

微波消解 – AAS 法测定新疆昆仑雪菊中的痕量元素

赵烈¹, 赵强文², 雷用东³, 宋龙渊¹ (1. 新疆维吾尔自治区和田地区药品检验所, 新疆和田 848000; 2. 新疆玛纳斯县旱卡子滩乡农业技术推广站, 新疆玛纳斯 832299; 3. 农业部食品质量监督检验测试中心, 新疆石河子 832000)

摘要 [目的] 为了解新疆昆仑雪菊中的痕量元素含量大小, 并探索最佳消解昆仑雪菊酸体系和方法。[方法] 采用不同混合酸进行微波消解, 运用原子吸收光谱(AAS)法测定了样品中钾、钠、钙、镁、铁、铜、锰、镍、硒、铅、铬、镉 12 种痕量元素, 进行了加标回收率试验。[结果] 采用硝酸(HNO_3) – 双氧水(H_2O_2)混合酸消化体系微波消解样品, 测定的结果相对标准偏差为 0.72% ~ 3.06%, 各元素的加标回收率为 95.0% ~ 105.0%。[结论] 微波消解 – AAS 法应用于新疆昆仑雪菊样品的痕量元素分析, 具有消解完全、污染少、效率高和准确度高等优点, 并为新疆昆仑雪菊的综合开发利用提供新的科学依据。

关键词 雪菊; 痕量元素; 微波消解; 原子吸收光谱法

中图分类号 S567 **文献标识码** A **文章编号** 0517 – 6611(2015)06 – 070 – 03

Determination of Trace Elements in *Coreopsis tinctoria* Nuf. by Microwave Digestion-AAS Method

ZHAO Lie¹, ZHAO Qiang-wen², LEI Yong-dong³ et al (1. Hetian Drug Inspection of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China, Hetian, Xingjiang 848000; 2. Agro-technical Station of Hankazitan Village of Manas County of Xinjiang, Manasi, Xingjiang 832299; 3. Supervision and Testing Center for Food Quality of Ministry of Agriculture, Shihezi, Xinjiang 832000)

Abstract [Objective] The paper aimed to explore the content of trace elements of *Coreopsis tinctoria* Nuf. by atomic absorption spectrum (AAS) method, and research the best acid system and method for the samples. [Method] The *Coreopsis tinctoria* Nuf. samples were used different mixed acid by microwave digestion, and adopted AAS method to determinate the trace elements kalium (K), sodium (Na), calcium (Ca), magnesium (Mg), iron (Fe), Copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), selenium (Se) and plumbum (Pb), chromium (Cr) and cadmium (Cd) in samples. Besides, a standard addition recovery experiment was carried out. [Result] The results showed that the RSD of the results were 0.72 – 3.06% and the recovery rate were 95.0 – 105.0% by the method of $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ microwave digestion-AAS. [Conclusion] Microwave digestion-AAS method had completely dissolution, less pollution, high efficient and accuracy, and it can be applied to the analysis and determination of trace elements in *Coreopsis tinctoria* Nuf..

Key words *Coreopsis tinctoria* Nuf.; Trace elements; Microwave digestion; Atomic Absorption Spectrometry

新疆昆仑雪菊(*Coreopsis tinctoria* Nuf.) 为菊科金鸡菊属一年生草本植物, 学名为两色金鸡菊(*Coreopsis tinctoria*), 昆仑雪菊又名天山雪菊、冰山雪菊、高寒香菊, 是世界上唯一一种在雪线上生长的野生纯饮昆仑雪菊, 主要生长在新疆和田部分山区, 地域性极强, 天然生长在喀喇昆仑山北处、海拔 3 200 m 以上的高寒地区^[1]。由于生产地域的限制, 新疆昆仑雪菊年产量不到 5 000 kg, 是雪域高原一种无污染纯天然耐高寒菊花, 它含有对人体有益的 18 种氨基酸和 15 种微量元素, 对高血压、高血脂、高血糖、冠心病有着特殊的疗效, 并具有杀菌、消炎、预防感冒和慢性肠炎的功效, 对于失眠也有相当好的调理作用, 拥有神奇的香味, 可作茶饮^[2]。

