

原子吸收法测定新疆维药天山堇菜中微量元素^{*}

符继红, 陈兆慧

(新疆大学理化测试中心, 乌鲁木齐 830046)

摘要 目的: 研究天山堇菜中的微量元素, 建立最佳测定条件。方法: 以湿法消解样品, 原子吸收法测定了 8 种元素, 分别以氯化铈、磷酸二氢铵、磷酸二氢铵 - EDTA - 硫脲为基体改进剂, 进行了回收率试验, 并以标准物质灌木枝叶进行比较测定。结果: 测定出天山堇菜中 8 种元素的含量, 优化出最佳测定条件及基体改进剂。结论: 天山堇菜中含有较高对人体有益的微量元素, 本测定方法具有很好的准确度和精密度。

关键词: 原子吸收分光光度法; 天山堇菜; 微量元素

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254- 1793(2009) 01- 0147- 03

Atomic absorption spectrometry determination of microelement
in *Viola tianshanica* Maxim. of Xinjiang^{*}

FU Ji- hong CHEN Zhao- hui

(Detecting Center of the Physics and Chemistry Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract Objective To study microelements in *Viola tianshanica* Maxim. and finding the optimum measurement condition **Methods** *Viola tianshanica* Maxim. were treated by nitric acid and perchloric acid Eight elements were detected by atomic absorption spectrometry. SrCl_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - EDTA - NH_2CSNH_2 were taken as matrix modifier Recovery test and contrast test were carried out with standard sample GBW 07602 bush twigs and leaves **Results** The content of eight elements in *Viola tianshanica* Maxim. was obtained and the optimum instrument parameters and matrix modifier were selected **Conclusion** There are rich useful microelements for human body in *Viola tianshanica* Maxim. . The method has satisfactory precision and accuracy.

Key words atomic absorption spectrometry *Viola tianshanica* Maxim.; microelement

维药天山堇菜 (*Viola tianshanica* Maxim.) 为堇菜科 (Violaceae) 植物。多年生草本, 高 4~ 7 cm, 全草入药。分布于新疆各山区, 前苏联亦有分布。主要用于治疗感冒发烧、疗疮肿毒、淋巴肿大等疾病^[1]。天山堇菜药用历史很长, 作为维吾尔族药在新疆民间广泛应用。但对其化学成分的研究较少, 有关维药天山堇菜中的微量元素的研究, 至今为止未见报道。本文采用原子吸收法对维药天山堇菜中的微量元素做了研究, 为进一步研究和开发其药用价值奠定了基础。

1 仪器与试剂

Z- 2000 型原子吸收分光光度计 (日本日立公司); WR- 1C 型微波消解炉 (北京美诚公司); ER- 182A 电光天平; 钙、镁、铁、锰、锌、镍、铅、镉空心阴

极灯 (河北宁强光源有限公司); 硝酸、高氯酸、过氧化氢均为优级纯, EDTA (沈阳试剂一厂)、磷酸二氢铵 (上海试剂一厂)、硫脲 (西安试剂一厂)、氯化铈 (西安试剂一厂) 均为分析纯; 元素标准储备液 ($1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 国家钢铁材料测试、冶金部钢铁研究总院), 使用时用 1% 硝酸溶液稀释至所需浓度。灌木枝叶: 标准物质 (地矿部物化探研究所) GBW 0760。天山堇菜购于新疆维吾尔医院。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备 将天山堇菜用高纯水清洗干净, 置于烘箱中, 在 150°C 下烘 24 h。用干净的粉碎机粉碎, 并过 110 目筛^[2, 3]。在电子天平上准确称取天山堇菜 0.5 g 共 3 份, 于干净的烧杯中。分别加入硝酸 8 mL 和高氯酸 1.5 mL, 放置过夜, 然后在电

* 新疆维吾尔自治区高校科研计划青年教师科研启动基金项目 (XJEDU 2006S07)

第一作者 Tel: (0991) 8583278- 8318 E- mail: fh_518@163.com

热板上低温 (250℃以下)加热进行消化,直到溶液冒大量白烟,消化液为无色或淡黄色,将消化后的样品从电热板上取下,逐滴加入过氧化氢 1 mL,冷却后,全部转移到 50 mL 量瓶中,用 1% 硝酸水溶液定容至刻度,待测。并以同样的方法做空白。

2.2 测试方法及仪器工作条件设置 Ni Mg Mn Ca Fe Zn 采用火焰原子吸收法测定。Pb 和 Cd 用石墨炉原子吸收法测定,仪器条件见表 1 表 2 表 3。

2.3 线性范围、相关系数及元素检出限 按照上述的仪器条件,对 5 个浓度点的标准溶液进行吸光度测定,线性范围和 r 值见表 4。对试剂空白连续进行 11 次测定,按公式 $D = C \cdot 3\sigma / A$ 计算其检出限 (式中 C 为待测液的浓度; A 为多次待测试液吸光度的平均值; σ 为噪音的标准偏差),各元素的检出限见表 4。

