

原子荧光光谱法测定不同品种郁金香中的砷含量

裘哲欣¹, 饶桂维^{1*}, 王莉¹, 王磊²

¹浙江树人大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州

²杭州师范大学钱江学院理工分院, 浙江 杭州

Email: 2967362651@qq.com, *xiankelaifeng@163.com

收稿日期: 2021年7月15日; 录用日期: 2021年8月12日; 发布日期: 2021年8月19日

摘要

本文建立了一种以原子荧光光谱法测定不同种类的郁金香中砷含量的方法。本文中主要对影响原子荧光测试的副高压、灯电流、载气流量和屏蔽气流量四项单因素进行筛选, 并进行正交试验, 确定最优条件为: 负高压为300 V, 灯电流为70 mA, 载气流量为300 mL/min, 屏蔽气流量为600 mL/min, 其中对试验结果影响最大的为负高压, 其次为灯电流强度。其次, 分别讨论微波消解和加热消解两种前处理方法, 确定微波消解为最佳方式。此外, 经过对温郁金香和广西郁金香两种不同品种的郁金香的砷测定比较, 发现温郁金香中砷的含量低于广西郁金香, 而这可能与环境中土壤砷含量的高低、使用含砷化肥或农药等有关。综上所述, 使用微波消解-原子荧光光谱法可以高效准确地测定郁金香中砷的含量, 因此可作为检测砷含量的一种可靠方法。

关键词

原子荧光光谱法, 微波消解, 郁金香, 砷, 含量测定

Determination of Arsenic Content in Different Varieties of Tulip by Atomic Fluorescence Spectrometry

Zhexin Qiu¹, Guiwei Rao^{1*}, Li Wang¹, Lei Wang²

¹School of Biological and Environmental, Zhejiang Shuren University, Hangzhou Zhejiang

²School of Science and Technology, Qianjiang College, Hangzhou Normal University, Hangzhou Zhejiang

Email: 2967362651@qq.com, *xiankelaifeng@163.com

Received: Jul. 15th, 2021; accepted: Aug. 12th, 2021; published: Aug. 19th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 裘哲欣, 饶桂维, 王莉, 王磊. 原子荧光光谱法测定不同品种郁金香中的砷含量[J]. 农业科学, 2021, 11(8): 773-780. DOI: 10.12677/hjas.2021.118102

Abstract

In this paper, a method to determine the arsenic content of different kinds tulips by atomic fluorescence spectroscopy was established. Test the four single factors of auxiliary high voltage, lamp current, carrier gas flow and shielding gas flow, and according to the orthogonal experiment, the optimal condition is: negative high pressure is 300 V, lamp current is 70 mA, carrier gas flow is 300 mL/min, shielding gas flow is 600 mL/min. Among them, the most influential factor is auxiliary high pressure, then is the lamp current. Secondly, the two pre-treatment methods of microwave digestion and heating digestion are discussed respectively to determine the microwave digestion as the best way. In addition, after comparing the two different varieties of arsenic determination of Curcuma Wenyujin and Guangxi turmeric, it is found that the content of arsenic in Curcuma Wenyujin is lower than that of Guangxi turmeric, which may be related to the level of soil arsenic content in the environment and the use of arsenic-containing fertilizers or pesticides. To sum up, the content of arsenic in tulip fluorescence can be measured efficiently and accurately using microwave resolution-atomic fluorescence spectroscopy, and it can be used as a reliable method to detecting arsenic content.

Keywords

Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS), Microwave Digestion, Tulip, Arsenic, Content Determination

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

郁金是常用的大宗药材，被广泛用于临床。据记载，郁金具有清心解郁、行气、活血化瘀、利胆退黄等功效，用于治疗经闭、胸腹胀痛、热病神昏、癫痫发狂、黄疸尿赤等症[1]，其中温州郁金主要分布于浙江温州，为著名的“浙八味”之一[2]，为药材郁金的基原之一。然而，目前因环境的破坏等因素，市面上的郁金品种参差不齐，并且不同的郁金种类在性状、显微、药理药效等方面存在很大差异[3]。同时，由于2015年版《中国药典》(一部)[4]中并未收集郁金除总灰分和水分以外的检查，并且在现阶段，我国中药产品中的重金属元素并没有限量控制标准，还需参照其他国家对于进口中药的重金属限量标准[5][6]，因此发掘对其单因素的测定的方法是必要的。

