

微波消解-原子吸收法分析并比较四种贝母中的微量元素

虞锐鹏¹, 成则丰², 贡小清^{1*}

1. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214036
2. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004

摘 要 利用火焰原子吸收分光光度法 (FAAS) 及石墨炉原子吸收分光光度法 (GFAAS) 测定了浙贝、象贝、东贝、川贝 4 种贝母中 15 种微量元素的含量。同时考察了不同微波消解条件对分析结果的影响, 确定了原子吸收分光光度法测定的最佳条件, 并且以微量元素含量作为指标对其进行了主成分分析。实验结果表明, 微波消解法操作简便、快速、样品消解完全, 空白值低, 选择性好, 方法相对标准偏差小于 3.96%, 回收率在 91.0%~108.7%。主成分分析法在反映不同样品微量元素含量的差异程度上具有应用价值。

关键词 川贝母; 浙贝母; 东贝母; 微量元素; 主成分分析

中图分类号: Q657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)12-2591-04

引 言

微量元素是中药归经和药性物质基础的重要组成部分, 植物样品微量元素测定经常使用 AAS、AES 等方法^[1-3], 样品都需要经过一系列前处理, 常见处理方法有干法灰化法和湿法消化法。而微波溶样技术是一种较新的试样消解技术, 具有特殊的促进化学反应的特性, 利用微波快速加热、增压消解试样比经典化学预处理技术有着明显优势。在分析化学上微波消解样品进行元素分析的方法已颁布为 US-EPA 的标准方法^[4]。

《中国药典》2005 年版一部收载贝母类中药材种类较多^[5], 根据功能与主治在临床上可分为两大类, 即川贝母与浙贝母类, 川贝类包括川贝母、平贝母及伊贝母, 均具清热润肺止咳的功效, 用于肺热燥咳, 干咳少痰, 阴虚劳嗽, 咯痰带血。浙贝母类包括浙贝母及湖北贝母, 均具清热化痰、止咳、开郁散结的功效, 用于热痰咳嗽、肺癰、乳癰、瘰癧、痰核^[6]。本文选取具有代表性的浙贝母 (根据产地不同分别为浙贝母、象贝母及变种东贝母) 及川贝母作为试验研究对象, 应用微波消解技术进行样品前处理, 具有快速、高效、试剂用量少、空白值低、节省试剂等优点。结合原子吸收法对不同产地贝母中的微量元素进行了分析, 并且以不同样品的微量元素含量为基础, 通过主成分分析, 对不同的样品进行了直观比较。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

SpectrAA 220 型火焰原子吸收分光光度计及 SpectrAA 220Z 型石墨炉原子吸收分光光度计 (美国 Varian 公司), 附国产空心阴极灯 (威格拉斯北京仪器有限公司)。MARS 微波消解仪 (美国 CEM 公司), 附 RTP-300 Plus 温控。仪器测定条件见表 1。

1.2 试剂和溶液

硝酸为优级纯, 实验用水为超纯水, 各元素标准溶液均由浓度为 $1\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的国家标准溶液 (国家化学试剂质检中心) 稀释得到。10% 钨溶液: 称取氧化钨 (分析纯) 62.5 g, 溶于水中, 加浓 HCl 187 mL, 用水配制成 500 mL。

1.3 样品来源

川贝及象贝由中国药品生物制品检定所提供, 浙贝母及东贝采自于浙江磐安中药材种植基地, 所有样品均经过浙江省金华市药检所中药科及浙江师范大学植物学教研室鉴定。分别为百合科植物川贝母 *Fritillaria cirrhosa* D. Don 的干燥鳞茎、百合科植物浙贝母 *Fritillaria thunbergii* Miq. 的干燥鳞茎 (浙贝母与象贝母) 及百合科植物东贝母 *Fritillaria thunbergii* Miq. Var. *chekiangensis* Hsiao et K. C. Hsia. 的干燥鳞茎。样品均用玛瑙研钵磨成 200 目左右的粉末。

收稿日期: 2006-10-16, 修订日期: 2007-01-20

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (301468) 资助

作者简介: 虞锐鹏, 1972 年生, 江南大学食品科学与技术国家重点实验室高级工程师 e-mail: rp_yu@yahoo.com.cn * 通讯联系人

Table 1 Working conditions for atomic absorption spectrometry

元素	测定方法	波长/nm	狭缝宽度/nm	灯电流/mA
Zn	FAAS [*]	213.9	0.5	2.0
Fe	FAAS	248.3	0.2	6.0
Mn	FAAS	324.8	0.5	2.0
Cu	FAAS	279.5	0.2	2.0
Na	FAAS	589.0	0.2	2.0
Mg	FAAS	285.2	0.5	2.0
K	FAAS	766.5	1.0	3.0
Ca	FAAS	422.7	0.5	1.0
As	GFAAS ^{**}	193.7	0.5	6.0
Pb	GFAAS	283.3	0.5	2.0
Cd	GFAAS	228.8	0.5	3.0
Cr	GFAAS	357.9	0.5	2.0
Sr	GFAAS	460.7	0.5	3.0
Al	GFAAS	309.3	0.5	2.0

