

微波消解 MPT-AES 法测定玛卡中的微量金属元素

关皓天, 吴 限, 张金生, 官晓杰, 李丽华*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113006)

摘要:建立了微波消解结合 MPT-AES 法测定中药玛卡中 Ca、Fe、Zn、Cu、Cd、Pb 的方法, 样品经微波消解后, 利用微波电感耦合等离子体炬发射光谱(MPT-AES)进行了测定, 并对影响微波消解的因素和条件进行了考察, 对 MPT 光谱仪的载气流量、工作气流量等仪器参数进行了优化选择, 并且对酸效应和共存元素的影响也进行了实验, 在最佳实验条件下得到 Ca、Fe、Zn、Cu、Cd、Pb 检出限依次为 5.61、12.4、7.8、3.7、3.4、6.1 ng/mL, RSD(精密度)在 0.3%~1.5%, 加标回收方法检测出 Ca 的回收率区间为 99%~101.5%, Fe 的回收率在 102%~104%, Zn 的回收率区间在 95.5%~97%, Cu、Cd、Pb 的回收率分别在 96.5%~98.5%、98%~104%、94%~96%。

关键词:微波消解; 微波等离子体炬原子发射光谱法; 精密度; 加标回收率

中图分类号: 0657.31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0234-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.049

Determination of trace metal elements in Marka by microwave digestion/MPT-AES method

GUAN Hao-tian, WU Xian, ZHANG Jin-sheng, GONG Xiao-jie, LI Li-hua*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113006, China)

Abstract: Microwave digestion combined with microwave inductively coupled plasma torch of emission spectrum (MPT-AES) method is established for determination of Ca, Fe, Zn, Cu, Cd and Pb in Marka, a traditional Chinese medicine. After the sample is digested by microwave, it is determined by MPT-AES, and the influence factors and conditions of microwave digestion are investigated. The parameters of MPT spectrometer, such as carrier gas flow and work gas flow are optimized, and the acid effect and the influence of coexisting elements are also investigated. Under the optimum experiment conditions, the detection limits for Ca, Fe, Zn, Cu, Cd, and Pb are 5.61, 12.4, 7.8, 3.7, 3.4, and 6.1 ng·mL⁻¹, respectively, RSD (precision) is between 0.3%–1.5%, the recovery of Ca is in the range of 99%–101.5%, that of Fe in the range of 102%–104%, that of Zn in the range of 95.5%–97%, the recoveries of Cu, Cd, Pb in 96.5%–98.5%, 98%–104% and 94%–96%, respectively.

Key words: microwave digestion; microwave plasma torch atomic emission spectrometry; precision; standard recovery

玛卡^[1]属于一种有较高医用价值的中药材,具有活血、提高睡眠质量、延缓人体衰老的作用,但是人们对于其中的金属元素含量所知甚少,例如 Ca、Fe、Zn、Cu 等金属元素是人类不可或缺的微量元素,适量地摄入以上元素对人体有益,但是 Cd、Pb 过量会对人体造成很大的不利影响。本实验意在寻找一种测定玛卡当中微量元素的有效方法,为人们更好地食用玛卡提供科学有效的依据。

1020 型 MPT 光谱仪^[2-5]是以吉大金钦汉教授为首所创造的微波等离子(MPT)为核心技术研制成功的一种精密度较高的原子发射光谱,通过微波

加热来激发等离子体,样品在其中完成自身的原子化与激发,并通过待测元素的激发强度来探测其化学成分。综合了 ICP^[6-8]和 MIP 等一系列发射光谱的优势,使得 MPT 发射光谱具有几乎可以测定所有元素的能力,而且具有高灵敏度、检测速度快、所用样品量少等特点,相对于 ICP 发射光谱也有节约成本的优势。

对比传统的样品前处理方法,微波消解法具有简单方便、反应时间短、消解更彻底的优点,已经被越来越多地用于待测样品的前期处理当中,本实验利用微波消解法^[9-10]处理玛卡后,所得的消解液经

收稿日期:2020-01-03;修回日期:2020-09-07

基金项目:辽宁省科技厅大型仪器设备共享服务平台能力建设基金项目(20170006)

