

MPT-AES 法测定华芦荟和元江芦荟的钙、镁、铁、锌含量

赵爽¹, 张金生²

1. 渤海大学化学化工学院, 辽宁锦州 121000
2. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001

摘要 利用微波等离子体炬原子发射光谱法(MPT-AES), 考查了分析谱线、微波前向功率、载气流量、工作气流量、氧屏蔽气压力等试验参数对元江芦荟和华芦荟的钙、镁、铁、锌元素含量的影响, 优化检测条件。钙、镁、铁、锌元素的检出限分别为 5.62、3.03、78.36、25.41ng/mL; 线性范围分别为 0.05~100、0.01~100、0.2~20、0.1~20 μ g/mL; 相对标准偏差小于 1.48%, 精密度较好, 回收率为 96.5%~102.4%。华芦荟和元江芦荟的金属元素含量基本相同, 但华芦荟的铁元素含量比元江芦荟含量丰富。

关键词 微波等离子体炬原子发射光谱法(MPT-AES); 华芦荟; 元江芦荟; 微波消解

中图分类号 O657.31

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)13-0097-04

Determination of Calcium, Magnesium, Iron and Zinc in Chinese Aloe and Yuanjiang Aloe by MPT-AES

ZHAO Shuang¹, ZHANG Jinsheng²

1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000, Liaoning Province, China
2. Institute of Petroleum & Chemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, China

Abstract Aloe is a famous medicine material, which contains many mineral elements such as calcium, magnesium, iron and zinc. It is necessary to determine the quantity of metal elements in aloe for the development of the aloe industry. The Microwave Plasma Torch Atomic Emission Spectroscopy (MPT-AES) is applied in analysis and testing of aloe in this paper. The contents of calcium, magnesium, iron and zinc in Chinese and Yuanjiang aloes were determined, respectively, by the 510 model MPT spectrograph. Various experimental parameters (including analytical wavelength, microwave forward power, support gas flow rate, carrier gas flow rate and oxygen shield gas pressure) were obtained and optimized systematically. Under the optimal conditions, the detection limits for Ca, Mg, Fe, Zn were 5.62, 3.03, 78.36, 25.41ng/mL, respectively, with linear ranges of 0.05~100, 0.01~100, 0.2~20, 0.1~20 μ g/mL. All of the RSDs were less than 1.48%, and the recovery rates of these elements were around 96.5%~102.4%. The results show that the method is simple, rapid, accurate and of great application value. The contents of metallic elements in Chinese aloe and Yuanjiang aloe are almost the same, but Chinese aloe contains more iron than Yuanjiang aloe.

Keywords microwave plasma torch atomic emission spectrometry; Chinese aloe; Yuanjiang aloe; microwave digestion

0 引言

芦荟属百合科芦荟属多年生常绿肉质草本植物, 具有很高的药用价值, 被誉为 21 世纪最佳保健食品^[1]。20 世纪 60 年

代, 科学家开始对芦荟进行了广泛深入的研究, 但对微量元素在芦荟中的含量的研究较少。中国盛产华芦荟和元江芦荟^[2], 准确测定其植株中各种微量元素的含量, 对其在化妆

收稿日期: 2010-03-24

作者简介: 赵爽, 助教, 研究方向为微波化学在分析测试中的应用, 电子信箱: shuangzhao_8123@126.com

品、保健品等产业中的安全应用具有重要意义。

迄今,测定食品中金属元素的常用方法有原子吸收光谱法^[3]、原子荧光光谱法^[4]、分光光度法^[5]、等离子体光谱法^[6]等,这些方法或处理过程繁琐,或仪器设备昂贵,或测定时间较长。笔者采用微波消解技术与微波等离子体炬原子发射光谱联用的方法^[7],准确测定了元江芦荟与华芦荟中 Ca、Mg、Fe、Zn 元素的含量,旨在建立一种简便、快速、灵敏、准确、安全、污染小的分析测试方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

510 型 MPT 光谱仪^[8-9](长春吉大·小天鹅仪器有限公司),MSP-100D 型微波消解系统(北京雷明科技有限公司),HX-1050 恒温循环器(北京博医康技术公司),元江芦荟,华芦荟,钙、镁、铁、锌标准储备液。

