

干桂圆中金属元素的测定

薛瑞^① 曹敏 翟秀峰^a 王敏秀^b

(兰州交通大学化学与生物工程学院 兰州市安宁西路 88 号 730070)

^a(西安华晶电子技术有限公司 西安市高新区锦业二路 91 号 710065)

^b(西安隆基硅材料股份有限公司 西安市长安区航天中路 388 号 710100)

摘要 采用微波消解法处理样品, 火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定同一地区中药桂圆 (皮、肉、核) 中 Fe、Cu、Mn、Zn、Mg、Na、K、Ca 8 种金属元素的含量, 在最佳仪器工作条件下, 各元素的加标回收率在 95.0%—102.2% 之间, 相对标准偏差 (RSD) 在 0.4%—1.6% 之间。该法快速简便、准确度高、精密度好, 用于标准样品、实际样品的分析, 结果令人满意。测定结果也为研究桂圆的药理、药效及营养价值提供了有用的数据。

关键词 桂圆; 金属元素; 微波消解; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2011)06-2841-05

1 引言

桂圆是我国特有的水果, 有些晚熟的品种, 要在桂花飘香的时候才成熟, 故称为桂圆。它生长在热带、亚热带, 桂圆直径一般为 1.5—2cm, 外皮黄褐色, 粗糙, 果肉大如弹丸, 内含乳白色、半透明果浆, 色泽晶莹, 鲜嫩爽口, 甘甜似蜜, 内有黑褐色种子一颗。晒干之后, 果肉变成暗褐色, 质地柔韧, 去核之后称为龙眼肉; 鲜果烘干后叫做桂圆干。干鲜桂圆都是传统的滋补佳品^[1,2]。

桂圆具有珍贵的药用价值。按中医理论, 桂圆性温、味甘、无毒, 入心脾二经, 能够益心脾, 补心血, 宁心安神。它常用以治疗虚癆羸弱、失眠健忘、惊悸、怔忡等症。再用生姜、大枣为引, 主要功效为健脾养心、益气补血^[1]。《神农本草经》中记载桂圆又名“益智”, 实验证明, 它确能促进儿童的智力发育。

现代药理实验指出, 桂圆对单胺氧化酶有较强的抑制作用, 能延缓衰老、提高机体的适应能力、降低血脂、增加冠状动脉的血流量, 还有一定的抑菌和抗癌活性^[1]。现代医学表明, 癌症发病率与人体内缺乏钾、锌、铁、镁、铜等金属元素有很大关系。金属元素对人体健康有着重要的影响, 生物无机化学在分子水平上已经或正在揭示金属元素在人体的作用机理。目前人们已经注意到中药材的药效和所含金属元素有关。因此, 研究中药材金属元素的含量及其测定方法, 具有一定的理论和实际应用价值。

近年来生物无机成分尤其是金属元素在药品及食品中的作用机理引起了人们研究的兴趣, 研究各类中药及食品中的金属元素的文章也屡有报道, 但对于桂圆中金属元素的研究较少。

本文采用微波消解-火焰原子吸收光谱法对干桂圆 3 个不同部位中的 K、Na、Mg、Fe、Cu、Mn、

① 联系人, 手机: (0) 15117063228; E-mail: malayulin@163.com

作者简介: 薛瑞(1987—), 男, 西安市人, 在读硕士, 主要从事无机化学研究工作。

收稿日期: 2010-12-11; 接受日期: 2011-01-12

Ca、Zn 元素进行了测定。方法具有快速简便、准确度高、精密度好、线性范围宽等优点,用于标准样品、实际样品的分析,结果令人满意,并为中药材的疗效研究提供了科学数据。本文旨在为干桂圆的研究提供科学的方法和数据,也为干桂圆的开发利用提供理论依据。