目前，测量中药中重金属的方法有比色法(最主要是砷斑法)[7]、紫外-可见分光光度法、原子荧光光谱法[8]、高效液相色谱法[9]、电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)[10][11]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)[12]等方法。以电感耦合等离子原子发射光谱法为例，其容易受到基质干扰，虽然目前可通过溶液稀释等方法降低测定时的影响，但无法根除，且测量成本昂贵，对技术人员的要求高，检测灵敏度与稳定性都相对较差[13]。而相对地，原子荧光光谱法作为一种根据待测元素的原子蒸汽在辐射能激发下所产生的原子荧光发射强度进行定量的光学分析方法，能够避开光谱干扰的问题，其操作简单快速、检测成本也较低廉[14]，原子荧光的谱线比较简便，便于分辨，并且原子荧光向各方向辐射，便于制作多通道仪器，适合多元素同时测定，符合中药的整体性概念，因中药发挥多通道、多靶点药理，因此

多以多个指标对中药的整体质量进行控制[15]。原子荧光的校正曲线线性范围宽,且干扰效应相对较少,是一种优良的测量重金属方法。王正等[16]通过原子荧光光谱法测定出了贵州不同产地的各种马兰草中砷和汞的含量,测出黔西南安龙药材中的砷含量超标。

为了便于测定样品中的重金属,需要在前期对样品进行预处理,以破坏有机物[17],便于接下来的试验。现阶段对于中药样品的预处理方法[18]主要有干法灰化、湿法消化、微波消化等。干法消解需要马弗炉,前处理的时间较长,其次,长时间的干灼烧过程容易导致检测元素的丢失,另外,其容易因杂质的引入而造成污染[19];湿法消解中,消解液需要高氯酸,若不使用高氯酸,则需要大量补充消解液,前者容易对造成事故,后者容易造成试剂污染[20]。目前,微波消化因加热最均匀、消解速度最快、易挥发元素在灼烧过程中的损失最少和对环境影响小而被认可并广泛应用:2013年倪张林[21]等利用微波消解和电感耦合等离子体质谱法作为预处理以即测定的搭配方法,测定出了茶籽油中欧给的Pb、Cd、Cr等五种重金属元素的含量,2014年牟锟[22]利用微波消解法作为前处理方法,对锌精矿中的锌和镉进行了测定。此外,安建博等[23]对干法灰化法和微波消解法进行对比试验,结果表明微波消解法耗时短,适用于形态相对简单的砷的化合物的检测。

原子荧光测定重金属的原理:在一定的酸介质中,重金属与硼氢化钾反应生成氢化物,在相应重金属的空心阴极灯照射下,重金属原子由基态被激发至高能态,而在瞬间又回到基态时,发射出特征波长的荧光,在利用标准曲线法进行测量[24]。因此,选取影响反应过程的因素负高压、灯电流、载气流量和屏蔽气流量四因素进行单因素筛选,并且对这些试验条件进行优化。

《中国药典》中提出砷的检测方法为原子吸收分光光度法,使用氢化物法进行测定。本试验所使用的方法是在该基础上加以研究和改进的方法,即检测方法采用微波消解-原子荧光光谱法,试剂采用硫脲-抗坏血酸溶液。因此本试验的方法真实可靠。

2. 试验部分

2.1. 仪器与试剂

AFS-8220 原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); SC-2.4-4 型号电热板(中国江苏东台市跃进电器厂); WX-4000 型微波快速消解系统(上海屹尧仪器科技发展有限公司); ME204E, 电子天平(瑞士苏黎世梅特勒-托利多公司)。

100 $\mu\text{g/mL}$ 砷标准储备液(国家标准物质研究中心); 盐酸、硝酸(优级纯); 硫脲、抗坏血酸、氢氧化钾、硼氢化钾(分析纯); 试验用水为超纯水。

2.2. 试剂配制

2.2.1. 试验试剂的配制

硫脲, 抗坏血酸各取 25 g 溶于 100 ml 水中, 配制成 250 mg/mL 的硫脲-抗坏血酸溶液; 混合酸(浓硝酸:浓盐酸 = 5:1); 配制 6 mol/L 盐酸(浓盐酸与水的体积比为 1:1); 浓盐酸与水的体积比例 1:20 配制 5% HCl 溶液; 配制氢化钾溶液: 将 7.5 g 硼氢化钾溶于 0.5% KOH 溶液中, 用 500 mL 容量瓶定容。