1.2 实验方法

1.2.1 微波消解方法

称取风干粉细的芦荟样品 0.4g 左右,加入 6mL 68% HNO₃ 浸泡 30min,加入 1.5mL 30% H₂O₂,放入微波消解炉内,按事先考查得到的最佳消解程序消解。冷却样品,于 120℃ 电热板上驱赶氮氧化物,转入 100mL 容量瓶中用二次去离子水定容,摇匀过滤后待测。

1.2.2 样品测定方法

打开电源,冷却水、氩气和氧气后,启动 MPT 光谱仪程序,设置各项参数后,预热 20min,点燃 MPT 火炬,采用气动雾化进样,分别在 393.4、279.6、259.9、213.9nm 波长处测定 Ca、Mg、Fe、Zn 的发射强度。计算机给出发射强度值、检出限、精密度、样品浓度等实验结果。

2 结果与讨论

2.1 最佳检测条件的选择

2.1.1 最佳分析谱线的选择

分别用钙、镁、铁、锌标准溶液和空白溶液在 350~420、240~340、220~295、160~250nm 范围内进行波长扫描,并将扫描效果好的区域放大,钙、镁、铁、锌波长扫描图相似,不一列出,仅以钙的波长扫描图为例(图 1)。结果显示,钙、镁、铁、锌分别在 393.4、279.6、259.9、213.9nm 处发射强度最大、信噪比最大、背景干扰最小,所以选定这些波长作为测定芦荟中钙、镁、铁、锌含量的最佳分析谱线。

2.1.2 微波前向功率的选择

实验考查了微波前向功率对钙、镁、铁、锌元素发射强度的影响。改变微波前向功率,分别对 1μg/mL 钙、1μg/mL 镁、5μg/mL 铁和 5μg/mL 锌的标准溶液扫描测量。

由图 2 可知,钙、镁、铁、锌的发射强度随着微波前向功率的增加而增强,在 65~70W 以下时增加的幅度较大,>70W 时发射强度增加的幅度变小,但没有停止增加的趋势。这是因为随着前向功率的增大,微波能量增加致使等离子体的激发

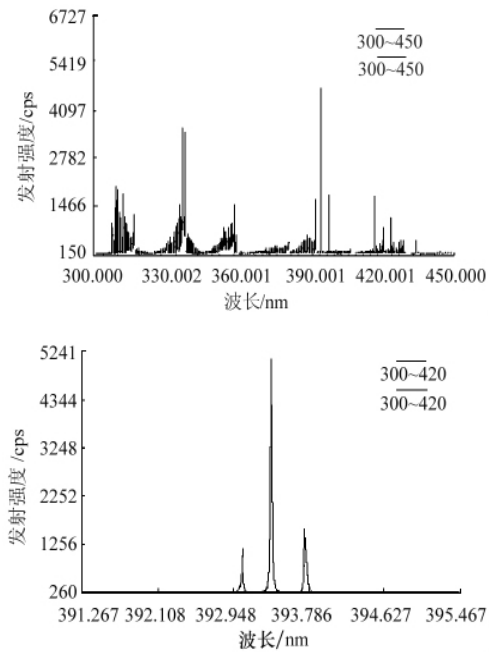


图 1 钙波长扫描图

Fig. 1 Scanning diagram of calcium wavelength

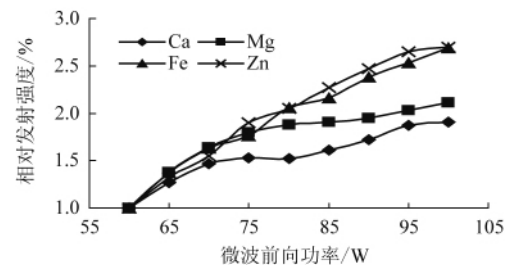


图 2 微波前向功率对钙、镁、铁、锌发射强度的影响

Fig. 2 Effect of microwave forward power on calcium, magnesium, iron and zinc emission intensity

温度升高,导致等离子体火焰体积增加,稳定性变好,对样品的溶解能力(原子化)和激发能力增强,故发射强度一直随微波前向功率的增大而增加。但当微波功率>80W 时,同轴电缆发热,反射功率增加^[10]。因此,本实验选用 80W 为测定芦荟中钙、镁、铁、锌含量的最佳微波前向功率。