FAAS^{*}: 空气流速为 6.0/(L · min⁻¹), 乙炔流速为 1.5/(L · min⁻¹), Zn 采用氘灯扣背景; GFAAS^{**}: 载气流速为 3.0/(L · min⁻¹), 交流横向塞曼背景校正

1.4 实验方法

1.4.1 样品消化

准确称取 0.20 g 的干燥粉末样品于聚四氟乙烯消解罐中, 加浓 HNO₃ 2 mL, 轻微振荡静置 30 min, 加 H₂O 6 mL 后摇匀, 安装好外壳保护套缩紧容器, 连接温度探头, 按程序升温进行微波消解。消解完毕后冷却至室温, 取出内罐将消解液转移并定容到 25 mL 容量瓶中, 溶液呈澄清淡黄色。同时作试剂空白对照。

1.4.2 校准曲线绘制

分别吸取含有八种元素的混合标准溶液(其中 Zn, Mg 和 Na 浓度为 20 μg · mL⁻¹; Fe, Cu, Mn, Ca 和 K 浓度为 40 μg · mL⁻¹) 0.00, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00 mL 于 25 mL 容量

瓶中, 用 1% HCl 溶液定容。此标准系列含 Zn 和 Mg 依次为 0.00, 0.20, 0.40, 0.80, 1.60 μg · mL⁻¹; 含 Fe, Cu, Mn 和 Ca 依次为 0.00, 0.40, 0.80, 1.60, 3.20 μg · mL⁻¹。

为准确定量, 测定 Ca 时需加入镧溶液为释放剂。具体做法是另配制一套标准系列: 同上吸取混合标准溶液于 25 mL 容量瓶中后, 加 10% 镧溶液 2.50 mL, 用水定容到 25 mL。另吸取已制备好的试样溶液各 2.50 mL 于容量瓶中, 加镧溶液 2.50 mL, 用水定容到 25 mL 混匀备用。

As, Pb, Cd, Cr, Sr, Al 和 Co 等标准溶液配制: 取相应的标准储备液(As 和 Pb 浓度为 100 μg · mL⁻¹; Cd, Cr, Sr 和 Al, 浓度为 20 μg · mL⁻¹, Co 浓度为 10 μg · mL⁻¹) 用 1% HNO₃ 逐级稀释, 单独配成含各元素浓度分别为 As 40.00 ng · mL⁻¹, Pb 40.0, Cd 20, Cr 20, Sr 20, Al 100, Co 20 ng · mL⁻¹ 的应用母液, 分析时由自动进样器再稀释成标准系列。

1.4.3 元素分析

按上述仪器工作条件测定空白、标准系列工作溶液和样品溶液。以吸光度 A 对浓度 c(μg · mL⁻¹) 作一元线性回归, 扣除空白值后, 求出不同试样中各元素的含量。

1.4.4 数据分析

通过微量元素的测定, 得到不同样品微量元素的测定结果, 以不同样品各微量元素含量为指标, 应用主成分分析方法对 4 个样品进行主成分分析, 得到不同含量在前三个排序轴上的二维散点图。根据散点图上的位置关系, 了解样品在植物微量元素组成上的整体差异。

2 结果与讨论

2.1 测定结果

不同试样中各元素的含量结果见表 2, 同时对东贝样品进行了加标样回收实验, 结果见表 3。

Table 2 Contents of the trace elements in Bulbus Fritillariae

元素	浙贝		象贝		东贝		川贝	
	平均值/(μg · g ⁻¹)	RSD/ %	平均值/(μg · g ⁻¹)	RSD/ %	平均值/(μg · g ⁻¹)	RSD/ %	平均值/(μg · g ⁻¹)	RSD/ %
Zn	29.10	1.90	20.22	3.40	16.42	0.42	10.03	3.44
Fe	47.35	1.25	65.72	0.57	97.29	1.80	48.98	3.63
Mn	18.54	1.17	11.58	2.85	17.30	0.61	9.38	1.24
Cu	2.28	1.26	2.29	1.54	2.10	0.99	1.37	3.96
Na	110.7	3.39	108.5	3.56	164.0	2.79	188.7	1.86
Mg	432.0	1.20	313.0	1.39	566.7	1.25	333.0	0.30
K	9 539	1.46	7 322	2.48	11 529	0.16	5 846	0.96
Ca	166.7	1.73	172.6	2.41	160.3	1.90	159.0	3.82
As	0.291	3.37	0.029	3.65	0.276	11.0	0.322	3.03
Pb	未检出		未检出		0.315	3.82	0.588	1.32
Cd	0.788	1.97	0.158	0.96	0.118	2.73	0.044	3.43
Co	0.022	3.91	0.033 5	2.33	0.062	3.42	0.011	3.70
Cr	0.519	3.10	未检出		0.056 5	3.75	1.401	3.40
Sr	4.91	3.33	2.01	3.04	2.26	1.25	1.721	1.92
Al	39.92	3.16	66.27	2.77	225	0.34	62.63	3.27