近年来, 对昆仑雪菊的主要研究集中在挥发油含量、黄酮总量及多糖总量等化学成分的研究^[3], 但对其痕量元素的研究却少见报道。痕量金属元素与人体健康、生长发育、疾病防治有着密切的关系, 昆仑雪菊茶饮的独特药理作用, 预示着昆仑雪菊是具有广阔前景和研究价值的新品种。笔者采用不同混合酸进行微波消解, 并运用原子吸收光谱(AAS)测定了新疆昆仑雪菊中钾(K)、钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)、硒(Se)和铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd) 12 种痕量元素含量, 为更好地开发利用地方特色资源昆仑雪菊提供重要的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂 K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Mn、Ni、Se、Pb、Cr、Cd 单元素标准储备液, 均为 1 000 mg/L, 均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心; 4 个不同厂家的昆仑雪菊购于市场, 产地为新疆; 硝酸、双氧水、高氯酸、氢氟酸和盐酸为优级纯; 磷酸二氢铵(作为 Ni 和 Cd 的基体改进剂); 分析所用水均为去离子水。

1.2 仪器与设备 原子吸收分光光度计(Z-2000 型, 日本日立公司); 原子荧光仪(9230 型, 北京吉天公司); 微波消解仪(MarsX, 美国 CEM 公司); 恒温加热器(BHW-09C-20 型, 上海博通化学科技有限公司); 粉碎机。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理。 将市场购得的 4 种新疆昆仑雪菊过筛, 以去除其含的沙粒和表面灰尘; 随后取足量的昆仑雪菊置于 65 ℃ 恒温干燥箱内, 干燥至可打粉状态, 用粉碎机粉碎并过 60 目筛, 收纳筛下物, 制得 4 份样品备用。

1.3.2 不同酸体系处理。 首先针对厂家 1 的新疆昆仑雪菊样品进行不同酸体系前处理和准确度试验。准确称取 60 目新疆昆仑雪菊样品 0.2 g (精确至 0.000 5 g) 于聚四氟乙烯高压消解管中, 按照表 1 的不同酸解体系对样品进行微波消解。微波消解步骤为依次定量加入消解酸, 混合均匀并盖好盖子, 置于微波消解仪中, 依据表 2 微波消解仪工作参数进行消解; 消解完成后, 准确加入 HClO_4 或 HCl , 混合均匀, 置于 150 ℃ 恒温加热器进行赶酸, 待管中液体呈现粘稠状, 约有 0.5 ml 时赶酸结束, 冷却后, 用去离子水定容至 25 ml, 摇匀、澄清后备用。同时, 设置 3 组平行及空白对照试验组。

作者简介 赵烈(1974 –), 男, 新疆和田人, 高级实验师, 从事中药检验及质量控制研究。

收稿日期 2015-01-07

表 1 微波酸消解体系

消解方法	消解酸体系(ml)	消解方法	消解酸体系(ml)
方法 1	HNO ₃ (3) + H ₂ O ₂ (2), HClO ₄ (0.5)	方法 5	HNO ₃ (3) + H ₂ O ₂ (2), HCl (1)
方法 2	HNO ₃ (4) + H ₂ O ₂ (1), HClO ₄ (0.5)	方法 6	HNO ₃ (3) + HF (2), HCl (1)
方法 3	HNO ₃ (3) + HF (2), HClO ₄ (0.5)	方法 7	HNO ₃ (4) + H ₂ O ₂ (1), HCl (1)
方法 4	HNO ₃ (4) + HF (1), HClO ₄ (0.5)	方法 8	HNO ₃ (4) + HF (1), HCl (1)

表 2 微波消解仪工作参数

参考程序	温度//℃	保持时间//min	功率//W
第 1 阶段	80	5	1 200
第 2 阶段	100	10	1 200
第 3 阶段	160	15	1 200
第 4 阶段	200	30	1 200
第 5 阶段	冷却结束	约 15	1 200

1.3.3 测定条件。新疆昆仑雪菊中的 K、Na、Ca、Mg、Fe、Cu、Mn 等元素采用空气乙炔 - 火焰 AAS 法测定,仪器操作条件如表3所示;Se元素采用原子荧光光谱法测定,仪器参

