

电感耦合等离子体发射光谱法同时测定野生葡萄籽中多元素的方法研究

王松君^{1, 2}, 常平³, 王璞¹, 侯天平⁴, 侯悦⁵

1. 吉林大学地球科学学院, 吉林 长春 130061
2. 苏州科技学院基础教学实验中心, 江苏 苏州 215009
3. 吉林大学地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026
4. 吉林工程技术师范学院, 吉林 长春 130052
5. 浙江大学材料化工学院, 浙江 杭州 310027

摘要 文章研究的是电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)同时测定野生葡萄籽中多种元素。针对野生葡萄籽样品基质中有机成分对矿物质的影响, 对干灰化法与酸消解湿法处理样品进行了比较, 通过对植物标准物质 GBW 07603 样品分解, 表明选择 HNO₃-HClO₄ 体系消解样品优于干灰化法。此方法测得结果相对误差在 1.06%~8.82% 和标准偏差在 1.35%~8.88% 之间。进行了葡萄籽和几种中草药中微量元素测定的对照实验, 检测数据证明葡萄籽中微量元素丰富具有较高的药用和营养价值。

关键词 ICP-AES; 葡萄籽; 微量元素

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)01-0154-04

引言

葡萄籽在心脑血管及抗癌疾病方面的疗效越来越被人们所重视^[1, 2]。它可以增强血管壁的抵抗力, 降低毛细血管的脆性, 保持毛细血管适当的通透性, 增强毛细血管、静脉、动脉的机能, 降低糖尿病的发病危险, 对青肿具有缓解作用。这是因为葡萄籽中含有原花青素(OPC), 白藜芦醇, 多酚等有机成分^[3]。不仅如此, 葡萄籽有丰富的营养和微量元素, 具有药用疗效和营养价值^[4, 5]。但目前对葡萄籽中微量元素测定的方法研究未见公开报道。本文应用 ICP-AES 法检测葡萄籽中多种元素的分析方法, 对样品前处理方法进行比较实验, 建立了葡萄籽中多种元素同时测定的快速检测方法, 并就其含量与有心血管病疗效的中草药进行了比较。

1 实验部分

1.1 仪器工作条件及主要试剂

1.1.1 仪器及工作条件

见参考文献[6]。

1.1.2 主要试剂

光谱纯试剂配制单元素标准贮备液: 浓度为 1 mg · mL⁻¹, 用时按所需浓度用去离子水稀释后使用。硝酸和高氯酸为优级纯试剂, 去离子水。

1.2 样品处理^[7, 10]

1.2.1 湿法样品制备

将处理好的葡萄籽样品于 80 °C 烘干, 粉碎、研磨、混匀后放入称量瓶中备用。准确称取葡萄籽粉末样品 0.100 0 g 平行 5 份和 GBW 07603 标准物质样品 0.100 0 g 平行 2 份分别于聚四氟乙烯坩埚中, 各加入 5 mL HNO₃ 和 0.5 mL HClO₄, 盖上坩埚盖浸泡过夜, 第二天消解前先将坩埚盖取下, 将坩埚置于可控恒温电热板上升温至 120 °C 消化溶解。待试样溶解完全呈透明液时浓缩至体积约为 1 mL 取下, 冷却后将试液转入 10 mL 容量瓶中用去离子水定容至刻度, 摇匀待测。

1.2.2 干灰法样品制备

准确称取葡萄籽粉末样品 0.100 0 g 平行 5 份和 GBW 07603 标准物质样品 0.100 0 g 平行 2 份分别于石英坩埚中, 置于高温炉中, 炉门半开从低温逐渐升温至 200 °C, 保持 2 h, 继续升温至 300 °C, 保持至黑烟冒尽, 关闭炉门升温到 500 °C 灰化 4 h。取出坩埚, 此时样品应为灰白色, 加 1 mL HNO₃ 在电炉上溶解灰分, 定容到 10 mL 容量瓶中摇匀, 待