2.2.2. 标准曲线的配制

As 标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$)。

As 标准工作液 I (10 $\mu\text{g/mL}$): 移取 100 $\mu\text{g/mL}$ As 标准工作液 1.0 mL, 用水定容至 10 mL。

As 标准工作液 II (200 ng/mL): 移取 10 $\mu\text{g/mL}$ As 标准工作液 1.0 mL, 用水定容至 50 mL。

取 As 标准工作液 II 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 分别加入 5 mL 的硫脲 - 抗坏血酸溶液并定容于 50 mL 的容量瓶, 溶解后标准溶液浓度为 0.00 ng/mL、4.00 ng/mL、8.00 ng/mL、20.00 ng/mL、40.00 ng/mL、60.00 ng/mL。

2.3. 试剂配制样品采集与前处理

2.3.1. 郁金的获取

购于老百姓大药房, 经浙工大药学院唐岚副教授鉴定为温郁金和广西郁金。

2.3.2. 样品前处理

1) 微波消解前处理

取 1.000 g 样品于消化罐中, 加入 14.0 mL 的混合酸, 超声 20 min 后拧紧盖子, 放于微波样品制备系统内进行消解(微波功率 300 W, 消解时间 5 min)。消解完毕, 冷却至室温, 加入硫脲 - 抗坏血酸溶液 5 mL, 用 5% 盐酸少量多次定容于 25 mL 容量瓶中, 待测, 做空白。

2) 加热消解前处理

取 1.000 g 样品于锥形瓶中, 加入 14.0 mL 的混合酸, 超声 20 min 后放置电热板上加热, 至溶液澄清。待其冷却至室温, 加入硫脲 - 抗坏血酸溶液 5 mL, 用 5% 盐酸少量多次定容于 25 mL 容量瓶中, 待测, 做空白。

2.4. 原子荧光仪器条件

光电倍增管负高压 300 V; As 灯电流 70 mA; 原子化器高度 8 mm; 载气流量 300 mL/min; 屏蔽气流量 600 mL/min; 载气氩气(99.99%); 采用顺序注射程序控制; 测量方法: 校准曲线法; 读数方式: 峰面积; 读数时间 10 s; 延迟时间 1 s。

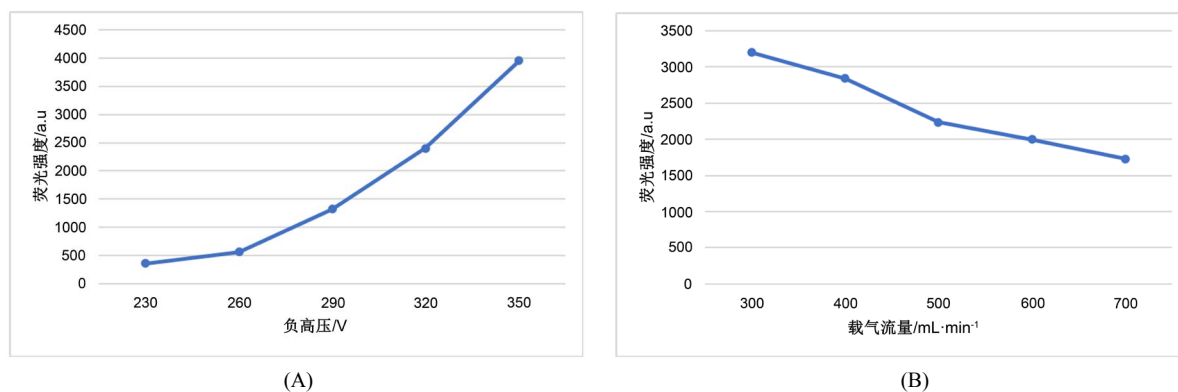
3. 结果与讨论

3.1. 标准曲线绘制

取 As 标准液 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL, 25 mL 分别加入 5 mL 的硫脲 - 抗坏血酸溶液并定容于 50 mL 的容量瓶, 在 1.4 条件下测定荧光强度。试验表明, 砷在 4~100 $\mu\text{g/L}$ 的浓度下呈良好的线性关系, 线性回归方程为: $I_f = 58.662C + 56.083$, $r = 0.9998$ 。

