

# 原子吸收光谱法测定花粉中的微量元素

梁保安, 付华峰

许昌学院化学系, 河南 许昌 461000

**摘要** 采用中温灰化样品,  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  浸取灰化物, 用  $\text{LaCl}_3$  和  $\text{CsCl}$  消除相关干扰, 应用标准曲线法在同一溶液中利用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法测定花粉中 Zn, Cd, Fe, Mn, Pb, Mg, Cu, K, Ca 和 Na 共 10 种元素含量。结果表明, 花粉含有丰富的 Zn, Mg, K, Ca, Na 以及 Fe, Mn, Cu, 有害元素 Pb 的含量很低, Cd 未检出。以野霍香花粉为例, 详细研究确定了合适的样品处理及消除干扰条件, 考察了方法的准确度和精密度。在选定的条件下, 花粉中各元素间相互不干扰, 可在同一份制备液中进行 10 种元素的分别测定。方法的加标回收率在 93.4% ~ 112.0% 之间, 相对标准偏差在 0.3% ~ 2.6% 之间 ( $n=5$ ), 测定结果准确可靠。

**关键词** 火焰原子吸收光谱法; 微量元素; 花粉

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)08-1640-04

## 引言

花粉有着独特的营养价值和广泛的用途。目前, 由花粉加工而成的新型天然系列保健食品、饮料、药物和日用品投放市场后, 深受人们欢迎。建立快速、可靠、简便测定花粉中微量元素的方法, 从微量元素的角度考证花粉的药用价值和保健功能, 为生产提供可靠的微量元素含量数据, 为进一步开发利用这一丰富的植物资源, 有着重要的实际意义。

花粉中微量元素的测定, 国内文献报道很少, 测量方法一般是采用原子发射光谱分析法<sup>[1]</sup>。本文采用火焰原子吸收光谱法测定了野霍香、虞美人和蒲公英花粉中的 Zn, Cd,

Fe, Mn, Pb, Mg, Cu, K, Ca 和 Na 共 10 种元素。对样品的处理条件和测定过程中可能存在的干扰等进行了详细研究。

## 1 试验部分

### 1.1 主要试剂与标准溶液

K, Na, Cu, Cd, Mn 标准溶液(购自国家标准物质研究中心, 浓度均为  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。硝酸锌、硝酸铁、硝酸铅、碳酸钙、氧化镁等均为基准试剂(上海试一试剂厂), 硝酸(分析纯, 信阳市化学试剂厂), 氯化镧(分析纯, 天津市华东试剂厂), 氯化铯(分析纯, 北京化工厂)。实验用水为二次蒸馏水。

Table 1 Flame spectrometry working condition

元素	波长/nm	灯电流/ mA	狭缝/nm	空气流量/(L · min <sup>-1</sup> )	乙炔流量/(L · min <sup>-1</sup> )	增益/V	燃烧器高度/mm
Zn	213.9	3	0.3	6.8	1.2	292	4
Cd	228.8	3	0.4	6.5	1.5	256	6
Fe	248.3	6	0.2	7.0	1.5	345	7
Mn	279.5	4	0.2	6.5	1.5	330	4
Pb	283.3	3	0.2	6.0	1.5	303	5
Mg	285.2	4	0.4	6.0	1.5	158	7
Cu	324.8	2	0.4	6.5	1.5	226	4
K	404.4	4	0.4	6.5	1.0	264	4
Ca	422.7	4	0.4	6.0	1.5	189	7
Na	589.0	3	0.4	6.0	1.0	212	5

收稿日期: 2006-08-02, 修订日期: 2006-11-08

基金项目: 河南省科技攻关项目(0324290010)资助

作者简介: 梁保安, 1956年生, 许昌学院化学系副教授 e-mail: liangbaoan@eyou.com

Zn, Fe, Pb, Ca, Mg 标准储备液(用相应的基准试剂配制, 浓度均为  $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。

### 1.2 仪器与工作条件

WFX-1F2B2 型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂); Cu, Fe, Mn, Zn, Pb, Cd, Ca, Mg, K 和 Na 共 10 种元素空心阴极灯(北京第二光学仪器厂)。仪器工作条件见表 1。

### 1.3 样品来源与溶液制备

三种花粉均由河南卓宇蜂业有限公司提供。将花粉于  $105^\circ\text{C}$  烘干 3 h, 冷至室温后装入玻璃广口瓶中, 放入干燥器中备用。准确称取样品 0.5 g 左右于 30 mL 瓷坩埚中, 置电炉上炭化<sup>[2]</sup>至不冒烟, 移入马弗炉于  $550^\circ\text{C}$  进一步灰化 2 h, 取出冷却后用 4.00 mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶解, 转入 100 mL 容量瓶中, 再加入  $50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  La( ) 溶液 4.00 mL,  $200\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  CsCl 溶液 0.80 mL, 同时制备空白溶液, 按表 1 工作条件, 测量各元素的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品处理条件的选择

