

微波消解-紫外分光光度法测定彝药中微量元素硒

张万明¹ 曹江峪² 李文东¹ 陶明¹

(1 西昌学院 轻化工程学院; 2 西昌市礼州中学, 四川 西昌 615000)

摘要 利用微波消解技术消化样品, 在盐酸介质中, 硒(IV)可氧化 Γ^- 生成 I_3^- , 进而与结晶紫形成离子缔合物。硒-碘化钾-结晶紫-聚乙烯醇缔合物在 565 nm 时符合朗伯-比尔定律。分别测定了中国西昌红牛夕、依木锁石、毒清药三种主要彝药中的硒含量。试验证明: 三种彝药中均含有丰富的微量元素硒, 红牛夕、依木锁石、毒清药三种彝药中硒含量分别为 77.9、22.1、392.3 $\mu\text{g/g}$, 加标回收率为 97.8% ~ 103.3%, 方法的相对标准偏差 RSD 不大于 0.42%。用微波消解技术消化样品, 消解时间短、操作简单、节省试剂、减少环境污染。试验结果真实可靠, 适用于一般科学研究。

关键词 微波消解; 分光光度法; 彝药; 硒

中图分类号: O657.32; TH744.12+2 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0062-04

Determination of Trace Se Element in Yi Medicine by Microwave Digestion-UV Spectrophotometry

ZHANG Wanming¹, CAO Jiangyu², LI Wendong¹, TAO Ming¹

(1. School of Applied and Chemical Engineering, Xichang College, Xichang, Sichuan 615013, China;

2. Xichang Lizhou Middle School, Xichang, Sichuan 615013, China)

Abstract The samples were digested by microwave digestion technology. In hydrochloric acid medium, Se(IV) can oxidize Γ^- into I_3^- and form an ion-association complex with crystal violet(CV). The absorbance of Se-KI-CV-PVA association complex follows Lambert-Beer Law at 565 nm. Using the above method, the content of Se in the three primary Yi medicines: Hongniuxi, Yimu Suoshi and Duqingyao which were produced in Xichang city of China, were measured. It was found that the three Yi medicines tested all contained trace amounts of Se which were 77.9, 22.1 and 392.3 $\mu\text{g/g}$ for Hongniuxi, Yimu Suoshi and Duqingyao, respectively. And the recovery of standard addition is 97.8% ~ 103.3%. The RSD is less than 0.42%. The benefit of using microwave digestion technique to digest samples include short processing time, simple operation, reduction of solvent usage and alleviation of environmental pollution. This method is reliable and thus applicable for general scientific research.

Keywords microwave digestion; spectrophotometry; determination; Yi medicine; Se

1 引言

微量元素硒(selenium)于1817年被瑞典化学家 Berzdus 首次在黄铁矿炼铁炉的烟灰中发现并

命名^[1]。因其有机化合物有毒性,对人和畜禽动物存在潜在的危险,所以一直被认为是一种有毒的物质,直到1958年 Schwarz 等研究发现硒具有抗氧化作用,可防止犏牛白肌病,才使人们认识到硒是动物

收稿日期: 2011-06-22 修回日期: 2011-07-27

基金项目: 四川省教育厅自然科学研究项目(08ZC016); 西昌学院自然科学研究课题项目(ZZSSA0809)

作者简介: 张万明,男,硕士,副教授,主要从事化学与环境科学。E-mail: heszwm@163.com

体的必需微量元素之一,其营养作用才引起人们的重视。1973年 Rofruek 等发现硒是谷胱甘肽过氧化物酶的必需成分。80年代初,杨光析^[2-3]等报道了硒与克山病关系的研究成果,采用硒成功地防治了克山病、大骨节病等地方病,从而加深了人们对硒的营养生物学功能的认识。至此,硒是人和动物必需的微量营养元素这一观点得到全球科学家的一致公认,推动了硒与人体健康关系的研究。从而微量元素硒逐渐引起了人们的重视,其研究也成为当前的热点话题。硒能拮抗重金属的毒性已早有报道,如宫象雷^[4]利用水培实验研究了硒对铅、镉的拮抗效应。吴永尧^[5]等在水稻补硒培养中,进行紫外辐射损伤试验证明,硒具有良好的保护损伤作用等。由此,适当地补硒对人及畜禽的生理功能,对动物的生产性能有重要作用,也可预防及治疗多种疾病。

