

# 高压微波消解-ICP-AES测定罗汉果中的微量元素

## High Pressure Microwave Digestion and Determination of Microelements *Siraitia grosvenorii* by ICP-AES

莫利书, 潘雪珍, 王益林, 龚琦

MO Li-shu, PAN Xue-zhen, WANG Yi-lin, GONG Qi

(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:** 采用密闭增压微波酸消解方式处理罗汉果试样, 通过电感耦合等离子体光谱法 (ICP-AES) 测定罗汉果试样的 9 种微量元素: 锌、铁、磷、锰、铅、铜、铝、镉和镁。罗汉果试样处理是先在 XT-9800 型多用预处理加热仪上, 用浓硝酸和过氧化氢混合液进行预消化后, 用 XT-9900 型智能微波消解仪在 3 种 (0.3 MPa/120s; 0.5 MPa/240s; 1.0 MPa/90s) 加压条件下进行彻底消化。电感耦合等离子体光源轴向同时观测 9 种微量元素的折中条件为: 射频功率 1100 W, 载气流量 0.8 L·min<sup>-1</sup>。罗汉果试样测量结果令人满意。RSD (%) , n = 5) 是铝 1.21~ 9.81, 镉 0.89~ 1.18, 铜 0.85~ 4.72, 铁 4.48~ 6.71, 镁 0.27~ 1.16, 锰 0.51~ 1.00, 磷 0.20~ 0.91, 铅 0.86~ 4.33, 锌 0.042~ 0.87。加标回收率 (%) 是铝 102.0~ 105.0, 镉 97.0~ 102.0, 铜 104.0, 铁 96.4~ 97.8, 镁 96.0~ 97.0, 锰 96.0~ 100.0, 磷 92.0~ 99.0, 铅 93.0~ 96.0, 锌 91.0~ 105.0。

**关键词:** 微量元素 微波消解 ICP-AES 罗汉果

中图分类号: O657 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)04-0408-03

**Abstract** For pretreatment, the *Siraitia grosvenorii* samples were pre-dissolved by nitric acid and hydrogen peroxid with the XT-9800 multifunctional heating device, then were digested completely using XT-9900 intelligent microwave digestion device. The three procedures of microwave digestion were 0.3 MPa/120s, 0.5 MPa/240s, 1.0 MPa/90s. The compromise measurement conditions of inductively coupled plasma using axial viewing mode were RF power 1100W, carrier gas current 0.8 L·min<sup>-1</sup>. The results of two kinds of *Siraitia grosvenorii* samples were satisfying. RSD (%) , n = 5) Al 1.21~ 9.81, Cd 0.89~ 1.18, Cu 0.85~ 4.72, Fe 4.48~ 6.71, Mg 0.27~ 1.16, Mn 0.51~ 1.00, P 0.20~ 0.91, Pb 0.86~ 4.33, Zn 0.042~ 0.87, recovery (%) Al 102.0~ 105.0, Cd 97.0~ 102.0, Cu 104.0, Fe 96.4~ 97.8, Mg 96.0~ 97.0, Mn 96.0~ 100.0, P 92.0~ 99.0, Pb 93.0~ 96.0, Zn 91.0~ 105.0.

**Key words** microwave digestion, ICP-AES, *Siraitia grosvenorii*

罗汉果 (*Siraitia grosvenorii*) 是广西药食两用特产植物<sup>[1]</sup>。罗汉果除了含有对人体有益的罗汉果苷、油酸、亚油酸和维生素 C 等有机成分之外, 还含有丰富的微量元素, 深受消费者的欢迎, 同时也引起世界各地科研人员的关注<sup>[2,3]</sup>。由于种植地不同, 罗

汉果中微量元素的种类和含量存在较大差异。为了掌握罗汉果中微量元素的情况, 需有一套快速分析的手段, 其中包括: 样品的快速消解, 以及多种微量元素的快速测定。当今, 微量元素分析除了要求快速、灵敏度和准确度高外, 分析方法的环保性也是十分重要的指标。本文采用密闭增压的微波酸消解方式处理罗汉果试样, 然后通过电感耦合等离子体光

收稿日期: 2008-01-27

作者简介: 龚琦 (1957-), 男, 教授, 主要从事分析化学研究工作

谱法 (ICP-AES)测定试样的微量元素 本方法的试样消解速度快,酸蒸发量小,对大气的污染大为降低,还节省试剂酸的用量,同时降低了测量空白值

## 1 实验材料与方法

### 1.1 仪器

Optima5300DV 电感耦合等离子体光谱仪, X T-9900型智能微波消解仪, X T-9800型多用预处理加热仪,干燥箱,超纯水制备器。

### 1.2 试剂和供试样品

优级纯硝酸,分析纯过氧化氢,超纯水。

用高纯化合物或金属单质经适当方法溶解,直接配制成  $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的锌、铁、磷、锰、铅、铜、铝、镉和镁标准储备液。用时再作适当稀释

