

火焰原子吸收法测定海南槟榔叶片中金属元素的研究

刘立云, 王 萍, 冯美利, 董志国, 李 杰

中国热带农业科学院椰子研究所, 海南 文昌 571339

摘 要 严格按照田间采样方法采集海南槟榔园的叶片, 分别采用干灰化法和 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混合酸消煮法消化槟榔叶片, 参考其他植物样品火焰原子吸收法的测定方法, 用火焰原子吸收光谱法测定了海南槟榔叶片中的 K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn 金属元素的含量。研究了不同消化方法对测定金属元素含量的影响、仪器的最佳工作条件、干扰考察、并作了方法的准确度和精密度考察。干法消化的加标回收率在 98.36%~102.38% 之间, RSD 在 0.42%~2.33% ($n=6$); 湿法消化回收率在 99.22%~103.72% 之间, RSD 0.58%~1.28% ($n=6$)。干法消化测定的八种金属元素含量稍低于湿法消化测定的含量, 八种元素含量的比值在 0.9703~0.9934 之间。文章为槟榔叶片多种金属元素含量的测定提供了可靠的方法, 方便了各种金属元素对槟榔的营养作用研究。

关键词 火焰原子吸收光谱法; 槟榔; 金属元素; 消化方法

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2989-04

引 言

槟榔 (*Areca catechu* L) 是一种棕榈科作物, 是我国四大南药之一, 同时也是人们生活中一种常用嗜好品。槟榔种子中含有多种生物碱, 主要成份为槟榔碱, 是很好的收敛剂, 有固齿杀菌、消化积食、去水肿、消脚气等功效。近年槟榔种植业在海南发展迅速, 已成为第二大支柱产业^[1]。槟榔叶片中含有多种金属元素, 如 K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn 等^[2]; 这些元素对槟榔的生长各自起着非常重要的营养作用, 如铁在电子传递过程中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 在活有机体内参与氧化还原反应, 又如锌是许多脱氢酶、蛋白酶和肽酶的必要组成成分^[3]。研究准确测定槟榔叶片中各种金属元素的方法, 提供可靠金属元素含量, 对揭示各种金属元素对槟榔的营养作用、槟榔生长所需的宏量元素与微量元素的相互关系具有重要的意义。

在金属元素测定方面, 火焰原子吸收光谱法以其快速、灵敏、准确的特点得到了广泛的应用。近年来在山药、小茴香、栽培柴胡、百合油菜等作物的金属元素测定方面做了大量的研究^[4-8]。本文用火焰原子吸收光谱法, 测定了海南槟榔叶片中的 K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn 共八种金属元素的含量。对两种不同消化体系及样品中共存元素之间的干扰进行了研究, 为槟榔叶片多种金属元素含量的测定提供了

实用方法。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

TAS-986 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), 配备计算机自动控制系统及数据处理软件; CY-CLOTEC-1093 磨样机(德国), DHG-9240A 型鼓风干燥箱(上海恒科技有限公司); SX-4-10 箱式电炉(沪越科学实验仪器厂, 可自动控制温度); DB 型不锈钢电热板(江苏金坛医疗仪器厂)。 HNO_3 和 HClO_4 均为优质纯, 标准溶液由基准试剂配制, 按标准溶液配制待测液 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的储备液。实验用水为二次蒸馏水, 所用玻璃仪器依次经 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液、自来水、二次蒸馏水、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸清洗。

1.2 原材料制取方法

采自海南省万宁市 10 年树龄高产槟榔园, 按照对角线法在园内共选取 5 株槟榔树。从成熟叶片(从上往下数第 4 片叶)上取羽状复叶中间的 3 对小叶, 取小叶中间部位 20 cm。用湿布擦净叶片表面, 置于 105 鼓风干燥箱中杀青 30 min, 65 烘干。24 h 后取出, 去除主叶脉, 磨碎后过 0.5 mm 筛, 置干燥器中备用。

