

微波消解—微波等离子体炬原子发射光谱法测定芦荟中 Fe 和 Pb 的含量

张金生 赵爽 李丽华 张起凯 李秀萍

(辽宁石油化工大学石油化工学院 抚顺 113001)

摘要 用微波等离子体炬(MPT)为激发光源,氩气为等离子体工作气体,用气动雾化进样,采用标准加入法研究微波等离子体炬原子发射光谱法(MPT-AES)测定芦荟中 Fe 和 Pb 的方法。详细考察溶液硝酸浓度、微波前向功率、载气流量、工作气流量、氧屏蔽气流量等实验参数对测定的影响,还考察共存离子对测定的影响。同时,还通过常规消解方法与微波消解方法相比较,得出微波消解—微波等离子体炬原子发射光谱法具有简单、快速、准确、待测元素不受污染等特点。结果表明,微波消解—微波等离子体炬原子发射光谱法可以作为研究芦荟中微量元素的含量的一种行之有效的方法。

关键词 微波消解 微波等离子体炬原子发射光谱法 芦荟 Fe Pb

芦荟是百合科植物,种类繁多,已知的约有 360 种,大部分生长在地中海、中东和中美洲。现在我国广东、广西、云南、海南、福建、四川、贵州等地都有种植,常作为药用报道的品种有库拉索芦荟(*Aloe, Vera*)、好望角芦荟(*A. ferox, Mill*)、斑纹芦荟(*A. vera, L. var chinensis*)及翠叶芦荟(*A. barbadensis Miller*)。芦荟是一种药用价值很高的植物,它享有“万能良药”、“天然美容师”、“神奇植物”和“全科大夫”之美称^{1,2},是一种颇具开发利用价值的天然植物,在国外芦荟早已被开发成药品和保健品投放市场,在我国芦荟的开发和利用才刚刚起步³。

现代药理学证明,微量元素对人体健康、生长发育和防病治病、延缓衰老有着密切的关系。从 20 世纪 60 年代开始,科学家开始对芦荟进行广泛深入的研究,但对微量元素在芦荟中的含量的研究较少。迄今,测定芦荟微量元素的常用方法有原子吸收光谱法⁴、原子荧光光谱法⁵、分光光度法⁶和等离子体光谱法⁷。这些方法或处理过程烦琐,或仪器设备昂贵,或测定时间较长。因此,建立一种简便、快速、灵敏、准确的测定芦荟中 Fe 和 Pb 的方法已愈加重要。本文采用微波消解法对芦荟进行消解,与其他测定方法相比,微波消解—微波等离子体炬原子发射光谱法(MPT-AES)具有准确、快速、检出线低、灵敏度高、线性范围宽、待测元素不受污染等特点,该方法准确度与精确度均达到满意结果,能满足芦荟中微量元素的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

510 型微波等离子体炬(MPT)光谱仪(长春吉大

·小天鹅仪器有限公司), MPT-100D 微波消解系统(北京雷鸣科技有限公司)。芦荟为斑纹芦荟。

1.2 实验方法

1.2.1 常规处理方法 称取芦荟鲜样于 50mL 瓷坩埚内,先在电炉上慢慢加热干燥,炭化至不冒烟时,移于高温电阻炉内于(550±10)°C,灰化至灰分变白或变灰白无炭粒为止。取出在干燥器内冷却,然后用 10mL(1+1)硝酸溶液溶解残渣,用去离子水定容至 50mL,摇匀,过滤后作为待测液。

1.2.2 微波消解法 称取风干粉细芦荟样品于 100mL 消化罐中,加入硝酸,浸泡 30min,加入双氧水(30%),盖好消化罐放入微波消化炉内,按事先经过多次考察得到的最佳消解程序进行消解。消解结束后,用冷水冷却消化罐 20min 打开消化罐,于 120°C 电热板上驱赶氮氧化物,转入 50mL 容量瓶中定容,摇匀过滤后,作为待测溶液。