#### 2.1.1 灰化温度的选择

准确称取一定量的样品(以野霍香花粉中 Cu, Zn, Mn 的吸光度测定为例) 6 份于 30 mL 瓷坩埚中, 在电炉上低温灰化至无烟, 移入马弗炉中分别于  $450, 500, 550, 600, 650, 700^\circ\text{C}$  灰化 2 h, 取出冷至室温, 用 4.00 mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶解后转入 100 mL 容量瓶中, 定容摇匀, 按表 1 的工作条件, 测量这些元素的吸光度, 其结果见表 2, 可见灰化温度以  $550^\circ\text{C}$  为宜。

Table 2 The effect of cinfection temperature on the absorbency of elements

元素	灰化温度/ $^\circ\text{C}$					
	450	500	550	600	650	700
Zn	0.157	0.160	0.164	0.157	0.163	0.156
Mn	0.084	0.084	0.092	0.090	0.091	0.089
Cu	0.006	0.008	0.014	0.012	0.014	0.014

#### 2.1.2 灰化时间的选择

为了选择适宜的灰化时间, 仍以野霍香花粉中 Cu, Zn, Mn 的测定为例。固定灰化温度  $550^\circ\text{C}$ , 研究了 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 h 系列灰化时间对这些元素吸光度的影响, 其结果见表 3, 灰化时间以 2 h 为宜。

Table 3 The effect of cinfection time on the absorbency of elements

元素	灰化时间/h					
	1	1.5	2	2.5	3	3.5
Zn	0.128	0.174	0.175	0.174	0.178	0.174
Mn	0.066	0.077	0.080	0.079	0.079	0.076
Cu	0.004	0.010	0.013	0.011	0.010	0.009

Table 4 The effect of different dipping-acid solution on the absorbency of elements

元素	浸取用酸/ $(6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$		
	HCl	$\text{HNO}_3$	$\text{HClO}_4$
Zn	0.173	0.178	0.174
Mn	0.088	0.088	0.082
Cu	0.012	0.014	0.014

#### 2.1.3 浸取用酸的选择

为了选择适宜的浸取用酸, 固定温度  $550^\circ\text{C}$ , 灰化时间 2 h, 分别用  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  溶液 4.00 mL 浸取等质量的灰化后的样品, 然后定容至同样的体积。以野霍香中 Cu, Zn, Mn 的测定为例, 在表 1 所示的工作条件下测量这些元素的吸光度, 其结果见表 4。

表 4 结果表明, 三种酸对这些元素吸光度的影响差别不大, 本文选择  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  作为浸取用酸。

#### 2.1.4 $\text{HNO}_3$ 用量的选择

固定温度  $550^\circ\text{C}$ , 灰化时间为 2 h, 分别用 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00, 8.00 mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  浸取灰化后的样品, 考察了不同用量的酸对野霍香花粉中 Cu, Zn, Mn 吸光度的影响, 结果列于表 5, 表明  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  4.00 mL 的浸取效果最好。本文选择浸取用  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  的量为 4.00 mL。

Table 5 The effect of dosage of  $\text{HNO}_3$  on the absorbency of elements

元素	$6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ 用量/mL					
	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00
Zn	0.153	0.183	0.180	0.164	0.158	0.155
Cu	0.013	0.014	0.013	0.011	0.011	0.011
Mn	0.085	0.086	0.085	0.084	0.084	0.083

### 2.2 标准曲线及各元素相互干扰情况

准确移取 10.00 mL 按 1.3 方法制备的试样溶液分别于 6 支 100 mL 容量瓶中, 然后依次分别加入不同量的待测元素的标准溶液和 4.00 mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ , 4.00 mL  $50\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  La( ), 0.80 mL  $200\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  CsCl, 用二次蒸馏水定容后摇匀。同时制备空白溶液。参照标准加入法系列标准溶液的制备方法, 利用 10 种元素的储备液配制标准溶液和空白溶液。按表 1 工作条件进行测定, 两种标准曲线的线性回归方程及相关系数见表 6(括号内为标准曲线法数据)。结果表明两条曲线斜率基本相同, 相关系数均大于 0.97。这说明在测定条件下, 在样品含量范围内, 各元素间相互不干扰, 可以在一份制备液中分别测定各元素<sup>[3,4]</sup>。