将市售罗汉果试样的果壳和果瓢(含子)分离,并分别在干燥箱内  $60^{\circ}\text{C}$  干燥 24h 用粉碎机分别粉碎果壳和果瓢,将制得的供试果壳和果瓢样品装在塑料袋内,于干燥器中保存。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 试样消解

称取 0.5000g 罗汉果样品于聚四氟乙烯溶样杯中,少量水润湿样品后,加入浓硝酸 5ml,在 X T-9800型多用预处理加热仪上,  $80^{\circ}\text{C}$  预消解,待大量  $\text{NO}$  棕色气体冒出后,加盖表皿,继续在此温度加热至溶液中大部分残渣消失。再加 30% 过氧化氢 2ml 继续加热 2~3min,取出溶样杯,冷却至室温。盖上溶样杯盖。将溶样杯放入消解罐中,旋上罐盖。接通微波消解仪的电源,按 (1)压力 0.3MPa,时间 120s; (2)压力 0.5MPa,时间 240s; (3)压力 1.0MPa,时间 90s; 共 3 个步骤设置消解仪的工作参数。调节压力零点和满标度,关紧消解仪前门,放下安全防护罩,启动仪器。消解结束后,待罐中压力降至常压,开启罐盖,取出溶样杯,将杯盖顺时针旋转轻轻拔出,杯盖内凝结的酸滴用少量水洗入溶样杯中,再把杯内溶液定量转入 25ml 容量瓶中,用去离子水稀释定容,摇匀备用。在消解样品的同时,做一份试样空白。

#### 1.3.2 ICP-AES 的测量条件

仪器参数: 功率 1100W,工作气体为氩气,等离子气流量  $15\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,辅助气流量  $0.2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,载气  $1.0\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 轴向观测,观测距离 15mm; 在 1~10s 范围内自动控制曝光时间。每一试液平行测量 2 次; 以谱线的峰面积为分析信号,每个峰采集 3 个点的数。分析线和标准系列如表 1

表 1 分析线和标准系列

Table 1 Analytical lines and calibration series

元素 Elements	分析线 Analytical lines (nm)	标准系列 Calibration series ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )			
		CK	1	2	3
Mg	279.077	0.00	/	10.0	50.0
Fe	238.204	0.00	1.00	5.00	
Mn	257.610	0.00	1.00	5.00	
Zn	206.200	0.00	1.00	5.00	
Cu	327.393	0.00	1.00	5.00	
P	213.617	0.00	/	10.0	50.0
Al	396.153	0.00	1.00	5.00	
Pb	220.353	0.00	1.00	5.00	
Cd	228.802	0.00	1.00	5.00	

## 2 结果与分析

### 2.1 微波消解仪工作参数的选择

实验中,经过前两步较安全的低压微波处理,果实中的微量元素已完全溶出,但是溶液中尚有少量残渣,不清澈,不利于 ICP 的进样和雾化。实验进行微波处理程序的第三步,即压力 1MPa 时,处理时间与待测元素谱线强度关系(图 1)显示,只要在 1MPa 压力下再继续处理 90s 就可以获得澄清透明的溶液。整个微波处理只需 7.5min。

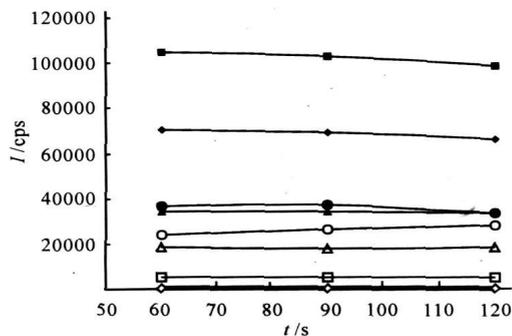


图 1 微波消解时间的影响

Fig. 1 Effect of digestion time with microwave  
 ◆: Mn; ■: Mg; ●: Fe; □: Al; △: Cu; ▲: P;  
 ○: Pb; ◇: Cd.

### 2.2 电感耦合等离子体光谱仪的操作参数选择

在 Optima5300DV 电感耦合等离子体光谱仪上,入射功率和载气流量是影响每种待测元素信背比的重要参数。本实验考察射频功率 1000~1500W,载气流量  $0.6\sim 1.3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,锌、铁、磷、锰、铅、铜、铝、镉和镁等元素信背比的结果表明,射频功率为 1100W,载气流量为  $1.0\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  时,这 9 种元素都有比较高的信背比,在此折中条件下,每种元素都可以获得较高的分析灵敏度。