表 1 火焰原子吸收仪器工作条件

Tab 1 Flame spectrometry working condition

元素 (element)	波长 (wave length) /nm	狭缝 (slit) /nm	燃烧器 (burning height) /mm	空气/乙炔 (air/acetylene) /L·min ⁻¹
Ni	232.0	0.2	7.5	15/2.2
Mg	285.2	1.3	10.0	15/2.2
Mn	279.6	1.3	7.5	15/2.2
Ca	422.7	0.4	11.5	15/2.4
Fe	248.3	0.4	10.0	15/2.0
Zn	213.9	1.3	6.5	15/2.0

表 2 石墨炉仪器工作条件

Tab 2 Graphite furnace working condition

元素 (element)	波长 (wave length) /nm	狭缝 (slit) /nm	进样量 (sample volume) /μL
Pb	283.3	1.3	20
Cd	228.8	1.3	20

表 3 石墨炉的升温程序

Tab 3 The procedure of Graphite furnace

元素 (element)	干燥温度 (dry temperature) /℃	干燥时间 (dry time) /s	灰化温度 (ash temperature) /℃	灰化时间 (ash time) /s	原子化温度 (atomization temperature) /℃	原子化时间 (atomization time) /s	清残温度 (clean temperature) /℃	清残时间 (clean time) /s
Pb	80~100	4	300~400	2	2000~2000	3	2200~2200	3
	100~130	6	400~600	3				
			600~800	5				
Cd	80~120	5	200~250	2	1500~1500	3	1800~1800	3
	120~130	5	250~450	3				
			450~600	5				

表 4 线性范围、相关系数和检出限

Tab 4 Linear range correlation coefficient and detection limit

元素 (element)	线性范围 (linear range) /μg·mL ⁻¹	r	检出限 (detection limit) /μg·mL ⁻¹
Ni	0~3.2	0.9997	0.0021
Mg	0~1.0	0.9997	0.0033
Mn	0~4.0	0.9998	0.0322
Ca	0~5.0	0.9993	0.0322
Fe	0~6.0	0.9998	0.0102
Zn	0~1.0	0.9999	0.0012
Pb	0~0.03	0.9996	5.0×10^{-4}
Cd	$0 \sim 4.0 \times 10^{-3}$	0.9999	1.0×10^{-5}

表 5 回收率试验结果

Tab 5 Recovery result

元素 (element)	样品含量 (sample) /μg·g ⁻¹	加入量 (added) /μg	回收率 (recovery) /%
Ni	1.05	1.00	102.8
Mg	1673	1500	97.0
Mn	88.7	100	105.7
Ca	2036	2000	99.0
Fe	1321	1000	98.8
Zn	24.2	25.0	98.6
Pb	—	0.50	106.0
Cd	—	5.00×10^{-2}	91.2

注 (note): “—”为未检出 (not detected)

2.4 回收率、精密度试验

2.4.1 回收率试验 准确称取一定量的天山董菜 2 份按上述操作消解,一份用去离子水定容,另一份加入相应的已知浓度的待测元素的标准溶液适量,按照“2.2”项下的仪器工作条件进行测定,回收率结果见表 5。

2.4.2 精密度试验 将同一份天山董菜供试品溶液测定 11 次,各元素测定的 RSD 为 Ni 2.2%; Mg 0.93%; Mn 1.3%; Ca 0.34%; Fe 0.25%; Zn 1.3%; Pb 1.3%; Cd 3.4%。

2.5 标准样品分析 用本文方法对国家标准物质灌木枝叶 (GBW 07602) 中的多种元素进行测定,测定值和参考值有良好一致性,表明此法准确性较好,结果见表 6。

2.6 样品测定 将消解好的样品,在仪器上进行测定, Pb 和 Cd 含量均低于仪器的检测限,其余各元素的测定结果分别为 Ca 2036.1 μg·g⁻¹; Zn 24.16 μg·g⁻¹; Ni 1.05 μg·g⁻¹; Mn 88.73 μg·g⁻¹; Mg 1672.7 μg·g⁻¹; Fe 1321.1 μg·g⁻¹。

表 6 标准样品分析结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Tab 6 The results of standard samples

元素 (element)	测定值 (measured value)	参考值 (reference value)
Mg	2.90 ^a	2.80 $\pm$ 0.11 ^a
Mn	56	58 $\pm$ 3
Ca	22.6 ^a	22.0 $\pm$ 0.7
Fe	101.2	102.0 $\pm$ 4.0
Cu	5.1	5.2 $\pm$ 0.3
Pb	6.7	7.1 $\pm$ 0.7
Zn	21.1	20.6 $\pm$ 1.0

^a Ca Mg mg $\cdot$ g⁻¹

3 讨论

3.1 共存元素的干扰消除

3.1.1 火焰测定的元素干扰消除 在测定元素时,常有一些离子对其产生干扰,为消除这些干扰需加一些消干扰试剂。实验条件下,共存离子对 Ca Mg 测定有干扰,通过加入释放剂 SrCl₂可消除样品中 Al³⁺、Fe³⁺、硅及钙电离对 Ca²⁺、Mg²⁺测定的干扰^[4],测试前,在处理好的样品中各加入 2 mL 的 SrCl₂溶液来消除这一干扰。