作者简介:关皓天(1993-),男,硕士生;李丽华(1964-),女,博士,教授,研究方向为分析化学,通讯联系人,llh@163.com。

MPT 进样检测,结果良好,令人满意。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验室所选择的试剂均为分析纯,钙、铁、锌、铜、镉、铅标准液均为 1 mg/mL,1020 型 MPT 光谱仪(长春吉大仪器有限公司);Mars 5 微波消解仪,硝酸;30% H_2O_2 溶液;黑玛卡(产地云南、西藏),等离子体工作气(Ar)体积分数为 99.99%。

1.2 微波消解样品前处理

准确称取 0.3 g 样品于微波消解罐中,向其中加入 7 mL 68%的硝酸,按预先设定的第一步消解程序进行消解,消解完成后,冷却降温,打开消解罐,再加入 1 mL 30%的 H_2O_2 溶液,按照第二步消解程序进行消解,消解后冷却至室温,用超纯水定容到 50 mL 容量瓶中备用。

2 结果与讨论

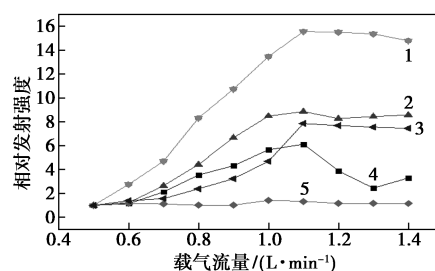
2.1 MPT 实验条件的优化

2.1.1 微波前向功率的影响

随着前向功率的上升,会使等离子体激发所需温度升高,影响等离子体火焰的大小,使得火焰体更加稳定,对样品的激发能力显著增强。但当微波前向功率超过 80 W 时,使得同轴电缆容易发热,反射功率急剧增加,对仪器的使用寿命造成损害,综合考虑等离子体的稳定、仪器的灵敏度以及使用寿命等,实验选用的前向功率为 80 W。

2.1.2 载气流量对发射强度的影响

载气流量^[11]对发射强度的影响如图 1 所示,元素的发射强度一开始会随着增加的载气流量而上升,当流量达到一定程度后,发射强度达到峰值,而载气流量持续增大时,发射强度则越来越小,这是由于载气流量太小时,雾化器作用效果变差,进样品的雾滴颗粒变大,等离子体的能量也随之增大,形成的中央通道有利于样品的进样,使得激发强度增加,但是当发射强度过大而超过峰值时,一方面是对等离子体的冷却效果增强,使其温度骤降,样品激发减弱,另一方面是对溶液的稀释作用增强,使得样品在管道中的停留时间不断变少,使发射信号强度变弱,所以载气流量太高或太低都对元素激发有不利的影响,通过实验可得,采用载气流量为 1.1 L/min,各元素发射强度最大。

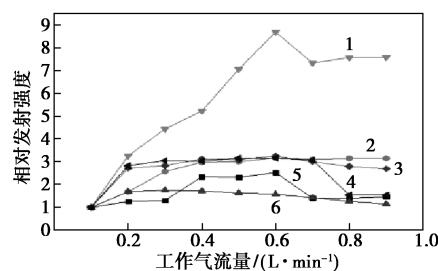


1—Cu;2—Zn;3—Fe;4—Ca;5—Pb;6—Cd

图 1 载气流量对元素相对发射强度的影响

2.1.3 工作气流量对发射强度的影响

工作气流量对发射强度的影响如图 2 所示,当工作气流量很小时,等离子体的体积小,样品与等离子体的作用不完全,所以信号强度减弱,工作气流量过大时,一方面对等离子体冷却效果增强,而另一方面等离子体的能量将会消耗到激发 Ar 原子上,从而使元素信号强度变弱,参照等离子体的稳定性和信号强度等元素,考察了工作气流量对本实验各种元素发射强度的影响,结果如图 2 所示,0.6 L/min 为最佳工作气流量。



