

微波消解-ICP-OES 法测定油菜蜂花粉中的矿物元素

魏永生, 耿薇, 郑敏燕

(咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西咸阳 712000)

摘要: 采用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 湿法微波消解制样, 利用全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-OES), 全面详细地分析测定了油菜蜂花粉中的矿物元素, 共检出 17 种。17 种元素分析结果的相对标准偏差在 0.85%~6.97% 之间, 其中 14 种元素在 5% 以内; 测定了 13 种元素的加标回收率, 在 93.5%~107.3% 之间, 其中 9 种元素在 100%±5% 范围内。油菜蜂花粉中所含 S、P、K、Ca、Mg、Na 等常量元素的质量分数分别为 0.74%、0.59%、0.35%、0.23%、0.13%、0.0064%; 微量元素 Fe、B、Zn、Mn、Se、Cu、Sr、Ba、Ti、Si、Al 等的含量分别为 14.3、6.41、2.40、1.64、1.23、0.69、0.54、0.44、0.10、50.7、25.8 mg/kg。

关键词: 油菜蜂花粉; 矿物元素; ICP-OES; 微波消解

文章编号: 1673-9078(2012)7-859-861

Determination of Mineral Elements of Bee-pollen of *Brassica campestris* L. by Microwave Digestion-ICP-OES

WEI Yong-sheng, GENG Wei, ZHENG Min-yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: Samples were treated by wet microwave digestion procedure with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and the mineral elements in bee-pollen of *Brassica campestris* L. were completely analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES). The results showed there were 17 mineral elements in the samples. The RSD of the determined values were between 0.85% and 6.97%. And RSD of the contents of 14 elements was within 5%. Standard recovery rate of 13 elements was 93.5%~107.3% and 9 mineral elements was within 100%±5%. The mass fractions of such necessary macroelements, including S, P, K, Ca, Mg and Na, were 0.74%, 0.59%, 0.35%, 0.23%, 0.13% and 0.0064%, respectively. The contents of the microelement Fe, B, Zn, Mn, Se, Cu, Sr, Ba, Ti, Si and Al were 14.3, 6.41, 2.40, 1.64, 1.23, 0.69, 0.54, 0.44, 0.10, 50.7 and 25.8 mg/100g, respectively.

Key words: bee-pollen of *Brassica campestris* L.; mineral element; microwave decomposition; ICP-OES

花粉是植物有性繁殖的雄性配子体, 是植物繁衍后代的“精子”, 蜂花粉是经过蜜蜂采集植物的花粉、且在采集过程中加入一些花蜜和分泌物、再经蜜蜂加工而成的花粉团状物。油菜是我国大面积种植的经济农作物, 粉源广泛, 占我国花粉总体贸易量的 1/3^[1]。现代科学研究表明, 蜂花粉内含有诸如黄酮类、酚类^[2]、多糖类^[3]、蛋白质氨基酸类、脂类^[4]、维生素类以及微量元素^[5]等多种生物活性物质, 具有抗氧化和清除自由基、抗衰老、提高免疫力等功效^[6]。蜂花粉作为功能性食品并应用于医药领域已备受人们关注。

就天然产物而言, 矿物元素的组成与含量是其一项重要的基础数据, 与人类健康密切相关。矿物元素在人体中通过参与酶、激素、维生素的合成与转化, 从而在维持机体正常的能量转换和新陈代谢等方面发

挥着极其重要的作用^[7]。当前, 在矿物元素分析测定领域, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 湿法密封高压微波消解制样技术和全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱技术 (ICP-OES) 备受关注, 前者具有高效、节能、省时、污染少和分解完全等优点^[8], 而后者则具有精密度高、线性范围宽、结果可靠、可快速同时分析数十种元素的优势^[9]。本文拟采用微波消解-ICP-OES 法对油菜蜂花粉中的矿物元素进行全面详细的测定与分析, 为油菜蜂花粉的应用研究提供参考数据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

产自青海省门源县油菜蜂花粉三批, 经红外快速水分测定仪测试含水率 99.4 mg/g, 家用食品粉碎机粉碎后备用。

过氧化氢 (质量分数 30%), 浓硝酸均为国产分析纯; 自制电阻率≥18 MΩ·cm 超纯水; ≥99.999%高纯

收稿日期: 2012-03-30

基金项目: 咸阳师范学院科研基金资助 (09SYK208)

