

ICP-AES 测定两种牡丹胚乳中的矿质元素^①

周秀梅^② 李保印

(河南科技学院园林学院 河南省新乡市华兰大道东段 453003)

摘 要 采用电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定了紫斑牡丹和滇牡丹胚乳样品中 14 种矿质元素(K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Zn、Mn、Li、Ni、B、Ag、Cd、Pb)含量。结果表明,各测试元素的校准曲线线性良好;两种牡丹胚乳中 4 种人体必需的常量元素 K、Na、Ca、Mg 及 6 种与人体健康和生命有关的必需元素 Fe、Cu、Zn、Mn、Ni、B 含量丰富,3 种对人体有害的微量元素 Ag、Cd、Pb 中,Ag 与 Cd 均未被检出。表明两种牡丹胚乳矿质营养丰富,值得深入研究和开发利用。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法;矿质元素;胚乳;牡丹

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)06-3218-04

1 引言

紫斑牡丹是以野生原种(*Paeonia rockii*)为主要遗传基础,通过驯化与反复杂交形成的一个特色鲜明,有别于传统中原牡丹(*Paeonia suffruticosa*)的牡丹类群^[1,2],主要分布于中国的西北部^[2]。滇牡丹(*Paeonia delavayi*)仅在我国西南地区野生分布,包括滇、川、藏、黔等省的部分地区,是中国西南地区特有的野生植物^[3,4]。与中原牡丹相比,紫斑牡丹和滇牡丹的野生类群中植株数量大,花多为单瓣,产种量大,种子粒大,胚很小,胚乳所占比重大,干物质含量高。但有关紫斑牡丹和滇牡丹胚乳中矿质元素的分析报道极少,仅曹小勇用 TAS-986 原子吸收分光光度计测定了紫斑牡丹胚乳中的 7 种矿质元素^[5]。电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)是目前矿质元素检测中常用方法之一,它能进行多种元素同时测定,且具有基体效应小、线性范围宽、灵敏度高、干扰小等优点,已广泛应用于药物、茶、水果、蔬菜、矿物、陶制品中微量元素的分析^[6-11]。本文利用 ICP-AES 测定了紫斑牡丹和滇牡丹胚乳中的矿质元素,以了解其胚乳中矿质元素含量状况,为进一步开发利用提供理论依据。

2 实验部分

2.1 仪器与工作条件

Optima 2100DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司),附计算机和软件处理系统;BS-224S 型电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);101-1 型电热鼓风干燥箱(江

① 河南科技学院重点项目资助(2007028)

② 联系人,手机:(0) 13569422624; E-mail: zxm@hist.edu.cn

作者简介:周秀梅(1966—),女,河南省兰考县人,副教授,博士,主要从事园林植物与观赏园艺教学与科研工作。

收稿日期:2011-01-22;接受日期:2011-03-03

苏东台电器厂); Ultra class UV plus 超纯水仪(德国 SG 公司)。

工作条件: 高频发生器激发频率 40.68 MHz, 射频功率 1300 W。使用氩气, 等离子体气流量 $15\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气流量 $0.2\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化器气流量 $0.8\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 观测距离 15 mm; 泵流量 $1.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 样品溶液提升速率 $1.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 读数延迟时间 30 s, 自动积分时间 1—2 s; 测量时间 3 s, 重复 3 次。

2.2 试剂与标准储备液

HNO_3 、 HClO_4 (分析纯)。实验用水为超纯水。用于实验的所有器皿均经 6 mol/L 的 HNO_3 浸泡 48 h, 并用超纯水淋洗, 以防微量元素污染。标准储备液为德国 Merck 公司生产, 含 23 种元素(Ag、Al、B、Be、Ba、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、In、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Tl、Zn) 的混合标准溶液, 浓度为 $1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.3 样品来源与处理