收稿日期: 2005 11 28, 修订日期: 2006 03 16

基金项目: 国家自然科学基金项目(39970234)资助

作者简介: 王松君, 女, 1956 年生, 吉林大学博士研究生

e-mail: wangsongjun@sina.com

测。

1.2.3 样品测试

开机预热点燃等离子体光源 0.5 h 后, 首先进行 Hg 灯描述, 元素标准化, 将仪器各参数调试到最佳测试状态, 蠕动泵将处理成溶液的试样引入等离子体光源, 试样在激发过程中各元素产生特征辐射, 经分光系统分光, 由光电元件接收后转变为电信号而被记录, 根据试样中被测元素浓度与谱线强度存在的正比关系, 计算机自动记录求得被测未知试样中各元素的浓度值。

2 结果与讨论

2.1 元素分析线选择与仪器检出限

该仪器是固定通道, 因此被测元素的分析谱线已确定。仪器检出限是测量空白溶液标准偏差 3 倍时所对应的分析物浓度。各元素分析谱线和检出限见表 1。

Table 1 Instrumental detection limits ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	谱线	检出限	元素	谱线	检出限
Al	237.3	0.0280	La	398.85	0.0043
Fe	322.78	0.0340	Mn	257.6	0.0076
Ca	315.89	0.0181	Mo	202.03	0.0190
Mg	279.02	0.0069	Ni	231.60(II)	0.0036
B	249.7	0.0055	P	214.91(II)	0.0075
Ba	493.4	0.0087	Pb	220.35(II)	0.0024
Be	313.042	0.0021	Sr	205.81	0.0058
Cd	228.82(II)	0.0011	Ti	334.94	0.0042
Co	228.61	0.0060	V	292.40	0.0095
Cr	205.55	0.0047	Y	371.03	0.0087
Cu	327.7	0.0099	Zn	343.9	0.0076

2.2 酸度实验

移取相同体积的标准溶液, 分别用 0.5%, 1.0%, 2.0%, 5.0%, 8.0%, 10.0%, 15.0% 的盐酸、硝酸稀释。结果测得结果见图 1。图 1 中纵坐标为仪器上所示的酸度强

度比 (IR), 与横坐标的酸度 (%) 对应。由图 1 可以看出, 酸度在 0.5%~5% 时, 分析结果呈下降趋势, 酸度在 5%~10% 时, 分析结果基本保持不变, 比较稳定, 而酸度在 >10% 时, 分析结果又呈下降趋势, 又 HNO₃ 和 HCl 的分析结果完全一致, 所以图中的曲线二者重合。因此, 本实验选择具有强氧化性的硝酸作为消解葡萄籽样品的试剂, 酸度控制为 5%~10%^[11]。

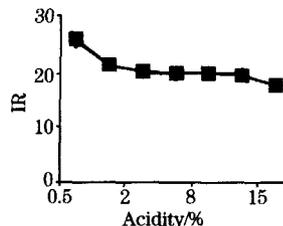


Fig 1 Acidity experiment

Table 2 The experimental data of acidity

Acidity/%	0.5	1	2	5	8	10	15
HNO ₃ /IR	25.7	21.2	20.4	20	20	19.5	17.6
HCl/IR	26	21.5	20.3	20	20	19.7	17.8

2.3 方法测量精密度和准确度

分别称取野生葡萄籽样品 0.1000 g 平行 8 份, GBW 07603 标准物质样品 0.1000 g 平行 2 份。样品处理及测试方法同 1.2 分析步骤, 定容于 10 mL 容量瓶中, 酸度控制在 5%~10%。此方法测得结果相对误差在 1.06%~8.82% 和标准偏差在 1.35%~8.88% 之间。从表 3 中数据分析, 虽然 2 种样品处理方法的精密度都小于 10%, 但干灰化法某些元素测量相对误差大于 10%, 如: Al, Fe, Co, Mo, Ni, V 和 Y 等元素, 所以本实验采用湿法酸消解处理样品的方法检测葡萄籽中的微量元素。植物标准物质 GBW 07603 测定平均值 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、相对误差 RE%, 葡萄籽样品测定结果平均值 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、相对标准偏差 RSD%, 测定结果列于表 3。