2 实验部分

2.1 原料

干桂圆,购自药店,产自广西。

2.2 仪器及试剂

TAS-990 型原子吸收分光光度计(中国北京普通仪器公司);WX-4000 型微波快速消解系统(上海屹尧分析仪器有限公司);GR-200 型电子天平(日本 AND 公司);DKQ-3B 型电子控温烘箱(上海屹尧分析仪器有限公司);FW-177 型中草药粉碎机(天津市博迪化工有限公司)。

HNO₃ 为分析纯;Cu、Zn 的标准溶液 0.1mg/mL, Fe、Mn、Ca、K、Na、Mg 的标准溶液浓度为 1mg/mL(国家钢铁材料测试中心)。实验用水为蒸馏水和二次蒸馏水。

2.3 仪器工作条件

参考文献[3]采用空气-乙炔气火焰原子吸收光谱法,各元素的测定条件见表 1。

表 1 原子吸收仪器的工作条件

元素	工作灯电流 (mA)	预热灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	负高压 (V)	燃气流量 (mL/min)	燃烧器高度 (nm)	燃烧器位置 (nm)	波长 (nm)
Na	2.0	2.0	0.4	300.0	1100	5.0	2.0	589.6
K	2.0	2.0	0.2	300.0	1700	5.0	2.0	766.7
Ca	3.0	2.0	0.4	300.0	1700	6.0	2.0	422.7
Mn	2.0	2.0	0.2	300.0	1700	6.0	2.0	279.5
Cu	3.0	2.0	0.4	300.0	2000	6.0	2.0	324.7
Fe	4.0	2.0	0.2	300.0	1700	8.0	2.0	248.3
Zn	3.0	2.0	0.4	300.0	1000	6.0	2.0	213.9
Mg	2.0	2.0	0.4	300.0	1500	6.0	2.0	285.2

2.4 样品的处理

2.4.1 预处理

将样品的皮、肉及核进行剥离,用蒸馏水及二次蒸馏水分多次洗涤。在 80℃将样品烘干至恒重,粉碎,过 40 目筛。

2.4.2 微波消解

准确称取经粉碎样品 0.2—0.3g,置于净化处理过的消解罐中,加入 5mL 浓硝酸,然后按要求组装好消解罐,将其放入微波消解仪转盘上,设置好参数进行微波消解。待程序结束,消解罐温度降至 80℃以下,压力降至接近常压,取出消解罐,在通风橱内打开消解罐将气体放完,将透明的消解溶液用 2% 硝酸定容于 100mL 容量瓶中,以与消解样品同样的步骤作空白试样,供 FAAS 测定。

微波消解样品应在低功率下间歇地短时间进行。当功率过大时,反应太激烈,易发生冲罐现象。本次实验选择 3 段控温、控压,短时间、多步骤地进行微波消解:

- (1) 1MPa, 130℃, 4min;
- (2) 1.5MPa, 150℃, 5min;
- (3) 2.2MPa, 180℃, 6min。

各实验条件见表 2。

表 2 样品的微波消解条件

样品量(g)	HNO ₃ 用量(mL)	功率(W)	消解时间(min)	最大压力(MPa)
0.2—0.3	5.0	500	15	2.2

微波条件试验表明,本实验得出的消解条件,不仅可以保证消解安全,而且可使样品消解彻底,获得透明的样品溶液,供 FAAS 测定。

2.5 AAS 测定

按 TAS-990 型原子吸收分光光度计使用操作程序开机,进入操作软件,通过分析方法,点火,对空白溶液、标准溶液、样品溶液依次进行测试,结果保存打印。

3 结果与讨论

3.1 校准曲线

本文参考文献[4]的方法,配制不同含量的金属离子标准溶液,分别移取不同含量的金属离子标准溶液在仪器最佳工作条件下测定,线性回归方程及相关系数见表 3。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。