2 结果与讨论

2.1 最佳条件的选择

2.1.1 最佳分析谱线 本文选择 259.9nm, 283.3nm 分别作为测定 Fe 和 Pb 的分析线。此谱线为 Fe 和 Pb 在 MPT 中的最灵敏线,且此处光谱干扰少,背景低。

2.1.2 微波前向功率 微波等离子体炬在功率 < 40W 时就可维持类似于 ICP 的等离子体放电,但低功率下产生的等离子体不稳定,对水及样品的承受能力较差,增加功率可形成体积较大的等离子体,且稳定性较好,另外,较大功率维持的等离子体有较高的气体温度和激发温度,对提高灵敏度有利。因此实验选用的微波前向功率为 80W。

2.1.3 氧屏蔽气 MPT光源直接暴露于大气中,在Ar-MPT放电区域内很容易渗入大气组分,其中 N_2 会在热的等离子体中与其他渗入组分发生反应,形成 NO 、 NH 、 H_2^+ 等一系列与氮有关的分子组分⁸。它们被激发后将产生丰富的分子发射带。这些分子组分的带状发射广泛分布在200~600nm区域内,而且发射强度都较强,因而产生严重的背景发射光谱干扰,影响许多分析线的选择。因此,在MPT-AES中选择 O_2 作为屏蔽气,以防止MPT外围气体卷入等离子体中。由图1可见,氧屏蔽气对Fe的发射强度影响不大,因此测定Fe时不用氧屏蔽气。铅的发射强度最初变化不大,当 O_2 压力达到0.04Mpa时,发射强度显著增强。在 O_2 压力达到0.08Mpa后,发射强度又变化很小。因此在保证测定准确性结果和灵敏度的情况下,本实验取0.08Mpa为测定芦荟中铅含量的最佳氧屏蔽气压力。

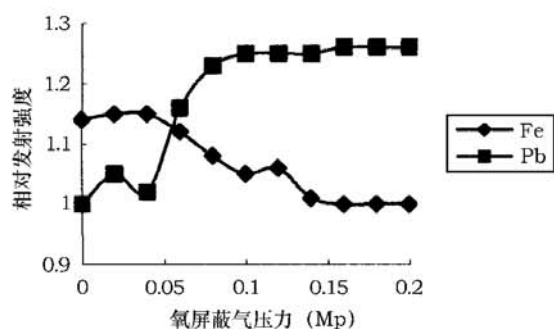


图1 Fe和Pb的最佳氧屏蔽气考察曲线

2.1.4 载气及工作气流量 由图2可见铁发射强度最初随载气流量的增加而急剧增加,当载气流量达到1371.9mL/min后,铁的发射强度开始降低;铅

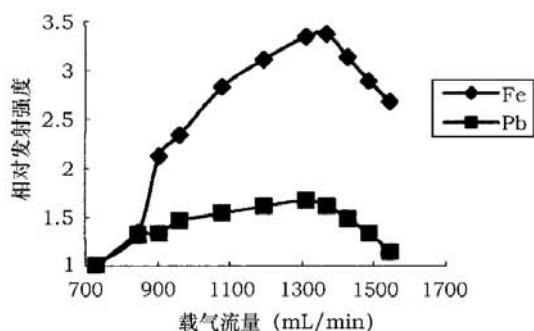


图2 Fe和Pb的最佳载气流量考察曲线

发射强度最初随载气流量的增加而急剧增加,而当载气流量超过1313.7mL/min后,铅发射强度则逐渐降低。在满足发射强度较大且不影响测定结果准确性和灵敏度的前提下,出于节省费用及气体用量的考虑,本实验选择1371.9mL/min为测定铁含量的最佳载气流量,1313.7mL/min为测定铅的最佳载气流量。

由图3可知,铁和铅的发射强度均随工作气流量的增加先升高后降低,在工作气流量介于430.2mL/min时,发射强度达最大。当工作气流量超过430.2mL/min后,发射强度显著下降。考虑到元素发射强度和等离子体的稳定性,本实验选择430.2mL/min为测定铁含量和铅含量的最佳工作气流量。

