Xing-lian (刘杏恋). Determination of germanium and molybdenum in traditional Chinese medicine (中草药中微量锆和钼的同时测定). *Spectrosc Spect Anal* (光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 776
- 3 JIANG Shu-yan (蒋淑艳), ZHANG Wei-ling (张伟玲). Determination of trace amount of germanium in some Chinese herbal medicine by synchronous fluorimetry (几种中草药中痕量锆的同步荧光法测定). *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 1999, 19(2): 91
- 4 JI Jian-bo (季剑波). Salicyl fluoride spectrophotometric determination of trace germanium in Chinese traditional herbs by microwave digestion (微波消解-水杨基荧光酮光度法测定中草药中痕量锆). *Chin J Anal Lab* (分析实验室), 2007, 26(10): 97

(本文于 2009 年 2 月 22 日收到)