表 3 标准溶液线性回归方程和相关系数

元素	标准溶液浓度(μg/mL)						线性方程	相关系数 <i>r</i>
K	0.400	0.600	0.800	1.000	3.000	5.000	$y = 5.7167x - 0.8144$	0.9904
Na	0.400	0.600	1.000	3.000	5.000	—	$y = 3.3492x - 1.0572$	0.9802
Mg	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	—	$y = 1.2406x + 0.1546$	0.9853
Cu	0.200	0.600	1.000	4.000	6.000	8.000	$y = 14.0869x - 0.0092$	0.9998
Fe	0.200	0.400	0.600	0.800	4.000	8.000	$y = 12.6907x - 0.3100$	0.9966
Mn	0.200	0.400	0.600	0.800	4.000	6.000	$y = 4.5329x - 0.0486$	0.9992
Ca	1.000	4.000	6.000	8.000	—	—	$y = 19.6519x + 1.6794$	0.9852
Zn	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	—	$y = 2.6902x - 0.1253$	0.9963

3.2 元素测定结果

本实验采用微波消解-火焰原子吸收光谱法测定了干桂圆(皮、肉、核)中 8 种金属元素的含量,平行测定 3 次,样品金属元素平均含量结果列于表 4。

表 4 样品中 8 种金属元素含量的测定结果

(μg/g, *n* = 3)

样品	K	Na	Mg	Cu	Fe	Mn	Ca	Zn
桂圆皮	785.735	25.375	152.928	15.015	36.036	7.658	7036	9.535
桂圆肉	928.313	98.986	103.765	18.682	33.164	0.217	186.2	6.517
桂圆核	703.389	125.129	110.959	18.890	65.970	5.191	1046	11.896

3.3 准确度和精密度测定

为考察方法的准确度和精密度,完成干桂圆(皮、肉、核)样品的加标回收率实验。按照前述样品的测定条件,在已知样品含量的溶液中加入一定浓度的标准溶液进行加标回收试验,重复测定 3 次,根据测定值进行回收率的计算,结果见表 5。

由表 5 的测定结果可见,干桂圆(皮、肉、核)中金属元素回收率的测定范围在 95.0%—102.2% 之间,RSD 在 0.4%—1.6% 之间,结果均令人满意,说明火焰原子吸收光谱法可用于干桂圆(皮、肉、核)中金属元素的准确测定。

表 5 干桂圆(皮、肉、核)中各元素回收率的测定

($\mu\text{g/g}$)

	元素及部位	原始测定值	加标量	加标测定值	回收率(%)	RSD(%)
K	桂圆皮	10.47	10.0	20.51	100.4	1.3
	桂圆肉	12.82	10.0	22.83	100.1	0.7
	桂圆核	9.756	10.0	19.75	99.9	0.9
Na	桂圆皮	0.338	0.5	0.834	99.2	1.0
	桂圆肉	1.376	1.0	2.356	98.0	1.1
	桂圆核	1.698	1.0	2.711	101.3	1.1
Mg	桂圆皮	2.037	1.0	3.030	99.3	1.0
	桂圆肉	1.433	1.0	2.430	99.7	1.4
	桂圆核	1.539	1.0	2.541	100.2	1.1
Cu	桂圆皮	0.200	1.0	1.202	100.2	0.5
	桂圆肉	0.285	1.0	1.283	99.8	1.6
	桂圆核	0.262	1.0	1.267	100.5	0.4
Fe	桂圆皮	0.480	0.5	0.978	99.6	0.7
	桂圆肉	0.459	0.5	0.954	99.0	0.7
	桂圆核	0.915	1.0	1.910	99.5	1.0
Mn	桂圆皮	0.102	1.0	1.100	99.8	0.8
	桂圆肉	0.003	0.1	0.101	98.0	1.2
	桂圆核	0.072	0.1	0.174	102.0	0.4
Ca	桂圆皮	93.72	100.0	193.9	100.2	0.6
	桂圆肉	2.572	1.0	3.594	102.2	0.7
	桂圆核	14.50	10.0	24.60	101.0	0.9
Zn	桂圆皮	0.127	0.1	0.222	95.0	0.4
	桂圆肉	0.090	0.1	0.189	99.0	1.0
	桂圆核	0.165	0.1	0.263	98.0	0.5