表 3 空气乙炔 - 火焰 AAS 法测定的工作条件

元素	波长 nm	光谱通带 nm	灯电流 mA	燃烧头高度 mm	燃气流量 L/min	助燃气流量 L/min	助燃气压力 kPa	背景校正方法
K	766.5	0.4	7.5	7.5	2.3	9.5	160	塞曼
Na	589.0	0.4	7.5	7.5	2.2	9.5	160	塞曼
Ca	422.7	0.4	7.5	7.5	2.2	9.5	160	塞曼
Mg	285.2	1.3	7.5	7.5	2.0	9.5	160	塞曼
Fe	248.3	0.2	7.5	7.5	2.3	9.5	160	塞曼
Cu	324.8	1.3	7.5	7.5	2.3	9.5	160	塞曼
Mn	279.6	0.4	7.5	7.5	2.3	9.5	160	塞曼
Ni	232.0	0.2	7.5	10.0	2.2	9.5	160	塞曼

数条件为负高压 280 V、等电流 30 mA、载气流量 600 ml/min、辅助气流量 300 ml/min、原子化温度 20 ℃、载流溶液 5% HCl、还原剂 1.5% KBH₄;样品中的 Pb、Cr、Cd 等元素采用石墨炉 - AAS 法测定,试验选择磷酸二氢铵作基改剂,主要用于提高样品中这 3 种元素的原子化效率,其仪器操作条件如表 4 所示。

表 4 石墨炉 - AAS 法测定的工作条件

元素	波长 nm	狭缝 nm	干燥温度 ℃	灰化温度 ℃	原子化温度 ℃	空烧温度 ℃
Pb	283.3	1.3	80 ~ 110	110 ~ 600	1 800	2 000
Cr	359.3	1.3	80 ~ 110	110 ~ 600	1 800	2 000
Cd	228.8	1.3	80 ~ 110	110 ~ 600	1 800	2 000

2 结果与分析

2.1 微波消解酸体系的选择 试验对比了 8 种不同混合酸消化体系对新疆昆仑雪菊消解的效果(表 1),混合酸HNO₃:HF 的方法 3、4、6 和 8,消解后有部分残渣,消解不完全;混合酸 HNO₃:H₂O₂ 的水解效果较好,尤其是方法 1,按 HNO₃:H₂O₂ 用量 3:2(v/v)消解并赶酸后残渣甚少。在赶酸阶段,加入 HClO₄ 比 HCl 的效果好,可能是因为 HClO₄ 能进一步破坏雪菊样品中的有机质成分,使其中的痕量元素溶出。

通过检测结果(表 5)可以看出,几种微波消解方法中方法 1、2、5 和 7 的消解效果较好,尤其是方法 1,测得值几乎是 8 种方法中最高的,说明方法 1 可较好地消解样品,是新疆昆仑雪菊最为理想的消解方法。

表 5 不同消解方法对新疆昆仑雪菊痕量元素含量的测定结果(x ± SD)