2.1.3 工作气流量的选择

分析工作气流量对钙、镁、铁、锌元素发射强度的影响。结果表明,工作气流量过高时,降低了周围空气向等离子体中的扩展的速度,同时也使等离子体冷却,不利于样品的原子化;工作气体流量小时,等离子体的体积小,样品与等离子体作用不充分,信号强度小(图 3)。由图 3 可得,430.2mL/min 为测定芦荟中铁和锌的最佳工作气流量,515.9、259.0mL/min 分别为测定芦荟中钙和镁的最佳工作气流量。

2.1.4 载气流量的选择

实验考查了载气流量对钙、镁、铁、锌元素发射强度的影响。载气流量过小时,雾化效果不好,样品雾滴颗粒较大,等

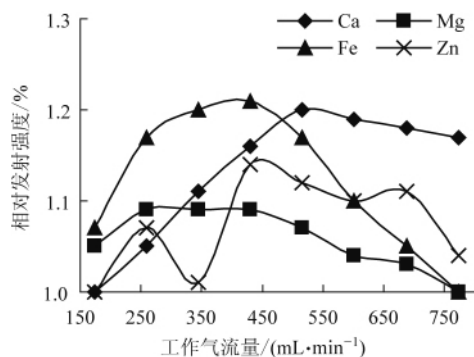


图3 工作气流量对钙、镁、铁、锌发射强度的影响
Fig. 3 Effect of support gas flow rate on calcium, magnesium, iron and zinc emission intensity

离子体的能量消耗较大,造成发射强度较小。载气流量过大时,虽然单位时间内载入的样品量可能会继续增加,但同时也稀释了样品,减少了其在等离子体中的停留时间,不利于样品的原子化和激发,从而降低其发射强度。

图4所示,964.4mL/min为测定芦荟中钙和锌的最佳载气流量,1488.4、1371.9mL/min分别为测定芦荟中镁、铁含量的最佳载气流量。

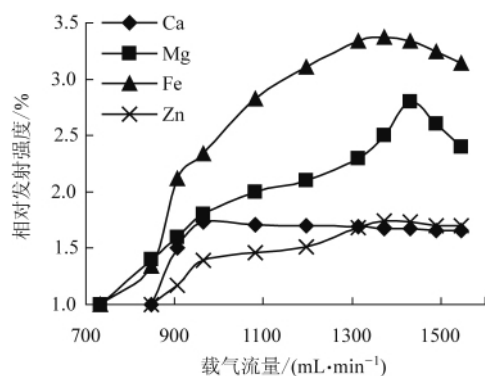


图4 载气流量对钙、镁、铁、锌发射强度的影响
Fig. 4 Effect of carrier gas flow rate on calcium, magnesium, iron and zinc emission intensity

2.1.5 氧屏蔽气压力对元素发射强度的影响

实验考查了氧屏蔽气压力对钙、镁、铁、锌元素发射强度的影响。N₂会在热的等离子体中与其他渗入组分发生反应,形成NO、NH、N²⁺等与氮有关的分子组分,它们被激发后将在200~600nm区域产生丰富的分子发射带,产生严重的背景发射光谱干扰,影响许多分析线的选择。引入O₂不仅可对等离子体起重要的稳定作用,还可防止MPT外围气体被卷入到等离子体中,从而起到很好的屏蔽作用,大大改进了光源的分析性能,改善了元素的检出限和测量精密度。在保证测定准确性和灵敏度的情况下,本实验选择0.08MPa为测定芦荟中锌含量的最佳氧屏蔽气压力,测定芦荟中钙、镁和铁元素含量时不采用氧屏蔽气。

综上所述,MPT光谱仪测定钙、镁、铁、锌时的最佳条件见表1。在此条件下,对各个元素含量进行检测。

表1 测定芦荟中钙、镁、铁、锌的最佳条件

Table 1 Optimum condition for determination of calcium, magnesium, iron and zinc in alo

