

FAAS法测定不同消化方法栽培桔梗中12种金属元素含量的研究

薛国庆¹, 韩玉琦¹, 宋海¹, 邸多隆²

1. 河西学院化学系, 西部资源环境化学重点实验室, 甘肃 张掖 734000

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000

摘要 分别采用湿法、干法和先灰化再用硝酸-高氯酸(φ , 4:1)常压微沸条件下消解桔梗样品, 用火焰原子吸收法测定栽培桔梗中的金属元素 K, Mg, Ca, Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Cr 和 Pb 含量。研究了不同消化方法对测定栽培桔梗中的金属元素含量的影响以及测定不同元素的仪器最佳工作条件, 并做了方法的准确度和精密度考察。结果表明, 不同消化方法对测定 Mg 和 Ca 有显著影响, 不同消化方法测定的栽培桔梗中 K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 的平均含量分别为 13 226.32, 922.57, 1 710.72, 9.23, 336.66, 8.75, 19.62 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$; Ni, Co, Cd, Cr 和 Pb 未检出。方法的加标回收率为 95.45%~105.50%, 相对标准偏差 ($n=9$) 为 0.34%~5.78%。选择先灰化再用混酸消化测定栽培中药材金属元素含量, 方法简单易行, 结果令人满意。

关键词 火焰原子吸收法; 栽培桔梗; 金属元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)06-1231-04

引言

现代医学已经证明, 微量金属元素与人体健康、生长发育和防病治病有密切关系^[1]。生物无机化学从分子水平上已经或正在揭示微量元素在人体内的作用机制^[2]。中药材中所含微量金属元素的研究也因此备受关注^[3,4], 微量金属元素含量不仅受中药材遗传特性的控制, 而且与不同栽培地区的环境因素有关^[5]。而准确的“原产地”信息是中药材是否“地道”的重要标志。对明确“原产地”中药材中微量元素含量的测定不仅可以丰富中药材的“原产地”特征信息, 又为阐明微量元素与中药材作用机理之间的关系提供了基础数据。具有重要的理论和实际应用价值。

桔梗味苦、辛, 具有宣肺、利咽、祛痰、排脓之功效^[6], 是典型的药食两用植物。但近年来野生桔梗资源已近枯竭, 目前药用、食用桔梗多为栽培品。对具有准确“原产地”栽培桔梗中微量金属元素含量的研究未见有报道。

火焰原子吸收(FAAS)法是研究生物体中微量元素含量的有效方法之一。本文用 FAAS 法测定了栽培桔梗中 K, Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd, Cr 和 Pb 共 12 种金属元素含量, 研究了不同消化方法对测定的影响, 并对仪器最佳工作条件等因素进行了详细讨论。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AA320CRT 原子吸收分光光度计(上海分析仪器总厂), 配置微机数据采集及处理系统, 单元素空心阴极灯; ZK-82A 型真空干燥箱(上海市实验仪器总厂); 标准口玻璃消化装置(北京玻璃仪器总厂); 电热套, 玛瑙研钵等。HNO₃, HClO₄ 均为优级纯, 标准溶液由基准金属或基准试剂配制, 按标准溶液配制方法配成待测成分含量为 1.000 0 mg · mL⁻¹ 的储备液, 测定时稀释至所需浓度。稀释液为 4% HNO₃ (φ , 下同)。实验用水为三次蒸馏水, 所用玻璃仪器均依次经 HNO₃、自来水、三次水清洗, 用 4% HNO₃ 浸泡过夜备用。

1.2 原料及处理方法

将取自甘肃河西走廊某地的栽培桔梗完整植株迅速用自来水冲洗表面泥土至洁净, 切去茎叶, (经甘肃省药品检验所主任药师邸多隆博士鉴定为桔梗 *Platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC.), 置阴凉通风处自然风干, 再置于 50~60 °C 真空干燥箱中干燥 120 h, 研碎后过 60 目尼龙筛备用。

平行称取上述桔梗粉 5.00 g 9 份, 分 3 组分别采用下述消化方法: (1) 湿法消化: 将样品置于洁净的 250 mL 玻璃圆底烧瓶, 加入一定量 4:1(φ) HNO₃-HClO₄ 混酸加热消化完全, 蒸发至近干, 冷至室温, 加浓 HNO₃ 10 mL 及适量水溶