1.3 消化方法

1.3.1 干灰化法

收稿日期: 2007-08-06, 修订日期: 2008-11-08

基金项目: 国家科技基础条件平台重点项目(2005DKA21005-66)和海南省重点科技项目(06106)资助

作者简介: 刘立云, 1972 年生, 中国热带农业科学院椰子研究所助理研究员 e-mail: lly1995@126.com

准确称取 3 份上述样品 4.000 0 g 左右,置于瓷坩锅中,先在电热板上缓缓加热进行预灰化,待试样大部分炭化后,至样品不冒烟为止,再移入箱式电炉中,缓缓分次升温到 500 ,后保持 3 h,样品成灰白色。冷却后,用少量水润湿灰分,小心地加入 5 mol · L⁻¹ HCl 5 mL 溶解,移入 50 mL 容量瓶,用二次蒸馏水定容,摇匀。干灰化法以下简称干法。

1.3.2 混合酸消煮法

称取样品 3 份 4.000 0 g 左右,置于 50 mL 开氏瓶中。加入 20 mL 浓 HNO₃, 盖上小漏斗放置过夜后,在电热板上低温消化至近干,再加入 5 mL 浓 HClO₄, 加热,待溶液冒大量白烟蒸发至近干时停止,将溶液无损失地转移到 50 mL 容量瓶中,二次蒸馏水定容至刻度,摇匀。混合酸消煮法以下简称湿法。

1.4 待测溶液的配制

消化后的母液作为 Fe, Mn, Cu, Zn 四种微量金属元素的供试液;从母液中吸取 1 mL 加入到 100 mL 容量瓶,再加入 10 mL 浓度为 10 mg · mL⁻¹ 的 SrCl₂ (避免其他离子对 Ca 和 Mg 离子测定的干扰),然后用二次蒸馏水定容,摇匀,作为 K, Ca, Na, Mg 测定的供试液。

2 结果与讨论

2.1 消化方法选择

测定植物叶片的金属元素,因植物种类不同和测试的不同精度要求,消化方法也多种多样,但总的来说,主要有干法和湿法两种。干法消化程序简单,操作简便,消化效率高,但如果灰化温度过高、时间过长,有些低沸点的金属盐会有部分挥发损失和有些金属元素形成难溶性的盐,都会造成测定结果偏低;但如果消化时间过短,消化温度过低,造成消化不完全,也会造成测定结果偏低,所以消化的时间及温度要控制恰当。湿法消化的金属元素损失少,结果较准确,但操作程序多,费时长。因此可根据不同的测试要求采用不同的消化方法。

2.2 仪器工作条件与标准曲线

分别移取不同量的金属离子标准溶液稀释成浓度适宜的系列标准溶液,按表 1 所列条件进行测定,线性回归方程见表 2。在确定的浓度范围内,各元素与吸光度均成良好的线性关系。

Table 1 Parameters for flame atomic absorption spectrometry

元素	波长 / nm	光谱带宽 / nm	灯电流 / mA	燃气流量 / (L · min ⁻¹)	空气压力 / MPa	负高压 / V	燃烧器高度 / mm	燃烧器位置 / mm
K	766.93	0.5	5.0	2.100	0.25	-232.3	3.0	3.0
Ca	422.7	0.4	3.0	2.200	0.25	-331.3	3.0	3.0
Na	589.4	0.4	3.0	1.800	0.25	-290.5	5.0	3.0
Mg	285.2	0.4	3.0	1.900	0.25	-264.5	3.0	3.0
Fe	248.3	0.2	6.0	2.200	0.25	-457.5	5.0	3.0
Mn	279.5	0.2	10.0	2.000	0.25	-332.5	5.0	3.0
Cu	324.7	0.4	3.0	1.600	0.25	-298.0	4.0	3.0
Zn	213.9	0.4	4.0	1.700	0.25	-351.8	5.0	3.0

Table 2 Standard solution series equation and interrelated coefficient

元素	标准溶液浓度 / (μg · mL ⁻¹)	线性回归方程	相关系数
K	0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00	$A = 0.102 0c + 0.019 4$	0.998 0
Ca	0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00	$A = 0.015 1c + 0.019 0$	0.994 8
Na	0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50	$A = 0.166 1c + 0.099 9$	0.996 4
Mg	0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50	$A = 0.181 8c + 0.014 0$	0.993 4
Fe	0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00	$A = 0.015 8c - 0.000 1$	0.996 3
Mn	0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00	$A = 0.080 5c - 0.008 4$	0.998 4
Cu	0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00	$A = 0.092 4c + 0.004 8$	0.999 8
Zn	0.00, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00	$A = 0.155 6c + 0.025 6$	0.995 6