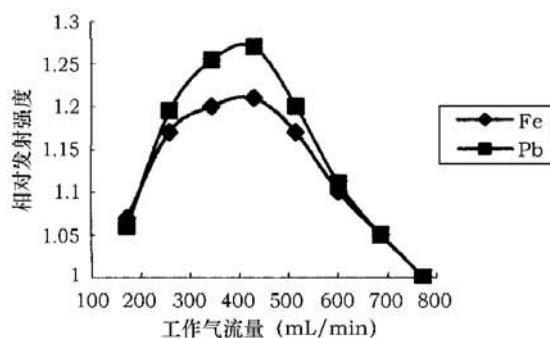


图3 Fe和Pb的最佳工作气流量考察曲线

2.2 硝酸及共存离子的干扰

2.2.1 硝酸的干扰 由图4可见对于铁元素,在0~0.05mol/L的浓度范围内,硝酸对其发射强度没有影响,在0.05mol/L以后,发射强度随硝酸浓度的增加明显降低;在0~0.30mol/L的硝酸浓度范围内,铅发射强度变化并不大,可认为在此范围内硝酸浓度变化对铅发射强度基本没有影响。由于经过常规法处理的芦荟样品溶液中的硝酸浓度很小,必低于0.30mol/L,而经过微波法处理的芦荟样品溶液中的硝酸大部分已被挥发掉,硝酸在其中的浓度也不会超过0.30mol/L。所以硝酸对芦荟样品中铅含量的测定基本没有干扰。

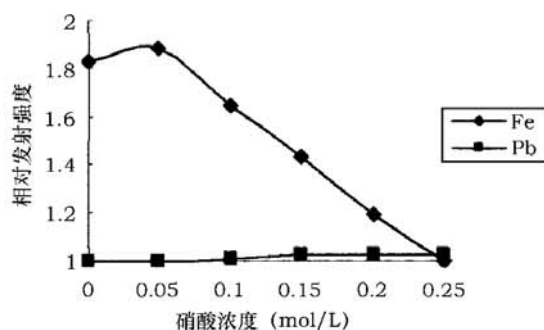


图4 硝酸对发射强度的影响曲线

2.2.2 共存离子的干扰 考察几种可能的共存离子Mg、Ca、Zn、Na和Pb对Fe发射强度的影响。结果表明,当Fe的质量浓度为5.0mg/mL时,2.0倍的Na,5.0倍的Zn,0.1倍的Mg,500倍的Ca和0.05倍的Pb对Fe发射强度没有影响。后又考察几种可能的共存离子Mg、Ca、Zn、Na和Fe对Pb发射强度的影响。结果表明,当Pb的质量浓度为0.1mg/mL时,2倍的Mg,1倍的Ca,10倍的Zn,0.5倍的Na和20倍

的 Fe 对 Pb 的发射强度没有影响。

2.3 检出限、精密度和线性范围

在最佳实验条件下测定 Fe 和 Pb 的检出限! Fe 的线性范围、检出线和精密度(相对标准偏差 RSD) 分别为 0.1~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、25.80 ng/mL 和 1.52%。Pb 的线性范围、检出线和精密度(相对标准偏差 RSD) 分别为 0.04~100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、7.13 ng/mL 和 1.58%。

2.4 微波消解条件的考察

首先固定操作条件选择消解体系, 选用样品质量(A)、硝酸用量(B)、过氧化氢用量(C)为影响因素。

表1 微波消解程序设置

参数	步骤 1	步骤 2	步骤 3
微波功率*	45%	45%	45%
控制压力(MPa)	0.3	0.4	0.5
运行时间(min)	15	15	15
总时间(min)	15	15	15