Table 3 Test data of accuracy and precision ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	GBW 07603 推荐值	GBW 07603 湿法测量值	GBW 07603 干法测量值	湿法 RE%	干法 RE%	葡萄籽样品 湿法平均值	湿法 RSD%	葡萄籽样品 干法平均值	干法 RSD%
Al	2.000	1.904	1.716	4.80	14.2	33.5	2.39	38.8	2.65
Fe	1.070	1.020	0.941	4.67	12.1	79.1	4.44	72.0	4.21
Ca	16.800	17.604	18.405	4.79	9.55	6.382	3.53	6.094	5.62
Mg	4.800	4.749	4.932	1.06	2.75	2.972	2.90	3.270	2.89
B	38	39	40	2.63	5.26	22.5	2.18	26.3	3.41
Ba	18	19	16	5.56	11.1	30.5	1.35	25.8	1.55
Be	0.051	0.054	0.047	5.88	7.84	0.0321	8.41	0.030	8.62
Cd	0.38	0.36	0.35	5.26	7.89	0.0448	7.95	0.041	8.24
Co	0.41	0.43	0.36	4.88	12.2	0.90	3.78	0.70	4.18
Cr	2.6	2.5	2.4	3.85	7.69	17.6	2.53	14.6	3.15
Cu	6.6	6.3	7.2	4.55	9.09	13.8	5.20	16.9	6.51
La	1.25	1.32	1.20	5.60	4.00	0.90	7.68	0.56	6.47

续表 3

Mn	61	60	66	1.64	8.20	50.0	2.42	49.6	2.74
Mo	0.28	0.26	0.33	7.14	14.3	8.60	7.52	7.81	8.02
Ni	1.7	1.6	1.5	5.88	11.8	1.40	8.56	1.86	8.71
P	1000	1087	1094	8.70	9.40	5274	5.34	5308	5.04
Pb	47	48	46	2.13	2.13	4.30	8.88	2.91	8.97
Sr	246	257	270	4.47	9.76	28.4	1.38	28.0	2.18
Ti	95	87	86	8.42	9.47	6.05	3.22	4.21	3.85
V	2.4	2.3	2.1	4.17	12.5	0.76	6.58	0.47	5.95
Y	0.68	0.62	0.60	8.82	11.8	0.21	7.55	0.32	7.14
Zn	55	58	54	5.45	1.82	32.0	1.67	32.3	1.97

2.4 实际样品测试

分别称取聚丰葡萄籽(葡 1), 野生葡萄籽(葡 2), 黄芪, 五味子, 芦荟样品各 2 份。样品处理及测试同 1.2 节分析步骤, 酸度控制在 5%~10%。样品测定结果列于表 4。

表 4 中数据表明葡萄籽中的元素含量也十分丰富。常量元素 K, Ca, P 元素含量很高, 微量元素 Fe, Mn, Cu 和 Zn 等营养元素含量也比较高。表明葡萄籽, 具有较高的开发利

用价值。野生葡萄籽中的元素含量一般都比聚丰葡萄籽含量高, 说明野生葡萄籽比人工种植的更有药用和营养价值; 野生葡萄籽和其他治疗心脑血管疾病的黄芪、五味子等相比较, 葡萄籽中的 Co, Cu, Ca, Mo, Sr, Zn 和 Cr 要高许多, 有害元素 Al 和 Pb 要少些, 而 Fe, Mg, B, Ba, Mn, Ni 和 P 则相差不多。测量结果表明, 葡萄籽, 尤其是野生葡萄籽有较高的营养药用价值。