2.3 干扰考察

为了研究样品中待测各元素相互干扰情况,分别移取不同量的不同元素金属离子标准溶液到同一系列的容量瓶中,一个容量瓶中含有不同元素的金属离子,加入一定量的 SrCl₂ 以防止其他离子对 Ca 和 Mg 离子测定干扰,然后用单一元素的系列标准溶液做标准曲线,测定混合标准液,实验表明,测试的结果与标准结果基本一致,待测溶液各元素之

间不会互相干扰,可以在一份制备液中分别测定各种元素。

2.4 金属元素含量的测定结果

对 3 份供试液进行八种金属元素含量的测定,每份样品各重复测量 2 次,用 6 次测定的平均值计算各种元素在叶片中的含量和测定方法的 RSD,结果列于表 3。

由表 3 可知,干法消化测定的相对偏差在 0.42% ~ 2.33%;湿法的相对偏差在 0.58% ~ 1.28%,干法消化与湿

Table 3 Precision test of the two methods(n = 6)

元素	干法		湿法		干法/湿法
	叶片含量平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	叶片含量平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/ %	
K	10 873.66	0.98	11 124.37	1.23	0.977 4
Ca	5 240.68	1.31	5 280.32	1.28	0.992 5
Na	1 067.55	1.37	1 081.23	1.15	0.987 3
Mg	3 299.69	0.81	3 353.32	0.87	0.984 0
Fe	119.13	2.32	122.78	0.97	0.970 3
Mn	117.43	0.42	118.21	1.10	0.993 4
Cu	6.31	1.14	6.42	1.12	0.982 6
Zn	25.72	0.51	25.92	0.58	0.992 2

法消化测定的八种元素的比值在 0.970 3~0.993 4 之间。干法消化测出的结果比湿法消化测出的结果稍低,可能是由于干法消化有部分金属元素升华挥发或者形成难溶的金属盐而使测定结果偏低。

2.5 方法准确度

为了进一步考察方法的准确度,作了加标回收率试验。具体步骤在干法与湿法处理样品中各任取一份供试溶液,移取供试溶液 10~25 mL 容量瓶中,加入 Zn, Fe, Mn, Cu 待测元素标准溶液,使定容后标准溶液与表 4 标准加入值一致,测定 2 次,计算加标回收率;吸取 K, Ca, Na, Mg 供试液容液 25~50 mL,加入待测元素标准溶液,使定容后标准溶液浓度与表 4 中标准加入值一致,测定 2 次,计算加标回收率。由表 4 可知,干法消化回收率在 98.36%~102.38% 之间,湿法消化回收率在 99.22%~103.72% 之间,显示了火焰原子吸收法对棕榈叶片八种金属元素测定时的良好稳

定性。

3 结 论

以两种不同的消化方法,用火焰原子吸收法测定了棕榈叶片八种金属元素。干法消化的加标回收率 98.36%~102.38% 之间, RSD 0.42%~2.33%; 湿法消化回收率在 99.22%~103.72% 之间, RSD 0.58%~1.28%。干法消化测定的金属元素含量稍低于湿法,各种元素的比值在 0.970 3~0.993 4 之间。干法与湿法都有准确度高、多种元素同时测定、无干扰等特点,两种方法测试的结果差异不明显。干法操作简便,工作效率高;湿法消化金属元素损失少,准确度较高,重复性较好。采用干法消化处理方法一般可以满足实验要求,如果要求高的准确度,可采用湿法消化法。

