

火焰原子吸收光谱法测定连翘中微量元素的含量

裴晓丽, 张淑蓉*, 柴艳秋
(山西中医学院, 太原 030024)

[摘要] 目的: 建立连翘中多种微量元素的含量测定方法。方法: 采用浓 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (4:1) 为消解剂进行湿法消解, 应用火焰原子吸收光谱法测定连翘中微量元素 Cu, Zn, Mn, Fe, Ca, Mg, K, Na 的含量。结果: 各元素方法线性关系良好, 相关系数均 > 0.9906 ; 重复性试验 ($n=6$) RSD 1.59% ~ 2.98%; 加样回收率 ($n=6$) 96.2% ~ 106.6%, RSD 1.4% ~ 3.9%。结论: 该方法简单、准确、灵敏, 为连翘中微量元素的测定提供了一种可靠方法。

[关键词] 火焰原子吸收光谱法; 连翘; 微量元素

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)01-0129-03

Determination of Trace Elements in *Fructus Forsythiae* by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (FAAS)

PEI Xiao-li, ZHANG Shu-rong*, CHAI Yan-qiu
(Shanxi College of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] **Objective:** To develop a method of determination of trace elements in *Fructus Forsythiae*. **Method:** The content of Cu, Zn, Mn, Fe, Ca, Mg, K, Na in *Fructus Forsythiae* was directly determined by flame atomic absorption spectrophotometry after digestion with $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (4:1) at heating and normal pressure. **Result:** All calibration curves showed good linearity ($r > 0.9906$). The RSD ($n=6$) of reproducibility was between 1.59% and 2.98%. The recoveries ($n=6$) were from 96.2% to 106.6%. The RSD ($n=6$) of recovery was between 1.4% and 3.9%. **Conclusion:** The method was simple, accurate and sensitivity. It is a reliable method for the determination of the trace elements in *Fructus Forsythiae*.

[Key words] FAAS; *Fructus Forsythiae*; trace elements

连翘为木犀科植物连翘的干燥果实, 具有清热解毒、消肿散结、疏散风热等功效, 是我国常用传统药材, 在中药制剂中广泛使用。目前文献中报道的

主要是连翘及制剂中连翘苷、连翘酯苷等有效成分的测定方法, 尚未见连翘中微量元素含量测定的报道。本文采用火焰原子吸收光谱法测定连翘中 Fe,

[收稿日期] 20120621(001)

[基金项目] 山西省科技攻关项目(20120313015-4)

[第一作者] 裴晓丽, 本科, 高级实验师, Tel:0351-2272145, E-mail:peixl@sina.com

[通讯作者] * 张淑蓉, 教授, Tel:0351-2272284, E-mail:zhangsr62@163.com

[4] 高玉芳, 卢秀昕, 曹月香, 等. 津力达颗粒联合诺和龙对 2 型糖尿病胰岛 β 细胞功能的影响[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(12): 3031.
[5] 周新, 陈会明, 白桦, 等. HPLC 与 UPLC 色谱条件转换方法研究[J]. 分析试验室, 2008, 27(4): 56.
[6] 张琦, 王振中, 萧伟, 等. 白芍药材 UPLC 特征指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(6): 712.

[7] 马培, 许利嘉, 刘延泽, 等. 虎杖药材 UPLC 特征指纹图谱研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2): 72.
[8] 张琦, 王振中, 萧伟, 等. 茯苓 UPLC 特征指纹图谱研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(7): 966.

[责任编辑 顾雪竹]

Ca, Mg, K 等 8 种微量元素含量, 方法简便可靠。

1 仪器和试剂

TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京谱析通用); 所用玻璃仪器均依次用硝酸、自来水、纯净水清洗; 硝酸、高氯酸均为国产优级纯, 乐百氏纯净水。Cu, Zn, Mn, Fe 标准贮备液($1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、Na 标准贮备液($500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)购自中国计量研究院, Ca 标准贮备液($3\ 358\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、Mg 标准贮备液($1\ 578\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、K 标准贮备液($5\ 679\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)由对应的基准试剂配成。药材主要产于山西太原、晋城, 经山西中医药大学中药鉴定实验室裴香萍副教授鉴定均为木犀科植物连翘连翘为木犀科植物连翘 *Forsythia suspense*(Thunb) Val 的干燥果实。秋季果实初熟尚待绿色时采收, 除去杂质, 蒸熟, 晒干, 习称“青翘”; 果实熟透时采收, 晒干, 除去杂质, 习称“老翘”的干燥果实。

2 方法与结果

2.1 样品制备 将晾干的连翘药材粉碎后过 60 目筛, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 条件下干燥 5 h。取药材粉末约 1 g, 精密称定, 置 250 mL 三角瓶中, 加 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (4:1) 混合溶液 15 mL, 摇匀, 瓶口加一小漏斗, 常温下浸泡过夜。置电热板上加热消解, 保持微沸, 持续加热至消解液呈无色透明, 放冷, 转入 50 mL 量瓶, 用 1% 的 HNO_3 溶液洗涤三角瓶, 洗液合并于量瓶中,

并用 1% 的 HNO_3 溶液定容至刻度, 做为 Cu, Zn, Mn, Fe, Na 测定用供试品溶液。精密取 Cu, Zn, Mn, Fe, Na 供试品溶液 1.0 mL, 置于 100 mL 量瓶中, 加 1% 的 HNO_3 定容至刻度, 摇匀, 做为 Mg, K 供试品溶液。精密取 Cu, Zn, Mn, Fe, Na 供试品溶液 5.0 mL 于 25 mL 量瓶中, 加 1% 的 HNO_3 定容至刻度, 摇匀, 做为 Ca 供试品溶液。同法制备相应测定元素的空白溶液^[1]。