Table 4 The sample measurement result($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	葡 1	葡 2	黄芪	五味	芦荟	元素	葡 1	葡 2	黄芪	五味	芦荟
Al	0.56	33.5	99.3	83.8	265.8	Na *	117	197	169	174	268
Fe	12.38	79.1	133.8	123.2	403.9	Mn	50.1	50.0	12.3	72.0	279
Ca	2935	6382	1692	1048	18917	Mo	0.36	8.6	3.5	0.5	24.1
Mg	1801	2996	1909	2571	4453	Ni	0.42	0.56	0.9	1.4	2.4
K *	1958	2804	2041	2256	3269	P	4678	5274	5668	3592	2708
B	0.33	22.5	0.41	22.54	39.9	Pb	3.8	4.3	0.32	9.9	30.3
Ba	22.64	30.5	48.2	7.74	56.6	Sr	6.2	28.4	13.4	3.5	212
Co	0.25	0.85	0.45	0.25	0.34	Ti	10.23	6.05	22.36	32.61	18.56
Cr	0.36	17.6	0.32	1.56	18.2	V	0.72	0.76	0.47	0.66	0.52
Cu	6.8	13.8	7.2	3.6	13.8	Y	0.24	0.21	0.27	0.21	0.25
La	1.0	0.40	1.7	0.9	7.0	Zn	9.2	32.0	22.8	16.2	37.5

* K, Na 应用原子吸收光谱仪测定

参 考 文 献

- [1] YU Hong xia, XU Gui fa, ZHAO Xiu lan, et al(于红霞, 徐贵发, 赵秀兰, 等). Journal of Shangdong Medical University(山东医科大学学报), 2001, 39: 547.
- [2] ZHAO Wan zhou, LU Yin, YAN Xin qi, et al(赵万洲, 陆茵, 闫新奇, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2000, 31: 917.
- [3] XU Gui fa, YU Hong xia, WANG Shu e, et al(徐贵发, 于红霞, 王淑娥, 等). Acta Nutrimenta Sinica(营养学报), 2002, 24(4): 377.
- [4] LI Feng ying, LI Ren feng(李凤英, 李润丰). Journal of Hebei Agrotechnical Teachers College(河北农业技术师范学院学报), 2002, 16(2): 65.
- [5] XU Shen hong, HANG Hu, HAO Xiao li(许申鸿, 杭瑚, 郝晓丽). Food Industry Science and Technology(食品工业科技), 2000, 21(2): 18.
- [6] WANG Song jun, CHANG Ping(王松君, 常平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1992, 12(1): 79.
- [7] WANG Song jun, CHANG Ping, SU Wei na, et al(王松君, 常平, 苏维娜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1113.
- [8] CHANG Ping, WANG Song jun, WANG Fei, et al(常平, 王松君, 王飞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 556.
- [9] WU Jian zhi, GE Ying(吴建之, 葛滢). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(3): 369.
- [10] LIU Ying, LI Jing feng, GA Ri di, et al(刘颖, 李景峰, 嘎日迪, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 344.
- [11] WANG Song jun, CHANG Ping, SUN Chun hua, et al(王松君, 常平, 孙春华, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2002, 19(1): 131.

Determination of Trace Elements in Natural Grapestone by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

WANG Song jun^{1, 2}, CHANG Ping³, WANG Pu jun¹, HOU Tian ping⁴, HOU Yue⁵

1. College of Earth Science, Jilin University, Changchun 130061, China

2. Center of Basic Experiment, University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215009, China

3. College of Geo exploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China

4. Jilin Teachers Institute of Engineering and Technology, Changchun 130052, China

5. College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hongzhou 310027, China

Abstract Determination of trace elements in natural grapestone was studied by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES). Comparison was made between dry incineration and acid clearing up in terms of interference of organic component in natural grapestone. By analyzing the plant standard substance GBW 07603 (National Standard Substance), the data show that HNO₃ HClO₄ disposed samples are better than dry incinerated ones. The accuracy is 1.06 8 82, the precision is 1.35% 8 88%. The comparative experiment of trace elements determination was carried out for grapestone and herbs. The data show that grapestone is valuable for medicine and nutrition.

Keywords Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Grapestone; Trace elements

(Received Nov. 28, 2005; accepted Mar. 16, 2006)