3.2. 原子荧光测试的单因素筛选

分别考察负高压、载气流量、屏蔽气流量以及灯电流对荧光强度的影响, 结果见图 1。



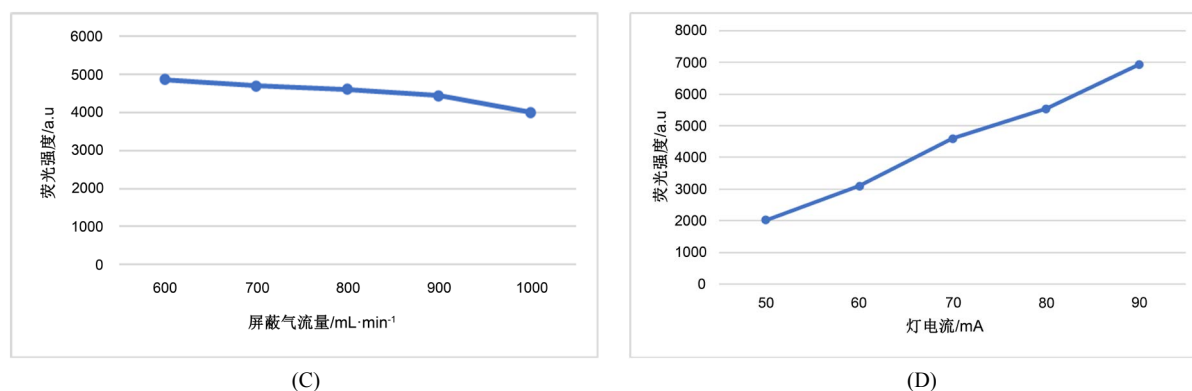


Figure 1. Influence of different factors on fluorescence intensity. (A) Negative high pressure; (B) Carrier gas flow; (C) Shielded gas flow; (D) The lamp current

图 1. 不同因素对荧光强度的影响。(A) 负高压; (B) 载气流量; (C) 屏蔽气流量; (D) 灯电流

试验表明, 荧光信号随负高压的增大而显著升高, 但是噪声也逐渐增强, 在 300 V 时, 信噪比最大, 320 V 时信噪比最低; 随载气流量逐渐增大, 荧光强度反而逐渐减小; 荧光强度随屏蔽气流量的增大也逐渐减小, 但是减小幅度不大; 随着灯电流的逐渐增大, 荧光强度逐渐增强, 但是灯电流过大, 噪声显著增强, 荧光强度不稳而且极易降低灯的使用寿命。

3.3. 通过正交分析对原子荧光测试的单因素进行优化

综合以上几点, 我们选择以下条件进行正交分析(表 1)。

Table 1. Orthogonal test factor level table

表 1. 正交试验因素水平表

水平	A	B	C	D
	负高压(V)	灯电流(mA)	载气流量(mL·min ⁻¹)	屏蔽气流量(mL·min ⁻¹)
1	260	50	300	600
2	280	60	400	700
3	300	70	500	800

由表 2 正交试验可知, 负高压影响最大, 其次为灯电流强度, 最佳选择为 A₃B₃C₁D₁, 即最优条件为: 负高压为 300 V, 灯电流为 70 mA, 载气流量为 300 mL/min, 屏蔽气流量为 600 mL/min。在优化的条件下平行测定 3 组试验, 荧光强度分别为 5926.83 a.u., 5916.42 a.u., 5907.44 a.u.。

Table 2. Orthogonal experimental design and results

表 2. 正交试验设计与结果

编号	A	B	C	D	荧光强度(a.u.)
1	1	1	1	1	1016.26
2	1	2	2	2	1161.49
3	1	3	3	3	1330.78
4	2	1	2	3	1359.06
5	2	2	3	1	1738.01
6	2	3	1	2	3514.16

Continued

7	3	1	3	2	2005.28
8	3	2	1	3	4123.81
9	3	3	2	1	4957.00
X ₁	1169.51	1460.2	2884.74		
X ₂	2203.74	2341.10	2492.52		
X ₃	3695.36	3267.31	1691.36		
R	2525.85	1807.11	1193.38		

