

# 原子光谱法测定野生龙葵果中微量元素的含量

于加平<sup>1</sup> 张艳娣

(吉林农业科技学院生物工程学院 吉林省吉林市联盟街 74 号 132101)

**摘要** 采用火焰原子吸收光谱法直接测定了野生龙葵果中铁、锰、锌、铜、钙、镁的含量,再运用原子荧光光谱法测定野生龙葵果中硒的含量。选用硝酸和高氯酸(5:1)混合消解液进行消解。结果所测定的龙葵果中含有丰富的人体必需微量元素。本方法简单、准确,回收率在 93.5%—101.0%之间,相对标准偏差(RSD)小于 1.46%,结果令人满意。

**关键词** 龙葵果;微量元素;火焰原子吸收光谱法;原子荧光光谱法

中图分类号:O657.31 文献标识码:B 文章编号:1004-8138(2010)04-1385-04

## 1 引言

龙葵(*Solanum nigrum* L.) 俗称地泡子、地葫草、幽幽、山辣椒树,属茄科植物,生长于路旁或田野中,我国各地均有分布,是一味传统的中药<sup>[1]</sup>。其性寒味苦,具有清热解毒,活血消肿,治疗疮、痈、肿、跌打损伤,龙葵全草在治疗子宫绒毛膜癌、卵巢癌和肝癌等效果显著<sup>[2]</sup>。现在人们对无机元素在人体内的作用越来越受重视,它们不仅是维持人体健康和防病治病的必要条件之一,而且它们还参与人体内各种酶、激素、维生素、核酸等的合成与代谢基因表达调控,在人体免疫功能的维护、激素的调节等生命活动中均起着不可替代的作用。药用植物的药用功效与微量元素含量有着密切关系,对于测定微量元素的含量可为阐明中药作用机理、改造、研制新药提供一定的数据基础和一定的现实意义<sup>[3-6]</sup>。本文将野生龙葵果为原料,运用硝酸和高氯酸(5:1)混合消解液进行消解,采用火焰原子吸收光谱法直接测定了野生龙葵果中铁、锰、锌、铜、钙、镁的含量,再用原子荧光光谱法测定龙葵果中硒的含量,为其药用价值的研究与开发提供相关的理论数据。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

AA-6300 型原子吸收分光光度计(日本岛津公司);AFS-230E 型双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司);Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、Mg、Se 空心阴极灯(日本岛津公司);Direct-Q3 型超纯水系统(美国 Millipore 公司);ESJ205-4 型电子天平(沈阳龙腾电子有限公司);KDN-08 型消化炉(上海新嘉电子有限公司);202-1A 型电热恒温干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

### 2.2 试剂

浓硝酸(分析纯,上海化学试剂厂);高氯酸(分析纯,上海化学试剂厂);Fe、Mn、Zn、Cu、Ca、

<sup>1</sup> 联系人,电话:(0432)3509055;E-mail:yujiaping0607@tom.com

作者简介:于加平(1973—),男,吉林省吉林市人,讲师,学士,主要从事分析化学和天然产物的教学、科研工作。

收稿日期:2009-10-01;接受日期:2009-11-29

Mg、Se 标准溶液(含量均为 1mg/mL, 国家标准物质研究中心)。超纯水(由上述超纯水系统制得)。

## 2.3 材料

野生龙葵果采自吉林农业科技学院校园。将野生龙葵果用超纯水洗净, 烘干, 粉碎磨细处理为待测样品。

## 2.4 实验方法

### 2.4.1 仪器的工作条件

通过实验确定仪器的最佳工作条件, 原子吸收分光光度计工作条件见表 1; 原子荧光光度计工作条件见表 2。

表 1 原子吸收分光光度计工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	乙炔流量 (L · min <sup>-1</sup> )	空气流量 (L · min <sup>-1</sup> )	燃烧头高度 (mm)
Fe	248.3	3.0	0.2	3.0	10.0	2.0
Mn	279.5	3.0	0.2	3.0	10.0	2.0
Zn	213.9	3.0	0.2	3.0	10.0	2.0
Cu	324.8	3.0	0.2	3.0	10.0	2.0
Ca	422.7	3.0	0.2	3.0	10.0	2.0
Mg	285.2	3.0	0.2	3.0	10.0	2.0

表 2 原子荧光光度计工作条件

名称	参数	名称	参数
负高压(PMT(V))	300	载气流量(mL/min)	400
灯电流(mA)	80	屏蔽气流量(mL/min)	1000
观测高度(mm)	8	读数时间(s)	12
延迟时间(s)	3	进样体积(mL)	1
加热温度(°C)	200	读数方式	峰面积

### 2.4.2 校准曲线的绘制

取 1mg/mL 的 Fe、Mn、Zn、Cu、Mg、Se 标准储备液分别用 1% HNO<sub>3</sub> 稀释并配制成相应标准溶液; 取 1mg/mL 的 Ca 标准储备液用 0.1% SrCl<sub>2</sub> 和 1% HNO<sub>3</sub> 混合溶液稀释并配制成相应标准溶液。按 2.4.1 优化条件下进行测试, 所得线性回归方程和相关系数见表 3。