Table 4 Recovery test of the two methods

元素	供试液测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		标准加入值 /($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	理论值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		加标测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)		回收率/ %	
	干法	湿法		干法	湿法	干法	湿法	干法	湿法
K	8.30	8.38	5.00	9.15	9.19	9.23	9.25	100.87	100.65
Ca	4.32	4.40	5.00	7.16	7.20	7.11	7.31	99.30	101.53
Na	0.88	0.96	2.00	2.44	2.48	2.4	2.56	98.36	103.23
Mg	2.72	2.80	2.00	3.36	3.40	3.44	3.42	102.38	100.59
Zn	2.12	2.17	3.00	3.85	3.87	3.82	3.84	99.22	99.22
Fe	9.82	10.02	5.00	8.93	9.01	8.90	9.03	99.66	100.22
Mn	9.68	9.77	5.00	8.87	8.91	8.91	8.87	100.45	99.55
Cu	0.52	0.57	3.00	3.21	3.23	3.23	3.35	100.62	103.72

参 考 文 献

- [1] YAN Xiao-xia, WANG Zhu-nan, WANG Jiar-rong(晏小霞,王祝年,王建荣). China Tropical Agriculture(中国热带农业), 2006, (3): 12.
- [2] ZHANG Shao-ruo, LIANG Ji-xing, YAN Shu-lian(张少若,梁继兴,颜书连). Nutrition with Fertilizer of Tropical Crop(热带作物营养与施肥). Beijing: China Agriculture Press(北京:中国农业出版社), 1996. 10: 2.
- [3] Zhejiang Agriculture University(浙江农业大学编). Nutrition with Fertilizer of Plant(植物营养与肥料). Beijing: China Agriculture Press(中国农业出版社), 1991. 10: 147.
- [4] ZHANG Wei, ZHANG Zhuo-yong, SHI Yan-zhi, et al(张薇,张卓勇,施燕支,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 963.
- [5] XUE Guo-qing, LIU Qing, HAN Xiao-mei, et al(薛国庆,刘青,韩晓梅,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1173.

- [6] XUE Guo-qing, LIU Qing, HAN Yu-qi, et al(薛国庆, 刘青, 韩玉琦, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1935.
- [7] LIANG Bao-an, ZHANG Fu-juan(梁保安, 张富娟). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 813.
- [8] CHANG Yan-hong, XUE Guo-qing, SONG Hai, et al(常艳红, 薛国庆, 宋海, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1235.

Study on Determination of Eight Metal Elements in Hainan Arecanut Leaf by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

LIU Li-yun, WANG Ping, FENG Mei-li, DONG Zhi-guo, LI Jie

Coconut Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wenchang 571339, China

Abstract Arecanut is a sort of palm that is important economic crop for the farmers in Hainan province of China, wherein there are many kinds of metal elements such as K, Ca, Na, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn etc. These elements are important nutrition for the growth of arecanut. It is very valuable to study on the content of these metal elements in arecanut leaf in terms of plant nutriology of arecanut. The arecanut leaf in Wangling county, Hainan province of China was sampled by diagonal-field sampling method. Referring to other plant sample determination by FAAS, the detailed studies are done with different digestion and determination methods. In the present paper the effects of mixed acid of $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ digestion method on determining the amount of metal elements in the arecanut leaf by FAAS is reported, and another one is incineration digestion method. FAAS method was established for the determination of K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cu and Zn. The samples were incinerated or heated with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (4:1). In the meantime, the optimum parameters of FAAS and effects of different digestion methods on the results were discussed. The recovery rate of standard addition is 98.36%-102.38% in the first method; RSD is 0.42%-2.328% ($n=6$); The recovery rate of standard addition is 99.22%-103.72% in the second method; RSD is 0.58%-1.28% ($n=6$). The metal amount determined by the first method is lower than the second method, the ratio is 0.9703-0.9934. The two methods are satisfied, but the latter is better. It is precise enough to common experiment to use flame atomic absorption spectrophotometry with digestion by incineration. If the especially precise experiment is required, the digestion methods with mixed acid of $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ may be introduced. The paper introduced methods dependable for determination of some metal elements in order to study on some nutrient effects of these metal elements in arecanut.

Keywords Flame atomic absorption spectrophotometry; Arecanut leaf; Metal element; Digestion method

(Received Aug. 6, 2007; accepted Nov. 8, 2007)