3.4. 消解方式的选取

3.4.1. 微波消解

取 1.000 g 温郁金于消化罐中, 加入 14 mL 混合酸, 加盖, 超声 20 min, 置微波样品制备系统内进行消解(微波功率 300 W, 消解时间 5 min)。消解完毕后, 冷却至室温, 加入硫脲 - 抗坏血酸溶液 5 mL, 用 5% 盐酸少量多次定容于 25 mL 容量瓶中, 待测, 做空白, 平行测三组。

3.4.2. 加热消解

称取 1.000 g 温郁金于 100 mL 烧杯中, 加入 14 mL 混合酸, 加盖, 超声 20 min, 置电热板上加热消解。

3.4.3. 两种消解法的比较

通过微波消解和加热消解后, 比较两种消解方法中砷的含量, 结果见表 3。

Table 3. Comparison of arsenic content in samples extracted by different digestion methods

表 3. 不同消解方法提取样品中砷含量的比较

	微波消解(μg/g)	加热消解(μg/g)
1	0.218	0.148
2	0.223	0.149
3	0.226	0.144
平均值	0.222	0.147
RSD	1.83%	1.80%

3.5. 不同郁金香中砷含量的测定与比较

分别取适量温郁金与广西郁金香, 用微波消解法进行消解, 然后进行原子荧光测定, 其结果见表 4。

Table 4. Detection of arsenic content in tulips from different places

表 4. 不同产地郁金香砷含量的检测

	温郁金(μg/g)	广西郁金香(μg/g)
1	0.222	1.020
2	0.224	0.985
3	0.225	1.000
4	0.220	0.997
5	0.224	1.010
6	0.221	0.998
平均值	0.223	1.002
RSD	0.90%	1.19%

3.6. 检出限

由 3.1 线性方程可知, 线性关系良好, 相关系数 $r \geq 0.9992$ 。根据信噪比 $(S/N) = 3$, $(S/N) = 10$, 以噪音的 3 倍测定检出限, 测得检出限(LOD)为 1.48 $\mu\text{g/L}$, 定量限(LOQ)为 4.93 $\mu\text{g/L}$ 。

3.7. 精密度试验

取 20 $\mu\text{g/L}$ 的砷标液按照试验条件连续进样 5 次, 记录峰面积, 计算峰面积层顶结果的相对标准偏差, 测得平均 RSD 为 2.36%, 结果表明该方法具有良好的精密度和准确度。

3.8. 加标回收率试验

分别精密称取适量温郁金与广西郁金, 取浓度为 15 mg/L、30 mg/L、60 mg/LSD 溶液, 25 mg/L、50 mg/L、100 mg/L 的 SM2 溶液和 35 mg/L、70 mg/L、140 mg/L SMD 溶液按 1.4 前处理方法, 并在 1.4 色谱条件下进行回收率的测定, 记录峰面积并且计算回收率分别加砷对照品进行测定, 其结果见表 5。

Table 5. Sample recovery results

表 5. 加样回收率结果

	样品中的量(μg)	加入量(μg)	测得量(μg)	回收率(%)
温郁金	0.221	0.220	0.447	102.7
广西郁金	1.005	1.000	2.001	99.60

4. 结论

本文利用微波消解 - 原子荧光光谱法快速有效地测定郁金中的砷含量, 可作为检测砷含量的一种可靠方法。试验结果表明, 该方法下测定的最优条件为: 负高压为 300 V, 灯电流为 70 mA, 载气流量为 300 mL/min, 屏蔽气流量为 600 mL/min。此外, 不同品种的郁金砷的含量不同, 温郁金香砷含量低于广西郁金, 这可能与不同土壤里砷含量的高低、使用含砷化肥或农药等有关[25]。

经过试验发现, 微波消解相对于传统加热消解有以下优点: 加热快、升温高, 消解能力强, 大大缩短了溶样的时间; 消耗溶剂少, 空白值低; 避免了挥发损失和样品的玷污, 提高了分析的准确度、精密度和回收率; 节省电的消耗, 降低分析成本; 降低了劳动强度, 改善了工作环境。原子荧光光谱法相对别的分析方法具有灵敏度高、气相干扰少、分析速度快、分析费用低等特点。所以利用微波消解 - 原子荧光光谱法可以快速有效地测定郁金中的砷含量, 且有较好的发展前景。