测定元素	分析谱线/nm	载气流量/(mL·min ⁻¹)	工作气流量/(mL·min ⁻¹)	氧屏蔽气压力/MPa	微波前向功率/W
Ca	393.4	964.4	515.9	0	80
Mg	279.6	1430.2	259.0	0	80
Fe	259.9	1371.9	430.2	0	80
Zn	213.9	964.4	430.2	0.08	80

2.2 硝酸和共存离子的干扰

2.2.1 硝酸的干扰

在相同质量浓度的钙标准溶液(1.0μg/mL)中配制含硝酸浓度分别为0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25mol/mL的溶液,分别在表1所述钙的最佳测定条件下扫描测量。用相同的方法配制一系列含不同浓度硝酸的镁、铁、锌溶液,并分别在其最佳测定条件下进行扫描测量。硝酸浓度变化对钙、镁、铁、锌发射强度的影响如图5所示。

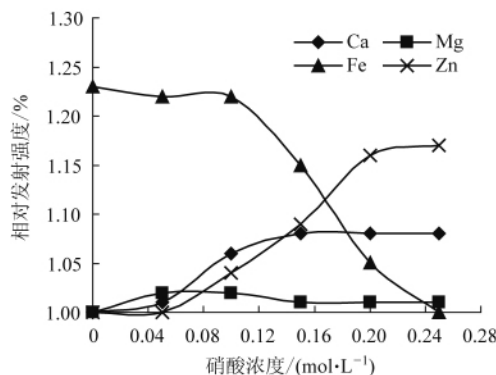


图5 硝酸浓度变化对钙、镁、铁、锌发射强度的影响
Fig. 5 Effect of HNO₃ concentration on calcium, magnesium, iron and zinc emission intensity

结果表明,经过常规法处理后的样品溶液中硝酸浓度不超过0.05mol/L,经过微波法处理后的样品溶液中的硝酸大部分已挥发掉。硝酸浓度小于0.05mol/L时,对钙、镁、铁、锌的测定不会产生干扰。

2.2.2 共存离子的干扰

最佳测定条件下,钙、镁、铁、锌的质量浓度为1.0μg/mL时,10~20倍的Mg(II)、Fe(III)、Cu(II),低于2倍的Zn(II),10~15倍的Na(I),5~15倍的K(I),2~20倍的Pb(II)不干扰钙的测定;低于2倍的Ca(II),2~10倍的Fe(III)和K(I),5~20倍的Zn(II)、Na(I),低于20倍的Pb(II),10~20倍的Cu(II)不干扰镁的测定;5~20倍的Ca(II),10~20倍的Mg(II)、

K(I), 2~20 倍的 Zn(II), 低于 1 倍的 Pb(II), 5~15 倍的 Na(I), 15~20 倍的 Cu(II) 不干扰铁的测定; 5~20 倍的 Ca(II)、Mg(II)、Na(I) 和 K(I), 低于 2 倍的 Fe(III), 10~20 倍的 Pb(II), 5~15 倍的 Cu(II) 不干扰锌的测定。

2.3 检出限、精密度和线性范围

在选定的最佳检测条件下, 测定钙、镁、铁、锌的检出限、精密度和线性范围的结果见表 2。

表 2 Ca、Mg、Fe 和 Zn 元素检出限、精密度和线性范围
Table 2 Detection limit, precision and linear range of calcium, magnesium, iron and zinc

测定元素	Ca	Mg	Fe	Zn
检出限/(ng·mL ⁻¹)	5.62	3.03	78.36	25.41
精密度/%	1.30	0.67	1.48	0.40
线性范围/(μg·mL ⁻¹)	0.05~100	0.01~100	0.2~20	0.1~20

2.4 微波消解条件优化

影响微波消解样品的因素很多, 为使影响因素简化, 根据实际应用, 固定其中一组试验条件, 考查另一组试验, 分别采用两个正交试验设计筛选消解的最佳条件。首先固定操作条件, 考查消解体系中硝酸、过氧化氢和样品用量; 然后固定消解体系, 考查操作条件包括微波功率、恒压值和恒压时间。结果表明, 微波消解芦荟样品用量应为 0.4g, 选用 6mL 硝酸和 1.5mL 过氧化氢作为样品的消解酸微波消解的最佳程序设置见表 3。

