

非完全消解-火焰原子吸收光谱法 测定山药中微量元素^①

游富英^② 刘妍 毕慧敏

(邯郸学院化学系 河北省邯郸市学院北路 530 号 056005)

摘要 建立了快速测定山药中微量元素的火焰原子吸收光谱法。以非完全消解法处理样品,测定结果的相对标准偏差小于 1.6%,测定结果与灰化法一致,相对误差小于 2.3%。本方法耗时短,酸用量少,能够快速准确的测定山药中的钙、镁、铁、钾、锌。

关键词 火焰原子吸收光谱法; 非完全消解法; 山药; 微量元素

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2010)05-1769-04

1 引言

众所周知,山药作为天然药材的传统中药,目前已在世界范围内获得重视和认可,同时山药又是具有很高营养价值的佳肴。随着生物无机化学和现代医学的发展,人们意识到药材中无机成分,特别是微量元素,不仅影响到药材的药效,在人体健康、生长发育和预防疾病等方面都有重要作用。因此,建立快速、准确测定山药中微量元素的方法,有着重要的现实意义。

目前,样品处理技术已成为制约分析速度的关键因素。常用的样品处理方法是灰化法和消解法,其中消解法应用更广泛^[1,2],其缺点是耗时长,一般需要 3—10h 以上,用酸量大,被测元素污染、损失机会多。近些年来微波消解技术已应用于样品的前处理^[3],加快了分析速度。非完全消解法只要求消解液均匀透明,不要求无色和除尽全部有机物质,因此耗时很短,约 15min,耗时与微波消解技术相当,是一种快速的样品预处理技术。文献[4,5]用该法测定了大米、面粉、绿豆、荞麦、黑大豆中的一些微量元素。用非完全消解-火焰原子光谱法测定山药中的微量元素未见报道。

2 实验部分

2.1 样品、仪器与试剂

山药样品为邯郸市永年县农民提供。

TAS-986 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器公司,软件 AAWIN,版本 1.1)。Ca、Mg、Fe、K、Zn 标准溶液(北京有色金属研究总院),浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,使用时配制至所需浓度;HClO₄(优级纯);HNO₃(优级纯);HCl(优级纯);20g/L 氯化钠溶液;0.2% 硝酸镧溶液;OP 溶液的体积分数为 10%。实验用水为去离子高纯水。

① 河北省科学技术研究与发展指导计划项目(07276433)

② 联系人,手机:(0)15081601283;E-mail: youfuying@sina.com

作者简介:游富英(1969—),女,河北省邯郸市人,讲师,主要从事物理化学和微量元素分析方面的研究工作。

收稿日期:2009-12-05;接受日期:2010-01-14

2.2 仪器工作条件

采用正交实验法来确定最佳实验条件见表 1。

表 1 原子吸收分光光度计工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	燃气流量 (mL/min)	高度 (mm)
Ca	422.7	2.0	0.2	1100	5.0
Mg	285.2	5.0	0.2	1300	4.0
Fe	248.3	4.0	0.4	1200	6.0
K	766.5	3.0	0.4	1300	4.0
Zn	213.9	2.0	0.2	1000	5.0

2.3 样品处理方法——非完全消解法

称取山药样品 500g, 洗净再用水淋洗, 然后烘焙至干燥, 用高速药物粉碎机粉碎过筛后, 分别放在小烧杯中并置于干燥器中备用, 准确称取 0.5000g 于小烧杯中, 加入浓硝酸-高氯酸(4+1)混合酸 5mL, 置电热丝刚发红的电炉上加热(用调压变压器控制), 反应剧烈, 放出棕红色烟雾, 蒸发至冒浓白烟(高氯酸蒸汽), 耗时在 15min 左右。加少量水及 OP 溶液 2.0mL, 加热近沸, 冷却, 转入 25mL 容量瓶中, 用水定容, 样品消解液为黄绿色透明溶液。同时制备 HClO₄-HNO₃ 混合酸空白溶液。HClO₄-HNO₃ 混合酸空白溶液: 取混合酸 5mL 蒸发至冒白烟, 加入 OP 溶液 2.0mL, 以水定容至 25mL。