参考文献

- [1] 孙媛媛. 几种钝化剂对土壤砷生物有效性的影响与机理[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [2] 彭非, 薛健, 刘慧灵, 孙兰, 郭保林, 黄文华, 余竟光, 等. 郁金饮片质量标准研究[J]. 中药材, 2007, 30(11): 1462-1464.
- [3] 秦宇雯, 赵祺, 赵宇烁, 任仙樱, 鲍康德, 李校堃, 等. 温郁金抗新型冠状病毒肺炎(COVID-19)的机制探索[J]. 中草药, 2020, 51(8): 1977-1983.
- [4] 李运, 张霁, 徐福荣, 刘飞, 王元忠, 张金渝. 多指标决策分析 TOPSIS 对三七的质量评价研究[J]. 中草药, 2017, 48(22): 4764-4771.
- [5] 国家药典委员会. 中国药典 2015 年版[M]. 第一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 292-293.
- [6] 鄢星, 魏惠珍, 朱益雷, 刘文霞, 罗小妹, 林苗苗, 等. 中药重金属研究概述[J]. 江西中医药大学学报, 2017, 29(5): 116-120.
- [7] 陈晋红, 刘大伟, 汤毅珊, 王宁生. 中药材重金属和农药残留的研究进展[J]. 中药新药与临床药理, 2009, 20(2):

187-190.

- [8] 杨志强, 李凤艳, 李庆杰, 赵天波. 砷斑法测定砷含量[J]. 北京石油化工学院学报, 2005, 13(2): 57-60.
- [9] 蔡宇春, 梁剑锋. 用原子荧光法测定食品中总砷的经验介绍[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(3): 188-190.
- [10] 崔洪友, 王涛, 关艳芬. 超临界络合萃取去除中成药中重金属[C]//中国化工学会. 第三届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- [11] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 67-69.
- [12] 孟君, 林雪银, 冯金银, 邓必阳. 微波消解-HG-ICP-AES 法测定郁金中砷硒[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2005, 23(4): 73-76.
- [13] 温慧敏, 陈晓辉, 董婷霞, 詹华强, 毕开顺. ICP-MS 法测定 4 种中药材中重金属的含量[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(16): 1314-1317.
- [14] 朱影, 黄茜, 黄宗骞, 付文雯, 林津. 我国现行食用盐相关标准中铅含量测定方法浅析[J]. 中国调味品, 2020, 45(6): 191-193.
- [15] 张寒霜, 韩晓晓, 赵发, 董瑞, 于文江, 李芳芳, 等. 氢化物原子荧光光谱法测定食用盐中铅[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(4): 91-95.
- [16] 张娜, 翁伟锋, 魏坤盛, 黄淳, 王琼. 基于灰色关联度与 TOPSIS 融合模型对不同产地广西郁金的质量评价[J]. 中国试验方剂学杂志, 2020, 26(3): 137-145.
- [17] 王正, 王永林, 廖尚高, 关焕玉, 李勇军, 刘俊宏, 等. 贵州马兰草重金属与有机氯农药残留分析[J]. 贵阳医学院学报, 2015, 40(1): 41-44.
- [18] 曹洪斌, 申明金, 陈莲惠. 中药重金属元素测定方法的研究进展[J]. 西北药学杂志, 2016, 31(6): 654-658.
- [19] 戴博, 金红宇, 田金改, 南极星, 林瑞超. 中药中外源性有害残留物检测方法研究进展[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(6): 1014-1019.
- [20] 卢垣宇, 寻思颖, 冯永渝, 黄卫红, 孙棣. 干法消解-石墨炉原子吸收及电感耦合等离子体质谱测定肉制品和香辛料中铅含量的比较[J]. 食品科技, 2013, 38(12): 290-293.
- [21] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB5009.12-2017 食品安全国家标准食品中铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [22] 倪张林, 汤富彬, 屈明华, 刘毅华, 沈丹玉. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定油茶籽油中的 5 种重金属元素[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 165-167.
- [23] 牟轲. 微波消解-原子吸收光谱法、原子荧光光谱法测定锌精矿中锌、镉及汞含量[D]: [硕士学位论文]. 石河子: 石河子大学, 2014.
- [24] 安建博, 沈讷敏, 张玮玮, 赵桂鹏, 蔡砚. 原子荧光法中微波消解-干灰化前处理法测定食品中总砷的结果对比[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(11): 1746-1748, 1753.
- [25] 汤燕. 应用原子荧光光谱法测定茶叶及茶园中土壤汞、砷的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.