表 2 样品分析结果及标准偏差

Table 2 Analytical results and standard deviation

元素 Elements	样品 1 Sample 1 (n = 5)					样品 2 Sample 2 (n = 5)				
	果壳 Fruit shell		果瓢 Fruit pulp			果壳 Fruit shell		果瓢 Fruit pulp		
	含量 Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	含量 Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	含量 Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	含量 Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	含量 Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (%)	
Al	11.4	7.51	7.45		9.81	122	4.01	89.0		1.21
Cd	1.15	0.96	1.18		1.24	0.150	0.90	0.100		0.89
Cu	7.80	0.85	11.6		2.12	2.70	4.72	3.70		1.76
Fe	41.7	5.22	37.8		6.71	168	4.48	42.3		5.28
Mg	635	0.27	1060		0.82	990	1.16	1540		0.42
Mn	14.8	0.51	26.1		0.84	8.95	1.00	15.1		0.51
P	725	0.20	1920		0.91	930	0.79	2440		0.37
Pb	2.15	4.33	1.95		1.16	2.05	2.12	8.25		0.86
Zn	11.7	0.33	17.7		0.87	33.3	0.41	35.7		0.042

表 3 检出限和回收率

Table 3 Detection limit and recovery

元素 Elements	检出限 Detected limit ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	果壳 Fruit shell (n = 5)					果瓢 Fruit pulp (n = 5)				
		含量 Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	加入量 Added ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	测得量 Measured ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	回收率 Recovery (%)	RSD (%)	含量 Content ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	加入量 Added ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	测得量 Measured ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
		Al	0.750	11.4	5.00	16.5	102.0	7.63	7.45	5.00	12.7
Cd	0.040	1.15	5.00	6.00	97.0	1.00	1.25	5.00	6.35	102.0	1.52
Cu	0.090	7.80	5.00	13.0	104.0	1.20	11.6	5.00	16.8	104.0	2.75
Fe	2.100	41.7	25.0	65.8	96.4	6.11	37.8	25.0	62.3	97.8	6.68
Mg	0.360	635	500	1120	97.0	0.54	1060	500	1540	96.0	1.00
Mn	0.010	14.8	10.0	24.4	96.0	0.61	26.1	10.0	36.1	100.0	1.10
P	0.900	725	500	1190	93.0	0.33	1920	500	2415	99.0	0.98
Pb	0.290	2.15	5.00	6.95	96.0	4.85	1.95	5.00	6.60	93.0	1.33
Zn	0.085	11.7		16.3	92.0	0.48	17.7	5.00	23.0	105.0	0.93

## 2.3 罗汉果样品的分析结果

按 1.3.1 所述方法处理 2 个产地及购置时间不同的罗汉果样品各 5 份,并以 1.3.2 给出的各项测量参数为条件,用电感耦合等离子体光谱仪测量样品溶液中 9 种元素浓度的结果(表 2)显示,磷和镁的浓度要远高于其他元素,有害元素铅和镉的浓度一般都很低,微量元素在果壳和果瓢中的含量分布不相同,有的元素在果壳中的含量比在果肉中的高,如,铝和铁,但是对所测的大多数元素来讲,在果壳中的含量比在果肉中低。分析结果的相对标准偏差为 0.04% ~ 9.8%,符合微量元素测定的要求。

表 3 中的回收率数据是将一定量的标准溶液加入到待处理样品后,再对样品进行处理得到的;检出限是通过测量样品空白溶液的浓度标准偏差  $s_c$ 。根据  $DL = 3s_c$  计算得到的表 3 结果表明,本实验方法能够满足分析准确度的要求,所测罗汉果中的这 9 种元素含量,都能达到检出限以上。

## 3 结论

(1) 本试验的样品处理分两步,先是在预处理加热仪上,用浓硝酸和过氧化氢混合液对罗汉果试样进行预消化,然后用微波消解仪在加压的条件下将试样消化。处理样品中的待测元素能够全部进入溶

液,没有损失,处理样品的方法快速和安全,符合文献 [4] 的要求。

(2) ICP 的射频功率为 1100 W,载气流量为  $1.0 \text{ L min}^{-1}$  时,罗汉果试样待测的 9 种元素都有比较高的信背比,在此条件下,每种元素都可以获得较高的分析灵敏度。

(3) 本试验测定的 9 种微量元素在罗汉果的果壳和果瓢中的分布是不均匀的,有的元素这种差异非常明显,如磷和镁。另外,两种不同产地的罗汉果中,9 种微量元素的分布也存在明显的差异。

参考文献:

- [1] 李典鹏,张厚瑞.广西特产植物罗汉果的研究与应用[J].广西植物,2000,20(3):270-276.
- [2] Tsang K Y, Ng T B. Isolation and characterization of a new ribosome inactivating protein, momorgrosvin, from seeds of the monk's fruit *Momordica grosvenorii* [J]. Life Sciences, 2001, 68: 773-784.
- [3] Yan Xia, Mario E. Rivero-Huguet, et al. Isolation of the sweet components from *Siraitia grosvenorii* [J]. Food Chemistry, 2008, 107: 1022-1028.
- [4] 张小燕,马政生,程文康,等.植物中多元素测定的微波消解前处理技术[J].分析测试技术与仪器,2000,6(1):45-48.

(责任编辑:邓大玉)