4 结论

采用微波消解法处理样品,火焰原子吸收光谱法测定干桂圆(皮、肉、核)中 K、Na、Mg、Fe、Cu、Mn、Ca、Zn 8 种元素的含量,加标回收率在 95.0%—102.2% 之间,RSD 在 0.4%—1.6% 之间,结果准确性、精密度都比较理想,而且劳动强度小,节省试剂,环境污染小,成本低,检测周期短,工作效率高,为研究桂圆以及其他中药的金属元素提供了一种较为实用高效的方法。实验表明桂圆同一部位各金属元素含量不同,即桂圆皮 $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Na} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$,桂圆肉 $\text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$,桂圆核 $\text{Ca} > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn}$,不同部位相同金属元素的含量亦不相同,即 Fe 和 Zn 元素含量为核 > 皮 > 肉, Mg、Mn 和 Ca 元素含量为皮 > 核 > 肉, Cu 和 Na 元素含量为核 > 肉 > 皮,而 K 元素含量为肉 > 皮 > 核。这些金属元素对人体都有非常重要的作用,本文的测定结果为进一步研究中药材桂圆中金属元素的含量、分布及含量比例与药效的关系奠定了基础,具有一定的理论和实际应用价值。

参考文献

- [1] 段振离. 药食两用说桂圆[J]. 食品与健康, 2006, (5): 32.
- [2] 余顺炎. 果中之王话桂圆[J]. 植物杂志, 2003, (4): 15.
- [3] 李志洲. 甜杏仁中微量元素的谱测定[J]. 光谱实验室, 2008, 25(4): 585—588.
- [4] 李志洲, 陈均志. 红枣中微量元素含量的测定[J]. 光谱实验室, 2007, 24(2): 109—112.

Determination of Metal Element in Dried Longan

XUE Rui CAO Min ZHAI Xiu-Feng^a WANG Min-Xiu^b

(School of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, P. R. China)

^a(Xi'an Huajing Electronic Technology Co., Ltd, Xi'an 710065, P. R. China)

^b(Xi'an Longji Silicon Materials Corp., Xi'an 710100, P. R. China)

Abstract The amounts of eight metal elements, such as Fe, Cu, Mn, Zn, Mg, Na, K, Ca, in longan (rind, sarcocarp, kernel), in the same area were measured by flame atomic absorption spectrometer (FAAS) with microwave digestion. Under the best conditions of instruments, the additional standard recoveries of these analytical elements were in the range of 95.0%—102.2%, and RSD were in the range of 0.4%—1.6%. The method is simple, rapid and convenient with high accuracy and good precision, and applied to the determination of standard and actual samples with satisfactory results. The testing results can also provide useful data for the research of nutritive value, pesticide effect and pharmacodynamics of longan.

Key words Longan; Metal Elements; Microwave Digestion; Flame Atomic Absorption Spectrometry

关于赠送作者样刊、发放稿酬和购买书刊的通知

各有关作者:

本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊),均按篇赠送2本,用挂号印刷品邮件,按稿件中标明的作者联系人姓名和地址邮出。样刊是赠品,一次性的,遗失不再补赠。若遗失或作者还有需要,请在出版之日起2个月之内汇款购买(2011年,60元/本,免收邮寄费),逾期不再办理。欲购买者,请通过电子邮件(发到gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定,若作者急需,最迟请在接到《发表通知》的电子邮件后,3日内预交特快专递费(30元/件),过时不候。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人,在发表之日后约20日左右汇出。请各位联系人接到邮局通知后,务必及时到邮局领取。若2个月未领[或作者联系人地址不准确(如挂名的、摆设的)、姓名有误],被邮局退回,本刊不再补发。

由于联系人是作者签署的《论文著作权转让书》确认的,因而变更联系人必须另签“变更《论文著作权转让书》的《承诺书》”。

本刊采用“联系人”这一称呼,是来源于国家科学技术部所属的中国科学技术信息研究所发给的一份建议。“联系人”与某些刊物所用的“通讯作者”相当。

光谱实验室编辑部