mg/kg

元素	消解方法							
	方法 1	方法 2	方法 3	方法 4	方法 5	方法 6	方法 7	方法 8
K	75.2 ± 1.0	73.6 ± 1.2	71.9 ± 0.9	70.4 ± 0.8	73.1 ± 1.0	70.8 ± 1.1	72.8 ± 1.2	69.1 ± 0.9
Na	11.9 ± 0.8	11.1 ± 0.8	10.9 ± 0.8	10.0 ± 1.1	11.2 ± 0.9	10.9 ± 0.9	10.8 ± 1.0	9.5 ± 0.8
Ca	15.4 ± 0.5	13.7 ± 1.0	14.3 ± 0.9	12.9 ± 0.7	14.2 ± 1.1	13.8 ± 0.6	13.2 ± 0.5	12.5 ± 1.0
Mg	7.0 ± 0.8	6.5 ± 0.7	6.1 ± 1.0	5.4 ± 0.6	6.7 ± 0.7	5.7 ± 0.5	5.8 ± 0.9	5.2 ± 0.7
Fe	102.6 ± 1.3	100.7 ± 1.1	100.1 ± 1.0	99.2 ± 1.4	101.6 ± 0.8	99.6 ± 0.8	99.4 ± 0.7	98.6 ± 1.0
Cu	9.7 ± 0.4	9.0 ± 0.9	8.4 ± 0.7	8.0 ± 0.8	9.1 ± 0.7	8.2 ± 1.0	8.7 ± 0.8	7.5 ± 0.5
Mn	68.2 ± 0.8	66.1 ± 1.0	65.7 ± 0.8	65.0 ± 1.0	67.4 ± 0.6	65.2 ± 0.7	66.0 ± 0.6	64.8 ± 0.8
Ni	4.3 ± 0.3	3.8 ± 0.7	3.7 ± 0.5	3.4 ± 0.8	4.7 ± 0.4	3.6 ± 0.5	3.7 ± 0.8	3.0 ± 0.5
Se	0.49 ± 0.016	0.47 ± 0.014	0.45 ± 0.009	0.43 ± 0.007	0.47 ± 0.006	0.45 ± 0.018	0.46 ± 0.008	0.43 ± 0.013
Pb	0.031 ± 0.002 5	0.029 ± 0.001 4	0.026 ± 0.003 1	0.025 ± 0.001 9	0.030 ± 0.001 2	0.026 ± 0.002 8	0.028 ± 0.004 5	0.024 ± 0.001 8
Cr	1.6 ± 0.2	1.4 ± 0.3	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.09	1.5 ± 0.1	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.4	1.1 ± 0.1
Cd	0.028 ± 0.004 8	0.026 ± 0.002 9	0.025 ± 0.007 2	0.023 ± 0.005 3	0.027 ± 0.004 7	0.024 ± 0.006 1	0.026 ± 0.008 6	0.020 ± 0.004 5

2.2 准确度试验 精密称取已测知含量的雪菊样品各 6 份, 做加标回收率试验,按照方法 1:HNO₃ (3) + H₂O₂ (2)、HClO₄

(0.5)的酸体系添加量进行处理,分别精密加入各元素的标准溶液适量,按照“1.3.2”的试验条件进行微波消解,并按照“1.3.3”的仪器工作参数进行检测,检测结果(表6)表示,微

波消解-AAS法具有较好的准确度和精密性,各元素检测的RSD值为0.72%~3.06%,各元素的加标回收率为95.0%~105.0%。

表6 各元素的准确度测试结果

元素	样品含量 mg/kg	加标量 mg/kg	测得量 mg/kg	回收率 %	RSD %
K	75.2	50.0	125.0	99.6	1.30
Na	11.9	10.0	22.1	102.0	3.06
Ca	15.4	10.0	25.5	101.0	1.51
Mg	7.0	5.0	11.8	96.0	1.86
Fe	102.6	100.0	202.5	99.9	0.72
Cu	9.7	5.0	14.9	104.0	2.82

元素	样品含量 mg/kg	加标量 mg/kg	测得量 mg/kg	回收率 %	RSD %
Mn	68.2	50.0	118.1	99.8	1.19
Ni	4.3	2.0	6.4	105.0	3.05
Se	0.49	0.20	0.68	95.0	2.63
Pb	0.031	0.020	0.052	100.0	2.43
Cr	1.60	1.00	2.65	105.0	0.79
Cd	0.028	0.020	0.049	105.0	2.89

2.3 样品的测量 称取不同厂家的4份新疆昆仑雪菊样品,按照“1.3.2”方法进行前处理,从4种样品痕量元素的测定结果(表7)可看出,所测4种样品重金属Cu、Pb、Cr和Cd4种元素含量很少,均低于《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》之规定重金属总量Cr≤20.0 mg/kg、Pb≤5.0 mg/kg、

Cd≤0.3 mg/kg、Cu≤20.0 mg/kg^[4],这与其特殊的生长环境有关,昆仑山山区空气、土壤、水源中有害元素少,污染少,生长环境好,也是这些有害物质含量低的重要原因之一。此外,新疆昆仑雪菊样品中各痕量元素含量丰富,其中K、Fe、Mn3种元素含量最高,Na、Ca元素的含量次之,Mg、Ni、Se含