### 2.3 干扰及其消除

#### 2.3.1 测定 Ca 和 Mg 时干扰的机理及消除

文献[3]报道在空气-乙炔焰中, 测定 Ca 和 Mg 时的干扰为电离干扰, 而文献[5, 6]报道的则是与其共存的  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ , Al, Ti 生成了热稳定的化合物而产生的化学干扰。为了确定样品中 Ca 和 Mg 测定时的干扰机理, 分别取试样

溶液 10.00 mL 于 3 个 100 mL 容量瓶中, 分别加入 100 mg · mL<sup>-1</sup> Sr<sup>2+</sup> 2.00 mL, 50 mg · mL<sup>-1</sup> La( ) 4.00 mL, 200 mg · mL<sup>-1</sup> CsCl 0.80 mL, 同时制备对应的空白溶液。按表 1 所列的仪器工作条件测定 Ca 和 Mg 的吸光度。结果表明加入 CsCl 溶液的吸光度最小, 加入 La( ) 溶液的吸光度最大, 这说明样品中 Ca 和 Mg 测定时的干扰不是电离干扰, 而

是 Ca 和 Mg 与基体中的共存元素生成稳定化合物的化学干扰, 与文献[5, 6]的结论一致。为了确定 La( ) 的适宜用量, 作了 La( ) 用量对 Ca 和 Mg 吸光度影响的试验。当加入 La( ) 150~250 mg 时, Ca 和 Mg 的吸光度较大且稳定。本文选择加入 La( ) 200 mg。

Table 6 Standard solution series, regression equation and interrelated coefficient

元素	标准溶液浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	线性回归方程	相关系数
Zn	0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00	$A = 0.0239c + 0.1935$	0.9778
	(2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00)	$A = 0.0241c + 0.0018$	0.9989
Cd	0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00	$A = 0.2234c + 0.0048$	0.9986
	(0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00)	$A = 0.2237c + 0.0047$	0.9993
Fe	0.00, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60	$A = 0.0967c + 0.049$	0.9708
	(0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60)	$A = 0.0980c + 0.0007$	1.0000
Mn	0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50	$A = 0.3932c + 0.0097$	0.9991
	(0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50)	$A = 0.3957c + 0.0017$	1.0000
Pb	0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00	$A = 0.0283c + 0.0030$	0.9996
	(0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00)	$A = 0.0289c + 0.0010$	0.9988
Mg	0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50	$A = 0.716c + 0.3701$	0.9980
	(0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50)	$A = 0.715c + 0.0120$	0.9971
Cu	0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50	$A = 0.2078c + 0.0104$	1.0000
	(0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50)	$A = 0.2069c - 0.0002$	1.0000
K	0.00, 10.00, 20.00, 30.00, 40.00, 50.00	$A = 0.0026c + 0.093$	0.9990
	(10.00, 20.00, 30.00, 40.00, 50.00)	$A = 0.0026c - 0.0001$	1.0000
Ca	0.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00	$A = 0.0571c + 0.149$	0.9998
	(2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00)	$A = 0.0565c - 0.005$	0.9997
Na	0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50	$A = 0.6500c + 0.146$	1.0000
	(0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50)	$A = 0.6300c + 0.003$	0.9996

### 2.3.2 测定 K 和 Na 时的电离干扰及消除

在空气-乙炔火焰中, K 和 Na 存在电离干扰, 加入更易电离的 CsCl 可抑制 K 和 Na 的电离<sup>[7]</sup>。为了确定 CsCl 的适宜用量, 向 6 个 100 mL 容量瓶中分别加入试样溶液 10.00 mL, 再依次分别加入 200 mg · mL<sup>-1</sup> CsCl 0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00 mL, 用二次蒸馏水定容, 充分摇匀后测定, 发现当加入 200 mg · mL<sup>-1</sup> CsCl 0.60 mL 以上时 K 和 Na 的吸光度较大且稳定, 说明其电离干扰已消除。本文选择加入 200 mg · mL<sup>-1</sup> CsCl 0.80 mL。

花粉样品中 K 的含量很高, 测定时应选择灵敏度较低的分析线。为此, 作了 K 的 766.5 和 404.4 nm 分析线灵敏度的对比试验。结果表明, 前者的灵敏度是后者的 18.4 倍, 所以测定 K 时, 采用 404.4 nm 作为分析线, 这既可使 K 的电离减小<sup>[6]</sup>, 又能降低高含量 K 测定的灵敏度, 从而避免了稀释样品的麻烦, 同时也可减小误差。