1—Cu;2—Fe;3—Pb;4—Cd;5—Ca;6—Zn

图 2 工作气流量对元素发射强度的影响

2.1.4 氧屏蔽气流量对发射强度的影响

实验检验了氧屏蔽气对 Ca、Fe、Zn 等 6 种元素激发强度的影响, N_2 会在等离子体加热过程中与渗入的空气组分形成氮化物,而这些氮化物被激发后会形成丰富的分子带,严重地影响仪器的测定,干扰了许多分析谱线的选择,所以引入氧屏蔽气除了维护等离子体的稳定,还可以阻止 MPT 周围的气体被卷入到等离子体中,起到很好的屏蔽作用,有效地改善元素的检出限和测量精密度。

如图 3 所示,对于 Fe、Ca 2 种元素来说在引入氧屏蔽气之后,发射强度非但没有提高,反而呈现下降的趋势,说明氧屏蔽气对 Fe、Ca 元素的测定产生了负面的影响。而对于 Zn,氧屏蔽气则有着促进的作用,随着氧屏蔽气量上升,发射强度明显上升,当氧屏蔽气为 0.20 MPa 时,发射强度最大。对于 Cu、

Pb、Cd 3 种元素,引入氧屏蔽气对于三者发射强度的影响不明显。因此,为确保检测仪器的稳定性和准确性,本实验决定在测定玛卡中的 Zn 元素时引入 0.02 MPa 的氧屏蔽气,而对于其他元素的测定则不引入氧屏蔽气。

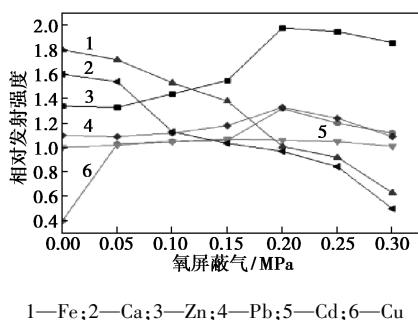


图 3 氧屏蔽气对各元素相对发射强度的影响

2.2 硝酸和共存元素的考察

2.2.1 硝酸的影响

由图 4 可知,硝酸对 Ca、Zn、Pb 有促进作用,在 0.20~0.25 mol/L 浓度时, HNO_3 对发射强度影响效果很小,当 HNO_3 的浓度低于 0.05 mol/L 或高于 0.20 mol/L 时,几乎对 Zn 的发射强度没有影响,对于 Pb 元素,在 HNO_3 浓度为 0~0.05 mol/L 和 0.15~0.25 mol/L 时,发射强度如图较平稳,证明其趋于恒定。在硝酸浓度为 0~0.15 mol/L 时, Ca 元素的发射强度增强,当酸浓度大于 0.15 mol/L 时,发射强度趋于恒定。而对于 Fe、Cd, HNO_3 有抑制作用,对于元素 Cu 而言,当硝酸浓度为 0~0.20 mol/L 时, Cu 的发射强度增强,当 HNO_3 浓度大于 0.20 mol/L 时, Cu 的发射强度趋于恒定。由于本实验经过微波消解后的样品溶液中的大部分 HNO_3 已经挥发,酸的浓度一般都小于 0.05 mol/L,由上述条件可知,在一定范围内的硝酸对 Ca、Zn、Pb、Cu、Fe、Cd 的发射强度影响不大。

