

分析测试

X射线荧光光谱法测定三七花 14 种元素含量

肖燕燕¹, 陈焕文¹, 胡志华², 方小伟^{1*}

(1. 东华理工大学 分析测试研究中心, 江西 南昌 330013; 2. 江西省质量技术监督局 行政许可评审中心, 江西 南昌 330013)

[摘要]文章利用 X 射线荧光光谱仪测定三七花中常量元素(K、Na、Ca、Mg、Al、Cl、P、S)和微量元素(Fe、Zn、Cu、Si、Mn、Ni)的方法。样品粉末采用硼酸压片制样, 以国家标准物质生物样品混样法合成标准物质用于制作标准曲线。方法检出限在 1.1~23.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 测量精密度为 1.04%~8.98%。此方法具有简单、高效、成本低等特点, 准确度和精密度均能满足测定要求。利用 X 射线荧光光谱法对市售 3 个产地三七花中元素的含量进行测定。结果表明, 产地不同其常量元素和微量元素含量不同, 云南文山三七花中各元素含量较高, 具有较高的营养保健价值。

[关键词]XRF; 三七花; 常量和微量元素

[中图分类号]O65

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2017)02-0102-02

XRF Spectrometry Determination of 14 Elements in Notoginseng Flowers

Xiao Yanyan¹, Chen Huanwen¹, Hu Zhihua², Fang Xiaowei^{1*}

(1. Testing Department Chemical Analysis and Physical Testing Center of East China Institute of Technology, Nanchang 330013; 2. Administrative License Review Center, Jiangxi Province Bureau of Quality and Technical Supervision, NanChang 330013, China)

Abstract: In the study, X-Ray Fluorescence Spectrometry determination of the normal element (K, Na, Ca, Mg, Al, Cl, P, S) and the trace element (Fe, Zn, Cu, Si, Mn, Ni) in Notoginseng flowers was presented. The samples and the standards were prepared by pressed powder pellet technique. The matrix effects and the interferences of spectral lines were eliminated by mixing. The results showed that values of detection limit of the method were in the range of 1.1~23.7 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, and the precision was from 1.04 % to 8.98 %. The proposed method is simple, efficient, economical, and has satisfactory accuracy and precision for the determination requirements. Three kinds of notoginseng flower contain contents were different, and Notoginseng flowers from Wenshan contain higher element content with higher nutrition value.

Keywords: XRF 1; Notoginseng Flower; major and minor elements

三七花为五加科人参属植物, 人参三七(Panax Notoginseng)花序的干燥花蕾, 具有镇静安神、抗炎镇痛、降血压等药理作用。三七花味甘, 性凉, 民间泡水作茶饮, 有清凉、平肝、降压之效, 近些年进入茶品市场, 深受青睐, 而且价格不菲^[1-3]。

测定植物中的微量元素, 传统方法有分光光度法、原子荧光光度法、电感耦合等离子体-原子发射光谱法、电感耦合等离子体-质谱法等^[4-5], 但都要对样品进行灰化消解制成溶液, 这些方法能耗大, 操作繁琐, 费时费工, 而且在样品处理过程中容易引入杂质^[6-7]。本文利用 X 射线荧光光谱法(XRF)具有样品处理简单, 检测结果直观、准确, 并能大批量检测的特点^[8-12], 对三个产地的三七花品种中 14 个金属元素及其含量进行分析测定, 为中药三七花的开发与利用提供参考依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X 射线荧光光谱法 Axios-mAX 型(荷兰帕纳科); ZHY-401P

型压样机(北京众合创业科技发展有限公司); FA2204B 型电子天平(上海精科天美仪器有限公司); DHG-9145A 型电热鼓风恒温箱(上海绿宇生物科技有限公司); GBW 系列植物标样(国家技术监督局)。

1.2 样品处理

称取市售三个不同产地的三七花样品 10 g 左右, 放入 75 鼓风恒温箱中烘干 12 h; 将完全干燥的三七花样品用玛瑙碾钵粉碎, 并过 75 μm 的标准筛, 粉末备用。

准确称取 5.00 g 备用三七花粉, 倒入压样机样品环杯中, 轻微压实, 加入硼酸, 在 30 t 压力下保压 30 s, 压制成 32 mm 样品片, 并放入干燥皿中待测。