彝药是彝族人民世代相传的防病治病的药物,是中国医药宝库中的一个重要组成部分。微量元素的测定可为阐明中药的作用机理改造和新药的创新提供基础数据,也能为中药材的鉴定和改进提供依据。目前,彝族人民广泛应用彝药治疗疾病和补充微量元素硒,但对于彝药中微量元素含量的研究较少,特别是对其硒含量的测定还未见报道。采用微波消解-分光光度法测定了红牛夕、依木锁石、毒清药三种主要彝药中微量元素硒的含量。为研究彝药的药效与微量元素的关系及应用提供基础数据。

2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

2.1.1 仪器

TU-1901 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),WX-4000 型温压双控微波消解仪及配套框架式高压密闭消解罐(上海屹尧分析仪器有限公司),高速粉碎机 ZN-400A(长沙市岳麓区中南制药机械厂),恒温干燥箱

HX·GZ-450B(连云港医疗器械设备厂),电子天平 ETTLE AE240(瑞士 METTLER 公司)。

2.1.2 材料

红牛夕,依木锁石和毒清药(由中国西昌彝医药研究所提供)。

2.1.3 试剂

硒标准储备液:准确称取 0.1000 g 硒标准(光谱纯),溶于少量硝酸中,加 2 mL 高氯酸,置沸水浴中加热 3~4 h,冷却后加入 8.4 mL 盐酸,再置沸水浴中煮 2 min。稀释至 1000 mL,其盐酸浓度为 0.1 mol/L,此储备液浓度为 100.0 μg/mL。

硒标准溶液(5.0 μg/mL):移取 5.0 mL 硒标准储备液(100.0 μg/mL)于 100 mL 容量瓶中,用 0.1 mol/L 盐酸稀释至刻度并摇匀,于冰箱中保存。

KI(20%),聚乙烯醇[PVA](-[CH₂CH(OH)]_n)(10 g/L),邻苯二甲酸氢钾[C₈H₅KO₄](0.2 mol/L),3,3'-双(4-二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酚[结晶紫内酯(CVL)](0.1 g/L),HCl(4 mol/L)。

实验中所有用水均为亚沸水,试剂为分析纯,溶液均新鲜配制。

2.2 实验方法

2.2.1 样品预处理

将红牛夕、依木锁石、毒清药样品用水浸洗 15 min 后,再冲洗数次,立即放入恒温干燥箱中烘干。冷却后,用高速粉碎机粉碎,放置于干燥器中备用。

2.2.2 微波消解样品实验

将消解罐用蒸馏水冲洗干净后,置于恒温干燥箱中,在 353~363 K 下烘干。将准确称取的 0.3000 g 样品,放入消解罐中,加入 10.0 mL 浓硝酸,混匀并静置 5 min,加盖密封后装于外罐中。开启消解系统电源,设置消解系统程序。如表 1 所示。从表中可以看出,当温度达到 471 K 时,压力就已经达到设定值。

表 1 微波消解时温度和压力的设定值与实际值比较

Table 1 Microwave digestion program settings: the actual temperature and pressure of microwave digestion

消解步骤	温度/K	实际达到温度/K	压力/kPa	实际达到压力/kPa	时间/min	功率/W
步骤 1	373	373	1000	640	4	800
步骤 2	393	393	1500	1230	6	800
步骤 3	423	423	2000	1870	8	800
步骤 4	503	471	3000	3000	12	800