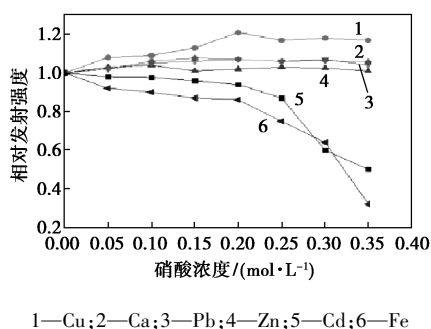


图 4 硝酸浓度对各元素相对发射强度的影响

2.2.2 共存离子的影响

本实验考察了共存元素^[12] K、Na、Mg 对测定元

素 Ca、Zn、Pb、Cu、Fe、Cd 发射强度的影响以及它们之间相互的影响,在最佳的实验条件下, Ca、Zn、Pb、Cu、Fe、Cd 溶液的浓度均为 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,对于 Ca 体系的溶液,其中 0~40 倍的 K、Na、Mg, 0~30 倍的 Zn、Cu、Fe 以及 0~25 倍的 Pb、Cd 均不对 Ca 的测定产生干扰。在 Zn 的溶液当中, 0~50 倍的 K、Na、Mg、Cu、Fe 元素对 Zn 的测定干扰影响较小, 0~40 倍的 Pb、Cd 对 Zn 的测定不产生影响。对于 Fe, 0~80 倍的 Ca、Zn、Pb, 30 倍的 K、Na、Mg 以及 0~60 倍的 Cu、Cd 对 Fe 元素的测定强度影响都不大,对于 Cu 体系, 0~50 倍的 Ca、Zn、Fe, 0~40 倍的 K、Na、Mg、Pb、Cd 对于 Cu 元素均不产生干扰,而对于 Pb、Cd 2 种溶液体系,其他元素的浓度均不影响其测定。通常情况下,玛卡中以上元素的含量甚微均达不到上述的干扰浓度,所以共存元素之间的干扰可忽略不计。

2.3 元素的检出限、精密度和线性范围

在选定的最佳实验条件下,对 6 种标准溶液分别进行 11 次平行测定,得出这 6 种元素的检出限和精密度,扫描不同浓度的 Ca、Zn、Pb、Cu、Fe、Cd 的系列溶液,线性回归方程和回归系数由计算机得到,关于 Ca、Zn、Pb、Cu、Fe、Cd 6 种元素的线性范围、检出限和精密度由表 1 可知。

表 1 元素的检出限、精密度和线性范围

元素名称	Ca	Fe	Zn	Cu	Pb	Cd
检出限/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	5.61	12.4	7.8	3.7	6.1	3.4
精密度(RSD)/%	1.31	1.45	0.86	0.95	0.33	1.04
线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.05~	0.05~	0.1~	0.05~	0.02~	0.04~
	100	60	20	40	10	14

2.4 微波消解条件的考察

实验对消解时间、温度、压力以及酸用量等因素进行了考察,选择的条件是消解温度要低,消解时间短,所用硝酸的量要少,但实验发现消解时间过长、温度太低、酸用量太少会使得样品消解效果不理想,所以消解压力控制在 10~14 kPa 为宜,温度应控制在 120~150 $^{\circ}\text{C}$ 较为合适,为了避免消解时反应过于迅速和强烈,产生过大压力,则采用分步骤消解的方式进行消解,最佳消解程序如表 2 所示。

表 2 玛卡样品的最佳微波消解参数

步骤	向前功率/ W	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/ kPa	消解时间/ min	68% HNO_3 用量/mL
1	80	120	10	20	6
2	80	140	12		

2.5 样品测定

在最佳实验条件下对来自西藏和云南2个不同产地的中药材^[13-15]玛卡当中的4种重金属进行了加标回收试验,结果如表3所示。

表3 样品分析结果 (n=6)

元素 名称	质量测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		回收率/%	
	玛卡1	玛卡2	玛卡1	玛卡2
Ca	13.14	12.28	101.4	99.3
Zn	3.04	2.95	96.6	95.4
Fe	21.30	19.80	102.1	103.5
Cu	4.49	5.19	96.6	98.2
Pb	1.03	1.06	98.3	103.8
Cd	0.28	0.14	94.2	95.8

3 结论

(1)采用微波消解技术结合MPT-AES测定西藏和云南2个不同产地的玛卡中的金属元素,实验结果较准确,灵敏度较高,准确性高,精密度较好,分析速度快,与ICP相比运行成本低,从而为测定中药中的金属元素提供了一种有效的测定方法。

(2)根据测定结果分析,西藏和云南2个不同产地的玛卡中含有适量的Ca、Fe、Zn、Cu等人体所必需的元素,有利于人体的健康,而Pb和Cd等对人类有害的重金属元素则含量甚微,所以可以放心大胆地食用。

参考文献

- [1] 史俊友,景年华,杨苏娥,等.两种云南玛卡中8种矿物元素的测定[J].食品研究与开发,2016,37(18):139-141.
- [2] 金伟,于丙文,朱旦,等.一种原子光谱分析用新激发光源-千瓦

级微波等离子体炬(kW-MPT)[J].高等学校化学学报,2015,36(11):88-90.