样品来源: 紫斑牡丹和滇牡丹的果实分别采自北京林业大学的北京郊区牡丹基地和云南的香格里拉, 种源经北京林业大学成仿云教授鉴定无误。果实带回实验室后放于 4°C 冰箱冷藏室备用。

样品处理: 两种牡丹的果实分别用自来水清洗干净后, 剥去果皮, 去掉胚, 仅保留胚乳。用超纯水分别清洗胚乳 3 次, 然后放在电热鼓风干燥箱中, 80°C 下烘干至恒重。将干燥好的胚乳样品研碎, 万分之一天平分别准确称取约 0.25 g 。放入洗净烘干的 50 mL 烧杯中, 加入 3 mL 72% 的 HClO_4 和 12 mL 65% 的 HNO_3 , 盖上洗净烘干的表面皿, 静置 20 h。于电热板上消解 2 h, 待白烟冒尽, 仅留少许白色残渣时, 加入 15 mL 5% 的 HNO_3 溶解残渣, 转移到 25 mL 容量瓶中, 再用超纯水洗烧杯转移到容量瓶中, 最后用超纯水定容并摇匀。使最终溶液中 HNO_3 的浓度约为 3%, 溶液的 pH 在 0.5—2.0 之间, 以防某些离子沉淀, 同时做空白对照。

3 结果与讨论

3.1 各元素分析谱线的选择

ICP-AES 对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线, 且光谱仪具有同步自动背景校正功能, 根据谱线选择综合考虑共存元素谱线干扰少、精密度好和信噪比高的原则, 本实验选定的各待测元素的分析谱线见表 1。为了减少混合标样测定元素含量时受到的其他元素谱线的干扰, 首先在选择谱线时优先考虑仪器推荐的该元素的第一灵敏线; 其次, 测定时最好采用分组法, 根据分析元素谱线的不同, 尽量将波长区别明显的元素分在同一个组内, 以避免因波长相近带来的干扰。本实验中将待测的 14 种元素分成 5 组, 分别为 Mn、Zn; B、Ag; K、Na; Li、Ni; Ca、Mg、Cu、Fe、Pb、Cd。

3.2 校准曲线

使用河南科技学院测试中心制备的超纯水, 取混合标准储备液, 配制成 0.05、1.0、2.0、4.0、8.0($\mu\text{g/mL}$) 的标准溶液系列, 制作待测元素 Na、K、Zn、Mn、Ca、Mg、Cu、Fe、Pb、Cd 的校准曲线; 配制 0.05、0.10、0.20、0.40、0.80($\mu\text{g/mL}$) 的标准溶液系列, 制作 B、Ag、Li、Ni 的校准曲线。在仪器最佳工作条件下, 将各元素的标准溶液系列导入仪器进行测定, 制作各元素的校准曲线, 见表 1。

由表 1 可以看出, 14 种元素的相关系数均在 0.9990—0.9999 范围内, 变量之间有很强的线性相关性, 表明校准曲线的线性很好, 能用于待测样品的测定。

3.3 样品分析

将 2.3 节中处理好的紫斑牡丹和滇牡丹的胚乳样品待测溶液,用 ICP-AES 在仪器最佳工作条件下,依次对试剂空白、标准溶液、样品空白、待测样品进行测定,仪器软件自动扣除试剂空白信号,以消除试剂对测定元素的影响,对每个待测样品溶液平行测定 3 次,求其平均值,结果见表 2。