收稿日期: 2006-03-28, 修订日期: 2006-06-28

基金项目: 甘肃省科技攻关项目(2GS035-A43-048-05)和甘肃省教育厅项目(0509-03)资助

作者简介: 薛国庆, 1964年生, 河西学院化学系高级实验师 e-mail: xuegq@hxxu.edu.cn

解消化产物并定容于 250 mL 容量瓶中成为供试液。(2)干法消化:将样品置于洁净的石英蒸发皿中,先在电热板上加热灰化,再置于 500 °C 箱式电炉保温 2 h,取出冷至室温,同湿法溶解并定容于 250 mL 容量瓶中成为供试液。(3)干湿混合消化:将样品置于洁净的石英蒸发皿中,先在电热板上加热灰化,再小心转入 250 mL 玻璃圆底烧瓶,石英蒸发皿用少量消化用混酸洗涤 3 次,合并洗涤液于圆底烧瓶,加入一定量 4:1(φ)HNO₃-HClO₄ 混酸加热消化完全,蒸发至近干,冷至室温,同上定容于 250 mL 容量瓶中成为供试液。

2 结果与讨论

2.1 消化方法影响

消化是否完全是准确测定中药材金属元素含量的关键步骤。传统消化方法有干法和湿法两种。干法的缺点是焙烧产物溶解不完全和低沸点金属挥发损失,造成测定结果不准确。湿法的缺点是费时长,如果先用浓硫酸碳化再消化可大大缩短消化时间,但硫酸根的存在对原子吸收测定 Ca 和 Mg 等元素有较大影响。且由于硫酸盐的结晶堵塞燃烧狭缝,使

火焰呈锯齿状影响其他元素正常测定。现在已经发展了微波消化法,可大大缩短消化时间,但设备价格高,消化样品量少,测定结果误差较大,不宜同时测定较多元素。根据不同消化方法的实验比较,本文选用先将样品在普通电炉上灰化,再用湿法消化的方法,克服了上述三种方法的缺点,不仅样品消化、溶解完全,还可大大缩短消化时间,样品量可根据需要自由确定,是一种方便快捷的消化中药材的方法。

2.2 仪器工作条件及溶液介质的影响

通过实验详细考察了 12 种待测元素的仪器工作条件,并分别进行了优化选择。K 和 Mg 的测定灵敏度高、吸光度值很大,有时需偏转燃烧头 30°~45°。Ca 的测定吸光度值很小,并与火焰性质强烈关联,HClO₄ 对 Ca 的测定有强烈的正干扰,故消化结束一定要蒸干,防止残留 HClO₄ 对 Ca 测定的影响。通过试剂空白实验消除试剂中金属离子对测定结果的影响。用待测元素的标准溶液配制含量接近待测样品的混合标准溶液,与供试液同时测定。结果表明,一锅消化液同时测定 12 种元素相互之间无干扰。实验确定的最佳仪器工作条件如表 1 所示。

Table 1 Parameters for flame atomic absorption spectrometry

元素	波长/nm	狭缝/nm	灯电流/mA	乙炔流量/(L·min ⁻¹)	空气流量/(L·min ⁻¹)	PMT 电压/V	燃烧器高度/mm
K	766.5	1.4	4	1.0	5.5	-272	6
Mg	285.2	0.7	4	1.0	5.5	-261	6
Ca	422.7	0.7	6	1.2	5.5	-253	6
Mn	279.5	0.2	10	0.9	5.5	-383	6
Fe	248.3	0.2	12	0.9	5.5	-427	6
Co	240.7	0.7	10	0.9	5.5	-375	6
Ni	232.0	0.2	10	0.9	5.5	-475	6
Cu	324.7	0.7	4	0.9	5.5	-299	6
Zn	213.9	0.7	6	1.0	5.5	-326	6
Cd	228.8	0.7	8	0.9	5.5	-363	5
Cr	357.9	0.7	6	1.1	5.5	-316	6
Pb	283.3	0.4	4	0.9	5.5	-293	6

Table 2 Standard solution series, and regression equation and interrelated coefficient