2.4 实验方法

2.4.1 校准曲线的绘制

分别准确移取适量标准储备液于 5 个 25mL 容量瓶中, 加入 OP 溶液 2.0mL 及 HClO₄-HNO₃ 混合酸空白溶液 5mL, 以水定容后, 作为校准曲线溶液系列。铁标液浓度: 0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 μg/mL; 锌标液浓度: 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 μg/mL; 在配制钾标液时加入氯化钠溶液 2.0mL, 然后以水定容, 钾标液浓度: 0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 μg/mL; 在配制钙、镁标液时分别加入 0.2% 硝酸镧 2mL, 然后以水定容, 钙标液浓度: 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/mL; 镁标液浓度: 0、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 μg/mL。参比溶液(即标液 0 μg/mL)配制方法同校准曲线标准溶液, 只是不加被测元素。

2.4.2 吸光度值测定

用原子吸收分光光度计测定待测液吸光度值, 由测得的吸光度通过校准曲线计算含量。根据样品含量及元素测定灵敏度不同, 各元素测定时分别稀释不同的倍数。

3 结果与讨论

3.1 化学干扰及背景吸收干扰考察

在空气-乙炔焰中 Al、Ti、PO₄³⁻、SiO₃²⁻ 对 Ca、Mg 有干扰, 加入释放剂或保护剂可以消除。取一定量的样品分别加到 3 个 50mL 容量瓶中, 加入不等量的硝酸镧, 用水定容后摇匀。分别测定 Ca、Mg 2 种元素的吸光度。测得结果见表 2。

表 2 La³⁺ 溶液用量对吸光度的影响

样品	元素	加入 La ³⁺ 溶液量/mL			
		0	1	2	3
山药	钙	0.165	0.177	0.179	0.173
	镁	0.179	0.232	0.234	0.231

可见,加入 La^{3+} 溶液 1—3mL 后,钙、镁的吸光度均达最大且稳定,说明干扰已被消除,选择加入 La^{3+} 溶液 2mL。在测定钙、镁标液及样品时都加入 2mL La^{3+} 溶液来消除干扰。

钾存在电离干扰,通常是加入碱金属盐或铯盐可以消除。选用氯化钠作为钾的消电离剂考察。结果表明,在 25mL 溶液中需加入氯化钠溶液 2mL 以上可消除电离干扰,选择加入氯化钠溶液 2mL。

按实验方法配制 3 份试液,比较使用氘灯、不使用氘灯所测试液吸光度的大小。结果表明,不存在背景吸取。

3.2 检出限

配制 20 份参比溶液,调零,记录积分 5s 的吸光度,计算其标准偏差 σ ,由校准曲线斜率 S 求得的检出限 $3\sigma/S$ (mg/L) 为:钙 0.511、镁 0.008、铁 0.132、钾 0.029、锌 0.025。

3.3 方法的回收率

在任意 1 份试液中分别加入钙、镁、铁、钾、锌元素的标准溶液,进行回收试验,结果见表 3。钙、镁、铁、钾、锌元素的回收率分别为 103.4%、102.1%、96.8%、99.0%、95.0%。

表 3 山药中微量元素加标回收 ($n=5$)

元素	含量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	加标量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测定总量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	回收率 (%)	RSD (%)
钙	7.35	7.40	15.00	103.4	0.8
镁	17.40	10.00	27.61	102.1	1.9
铁	5.01	5.00	9.85	96.8	0.33
钾	55.5	50.00	105.00	99.0	0.7
锌	1.15	1.20	2.29	95.0	1.5