作者简介: 魏永生(1964-), 男, 教授, 主要从事天然产物化学研究

氩气; 待测元素标准储备液: 济南众标科技有限公司 080994 硫标准溶液 (1.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 介质 H_2O)、080988 磷标准溶液 (1.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 介质 H_2O)、080974 钾标准溶液 (1.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 介质 H_2O)、080977 钙标准溶液 (1.000 mg/mL , 介质体积分数 5% HCl)、GBW(E) 080976 镁标准溶液 (1.000 mg/mL , 介质 体积分数 5% HCl)、GBW(E) 080983 硅标准溶液 (0.500 mg/mL , 介质 质量分数 0.5% Na_2CO_3)、080973 钠标准溶液 (1.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 介质 H_2O)、GBW(E) 080995 硒标准溶液 (1.000 mg/mL , 介质 体积分数 10% HCl); 国家有色金属及电子材料分析测试中心 GSB 04-1767-2004 铝、铁、硼、锌、锰、铜、锶、钡、钛等多元素标准溶液 (质量浓度: 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 介质: 2.5 mol/L HNO_3)。

1.2 仪器与设备

美国 VARIAN 公司 ICP 715-ES 全谱直读电感耦合等离子原子发射光谱仪; 上海新仪微波化学科技公司 MA50 红外快速水分测定仪、ECH-1 电子控温加热、MDS-6 微波制样系统板; 德国 Sartorius 公司 CP225D 电子天平、arium 611UV 超纯水制备仪; 美国 Thermo (上海) 仪器有限公司 Finn pipette 移液器;

1.3 仪器工作条件

ICP Expert™ II 中文操作软件; 垂直炬管, 发射功率 1.00 kW, 射频 RF 频率 40.68 MHz, 观察高度 10 mm; 等离子气流量 15.0 L/min, 雾化气压力 200 kPa, 辅助气流量 1.5 L/min; 一次读数时间 5 s, 仪器稳定延时 15 s, 读数次数 3 次, 进样时蠕动泵速 15 r/min, 快泵 (50 r/min) 进样延时 30 s, 快泵清洗时间 10 s。

1.4 样品微波消解方法

分别取花粉样品约 0.5 g 两份, 精密称定 (精确至 0.0001 g), 分别放入两个聚四氟乙烯消解罐中; 各加入双氧水 1 mL、浓硝酸 5 mL, 混匀, 置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上预处理 20 min; 冷却后补加双氧水 1 mL、硝酸 2 mL, 加盖后将消解罐置于微波消解仪中进行消解。消解程序为: ①压力 0.5 MPa, 功率 400 W, 时间 2 min; ②压力 1.0 MPa, 功率 400 W, 时间 2 min; ③压力 1.5 MPa, 功率 600 W, 时间 4 min; ④压力 2.0 MPa, 功率 600 W, 时间 6 min。消解完毕后, 用冷水浴冷却消解罐至常温、常压, 开罐后将聚四氟乙烯消解罐再次放到 120 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上, 至无黄烟冒出; 若溶液透明、清澈无任何杂质, 说明消解完全; 用超纯水洗至聚丙烯容量瓶中, 合并两份样品, 定容 50 mL 用于 ICP 测定。同法制备试剂空白。

1.5 花粉中矿物元素的鉴定与定量分析

在 VARIAN ICP Expert™ II 系统操作软件中, 有一个半定量分析程序 SemiQuant Worksheet 715, 它能

够同时分析测定 69 种元素。本文首先应用该程序对花粉中所含的矿物元素进行一次全面的分析鉴定, 以确定采用 ICP-OES 法能检测出花粉中含有哪些矿物元素。方法为: 先通过上述程序测定样品 69 种元素相应原子发射光谱图, 同时可得谱线强度以及信背比等数据; 然后通过分析原子发射光谱图以及相关数据, 可以直观地确定花粉中是否含有该元素。对于确认存在的元素, 再进一步选择合适浓度的标准溶液、以制备试剂空白为参比, 外标法定量。具体定量分析时, 通过系统操作软件, 先输入优化好的仪器操作条件, 然后选择两点外标定量方法, 由系统软件自动完成标液、样品的测试及结果分析等工作。

在定量分析时, 由于花粉中矿物元素的含量差别较大, 所以先根据预分析结果, 将花粉中经过前述方法鉴定确认存在的待定量元素分为两组进行测定。第一组, 直接用制备好的样品试液测定 Si、Al、Fe、Na、B、Zn、Mn、Se、Cu、Sr、Ba、Ti 等 12 种元素; 第二组, 将制备好的样品试液稀释 10 倍后、定量 S、P、K、Ca、Mg 等 5 种元素。

1.6 定量元素的分析线与检出限

在采用 ICP-OES 法测定时, 对每个元素都能够选择多条特征分析谱线。在 ICP Expert™ II 系统操作软件中, 对每一条谱线的强度及其潜在干扰等情况都有直观的图示分析, 可以通过系统软件、综合考虑花粉试液中其它共存元素是否会产生干扰来选择分析线; 另外, 通过预先分析, 系统软件可以对每一个元素都给出实测的发射光谱轮廓描记图、干扰情况以及信背比等数据。根据这些信息, 最终选取谱线灵敏度高、干扰少、强度大的一条谱线作为分析线。