表7 不同厂家雪菊样品痕量元素的检测结果

元素	厂家1	厂家2	厂家3	厂家4
K	75.2	73.3	80.4	71.6
Na	11.9	10.6	14.8	12.4
Ca	15.4	15.7	11.2	16.1
Mg	7.0	7.8	6.5	7.3
Fe	102.6	100.9	108.4	98.3
Cu	9.7	10.6	9.0	8.7

元素	厂家1	厂家2	厂家3	厂家4
Mn	68.2	65.1	72.4	60.7
Ni	4.3	3.8	4.0	3.2
Se	0.49	0.41	0.56	0.38
Pb	0.031	0.027	0.042	0.039
Cr	1.6	1.0	1.9	1.2
Cd	0.028	0.019	0.023	0.014

量较少。

3 结论

该研究采用微波消解-AAS法测定新疆昆仑雪菊中的痕量元素,检测结果相对标准偏差为0.72%~3.06%,各元素的加标回收率为95.0%~105.0%,同时微波消解-AAS法具有消解完全、污染少、效率高和准确度高等优点,可应用于新疆昆仑雪菊中痕量元素的分析与测定。新疆昆仑雪菊是药食两用植物,不仅含有大量的氨基酸、总黄酮、天然色素等有用物质外,且含有丰富的痕量元素,是具有新疆区域特

色的营养保健食品及创新药物的实用原料。

参考文献

[1] 张婕. 人工种植与野生昆仑雪菊总黄酮含量的测定[J]. 新疆中医药, 2013, 31(6): 49-51.

[2] 木合布力·阿布力孜, 张燕, 景兆均, 等. 新疆昆仑雪菊化学成分的初步定性研究[J]. 新疆医科大学学报, 2010, 33(6): 628-630.

[3] 王亮, 汪涛. 昆仑雪菊与抗菊、贡菊主要活性成分比较[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(20): 3442-3445.

[4] 中华人民共和国对外贸易经济合作部. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S/OL]. (2001-04-23) <http://www.doc88.com/p-97938168978.html>.

(上接第23页)

[2] 熊德中, 李春英, 黄光伟, 等. 施用石灰对福建低pH植烟土壤的效应[J]. 中国烟草学报, 1999, 5(1): 25-29.

[3] 段兴国, 王国平, 屠乃美, 等. 施用石灰对酸性植烟土壤的改良效果[J]. 作物研究, 2010, 24(1): 36-38.

[4] 唐莉娜, 熊德中. 酸性土壤施石灰对土壤性质与烤烟品质的影响[J]. 中国生态农业学报, 2003, 11(3): 81-83.

[5] 赵桂范. 复合肥综合评价指标研究[J]. 黑龙江农业科学, 2009(9): 57-58.

[6] 王瑞民. 碱性土壤宜施酸性化肥[J]. 吉林农业, 2012(5): 76.

[7] 孔晓玲, 季国亮. 我国南方土壤的酸度与交换性氢铝的关系[J]. 土壤通报, 2007, 23(5): 203-204.

[8] 秦瑞君, 陈福兴. 湘西红壤作物苗期铝中毒的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, 5(5): 50-55.

[9] 刘芷宇, 李良谟, 施卫明. 根际研究法[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1997.

[10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999.

[11] 沈仁芳. 铝在土壤-植物中的行为及植物的适应机制[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[12] 范晓辉, 刘芷宇. 根际pH环境与磷素利用研究进展[J]. 土壤通报, 1992, 23(5): 238-240.

[13] 范晓辉, 刘芷宇. 稻麦根系H⁺的分泌与介质磷水平的关系[J]. 植物生理学报, 1991, 17(2): 125-132.

[14] 肖厚军, 王正银, 何佳芳, 等. 贵州黄壤铝形态及其影响因素研究[J]. 土壤通报, 2009, 40(5): 1044-1048.

[15] 王平, 毕树平. 植物根际微生态区域中铝的环境行为研究进展[J]. 生态毒理学报, 2007, 2(2): 150-155.