需注意的问题:加标量不能过大,一般为待测物含量的 0.5—2.0 倍,加标物的浓度宜较高,加标物的体积应很小,一般以不超过原始试样体积的 1% 为好。

3.4 样品分析

样品分析按实验方法测定,结果见表 4, RSD 小于 1.6%,以灰化法作为比较方法。准确称取样品 0.200g 于瓷坩埚中,炭化,滴加 5 滴浓 H_2SO_4 ,低温蒸干,于 550℃ 高温炉内灰化完全约需 24h。加入 HNO_3 溶液(体积分数为 1:1) 3mL,加热溶解灰分,用水定容至 25mL。本方法测定结果与灰化法相比,相对误差小于 $\pm 2.3\%$ 。

表 4 样品分析及结果 ($n=6$)

元素	方法	测定值						均值 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	RSD (%)	相对误差 (%)
		($\mu\text{g}/\text{g}$)								
钙	A	263	266	268	267	265	261	265	1.0	- 2.3
	B	260	262	258	256	261	257	259	0.9	
镁	A	300	301	297	303	296	295	299	1.1	- 1.7
	B	298	290	298	291	297	293	294	1.2	
铁	A	7.22	7.19	7.09	7.29	7.06	7.13	7.16	1.3	1.5
	B	7.33	7.20	7.31	7.39	7.14	7.25	7.27	1.3	
钾 ^①	A	5.71	5.56	5.54	5.70	5.62	5.61	5.62	1.3	1.6
	B	5.72	5.65	5.75	5.76	5.64	5.75	5.71	0.9	
锌	A	4.45	4.34	4.36	4.50	4.47	4.39	4.42	1.5	- 2.3
	B	4.35	4.34	4.37	4.23	4.24	4.39	4.32	1.6	

4 结论

利用非完全消解法处理山药样品,其测定结果与消解法一致,但本方法耗时短,酸用量少,能够快速准确的测定山药中的钙、镁、铁、钾、锌。

参考文献

- [1] 杜天军, 韩华云, 徐卫河等. 山药中金属元素的分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2005, 26(5): 21—23.
- [2] 张薇, 张卓勇, 施燕支等. 火焰原子吸收光谱法测定山药中多种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 963—965.
- [3] 张绍均, 许文静. 微波消解——火焰原子吸收法测定怀山药中的锰、锌、铜[J]. 焦作师范高等专科学校学报, 2007, 23(1): 73—74.
- [4] 刘立行, 齐那. 非完全消解-火焰原子吸收光谱法测定荞麦中的铜铁锰[J]. 天津师范大学学报, 2006, 26(4): 17—18.
- [5] 刘立行, 齐那. 非完全消解-火焰原子吸收光谱法测定粮食中的微量元素[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2006, 26(1): 65—68.

Determination of Trace Elements in Shanyao by Non-Complete Digestion-Flame Atomic Absorption Spectrometry

YOU Fu-Ying LIU Yan BI Hui-Min

(Department of Chemistry, Handan College, Handan, Hebei 056005, P.R. China)

Abstract A method for rapid determination of trace elements in shanyao by FAAS has been developed. The samples of shanyao were treated by non-complete digestion method. RSDs were less than 1.6%. The determination results of this method were consistent with those obtained by ashing method. The relative errors were less than 2.3%. This method is short time-consuming and with less acid. Trace elements including Ca, Mg, Fe, K and Zn in shanyao can be fast and accurately determined.

Key words Flame Atomic Absorption Spectrometry; Non-Complete Digestion Method; Shanyao; Trace Element

这真是令人啼笑皆非——重大发明创造被视为“旧货”!

欢迎作者将被退稿佳作, 再投本刊

在20世纪的科技成就中,激光可算是重大发明创造之一。第一台激光器是1960年由美国物理学家梅曼(见《邮票上的科学家——佼佼者之路》中之M4)研制出来的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文,理由是:这是微波激射物理学方面的文章,对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着,梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志,这篇300字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来,梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训,本刊收到的论文,即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突,只要是言之有理,也给予发表。因为“仁者见之谓之仁,智者见之谓之智”(《周易·系辞上》),不同人从不同角度看问题,难免不同。我们欢迎作者将被退稿佳作,再投本刊。

光谱实验室编辑部