样品消解完毕,系统温度降到 353 K 以下,压力小于 50 kPa,冷却后取出样品。加入 20 滴 H₂O₂,溶

液颜色澄清透明,说明样品已消化完全。将液体移入烧杯中,用水清洗消解瓶两次,一并转入烧杯,在烧杯

中加入 1.0 mL 浓硫酸, 低温加热至冒白烟, 冷却后移入 25 mL 容量瓶中, 用水定容, 摇匀待测。

2.2.3 标准曲线的绘制

(1) 波长选择

移取 2.0 mL Se 标准溶液($5 \mu\text{g}/\text{mL}$) 于 50 mL 容量瓶中, 加入 4 mL HCl 溶液, 2 min 后用水稀释至 20 mL, 加入 5 mL KI 溶液, 7 mL $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ 溶液, 4 mL PVA, 缓慢加入 5 mL CVL 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀后以试剂空白作参比, 用 1 cm 比色皿测定 Se 的光谱扫描曲线, 如图 1 所示。

由图可知, 当 Se 的浓度为 $C = 0.2 \mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 测定 Se 的最佳波长为 $\lambda = 565 \text{ nm}$ 。

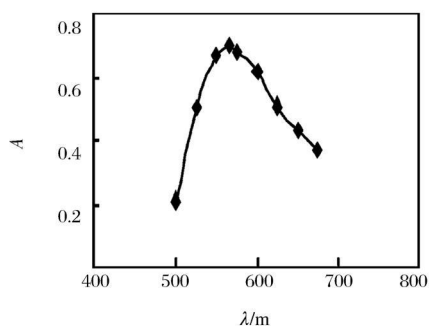


图 1 Se 的光谱扫描曲线

Figure 1 The spectral scanning curve for Se

(2) 标准曲线的制作

根据实验要求配制不同浓度的硒标准溶液, 按波长选择步骤进行试验, 在 565 nm 处, 以试剂空白作参比, 用 1 cm 比色皿测定溶液的吸光度 A。如图 2 所示。

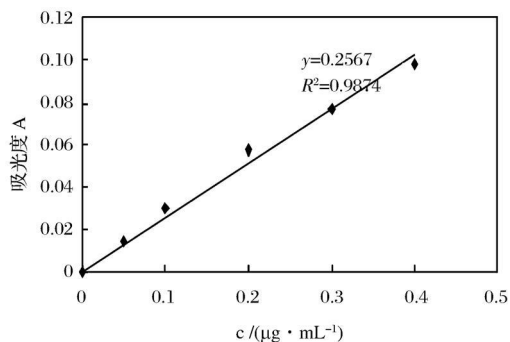


图 2 Se 的标准曲线

Figure 2 The standard curve of Se

2.3 实际样品测量

将已经预处理好的样品按照消解试验中的最佳条件消解, 消解后将样品分别转移到 25 mL 容量瓶中定容。按表 2 所述体积和试验方法测定吸光度, 由标准曲线进行计算, 从而可得各种样品溶液中含硒的浓度。

2.4 准确度试验

在各样品溶液中加入 Se 标准溶液, 使加标浓度为 $0.05 \mu\text{g}/\text{mL}$, 测定各样品加标回收率如表 3 所示。

表 2 样品溶液中硒的浓度

Table 2 The concentrations of Se in the sample solutions

样品名称	样品质量/g	样品体积/mL	吸光度 A	浓度 d ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	样品 Se 含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
红牛夕	0.3000	1.0	0.011	0.0187	77.9
衣木锁石	0.3004	2.0	0.009	0.0106	22.1
毒清药	0.3008	0.5	0.017	0.0472	392.3

表 3 三种待测药品中硒的回收率

Table 3 The recoveries of Se determination methods for the three medicines to be measured

样品名称	样品浓度 I ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标浓度 I' ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	吸光度 A	测定浓度 c ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%
红牛夕	0.0187	0.05	0.023	0.0697	101.5
衣木锁石	0.0106	0.05	0.021	0.0626	103.3
毒清药	0.0472	0.05	0.029	0.0952	97.8