在测定检出限时, 同法消解制备 11 个空白试液, 按与测样品完全相同的实验条件同法测定, 将测定结果的 3 倍标准偏差作为各元素的检测限。

1.7 方法回收率的测定

由于油菜蜂花粉中矿物元素的含量差异很大, 因此在测定加标回收率时, 根据预分析结果分 a、b、c 三组测试回收率。a 组测定 S、P、K、Ca、Mg 等 5 种元素的回收率, 取一定量花粉样品, 精密称定后至消解罐中, 分别加入一定量的标准贮备液, 电热板上挥干溶剂, 按 1.4、1.5 中的方法消解、测定相应 5 种元素的回收率。b 组同法测定 Si、Al、Fe 等 3 种元素, c 组测定 Na、B、Zn、Mn、Se 等 5 种元素, 各平行三次实验, 计算平均回收率。对于 Cu、Sr、Ba、Ti 等 4 种元素, 由于其含量甚微, 不再测试回收率。

1.8 标准工作曲线

采用两点外标定量法, 对每个待测元素都配制两

个质量浓度的标准溶液。由于所购买的各元素标准贮备液的溶剂介质不同,任意混合有可能引发沉淀反应,另外也要尽可能地减少操作步骤,因此我们将不会发生化学反应的储备液混合在一起制成混合标准溶液,一共配制了5种标准溶液,每种配制2个质量浓度,其中标液A、B、C、D用于标定第一组待测元素,标液E用于标定第二组待测元素,详见表1。

表1 标准工作溶液

编号	标定元素	质量浓度1 (mg/L)	质量浓度2 (mg/L)
标液 A	Si	2	20
标液 B	Al、Fe、Na、B	1	10
标液 C	Zn、Mn、Se、Cu、Sr	0.1	0.5
标液 D	Ba、Ti	0.02	0.1
标液 E	S、P、K、Ca、Mg	2	20

2 结果与分析

2.1 油菜蜂花粉中的矿物元素

对花粉样品进行元素分析,通过ICP-OES鉴定,花粉中含有S、P、K、Ca、Mg、Si、Al、Fe、Na、B、Zn、Mn、Se、Cu、Sr、Ba、Ti等17种矿物元素。

2.2 待定量元素的分析线和检出限

表2实验结果显示,采用ICP-OES分析时,S、P、K、Ca、Si、Na等元素的检出限较高,而Mg、Al、Fe、B、Zn、Mn、Se、Cu、Sr、Ba、Ti的检出限很低。共测定了13种元素的加标回收率,其值在93.5%~107.3%之间,其中9种元素在100%±5%范围内。对于Cu、Sr、Ba、Ti等4种元素,由于其含量甚微,没有测试回收率。

2.3 油菜蜂花粉矿物元素定量分析结果

分析测试结果见表3。相对标准偏差测定数据显示,17种元素的RSD都在7%以内,其中14种元素小于5%。再结合回收率实验结果,可以说明仪器的工作状态稳定,重现性好,所建立分析方法精密度高,结果可信。跟据FAO/IAEA/WHO三个国际组织对人体矿质元素的最新定义^[10],矿物元素分为常量元素和微量元素两大类,常量元素包括Ca、P、Mg、K、Na、Cl、S七种;而微量元素又分为人体必需微量元素(I、Zn、Se、Cu、Mo、Cr、Co、Fe)、可能必须元素(Mn、Si、B、V、Ni)、以及具有潜在毒性,但低剂量时,可能具有人体必需功能的元素(F、Pb、Cd、Hg、As、Al、Sn)三类。分析测定结果显示,油菜蜂花粉中含有人体常量元素S、P、K、Ca、Mg、Na,人体必需微量元素Fe、Zn、Cu、Se,人体可能必须元素Si、B、

Mn,以及具有潜在毒性元素Al。采用ICP-OES法未检出Pb、Hg、Cd、As等重金属元素,也未检出Ni、Co、Mo、V等元素。

表2 ICP-OES法测定元素的分析线、检出限和回收率

元素	分析线 (nm)	检出限 (mg/L)	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定量 (mg/L)	回收率 (%)
S	181.972	1.69	44.87	20.0	66.33	107.3
P	213.618	0.47	35.68	20.0	54.38	93.5
K	766.491	0.40	21.16	20.0	42.48	106.6
Ca	396.847	0.16	13.89	5.00	18.75	97.2
Mg	279.553	0.028	8.068	5.00	12.99	98.4
Si	251.611	0.23	5.587	5.00	10.82	104.7
Al	396.152	0.024	2.846	2.00	4.762	95.8
Fe	238.204	0.088	1.579	2.00	3.601	101.1
Na	589.592	0.14	1.361	0.50	1.835	94.8
B	249.678	0.051	1.351	0.50	1.870	103.8
Zn	206.200	0.051	0.5051	0.50	1.019	102.7
Mn	257.610	0.0025	0.3448	0.50	0.8253	96.1
Se	196.026	0.081	0.2589	0.50	0.7274	93.7
Cu	327.395	0.0049	-	-	-	-
Sr	407.771	0.0034	-	-	-	-
Ba	455.403	0.0024	-	-	-	-
Ti	336.122	0.0062	-	-	-	-