表 3 元素标准溶液浓度, 线性回归方程和相关系数

元素	标准溶液浓度(Lg · mL <sup>-1</sup> )	线性回归方程	相关系数
Fe	0.00 0.05 0.10 0.20 0.50 1.00	A = 0.044C - 0.001	0.9991
Mn	0.00 0.05 0.10 0.20 0.50 1.00	A = 0.107C - 0.000	0.9998
Zn	0.00 0.05 0.10 0.20 0.50 1.00	A = 0.213C - 0.001	0.9999
Cu	0.00 0.05 0.10 0.20 0.50 1.00	A = 0.073C - 0.001	0.9993
Ca	0.00 0.05 0.10 0.20 0.50 1.00	A = 0.198C + 0.001	0.9999
Mg	0.00 0.05 0.10 0.20 0.50 1.00	A = 0.287C - 0.001	0.9998
Se	0.00 2.00 4.00 6.00 8.00 10.00	I <sub>f</sub> = 307.643C + 50.152	0.9996

### 2.4.3 样品的处理

准确称取龙葵果粉末 2.000g, 放入消解管中, 再加入混合酸(硝酸:高氯酸= 5:1) 30mL, 摇匀后, 管口放一玻璃漏斗。在通风橱内用可调试消化炉控温消煮, 保持微沸状态, 至冒白烟, 溶液清亮透明为止。冷却后, 加入适量超纯水, 用定量滤纸过滤出杂质, 并用 1% 的硝酸洗涤, 滤液及洗涤液一并转入 50mL 容量瓶中, 用 1% 的硝酸定容, 摇匀, 作为待测液。按同样的方法制备空白溶液。

## 2.4.4 元素含量的测定

取 2.4.3 处理的待测液和空白溶液。采用原子吸收分光光度计按表 1 的条件测定铁、锰、锌、铜、钙、镁的含量(测定钙时加入  $\text{SrCl}_2$  消除干扰)。采用原子荧光光度计按表 2 的条件测定硒的含量。测定结果见表 4。

表 4 样品中微量元素的平均含量  $(n=5, \text{I}g \cdot \text{g}^{-1})$

元素	Fe	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	Se
含量	83.61	17.78	35.47	8.03	6977.27	302.19	0.018

## 3 结果与讨论

### 3.1 微量元素的特征

由测定结果可知野生龙葵果中含有丰富的人体所必须的微量元素,其中钙的含量最高,达到  $6977.27 \text{I}g \cdot \text{g}^{-1}$ , 镁的含量次之。钙是人体含量最丰富的无机元素,有人体“生命元素”的美誉。钙离子能增加毛细血管壁致密度,降低其通透性,减少渗出,这可能是野生龙葵具有活血、消肿、消炎作用的原因之一。锰是多种酶的激活剂,人体缺锰可造成骨骼发育障碍,影响体内几种维生素的合成,降低人体抗病能力。野生龙葵果中锰含量较高,可以增强对神经系统疾病的疗效,提高人体抵抗力。铁是组织代谢不可缺少的物质,缺铁可引起多种组织改变和功能失调,影响淋巴组织的发育和对感染的抵抗力。野生龙葵能治疗尿路感染可能跟含铁量较高有一定联系。锌是上百种酶的活性中心又为胰岛素成分,是维持生命正常活动的关键因子,对增强人体的免疫功能必不可少。锌能促进淋巴细胞增殖和活动能力,刺激抗体反应,提高免疫功能,且具有抗菌、抗病毒、清热作用,这可能是野生龙葵具有清热解毒、抗菌消炎功效的原因之一。铜参与造血过程,体内铜的缺乏,会导致造血功能下降,胆固醇升高,酶活性下降,主动脉弹性降低,血管脆性增加,产生冠心病的可能性就大大增加。镁是一种参与生物体正常生命活动及新陈代谢过程必不可少的元素,具有舒张血管而使血压下降的作用<sup>[7]</sup>。硒是维持人体生命活动不可缺少的微量元素,研究表明硒具有多种免疫与生物学功能,尤其是在预防心脑血管病、抗癌防癌和抗衰老等方面成效显著<sup>[8]</sup>,野生龙葵果治疗子宫绒毛膜癌、卵巢癌和肝癌等效果显著可能与其含有丰富的硒有一定的联系。

### 3.2 消解条件的选择

为了使 7 种元素能在一份制备液中测定,实验了不同的消解方法。首先比较了干灰化法和湿消解法,  $550^\circ\text{C}$  干灰化 1h 会引起 Se, Zn 的损失,所以选用湿消解法。用  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  不同酸消解体系进行试验,最后确定用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4(5:1)$  作为消解液。

### 3.3 测定铁、锰、锌、铜、钙、镁时分析线的选择

根据检出限低、灵敏度高、共存元素谱线干扰少、光谱干扰程度低的原则选择以下分析线(nm)进行分析: Zn213.9, Fe248.3, Mn279.5, Cu324.8, Ca422.7, Mg285.2。