从表 3 可以看出, 样品的回收率为 97.8% ~ 103.3%。

2.5 精密度试验

为确定样品分析的稳定性与重现性, 特分别作三种样品的平行性试验, 各样品分析的相对标准偏差如表 4 所示。

3 结语

用微波消解技术消化样品, 消解时间短, 操作简

单, 消化过程节省试剂, 减少环境污染。采用硒-碘化钾-结晶紫-聚乙烯醇显色体系测定彝药中硒的含量, 此方法简便可行, 测定硒含量准确性高。实验证明三种主要彝药均含有较丰富的微量元素硒, 红牛夕、依木锁石和毒清药中硒含量分别为 77.9、22.1 和 392.3 $\mu\text{g}/\text{g}$, 加标回收率为 97.8% ~ 103.3%。由此我们为研究中国西昌彝药的药效与微量元素的关系提供了宝贵的基础数据, 为中国西昌彝药的开发利用提供了较为可靠的理论依据。

表4 三种待测药品中硒的相对标准偏差

Table 4 The RSDs of Se determination methods for the three medicines to be measured

样品名称	样品浓度 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	加标浓度 $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	吸光度 A	测定浓度 c $/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对标准偏差 / %
红牛夕(1)	0.0187	0.05	0.022	0.0646	0.31
红牛夕(2)	0.0187	0.05	0.023	0.0697	
红牛夕(3)	0.0187	0.05	0.023	0.0697	
衣木锁石(1)	0.0106	0.05	0.021	0.0626	0.00
衣木锁石(2)	0.0106	0.05	0.021	0.0626	
衣木锁石(3)	0.0106	0.05	0.021	0.0626	
毒清药(1)	0.0472	0.05	0.028	0.0926	0.42
毒清药(2)	0.0472	0.05	0.029	0.0952	
毒清药(3)	0.0472	0.05	0.030	0.1012	

参考文献

- [1] 朱爱民. 硒的营养及应用[J]. 中国饲料, 1997(18): 20-23.
- [2] 杨光圻. 中国克山病的分布和硒营养状态的关系[J]. 营养学报, 1982, 4(2): 191-200.
- [3] 杨光圻. 论硒和克山病的病因[J]. 生理科学进展, 1983, 14(4): 313-317.
- [4] 宫象雷. 物体锌、硒对铅、镉的拮抗作用研究[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2005.
- [5] 吴永尧. 硒在水稻中的生理生化作用探讨[J]. 中国农业, 2000, 33(1): 100-103.

《中国无机分析化学》征稿征订启事

《中国无机分析化学》(刊号 CN 11-6005/O6)是由北京矿冶研究总院主办的无机分析化学专业科技学术期刊。本刊包括: 岩矿分析、冶金分析、材料分析、环境分析、化工分析、生物医药分析、食品分析、仪器研制、综述评论、技术交流、信息之窗等栏目。读者对象为从事无机分析化学及相关技术的广大科研人员、工程技术人员、管理人员、大专院校师生、相关公司及企事业单位。本刊也是相关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《中国无机分析化学》将本着“读者第一、作者至上、以人为本、以质为根”的办刊理念, 全方位为中国无机分析化学工作者服务, 促进中国无机分析化学行业的发展!

《中国无机分析化学》在国内外公开发行, 暂定为季刊, 大 16 开, 单价 10.00 元, 全年 40.00 元。

● 技术交流的平台

● 企业联系的桥梁

● 无机分析的阵地

● 同行朋友的纽带

★ 全新刊物

★ 欢迎投稿

★ 广告洽谈

全新理念

欢迎订阅

精诚合作

联系方式: 010-63299759(Tel.) 010-63299754(Fax.)

E-mail: zgwjfxhx@bgrimm.com 或 zgwjfxhx@163.com

地址: 北京市南四环西路 188 号总部基地十八区 23 号楼 904

北京矿冶研究总院《中国无机分析化学》编辑部

邮政编码: 100070

投稿网址: <http://zgwjfxhx.bgrimm.cn>

邮发代号: 80-377