元素	标准溶液浓度 $c/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	线性回归方程	相关系数
K	2.000 0, 4.000 0, 6.000 0, 8.000 0, 10.000 0	$A = 0.0325c + 0.002 9$	0.999 4
Mg	10.000 0, 20.000 0, 30.000 0, 40.000 0, 50.000 0	$A = 0.017 4c + 0.016 9$	0.997 1
Ca	20.000 0, 40.000 0, 60.000 0, 80.000 0, 100.000 0	$A = 0.009 5c - 0.032 2$	0.999 6
Mn	0.100 0, 0.200 0, 0.300 0, 0.400 0, 0.500 0	$A = 0.152 9c - 0.000 5$	0.999 0
Fe	4.000 0, 6.000 0, 8.000 0, 10.000 0, 12.000 0	$A = 0.050 3c + 0.036 8$	0.999 5
Co	0.050 0, 0.100 0, 0.150 0, 0.200 0, 0.250 0	$A = 0.096 0c + 0.005 2$	0.995 6
Ni	0.100 0, 0.200 0, 0.300 0, 0.400 0, 0.500 0	$A = 0.097 8c + 0.008 1$	0.994 8
Cu	0.100 0, 0.200 0, 0.300 0, 0.400 0, 0.500 0	$A = 0.229 2c + 0.000 1$	0.999 4
Zn	0.100 0, 0.200 0, 0.300 0, 0.400 0, 0.500 0	$A = 0.553 7c + 0.010 6$	0.998 1
Cd	0.100 0, 0.200 0, 0.300 0, 0.400 0, 0.500 0	$A = 0.520 8c + 0.012 1$	0.998 2
Cr	0.100 0, 0.200 0, 0.300 0, 0.400 0, 0.500 0	$A = 0.042 1c + 0.003 2$	0.989 9
Pb	0.100 0, 0.200 0, 0.300 0, 0.400 0, 0.500 0	$A = 0.027 4c - 0.000 5$	0.994 9

2.3 标准溶液浓度范围选择

分别配制不同浓度的金属离子标准溶液和供试液在仪器

最佳工作条件下测定吸光度值,以确定标准溶液浓度范围。进一步试验表明,在实验选定的浓度范围内,各元素浓度与

吸光度均呈良好的线性关系, 线性回归方程及相关系数见表 2。

2.4 测定结果的精密度、准确度

对不同方法消化的 3 份供试液各测定 3 次, 用 9 次测定的平均值计算待测元素含量和测定方法的 RSD。采用标准加入法测定各元素的回收率。具体步骤为准确移取上述不同方法消化的任意一份供试液 25 mL, 分别置于 50 mL 容量瓶中, 加入待测元素标准溶液, 使定容后标准溶液浓度与表 3 中标准加入值一致, 与原供试品溶液同时平行测定 3 次, 计算加标回收率。

结果表明, 不同消化方法测定 K, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, Pb 等 12 种元素的回收率都在 95.45%~105.50% 之间, 显示出火焰原子吸收法对栽培桔梗中 K, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, Pb 等 12 种元素测定时的良好稳定性, 表明测定结果准确可靠。各元素测定精密度都在 0.34%~5.78% 之间, 测定精密度符合要求。具体结果见表 3(以混合消化法测定结果为例)。因为 Co, Ni, Cd, Cr 未检出, 故又进行了在最佳测定条件下五种元素的检出限实验, 结果表明, Co, Ni, Cd, Cr, Pb 的检出限分别为 0.01, 0.01, 0.001, 0.003, 0.02 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (3σ)。

Table 3 Precision and recovery of the method($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $n=9$)(加标前测定值: $n=3$)

元素	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Cr	Pb
测定平均值	2.732 5	34.242 8	18.413 6	0.192 4	6.465 0	—	—	0.175 6	0.401 6	—	—	—
RSD	1.32	0.83	1.10	1.48	0.34	5.78	3.40	1.76	0.35	3.69	2.46	1.68
加标前测定值	2.734 6	34.016 9	18.424 0	0.190 6	6.461 5	—	—	0.176 0	0.399 8	—	—	—
标准加入值	2.000 0	20.000 0	10.000 0	0.100 0	3.000 0	0.100 0	0.100 0	0.100 0	0.200 0	0.100 0	0.100 0	0.100 0
理论计算值	3.367 3	37.008 4	19.212 0	0.195 3	6.230 8	0.100 0	0.100 0	0.188 0	0.399 9	0.100 0	0.100 0	0.100 0
加标后测定值	3.463 6	36.745 6	18.943 0	0.186 4	6.143 6	0.103 4	0.101 8	0.188 4	0.405 0	0.105 5	0.098 9	0.097 6
回收率%	102.86	99.29	98.60	95.45	98.60	103.45	101.80	100.20	101.28	105.50	98.90	97.65