1.3 仪器工作参数

通过 SuperQ5.0 软件, 对各元素的分析线、激发条件、背景位置、干扰谱线、分析晶体、准直器、探测器、测量时间等条件进行仔细选择。测量条件见表 1:

表 1 仪器工作参数

Tab.1 Working parameters of the XRF

元素	分析线	晶体	管电压/kV	管电流/kA	探测器	PHA	2 θ 角度/ $^{\circ}$	分析时间/s
K	K/ α	LiF200	30	120	FI	30-75	136.7	20
Na	Na/ α	Px1	30	120	FI	35-65	28.4	80
Ca	Ca/ α	LiF200	30	120	FI	30-75	113.1	40
Mg	Mg/ α	Px1	30	120	FI	35-65	23.5	80
Al	Al/ α	PE002	30	120	FI	22-78	144.9	60
Si	Si/ α	PE002	30	120	FI	24-78	109.1	60
S	S/ α	GE111	30	120	FI	28-77	110.7	40
P	P/ α	GE111	30	120	FI	35-65	141.1	60
Cl	Cl/ α	GE111	30	120	FI	35-65	92.8	60
Mn	Mn/ α	LiF200	60	60	FI	15-78	62.98	40
Fe	Fe/ α	LiF200	60	60	Sc	15-78	57.5	20
Zn	Zn/ α	LiF200	60	60	Sc	15-78	41.7	20
Ni	Ni/ α	LiF200	60	60	Sc	15-78	48.7	20
Cu	Cu/ α	LiF200	60	60	Sc	15-78	45.01	20

[收稿日期] 2016-12-02

[基金项目] 国家自然科学基金(No.31370384), 长江学者和创新团队发展计划(No.IRT13054), 江西省科技计划项目(No.20142BCB24005), 东华理工大学江西省质谱科学与仪器重点实验室开放基金(No.JXMS201409)

[作者简介] 肖燕燕(1981-), 女, 贵州人, 本科, 主要从事化学分析检测工作。*为通讯作者。

1.4 标准样品的制备

将国家植物标准 GBW07602~GBW07605、GBW10046~GBW10049、GBW10020~GBW10022、GBW10043、GBW10052 的标准物质分别称取 5.00 g 以 30 t 压力制备样片。由于植物标准样品数量较少, 本实验采用植物标准样按不同比例混合的方式以增加标样个数, 含量较高的元素如 Ca、K、P 等采用加入光谱纯元素于标样中。

2 结果与讨论

2.1 基体效应与谱线重叠干扰的校正

采用帕纳科波长色散型 X 射线荧光光谱仪回归曲线公式对元素之间的影响进行了校正。样品和标样中 Fe, Cu, Zn, Ni 以 RhKa 康普顿峰为内标获得了良好的线性校正曲线, 其他元素的浓度对强度回归曲线呈线性关系, 表明基体效应可忽略。

2.2 检出限

X 射线荧光光谱分析检出限的测定方法有多种, 如: 标准偏差法、单试样外标法、谱线重叠内标法、多试样内标法等。受 X 射线光谱仪本身灵敏度的限制, 本实验采用标准偏差法计算检出限。由于三七花粉末主要由 C、H、O、N 元素组成, 本实验选用各元素含量较低的生物国家标准物质 GBW10012 (玉米淀粉) 进行 11 次测定, 取 3 倍标准偏差所对应的浓度作为各元素方法的检出限。结果如表 2 所示:

表 2 方法检出限

元素	检出限	元素	检出限
K	23.7	Cl	2.8
Na	5.2	Mn	3.9
Ca	1.4	Fe	1.1
Mg	4.0	Zn	1.6
Al	3.3	Ni	1.7
Si	12.6	Cu	2.4
S	6.5	P	12.9

2.3 精密度

按实验方法, 对国家标准物质 GBW10016 连续测定 7 次, 测定平均值与标准值对照, 对方法精密度和准确度进行计算。除 Cl、S 元素外, 其它元素相对标准偏差 (RSD) 均在 5% 以内。各元素的测定结果与标准值基本符合。本方法能够满足生物样品常量和微量元素分析的需求。结果如表 3 所示:

表 3 方法准确度和准确度

Tab.3 Preeieinn and Accuracy teats of the method

元素	标准值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测量值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%	元素	标准值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测量值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	RSD/%
K	16300	15400	1.38	Mn	500	557	2.82
Na	90	77	3.72	Fe	242	212	1.71
Ca	3260	3130	4.87	Zn	51	42	1.33
Mg	1860	1920	2.61	Ni	3.4	10.3	1.10
Al	940	881	2.74	Cu	18.6	26	3.27
Si	990	812	1.04	P	4500	4435	4.75
Cl	440	501	8.98	S	3000	2970	7.93

2.4 样品分析结果

分别对产地来自云南、广西、四川的市售三七花, 按本实验方法进行测定。测定结果与原子吸收法测试结果一致。XRF 测定结果如表 4 所示:

表 4 样品分析结果

Tab.4 Element content in Notoginseng Flowers

元素	云南	广西	四川	元素	云南	广西	四川
K	10220	8530	15793	Mn	41	62	36
Na	1011	332	619	Fe	107	85	104
Ca	2325	2268	1746	Zn	77	36	59
Mg	1088	1704	1567	Ni	69	56	72
Al	169	142	133	Cu	207	200	182
Si	519	530	472	P	2100	2230	2180
Cl	574	516	580	S	1860	1360	1800

3 结论

利用 XRF 测定三七花粉末中多元素, 操作简单, 工作效率高, 准确度和精密度可满足三七花中主微量元素的测定。通过对三个产地样品的测定可知, 三七花中 K、Na、Ca、Mg、P、S 含量较高, 它们是人体必需的元素, 这些元素参与人体的各种生理活动, 是人体营养不可缺少的成分; 而 Fe、Cu、Zn、Ni 等微量元素, 云南三七花较高, 虽然它们含量较少, 但对人体健康的生物效应和调节作用起着至关重要的作用^[13]。

参考文献

- [1] 梁立新, 江红兵. 药用植物百科全书[M]. 广西: 广西科学技术出版社, 2003.
- [2] 殷勤红, 朱艳琴, 虞泓, 等. 三七花化学成分和药理作用的研究进展[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 1194-1196.
- [3] 李萍, 侯天印, 刘强. 三七花降脂茶治疗高血脂证 50 例[J]. 现代中西医结合杂志, 2005, 14(8): 1044.
- [4] 杨惠芬. 食品卫生理化检验手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1997.
- [5] 谈建安, 余志峰, 高永宏, 等. 微量元素分析方法在地质调查植物样品分析中的应用[J]. 甘肃地质, 2009, 18(2): 87-91.
- [6] 王莲珍, 李国会, 樊守忠. 植物样品的八种分解方法以及灰化温度和元素损失的关系[J]. 物探与化探, 1991, 15(2): 99-105.
- [7] 刘亚轩, 李晓静, 白金峰, 等. 植物样品中无机元素分析的样品前处理方法和测定技术[J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 681-693.
- [8] Mark L, Dietz S L. Determination of lead in plant ash by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1983, 55(4): 812-813.
- [9] 李桂娟, 刘婷. X 射线荧光光谱法直接测定茶叶中 22 种元素[J]. 冶金分析, 2000, 20(2): 60-61.
- [10] 梅燕, 马密霞, 聂祚仁. X 射线荧光光谱压片法测定六种花瓣粉末的成分[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1969-1971.
- [11] 张勋高, 张海. X 射线荧光光谱法同时测量植酸钙镁中多元素含量[J]. 广东化工, 2011, 38(2): 148-150.
- [12] 韩凤兰, 陈宇红, 张惠秦. 用 X 射线荧光法测定黄芪中的多种矿物质元素[J]. 宁夏大学学报: 自然科学版, 2003, 24(4): 381-383.
- [13] 吴霞萍, 黎松强. 人体健康与化学元素[J]. 广东化工, 2005, 4: 33-35.

(本文献格式: 肖燕燕, 陈焕文, 胡志华, 等. X 射线荧光光谱法测定三七花 14 种元素含量[J]. 广东化工, 2017, 44(2): 102-103)