*注:最大微波功率为 850 W。

表2 消解体系正交试验因素水平

水平	样品质量(g)	硝酸用量(mL)	过氧化氢用量(mL)
1	1.0	2.0	1.0
2	2.0	4.0	1.5
3	3.0	6.0	2.0

以芦荟样品中元素的回收率为实验指标, 正交试验方案与结果见表。

表3 正交试验方案与结果

试验号	A	B	C	回收率(%)	
				Fe	Pb
1	1	1	1	79.8	78.6
2	1	2	2	93.1	90.8
3	1	3	3	92.8	93.0
4	2	1	2	73.8	75.2
5	2	2	3	94.2	91.8
6	2	3	1	81.7	80.3
7	3	1	3	42.1	44.5
8	3	2	1	87.3	85.3
9	3	3	2	91.4	90.0
K_1^{Fe}	265.7	195.7	248.8		
K_2^{Fe}	249.7	274.6	258.3		
K_3^{Fe}	220.8	265.9	229.1		
K_1^{Pb}	262.4	198.3	244.2		
K_2^{Pb}	247.3	267.9	256.0		
K_3^{Pb}	219.8	263.3	229.3		
R^{Fe}	44.9	78.9	29.2		
R^{Pb}	42.6	69.6	26.7		

由表中的 R 可以看出, 无论是对元素 Fe 还是元素 Pb, 影响因素主次均为 B A C, 从结果直观分析, 试验较佳组合为 $A_1B_2C_2$, 即样品质量为 1.0g, 硝

酸用量为 4.0mL, 过氧化氢用量为 1.5mL; $A_1B_2C_2$ 也可能是较好的水平搭配, 用上述试验条件再各做两次试验, 结果表明: 回收率相差不大, 故选择溶剂用量少的 $A_1B_2C_2$ 组合。

然后固定消解体系进行操作条件参数的优选, 选用操作压力(A)、消解时间(B)、微波功率(C)为影响因素; 分别以操作压力为 0.4MPa、0.5MPa、0.6MPa, 消解时间为 5min、10min、15min 和微波功率为 35%、40%、45% 为水平, 进行正交试验, 结果显示无论是对元素 Fe 还是元素 Pb, 都应选择操作压力为 0.5MPa、消解时间为 10min 和微波功率为 45%。

综上试验结果证明: 取样 1.0g, 硝酸 4.0mL, 过氧化氢 1.5mL; 操作压力 0.5MPa, 消解时间 10min, 微波功率 45%, 为本实验选择的较佳组合条件。

2.5 芦荟样品的测定

在最佳实验条件下对芦荟样品进行测定, 结果见表 4:

表4 常规消解(A)与微波消解(B)后芦荟样品测定结果

元素	原含量 A/B (mg/L)	加入量 (mg/L)	测得量 A/B (mg/L)	回收率 A/B (%)
Fe	1.188/1.190	0.5	1.680/1.706	98.3/100.1
Pb	0.054/0.057	0.1	0.154/0.160	92.5/103.2

*注: Fe 稀释 10 倍后测定。

由表 4 可见常规法 Fe 和 Pb 的加标回收率分别为 98.3% 和 92.5% 微波消解法 Fe 和 Pb 的加标回收率分别为 100.1% 和 103.2% 表明微波消解法准确度较高。此外, 微波消解比常规消解更加省时并且环保, 可见微波消解方法要优于常规消解法。

参考文献

- 马连芳等. 国内外芦荟产业现状及发展趋势 [J]. 国外医药·植物药分册, 1999, 14(4):139~143
- 廖志华、谈锋. 芦荟的药理作用 [J]. 国外医药·植物药分册, 1999, 14(4):148~149
- 孙朝辉. 奇花神药话芦荟, 植物杂志, 1999, 1:12~13
- 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 [J]. 化学试剂, 2004, 26(3):159~160
- 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
- 吕美云. 中国芦荟微量元素的测定 [J]. 微量元素与健康研究, 2000, 17(3):42
- 王效敏、杨德君. 木立芦荟中的微量元素与功用 [J]. 微量元素与健康研究, 1999, 16(4):37~38
- 陈丰. 微波消解技术在元素分析样品制备中的应用, 上海环境科学, 1997, 16(10):40~41