### 2.4 方法准确度实验

为了考察方法的可靠性, 用野霍香花粉作了加标回收率和精密度试验<sup>[8, 9]</sup>, 其结果见表 7。

### 2.5 样品测定结果

按测定方法测定三种花粉中 10 种微量元素, 结果列于表 8。从测定结果可以看出, 三种花粉中对人体有益元素 Zn, Fe, Mn, Ca, Mg, K 含量都很丰富。对人体有害的 Pb

元素含量很低, Cd 未检出。

Table 7 Precision and recovery( n = 5)

元素	试样中含量 / $\mu\text{g}$	加入标准量 / $\mu\text{g}$	测得总量 / $\mu\text{g}$	回收率 / %	RSD / %
Zn	19.71	15.00	33.72	93.4	1.2
Cd	-	8.00	8.12	101.5	2.6
Fe	4.79	5.00	10.39	112.0	1.9
Mn	5.97	5.00	11.15	103.6	1.6
Pb	0.97	10.00	10.86	98.9	2.3
Mg	41.45	20.00	61.15	98.5	0.9
Cu	5.35	4.00	9.32	99.3	2.0
K	35.77	30.00	65.06	97.6	0.3
Ca	26.01	30.00	56.49	101.6	1.1
Na	12.96	10.00	23.07	101.1	1.8

“-”为未检出

## 3 结 语

本文建立的中温灰化, 火焰原子吸收光谱法测定花粉中微量元素的方法, 具有准确度高, 选择性好, 多元素同时测定无干扰等优点, 是测定花粉中微量元素的可靠方法。从这里可以看出, AAS 法在分析化学中是很有用的方法, 这也可

以从谢苏婧的工作<sup>[10]</sup>看出。

Table 8 Analytical results of trace elements in Pollen ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )

元素	Zn	Cd	Fe	Mn	Pb	Mg	Cu	K	Ca	Na
野霍香	1 304. 4	-	79. 28	39. 57	4. 03	3 417. 8	8. 85	5 891. 4	432. 4	107. 2
虞美人	777. 8	-	53. 51	22. 30	4. 83	714. 3	9. 47	5 042. 3	261. 9	151. 8
蒲公英	945. 1	-	88. 05	33. 77	15. 75	1 144. 4	12. 92	7 078. 0	531. 5	103. 4

“ - ”为未检出

### 参 考 文 献

- [1] CHANG Ping, WANG Songjun(常平, 王松军). Analytical Instrument(分析仪器), 2005, (1): 36.
- [2] WU Sheng, CHEN Wei-yu, HE He-ming, et al(吴生, 陈维郁, 何和明, 等). Journal of Hainan University(Natural Science Edition)(海南大学学报·自然科学版), 1999, 17(2): 149.
- [3] LIU Yan-ming, WANG Hui, LIU Yan-fu, et al(刘彦明, 王辉, 刘彦富, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1454.
- [4] FAN Hua-jun, LI Wei-bo(范华均, 黎蔚波). Physical Testing and Chemical Analysis PART B: Chemical Analysis(理化检验—化学分册), 2005, 41(9): 640.
- [5] WENG Di(翁棣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1458.
- [6] LI Gui-hua, LIU Jun-shen, WANG Yu-bao, et al(李桂华, 刘军深, 王玉宝, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2079.
- [7] ZHANG Min, YU Hua-zhong, CAO Yong, et al(张敏, 于华忠, 曹庸, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1669.
- [8] LIU Yan-ming(刘彦明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 373.
- [9] WANG Xin-ping(王新平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 293.
- [10] XIE Su-ying(谢苏婧). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 154.

## Determination of Trace Elements in Pollen by Using Atomic Absorption Spectrometry

LIANG Bao-an, FU Hua-feng

Chemistry Department of Xuchang University, Xuchang 461000, China

**Abstract** After the middle temperature cinfection sample was dipped in  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ , the relevant disturbance was removed by  $\text{LaCl}_3$  and  $\text{CsCl}$ , and the contents of ten elements ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$  and  $\text{Na}$ ) were determined by flame atomic absorption spectrometry in the same solution by standard curve method. The experimental result indicates that there are abundant  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$  and  $\text{Cu}$  in the pollen, while the content of  $\text{Pb}$  is very low, and there is no  $\text{Cd}$ . Using the wild ageratum pollen as the sample, the proper condition of sample disposing and how to remove disturbance were studied and determined in detail, and the accuracy and precision of the method were examined. As a result, different element in the pollen doesn't interfere with each other under the chosen condition. These ten elements can be determined in the same preparation solution respectively. The recovery is between 93.4% and 112.0%, the relative standard deviation is between 0.3% and 2.6% ( $n=5$ ). The result is accurate and reliable.

**Keywords** Flame atomic absorption spectrometry; Trace elements; Pollen

(Received Aug. 2, 2006; accepted Nov. 8, 2006)