### 3.4 测硒时条件的选择

分别选用硝酸、硫酸、盐酸、磷酸为测定介质,结果表明,盐酸介质中硒的荧光强度高且线性好、允许范围较宽。进一步研究盐酸浓度对测定结果的影响可知,溶液中阳离子的干扰强烈依赖于溶液的酸度,增强酸度有利于提高灵敏度和抗干扰,考虑到硒被还原为四价态的最佳酸度为  $4\text{—}6 \text{mol/L}$ , 本文选择盐酸浓度为  $6 \text{mol/L}$ ; 硼氢化钾的用量可影响氢化物的生成过程和氩氢焰的质量,当硼氢化钾的浓度过小时,荧光强度较低,硼氢化钾的浓度过大将产生大量剩余气体,降低气态原子的密度,荧光强度反而降低。本实验选择硼氢化钾的浓度为  $8 \text{g/L}$ 。

### 3.5 回收率和精密度实验

© 1994-2010, China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c  
为了考察方法的可靠性,进行了回收率和精密度的测定。准确称野生龙葵果 5 份(每份

1.000g), 在每份中加入一定体积的标准溶液, 按 2.4.3 进行处理。然后按 2.4.1 仪器条件分别测定铁、锰、锌、铜、钙、镁、硒, 根据结果算出回收率和相对标准偏差。结果见表 5。

表 5 平均回收率和相对标准偏差

(n=5)

元素	加标前测定值 (lg)	加标量 (lg)	加标后测定值 (lg)	回收率 (%)	RSD (%)
Fe	83.61	60.00	142.93	98.9	1.34
Mn	17.78	10.00	27.30	95.2	0.86
Zn	35.47	20.00	55.63	100.8	0.78
Cu	8.03	10.00	17.45	94.2	1.46
Ca	6977.27	5000.00	11653.88	93.5	0.98
Mg	302.19	200.00	781.05	99.4	1.35
Se	0.018	0.020	0.0382	101.0	1.12

由表 5 可知回收率在 93.5%—101.0% 之间, RSD 在 0.78%—1.46% 之间, 结果令人满意, 说明方法具有较好的准确度和精密度。

## 4 结论

用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  对野生龙葵果进行消解, 对试验设备要求简单, 在一般的实验室中都可完成样品的处理。并且此方法还具有处理样品完全、节省时间、样品的损失小、方法准确等特点。

用原子吸收光谱法测定龙葵果中铁、锰、锌、铜、钙、镁的含量, 用原子荧光光谱法测定龙葵果中硒的含量, 操作简便, 精密度高, 准确度高; 加标回收率为 93.5%—101.0%, 相对标准偏差在 0.78%—1.46%, 数据可靠。

由测定结果可知野生龙葵果中含有丰富的人体必须的微量元素铁、锰、锌、铜、钙、镁、硒, 实验结果可为其药用价值的研究与开发提供相关的理论数据。

## 参考文献

- [1] 刘艺. 龙葵碱溶性多糖的成分测定[J]. 湖南轻工业高等专科学校学报, 2003, 15(4): 20.
- [2] 季宇彬, 王帅帅, 汲晨峰. 龙葵多糖含量测定及组分分析[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1655.
- [3] 谷清. 微波消解-原子吸收光谱法测定茶叶和栽培土壤中的微量元素[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 493.
- [4] 兴洪, 周进东, 邹桢蕾等. 微量元素在动物药研究中的应用[J]. 时珍国医国药, 2004, 15(10): 697.
- [5] 刘彦明. 原子吸收光谱法测定中成药中微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(3): 373.
- [6] 梁淑轩, 孙汉文. 石墨炉原子吸收光谱法分析药用植物中微量营养元素的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 84.
- [7] 谢红兵, 常新耀, 王宏等. 原子吸收光谱测定刺五加中金属元素的含量[J]. 光谱实验室, 2009, 26(3): 506.
- [8] 梁立军. 微量元素硒与人体健康[J]. 医学理论与实践, 2008, 21(3): 287.

## Determination of Contents of Trace Elements in Fruit of Solanum Nigrum by Atomic Spectrometry

YU Jia-Ping ZHANG Yan-Di

(College of Bio-Engineering, University of Agriculture S&amp;T of Jilin, Jilin, Jilin 132101, P. R. China)

**Abstract** The contents of Fe, Mn, Zn, Cu, Ca, Mg in Solanum nigrum were determined by flame atomic absorption spectrometry. The content of Se in Solanum nigrum was determined by atomic fluorescence spectrometry. The sample was digested by wet decomposition with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HClO}_4$  (5 : 1). The results show that the Solanum nigrum contains rich trace elements which are necessary for people. The recovery was 93.5%—101.0% and the RSD was less than 1.46%. The method is simple and rapid with satisfactory results.

**Key words** Fruit of Solanum Nigrum; Trace Element; Flame Atomic Absorption Spectrometry; Atomic Fluorescence Spectrometry