注: 表中 K 的测定值为供试液稀释 100 倍后测定值

2.5 金属元素含量测定结果

不同消化方法测定栽培桔梗中 K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 等金属元素含量见表 4, 结果显示, 干法消化液中

Mg 和 Ca 测定结果显著低于湿法和混合法, 可能是因为在焙烧过程中形成难溶盐。

所有测定结果均通过试剂空白校正。

Table 4 Analytical results of samples($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Cr	Pb
干法	12 366.50	252.19	607.49	9.12	366.06	—	—	8.61	17.88	—	—	—
湿法	13 650.00	1 709.30	924.46	9.96	320.68	—	—	8.86	20.91	—	—	—
混合法	13 662.46	1 712.14	920.68	9.62	323.25	—	—	8.78	20.08	—	—	—
平均	13 226.32	1 710.72*	922.57*	9.23	336.66	—	—	8.75	19.62	—	—	—

注: * 者为湿法、混合法两项平均值。—表示该元素未检出

3 结 论

本文通过比较实验选择的先灰化再经硝酸-高氯酸混酸消化(混合消化法), 用 FAAS 测定栽培桔梗中 12 种金属元

素的方法, 具有测定速度快, 准确度高, 选择性好, 多元素同时测定无干扰等优点。该方法所用仪器设备简单, 操作步骤简便, 方法加标回收率在 95.45%~105.50% 之间。RSD 在 0.34%~5.78% 之间, 是研究中药材中金属元素含量的可靠方法。

参 考 文 献

- [1] WANG Kui, CI Yun-xiang, TANG Ren-huan, et al(王 夔, 慈云祥, 唐任寰, 等). Handbook of the Trace Element in Life Science Analysis and Data(生命科学中的微量元素分析与数据手册). Beijing: China Measure Press(北京: 中国计量出版社), 1998. 7.
- [2] Lippard S J, Berg J M. Translated by XI Zhen-feng, YAO Guang-qing, XIANG Si-fen, et al(Lippard S J, Berg J M 著; 席振峰, 姚光庆, 项斯芬, 等译). Principles of Bioinorganic Chemistry(生物无机化学原理). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 2000. 2.
- [3] WANG Xiao-yi, Zhu W, Witkamp G T, et al(王小逸, Zhu W, Witkamp G T, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1167.
- [4] XUE Guo-qing, LIU Qing, REN Xue-feng, et al(薛国庆, 刘 青, 任雪峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1461.
- [5] XUE Guo-qing, LIU Qing, HAN Yu-qi, et al(薛国庆, 刘 青, 韩玉琦, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1935.
- [6] The Pharmacopoeia Committee of the People's Republic of China(国家药典委员会). China Pharmacopoeia(中国药典)(2000, Vol. I). Beijing: Chemical Industrial Press(北京: 化学工业出版社), 2000. 225.

Study on Different Digestion Methods for Determination of Twelve Metal Elements in the Plant *Platycodon Grandiflorum* (Jacq.) A. DC. by FAAS

XUE Guo-qing¹, HAN Yu-qi¹, SONG Hai¹, DI Duo-long²

1. Department of Chemistry, Key Laboratory of Resources and Environment Chemistry of West China, Hexi University, Zhangye 734000, China
2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

Abstract In the present paper the effects of different digestion methods on determining the amount of metal elements in the plant *platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. by flame atomic absorption spectrophotometry(FAAS) are reported. FAAS method was established for the determination of K, Mg, Ca, Cu, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cd and Cr and Pb in the plant *platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC. The samples were incinerated and followed by digestion with HNO₃-HClO₄ (φ , 4 : 1) at 90-95 °C and normal pressure. In the meantime, the optimum parameters of FAAS and effects of solution medium on the results were discussed. The analytical results of K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu and Zn were 13 226.32, 922.57, 1 710.72, 9.23, 336.66, 8.75 and 19.62 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively, while Co, Ni, Cd, Cr and Pb were not checked out in the samples. The results showed that the recovery of standard addition was 95.45%~105.50% and the relative standard deviation ($n=9$) was 0.34%~5.78%. The method is quick, simple and convenient, and the results are satisfactory.

Keywords FAAS; Plant *platycodon grandiflorum* (Jacq.) A. DC.; Metal element

(Received Mar. 28, 2006; accepted Jun. 28, 2006)