表 3 微波消解芦荟样品最佳程序

Table 3 Optimum procedures for microwave digestion of aloe

步骤	总时间/min	恒压时间/min	恒压值/MPa	微波功率/W
1	15	10	0.4	360
2	15	10	0.4	360
3	15	10	0.4	360

2.5 Ca、Mg、Fe、Zn 含量分析

本实验使用微波消解方法对芦荟样品消解, 在上述最佳实验条件下测定样品中 Ca、Mg、Fe、Zn 含量, 并且采用加标回收实验验证方法的准确性, 结果见表 4。华芦荟和元江芦荟的

表 4 芦荟样品中钙、镁、铁、锌的含量 (n=6)

Table 4 Contents of calcium, magnesium, iron and zinc in aloe sample (n=6)

测定元素	元江芦荟			华芦荟		
	含量 /(mg·g ⁻¹)	精密度 /%	回收率 /%	含量 /(mg·g ⁻¹)	精密度 /%	回收率 /%
Ca	55.47	0.14	101.2	55.40	0.10	101.5
Mg	6.60	0.25	99.8	6.90	0.13	98.6
Fe	0.99	0.88	102.4	1.60	0.28	101.2
Zn	0.29	1.96	96.5	0.29	0.94	99.0

金属元素含量基本相同, 但华芦荟的铁元素含量比元江芦荟含量丰富。

3 结论

实验表明, 本方法消解快速、消解过程中基本不引入杂质, 并且样品分析时, 采用气动雾化进样技术, 由仪器的操作软件直接完成数据处理过程, 与常规方法相比, 结果快速准确, 是目前元素分析测试方面较理想的方法。

参考文献 (References)

- [1] 李锦馨, 冯梅. 芦荟的药用功效[J]. 宁夏农学院学报, 1999, 20(4): 75-79.
Li Jinxin, Feng Mei. *Journal of Ningxia Agricultural College*, 1999, 20(4): 75-79.
- [2] 熊佑清, 姚利. 芦荟[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1999.
Xiong Youqing, Yao Li. *Aloe* [M]. Beijing: China Agriculture University Press, 1999.
- [3] 刘立行, 张伟. 非完全消化—火焰原子吸收光谱法测定芦荟中锰锌[J]. 化学试剂, 2004, 26(3): 159-160.
Liu Lixing, Zhang Wei. *Chemical Reagents*, 2004, 26(3): 159-160.
- [4] 林章金. 原子荧光光谱法测定芦荟中的砷和硒[J]. 岩矿测试, 2003, 22(3): 237-238.
Lin Zhangjin. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 22(3): 237-238.
- [5] 回瑞华, 侯冬岩, 关崇新. 分光光度法测定芦荟中锗的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(9): 1106-1109.
Hui Ruihua, Hou Dongyan, Guan Chongxin. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(9): 1106-1109.
- [6] 周建青. 芦荟中铬、汞、砷、铅、镉、铜、锌含量的测定[J]. 安徽农业科学, 2008(27): 11807-11808.
Zhou Jianqing. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008(27): 11807-11808.
- [7] 李丽华, 张丽静, 张金生, 等. 微波消解-MPT-AES 法测定豆制品中的 Cu、Fe、Ni、Cd[J]. 大豆科学, 2007, 26(2): 240-244.
Li Lihua, Zhang Lijing, Zhang Jinsheng, et al. *Soybean Science*, 2007, 26(2): 240-244.
- [8] 姜杰, 邹延富, 金伟, 等. 高分辨率 MPT 全谱仪的研制及性能测试[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(11): 2375-2379.
Jiang Jie, Zou Yanfu, Jin Wei, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(11): 2375-2379.
- [9] 李永生, 赵博, 孙旭辉. 流动注射等离子体炬原子发射光谱峰宽定量法[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(9): 2560-2564.
Lin Yongsheng, Zhao Bo, Sun Xuhui. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(9): 2560-2564.
- [10] 于爱民, 范富良, 金钦汉. 微波等离子体炬发射光谱法测定镉的研究[J]. 化学研究与应用, 1992, 4(1): 29-33.
Yu Aimin, Fan Fuliang, Jin Qinhan. *Chemical Research and Application*, 1992, 4(1): 29-33.

(责任编辑 王芷)