3.1.2 石墨炉基体干扰的消除 对 Pb 而言, Ca, Cu, Fe, Mg, P, S, Bi, Sb, Se, As 中某些元素对其有严重的干扰,经过反复实验和筛选,发现加入磷酸二氢铵后对测试精密度及灵敏度有明显提高,不仅线性关系好,在相同条件下,检出限也有很大的改善; Cd 是一个比较容易测定的元素,加入磷酸二氢铵 - EDTA - 硫尿后,其重现性及精密度都有很大的改进,因此,选择这 2 种改进剂消除基体干扰。

3.1.3 灰化温度的选择 在测定 Pb, Cd 时分别加入磷酸二氢铵和磷酸二氢铵 - EDTA - 硫尿 5 μ L 作为基体改进剂。在考察的过程中发现 Pb 和 Cd 分别在 800 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 以上才出现挥发损失,故 Pb, Cd 的最佳灰化温度分别定为 800 $^{\circ}\text{C}$ 和 600 $^{\circ}\text{C}$ 。采用斜坡升温方式,灰化时间为 10 s 见表 3。

3.1.4 原子化温度的选择 Pb, Cd 的干燥及灰化温度见表 3。不同的元素原子化温度不同,如果在这个过程中温度太低,测定元素未能全部原子化,会降低准确度。原子化时间是根据样品在适宜的原子化温度下,吸收信号回到基线的最短时间来确定的,如果原子化时间太长,石墨管的寿命会明显缩短。加入基体改进剂,优化出 Pb, Cd 的最佳原子化温度分别为 2000 $^{\circ}\text{C}$ 、1500 $^{\circ}\text{C}$,时间均为 3 s 可保持吸收度最大,见图 1。

3.2 小结 本文实验结果表明,天山董菜中含有较丰富的 Mg, Mn, Ca, Fe 等人体必需的元素,未检出

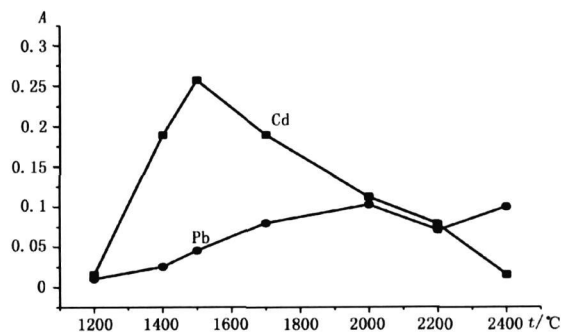


图 1 Pb, Cd 的原子化温度曲线

Fig 1 Atomization curves of Pb and Cd

有害元素 Pb 和 Cd。有研究表明,中药中的微量元素具有一定的药理作用。Mg 参与身体所需要能量的活动,防止 Ca 沉淀在组织和血管壁,防止产生肾结石、胆结石,同时还具有抗癌的作用。Fe 元素可与很多酶结合,提高人体的免疫能力,促使人体产生免疫细胞,这和天山董菜可以用于预防和治疗发热、受寒、感冒及疮疹肿痛等可能有着一定的联系。中药中不少有效成分的发挥也与微量元素有关。研究微量元素在中药中的含量和存在状态及其与健康疾病的关系具有重要意义^[5]。但总的来讲,目前国内外对微量元素的研究,多偏重于生物体内、环境、食品和西药等方面,对中药中微量元素的研究并不多。所以有关维药天山董菜中微量元素的研究对于其药理作用的深度研究和开发具有重要意义。其他的功用机理还有待进一步研究和探讨。

参考文献

1. LIU Yong-m in (刘勇民). Pharmacography of Vighvr (维吾尔药志). Urumqi (乌鲁木齐): Xinjiang Science Technology and Health Publishing house (新疆科技卫生出版社), 1999. 35
2. LIU Yan-ming (刘彦明). Determination trace elements in Chinese traditional medicines by atomic absorption spectrometry (原子吸收光谱法测定中成药中微量元素). Spectrosc Spectral Anal (光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 373
3. YANG Yi (杨屹), HOU Xiang-yan (侯翔燕), WANG Shu-jun (王书俊). Determination trace zinc, manganese, cadmium, and lead in Aloe by atomic absorption spectrometry (微波消解 AAS 法测定芦荟中微量金属元素锌、锰、镉、铅). Spectrosc Spectral Anal (光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 1673
4. YE Yu-qing (叶毓琼), HUANG Shi-yuan (黄仕元). Study on sample pretreat procedure for the analysis of trace elements in traditional Chinese medicines (中草药中微量元素分析的样品前处理方法研究). Chin J Anal Lab (分析试验室), 1993, 12(5): 70
5. XIAO Chong-hou (肖崇厚). Chemistry of Chinese Herbal Medicine (中药化学). Shanghai (上海): Shanghai Science and Technology Publishers (上海科学技术出版社), 1990. 14

(本文于 2008 年 12 月 1 日修改回)