从表 2 可以看出,在 4 个样品中,K 含量最高,Mg,Ca,Na,Al 和 Fe 含量也很丰富。15 种微量元素中,Zn,Mn,Cd 和 Sr 在浙贝中含量最高,Na,As,Pb 和 Cr 在川贝中含量最高,东贝中 Fe,Mg,K,Co 和 Al 含量最高,象贝中 Cu 和 Ca 含量最高。

Table 3 Recoveries of inorganic elements in samples				
	加入量/ μg	回收率/%	加入量/ μg	回收率/%
Zn	50	92.1	100	97.4
Fe	100	96.1	200	99.3
Mn	50	95.8	100	99.1
Cu	5.0	97.0	10.0	97.6
Na	100	93.9	200	99.4
Mg	500	100.9	1 000	98.3
K	10 000	108.7	20 000	105.2
Ca	100	92.6	200	93.6
As	0.20	91.0	0.40	95.8
Pb	0.20	95.5	0.40	107.8
Cd	0.50	97.6	1.0	98.2
Co	0.050	94.3	0.10	96.9
Cr	0.50	97.8	1.0	98.2
Sr	5.0	101.0	10.0	104.5
Al	100	99.4	200	100.9

2.2 讨论

2.2.1 微波消解条件的选择

选择硝酸为消解试剂。为了在较短时间内完全消解样品,且不干扰后续工作,消解能量及加热温度十分关键。如表 4 为本文的消解程序。

Table 4 Working conditions for microwave digestion				
阶段	功率/W	升温时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	保持/min
1	600	5	100	3
2	600	5	150	5
3	600	5	170	5

在其他条件相同的情况下,在 4 个高压罐中分别加入 2,3,4,6 mL 浓 HNO_3 ,发现加入 3 mL 以上的浓 HNO_3 时罐中的样品液澄清,显示已消解彻底。本实验选用加 3 mL 浓 HNO_3 。

2.2.2 测定方法的选择

实验中发现,选用火焰法扣背景-外标法即能很好地测定锌。铜采用火焰法,也可采用石墨炉-外标法,测定结果非常一致。而砷、镉和铅的含量较低,由于样品基体复杂须选用石墨炉加改良剂的方法进行测定。测定镉和铅时选择了 1%磷酸氢二铵作为改良剂,测定砷时选用 $1.0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硝酸镍作为改良剂。

2.3 样品元素间主成分分析

在各样品的微量元素分析结果基础上,对 4 个样品的 15 种微量元素的含量作为变量进行主成分分析,结果如图 1。发现前 3 个主成分上的累计贡献率在 85%以上,说明三个排