表 1 14 种矿质元素的分析谱线、回归方程、相关系数、检出限与线性范围

元素	分析谱线(nm)	回归方程	相关系数	检出限(μg/mL)	线性范围(μg/mL)
Ca	317.9	$A = 72870C - 32488.4$	0.9999	0.034	0.15—80
Mg	279.1	$A = 22530C + 173.4$	0.9999	0.003	0.012—50
Cu	324.8	$A = 684900C - 29240.9$	0.9999	0.0065	0.004—50
Zn	213.9	$A = 119900C + 19091.8$	0.9997	0.005	0.016—50
Mn	257.6	$A = 984800C + 21295.2$	0.9999	0.0014	0.007—50
Fe	259.9	$A = 169700C - 5128.0$	0.9995	0.0076	0.037—50
Pb	220.4	$A = 7417C + 33.1$	0.9999	0.054	0.17—30
Cd	226.5	$A = 153300C + 1514.9$	0.9998	0.0051	0.018—50
K	766.5	$A = 615600C - 124885.5$	0.9990	0.18	0.18—80
Na	589.6	$A = 2515000C + 1450521.4$	0.9996	0.069	0.21—80
B	249.7	$A = 92690C + 1138.3$	0.9997	0.0059	0.019—30
Ag	328.1	$A = 87952C - 340.5$	0.9990	0.0082	0.027—30
Li	670.8	$A = 558200C + 5362.0$	0.9994	0.005	0.023—30
Ni	231.6	$A = 45800C - 1180.2$	0.9999	0.023	0.075—50

表 2 紫斑牡丹和滇牡丹胚乳中的矿质元素含量 (n= 3)

元素	紫斑牡丹		滇牡丹		元素	紫斑牡丹		滇牡丹	
	RSD(%)	含量(μg/g)	RSD(%)	含量(μg/g)		RSD(%)	含量(μg/g)	RSD(%)	含量(μg/g)
Ca	0.88	2602.651	1.71	635.182	Cd	—	ND	—	ND
Mg	1.43	1569.276	1.43	1521.772	K	0.85	7289.568	0.64	13893.155
Cu	1.98	5.001	—	ND	Na	8.72	382.523	3.76	1491.148
Zn	0.93	27.923	0.22	23.086	B	1.43	0.750	1.53	0.885
Mn	0.92	6.950	0.82	4.988	Ag	—	ND	—	ND
Fe	2.31	39.812	2.34	15.104	Li	3.41	0.768	2.26	0.567
Pb	1.21	2.672	8.68	0.082	Ni	1.36	0.736	3.99	0.995

注:表中含量为仪器报告值扣除空白后所得平均值;ND——测定结果为负值,即样品中不含该元素或含量很少未被仪器检测出来,不列标准偏差。

从表 2 可以看出:在被测的 14 种元素中,紫斑牡丹胚乳中检测到的 12 种元素是:Ca、Mg、Cu、Zn、Mn、Fe、Pb、K、Na、B、Li、Ni,含量大小顺序是:K> Ca> Mg> Na> Fe> Zn> Mn> Cu> Pb> Li> B> Ni;而滇牡丹胚乳样品中检测到 11 种元素是:Ca、Mg、Zn、Mn、Fe、Pb、K、Na、B、Li、Ni,其含量大小顺序为:K> Mg> Na> Ca> Zn> Fe> Mn> Ni> B> Li> Pb。用 ICP-AES 测紫斑牡丹和滇牡丹胚乳中的矿质元素,除 Na、Pb 外,其他 12 种元素的 RSD 值均较小,测量的精密度较高。(2) 在所测的 4 种人体必需的常量元素 K、Na、Ca、Mg 中,紫斑牡丹胚乳的 Ca、Mg 含量均高于滇牡丹的,Ca 尤其明显;而紫斑牡丹胚乳的 K、Na 含量却明显低于滇牡丹。(3) 在所测的与人体健康和生命有关的必需元素 Fe、Cu、Zn、Mn、Ni、B 中,紫斑牡丹胚乳中含量高于滇牡丹胚乳的有 Fe、Cu、Zn、Mn 4 种元素,而滇牡丹胚乳中只有 Ni、B 两种元素稍高于滇牡丹的胚乳。(4) 在所测的对人体有害的微量元素 Ag、Cd、Pb 中,两种牡丹胚乳中均未检测到 Ag、Cd,紫斑牡丹胚乳中 Pb 的含量为