2.4 黄酮类化合物对盐酸羟胺自氧化的抑制作用

黄酮类化合物是我国许多常用中草药中的有效成分之一,是多羟基化合物,可以清除超氧阴离子自由基,在 1.2.1 体系中加入一定量的黄酮类化合物,按 1.2.2 的方法测定-0.67V 处的峰电流。计算清除率的公式为:清除率 = $(i_0 - i) / i_0 \times 100\%$, i_0 代表未加清除剂时的峰电流, i 代表清除剂存在时的峰电流,以清除率对清除剂浓度作图,得到清除剂的 IC₅₀(见表 1)。

表 1 黄酮类化合物对羟胺自氧化的抑制作用

黄酮类化合物	E ₀ (μM)
黄芩甙	5.10
桑色素	6.54
芸香叶苷	31.5
槲皮素	—

注:—干扰羟胺自氧化。

参考文献

- 1 Choi H Y, Song J H, Park Y S et al. Flow injection-chemiluminescent assay for the determination of superoxide dismutase activity. *Can. J. Chem.*, 2001, 79:337~341
- 2 杜鸣,梁芳珍,唐波等.流动注射-光度法测定超氧阴离子自由基与超氧歧化酶活性的研究,高等学校化学学报,1999,20(3):369~373
- 3 Lisdat F, Ge B, Reszka R, Kozniowska E. An electrochemical method for quantification of the radical scavenging activity of SOD. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, 365:494~498

Determination of superoxide dismutase enzyme activity by hydroxylammonium autoxidation

Ma Qiufeng Wang Xiudong Zou Hong

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract In an alkaline medium, Hydroxylammonium reacted with dioxygen to form superoxide radical and nitrite ion. At low pH with thioyanate as catalyst, nitrite ion reacted rapidly and quantitatively with diphenylamine to form nitrate complex with electrochemical activity, which gave a sensitive second-order derivative reduction wave with the peak potentials of -0.67V(SCE). Under the certain conditions the peak current was directly proportional to the concentration of nitrite ion. Superoxide dismutase(SOD) catalyze the dismutation of superoxide radical($O_2^{\cdot-}$) into H_2O_2 and O_2 . The system with SOD inhibited the formation of nitrite ion. The electrochemical method for determination of SOD activity which was based on the detection of the formation of nitrite ion during autoxidation of Hydroxylammoniumchloride was described and detected the curve of the SOD activity. The inhibition was reached to 50% as the concentration of SOD was 0.227μg/mL. The method has been applied into the research of scavenging activity of some flavonoids and determination of the I₅₀ of the flavonoids,

Key words Hydroxylammonium Superoxide dismutase Diphenylamine Polarography

(上接第 28 页)

Determination of iron and lead in aloe by microwave digestion - microwave plasma torch atomic emission spectrometry

Zhang Jinsheng Zhao Shuang Zhang Qikai Li Xiuping Li Lihua*

(Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract Using microwave plasma torch(MPT) as excitation light source, argon as support gas, the sample solution was introduced into a pneumatic nebulization instem by the standard addition method. The determination of Iron and Lead in aloe by microwave plasma torch atomic emission spectrometry(MPT-AES) was studied. By observing the experimental conditions(including $HN O_3$ concentration in the sample solution, microwave forward power, carrier gas flow rate, support gas flow rate and oxygen shield gas flow rate), the effects of concomitant elements on determination of iron and lead emission signal were investigated in detail. Comparing with the conventional method, the microwave digestion is simple, rapid, accurate, and with less possibility to be contaminated by the environment, and of great applied value. The result shows that the determination of microwave digestion MPT-AES is effective method to study the trace elements in aloe.

Key words Microwave digestion Microwave plasma torch atomic emission spectrometry(MPT-AES) Aloe Iron Lead