序图均能较好地反映 4 个样品的相似性特点。

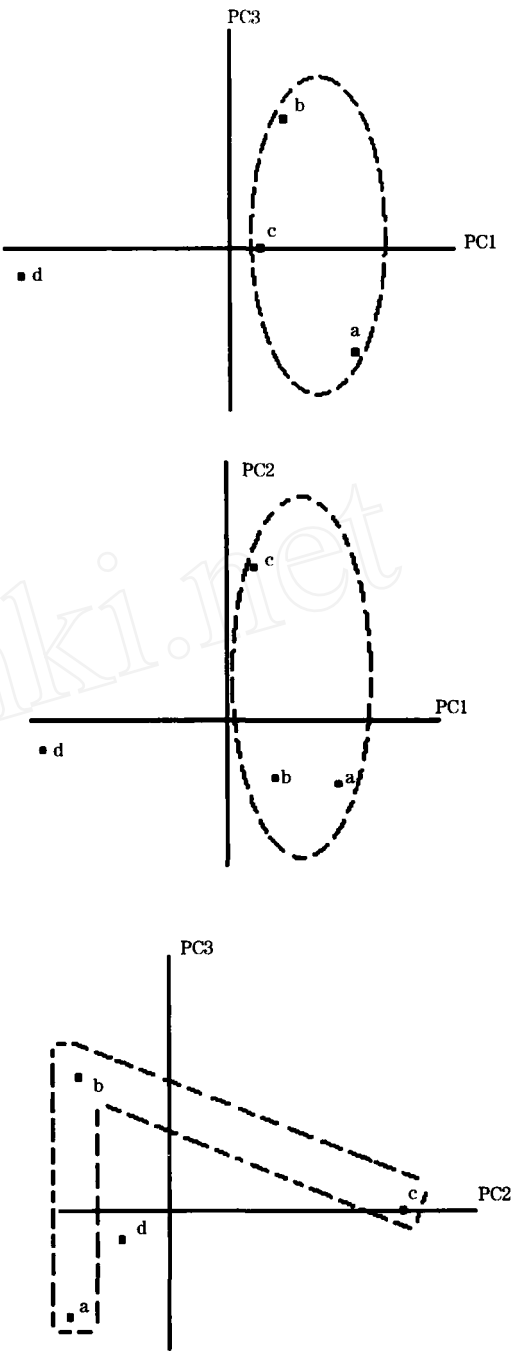


Fig 1 Two-dimensional plots of trace elements of the four samples based on PCA
a: *Fritillaria thunbergii* Miq. (Panan); b: *Fritillaria thunbergii* Miq. (Ningbo); c: *Fritillaria thunbergii* Miq. Var. *chekiangensis* Hsiao et K. C. Hsia.; d: *Fritillaria cirrhosa* D. Don

从比较的角度分析,3 个排序图给出如下信息:象贝与浙贝是属于不同产地的同种贝母,而东贝为浙贝母的变种,亲缘关系较近,在 PC1 与 PC2 及 PC1 与 PC3 的二维散点图(见图 1)可以看出,他们位置最接近。而川贝与浙贝母及东贝母为不同种的植物中药材,这在散点图上就能看出。根据

以上分析, 基于微量元素测定结果, 应用主成分分析建立排序图, 能够直观地从整体上比较不同种类贝母的差异。

参 考 文 献

- [1] CHENG Cun-gui, LI Dan-ting, LIU Xing-hai, et al (程存归, 李丹婷, 刘幸海, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 156.
- [2] KAI Xiao-ming(开小明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1412.
- [3] CHENG Cun-gui, HONG Qing-hong, LI Dan-ting, et al (程存归, 洪庆红, 李丹婷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1735.
- [4] Singh D K, Ray A R. MS-Rev J. Macromol. Chem. Phys., 2002, 40(1): 71.
- [5] The Pharmacopoeia Committee of People's Republic of China(国家药典委员会编). Pharmacopoeia of People's Republic of China(中国药典 2005 I). Beijing: Chemical Industrial Publishing House(北京: 化学工业出版社), 2005. 25, 65, 95, 205, 242.
- [6] WANG Yan-hong, WANG Ying-fan, ZHENG You-lan, et al (王艳红, 王英范, 郑友兰, 等). Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science) (山东农业大学学报·自然科学版), 2006, 37(3): 479.

Determination and Comparison of Trace Elements in Four Sorts of Bulbus Fritillariae by Microwave Digestion-Atomic Absorption Spectrometry

YU Rui-peng¹, CHENG Ze-feng², GONG Xiao-qing^{1*}

1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214036, China

2. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract The contents of elements such as Zn, Fe, Mn, Cu, Na, Mg, K, Ca, As, Pb, Cd, Co, Cr, Sr, and Al in four sorts of Bulbus Fritillariae, namely from *Fritillaria thunbergii* Miq. (Pan'an and Ningbo), *Fritillaria thunbergii* Miq. Var. chekiangensis Hsiao et K. C. Hsia and *Fritillaria cirrhosa* D. Don, were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) respectively. The effect of different microwave digestion conditions on the analysis results was reviewed, and optimal condition for using atomic absorption spectrophotometry was determined. Principal component analysis (PCA) was applied taking trace elements contents as indexes. The results revealed that microwave digestion was a simple, rapid, digestion complete, and low blank value method, and the measurement result is satisfactory. The experimental results indicated that the linear relationships for different elements within the limits of working curve were good. The RSDs were all smaller than 3.97%. The addition standard rates of the procedure was between 91.0% and 108.7%. Principal component analysis has the application value of reflecting the differences in trace elements contents in various samples.

Keywords *Fritillaria cirrhosa* D. Don; *Fritillaria thunbergii* Miq.; *Fritillaria thunbergii* Miq. Var. chekiangensis Hsiao et K. C. Hsia.; Trace elements; Principal component analysis

(Received Oct. 16, 2006; accepted Jan. 20, 2007)

* Corresponding author