2. $672\mu\text{g/g}$, 滇牡丹胚乳 Pb 的含量仅为 $0.082\mu\text{g/g}$ 。据中国污染物限量标准 GB 2762-2005 食品中污染物限量知, 豆类与谷类粮食对 Pb 的限量为 $0.2\mu\text{g/g}$, 由此判断: 滇牡丹胚乳中 Pb 的含量未超标; 紫斑牡丹胚乳中 Pb 的含量超标, 原因有待进一步研究。

4 结 论

用 ICP-AES 测定紫斑牡丹和滇牡丹胚乳中矿质元素, 方法操作简便、快捷、稳定性好、数据可靠, 样品用量少。紫斑牡丹和滇牡丹胚乳中人体必需的常量元素 K、Na、Ca、Mg 与人体健康及生命有关的必需元素 Fe、Cu、Zn、Mn、Ni、B 含量丰富, 对人体有害的重金属元素 Ag、Cd 未被检测到。因此, 滇牡丹和紫斑牡丹的胚乳值得进一步研究和开发利用。

参考文献

- [1] 周秀梅, 成仿云, 钟原等. 紫斑牡丹 ‘书生捧墨’ 的体胚诱导与发生[J]. 北京林业大学学报, 2009, **32**(2): 151—154.
- [2] 成仿云, 李嘉珏, 陈德忠等. 中国紫斑牡丹[M]. 北京: 中国林业出版社, 2005.
- [3] Hong D Y, Pan K Y. A Revision of the *Paonia Sufruticosa* Complex (*Paeoniaceae*)[J]. *Nordic Journal of Botany*, 1999, **19**(3): 289—299.
- [4] 李嘉珏. 中国牡丹品种图志[M]. 北京: 中国林业出版社, 2005. 410.
- [5] 曹小勇. 紫斑牡丹胚乳营养成分分析[J]. 植物生理学通讯, 2003, **39**(3): 248.
- [6] 阳胜. ICP-AES 同时测定不同产地贝母中多种微量元素[J]. 光谱实验室, 2007, **24**(4): 683—686.
- [7] 黄一帆. ICP-AES 测定茶叶中微量元素的含量[J]. 光谱实验室, 2009, **26**(1): 107—109.
- [8] 万益群, 肖丽凤, 柳英霞等. ICP-AES 法测定柚子不同部位中多种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, **28**(9): 2177—2180.
- [9] 孙涌栋, 杜晓华. 微波消解 ICP-AES 测定苋菜的矿质微量元素[J]. 光谱实验室, 2010, **27**(5): 1780—1782.
- [10] 季春红, 李建强, 黄文杰等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定矿样中痕量金[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(5): 1396—1399.
- [11] 张萍. ICP-AES 测定陶瓷器皿中微量溶出铅、镉的研究[J]. 广东微量元素科学, 2010, **17**(7): 34—36.

Determination of Mineral Elements in Endosperm of Two Tree Peony Species by ICP-AES

ZHOU Xiu-Mei LI Bao-Yin

(College of Horticulture and Landscape, Henan Institute of Science and Technology, Xinxing, Henan 453003, P. R. China)

Abstract The 14 mineral elements (K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Li, Ni, B, Ag, Cd and Pb) in the endosperm of *Paonia rockii* and *Paonia delavayi* were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry(ICP-AES). The standard curves for 14 elements obtained were good linearity. The endosperms of the two species are rich in 4 required trace-elements, such as K, Na, Ca and Mg, while 6 indispensable trace-elements, such as Fe, Cu, Zn, Mn, Ni and B. The three trace elements Ag, Cd and Pb were harmful to human body, and Ag and Cd were not determined in the two species endosperms. The rich mineral elements in the endosperms of the two tree peony species are worthy to be researched and developed, further.

Key words ICP-AES; Mineral Elements; Endosperm; Tree Peony