- [3] Li J H, Zhang Q K, Wang C, *et al.* Determination of calcium in crude oil by microwave plasma torch atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 1(1): 323-325.
- [4] Zhu D, Jin W, Yu B, *et al.* Investigation of self-ignition characteristics of the microwave plasma torch [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(8): 1595-1600.
- [5] 宁婉彤,李丽华,张金生,等.微波等离子体炬原子发射光谱(MPT-AES)的应用与研究进展[J].应用化工,2017,46(1):184-187.
- [6] 阮桂色.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)技术的应用进展[J].中国无机分析化学,2011,1(4):15-18.
- [7] Zhang Y J, Wang T, Guo Q S, *et al.* Comparative study on content of heavy metals in Chrysanthemum indicum and soil in different areas [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2018, 43(14): 2908-2917.
- [8] 霍燕燕,张小英,王欢.微波消解ICP-MS法测定5种中药材中重金属元素的含量[J].化学工程师,2019,33(7):26-28.
- [9] Liu X, Li W, Di Y C, *et al.* Determination of As, Hg, Se, Cd in radix linderiae by hydride generator-atomic fluorescence spectrometry with microwave digestion [J]. *Medicinal Plant*, 2013, (S1): 33-36.
- [10] 任欢.微波消解技术在环境化学分析中的应用探究[J].中国石油和化工标准与质量,2018,38(10):193-194.
- [11] Ying Y, Jin W, Yan Y, *et al.* Gaussian process regression coupled with MPT-AES for quantitative determination of multiple elements in ginseng [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2018; S0169743917301478.
- [12] 冯国栋,宋志光,郭玉鹏.微波等离子体炬原子发射光谱法测定米粉中微量元素-一个大学化学仪器分析实验的设计与实践[J].大学化学,2017,32(9):41-45.
- [13] 楼柯浪,张春椿,陶倩,等.不同产地多花黄精中元素含量的主成分及相关性分析[J].浙江中医杂志,2018,(9):696-698.
- [14] 王艺舟,曲国峰,李敏,等.六种常见中药材钾、硫、铬、锰、钒、钴元素含量的研究[J].核技术,2019,(6):47-55.
- [15] 郭兰萍,周利,王升,等.ISO国际标准化中药材重金属污染现状及分析[J].科技导报,2017,35(11):91-98. ■

赢创完成对宝路杰(Porocel)的收购

2020年11月3日,赢创按计划以2.1亿美元完成了对总部位于美国休斯敦的宝路杰公司(Porocel)的收购。即日起,宝路杰业务将计入赢创的销售额和收益中。宝路杰约300名员工及其相应的生产设施将并入赢创智能材料业务部门。通过整合宝路杰脱硫催化剂再生技术、硫回收催化剂和氧化铝净化吸附剂的全球业务,赢创进一步拓展了催化剂产品组合。

赢创智能材料业务部门负责人Claus Rettig认为,此次收购将为赢创全球催化剂业务带来额外的增长潜力。“催化剂业务是赢创智能材料业务部门实现可持续增长的重要推动力。通过这一具有针对性的收购,我们将利用新技术和新产品进一步拓展能力,助力客户优化工艺流程,以更高

效、更节约资源的方式制造产品。”Rettig表示,“宝路杰的全球布局及其现有生产能力,将进一步提升赢创催化剂业务的全球影响力。”

“凭借脱硫催化剂高效再生技术,赢创将满足不断增长的低硫燃料市场的需求。催化剂再生技术可减少二氧化碳排放,促进可持续发展和循环经济,并减少碳足迹。对宝路杰的收购是催化剂业务发展中一个关键里程碑,为业务增长开辟了新的前景。”赢创催化剂业务负责人Sanjeev Taneja表示。

2019财年,宝路杰的销售额约为1亿美元,税息折旧及摊销前利润(EBITDA)约为2300万美元。EBITDA利润率约为23%,高于赢创18%-20%的目标范围。(杨惠莹)