表3 油菜蜂花粉样品测定结果 (mg/kg)

元素	样品1 (n=3)	样品2 (n=3)	样品3 (n=3)	平均值	RSD/% (n=9)
S	7488±49	7369±59	7467±25	7441±68	0.92
P	5935±47	5885±105	5931±139	5917±94	1.58
K	3512±165	3518±92	3497±87	3509±105	2.98
Ca	2306±21	2293±21	2311±24	2304±21	0.90
Mg	1340±8	1327±8	1347±9	1338±11	0.85
Si	490.0±11.6	501.9±2.6	530.1±14.5	507.3±20.2	3.97
Al	244.3±1.7	269.6±12.1	261.4±3.7	258.4±12.9	4.99
Fe	144.4±6.4	141.5±3.3	144.3±2.5	143.4±4.1	2.83
Na	66.65±5.74	62.52±4.36	64.72±3.19	64.63±4.33	6.69
B	64.91±0.42	63.95±0.45	63.55±0.67	64.14±0.76	1.18
Zn	25.08±0.85	23.05±0.56	23.83±1.12	23.98±1.16	4.86
Mn	16.77±0.46	16.26±0.10	16.09±0.06	16.37±0.38	2.34
Se	12.56±0.50	12.30±1.20	12.02±1.01	12.29±0.86	6.97
Cu	6.78±0.13	7.02±0.12	6.80±0.20	6.87±0.17	2.54
Sr	5.43±0.05	5.34±0.02	5.29±0.05	5.35±0.07	1.36
Ba	4.43±0.08	4.35±0.03	4.29±0.04	4.36±0.08	1.76

与日常生活中常见的粮食、水果、肉类等食物相比较^[10],在油菜蜂花粉中磷、钙、硒、锰等元素的含量明显高。磷、钙都是人体含量较多的元素,他们不仅是构成机体完整性不可缺少的组成部分,并且参与生命活动中非常重要的代谢过程,对维持生命起着至为重要的作用。进入人体的硒元素绝大部分与蛋白质相结合,从而具备增强机体的抗氧化能力、提高免疫力、调节甲状腺激素、抑制癌细胞生长以及拮抗重金属毒性等生理作用。锰元素在体内一部分作为金属酶的组成部分,一部分作为酶的激活剂起作用,锰缺乏被认为是关节疾病、骨质疏松、先天畸形等疾患的潜在致病因素^[10]。

3 结论

$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 湿法微波消解花粉样品分解完全彻底、溶液清澈透明、快速省时;测定结果显示,所建立的微波消解-ICP-OES 分析测定方法重现性好、精密度高、结果可靠。通过利用全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱法对花粉中矿物元素的全面详细分析,共检出 17 种矿物元素。分析结果可为油菜蜂花粉的研究提供科学依据和基础数据。

参考文献

- [1] 冯慧,焦士蓉,唐远谋,等.油菜花粉研究进展[J].食品工业,2011,9:108-111
- [2] 杨辉,曾春萍,刘晓河,等.油菜蜂花粉中总黄酮的提取及对自由基清除作用[J].食品研究与开发,2010,31(12):73-75
- [3] 董吉林,申瑞玲.油菜蜂花粉多糖和黄酮的提取研究[J].现代食品科技,2008,24(10):1022-1025
- [4] 何伟,徐响,孙丽萍,等.油菜、菊花和荷花蜂花粉中磷脂的色谱分析[J].食品科学,2011,32(18):185-189
- [5] 曾志将,颜伟玉,王开发.油菜和玉米花粉粒中元素分布的研究[J].植物学通报,2002,19(4):488-490
- [6] 孙毅,杨义芳,杨必成,等.油菜蜂花粉生理活性及作用机制研究进展[J].中国蜂业,2010,61(9):5-9
- [7] 钟秀倩,钟俊辉.微量元素与人体健康[J].现代预防医学,2007,34(1):61-63
- [8] 杨雪娇,黄伟,林涛,等.不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J].现代食品科技,2008,24(10):1051-1054
- [9] 侯坤,季宏兵,李海蓉,等.ICP-OES 法测定内蒙古饮茶型氟中毒病区人发、人尿中多种生命元素[J].光谱学与光谱分析,2009,29(4):1100-1103
- [10] 中国营养学会.中国居民膳食营养素参考摄入量[M].北京:中国轻工出版社,2010