2.2 仪器工作条件 考察了 8 种待测元素的仪器工作条件, 并分别进行了优化选择, 最佳工作条件见表 1。

2.3 分析参数 分别取 Cu, Zn, Mn, Fe 标准贮备液($1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Na 标准贮备液($500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Ca 标准贮备液($3\ 358\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Mg 标准贮备液($1\ 578\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K 标准贮备液($5\ 679\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)逐级稀释成不同浓度的标准系列溶液, 用 1% HNO_3 定容, 按表 1 仪器的工作参数进行测定, 线性回归方程见表 2。在实验选定的标准溶液浓度范围内, 各元素浓度与吸光度均呈良好的线性关系。所有测定结果均已扣除试剂空白。

2.4 方法检出限 对用同法同时制备的试剂空白溶液, 连续测定 15 次吸光度值, 计算吸光度值的标准偏差; 根据国际纯化学与应用化学联盟(IUPAC)中光谱学的检出限为 3 倍标准偏差除以标准曲线斜

表 1 仪器工作参数

元素	Cu	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	K	Na
波长/nm	324.8	213.8	279.4	248.2	422.7	285.19	766.36	589.5
狭缝/nm	0.4	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
灯电流/mA	3.0	3.0	2.0	4.0	3.0	2.0	2.0	4.0
乙炔流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	1 400	1 300	1 400	1 200	1 700	1 400	1 400	1 200
空气流量/MPa	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
燃烧器高度/mm	7.0	6.0	7.0	7.0	11.0	7.0	7.0	7.0
燃烧器位置/mm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

表 2 标准曲线、回归方程、相关系数和检出限

元素	标准溶液浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$					线性回归方程	r	检出限(LOD)/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Cu	0.08	0.16	0.24	0.32	0.40	$A = 0.0875C - 0.0012$	0.9960	0.012
Zn	0.24	0.48	0.96	1.44	2.40	$A = 0.1557C + 0.0995$	0.9984	0.010
Mn	0.16	0.32	0.80	1.60	2.40	$A = 0.1261C + 0.0016$	0.9996	0.010
Fe	1.00	4.00	8.00	12.00	16.00	$A = 0.0396C + 0.0403$	0.9906	0.019
Ca	2.42	4.84	9.67	12.09	14.51	$A = 0.0456C + 0.0709$	0.9977	0.013
Mg	0.038	0.076	0.151	0.303	0.379	$A = 0.9295C + 0.0014$	0.9993	0.003
K	0.454	0.909	1.363	2.712	3.180	$A = 0.2301C + 0.0501$	0.9928	0.016
Na	0.40	0.80	1.60	2.40	3.20	$A = 0.217C + 0.0117$	0.9983	0.011

率计算检出限。结果见表2。

2.5 精密度试验 分别取质量浓度为0.32,1.44,1.60,4.00,9.67,0.16,2.0,1.60 mg·L⁻¹的Cu,Zn,Mn,Fe,Ca,Mg,K,Na标准溶液,在各自的试验条件下分别重复测定6次,记录吸光度(扣除空白),计算RSD,结果分别为1.82%,0.69%,0.40%,0.72%,0.15%,0.38%,0.40%,0.57%,表明仪器精密度良好。

2.6 重复性试验 取同一批号样品(山西晋城20110713)6份,按2.1样品制备方法制成供试品溶液,分别测定,计算Cu,Zn,Mn,Fe,Ca,Mg,K,Na的含量分别为12.10,11.26,55.19,50.89,1 859.12,826.83,10 138.67,56.16 μg·g⁻¹,RSD分别为2.98%,1.59%,1.67%,2.01%,2.31%,2.20%,2.28%,2.45%,表明样品制备方法重复性良好。

2.7 回收率试验 取含量已知的与重复性试验相同批号(山西晋城20110713)试样约0.5 g 6份,精

密称定,分别加入各元素对照品溶液适量,按2.1样品制备方法制成供试品溶液,分别测定,计算回收率和RSD,结果见表3。

表3 各元素回收率测定

元素	样品原有量 /μg	标准加入量 /μg	测出总量 /μg	平均回收率 /%	RSD /%
Cu	6.06	6.0	11.83	96.2	3.9
Zn	5.64	6.0	11.54	98.2	3.3
Mn	27.64	40.0	69.15	103.8	3.4
Fe	25.48	60.0	85.90	100.7	2.2
Ca	930.9	1 343.2	2 362.5	106.6	1.4
Mg	414.02	473.4	900.6	102.5	2.9
K	5 076.75	5 111.1	9 988.6	96.5	2.6
Na	28.12	25.0	52.61	97.9	2.2

2.8 样品含量测定 按2.1样品制备方法处理不同产地连翘药材,按表1仪器工作条件测定,结果见表4。

表4 连翘样品中8种元素分析(n=2)

来源	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	K	Na	μg·g ⁻¹
山西太原(20110720)	11.64	16.00	33.20	189.23	2 150.22	820.63	12 065.38	79.52
山西太原(20110908)	12.41	29.27	42.81	169.36	2 765.38	850.92	12 296.43	72.79
山西太原(20111022)	13.97	32.23	58.50	273.66	3 699.90	906.71	14 279.14	84.61
山西晋城(20110713)	12.10	11.26	55.19	50.89	1 859.12	826.83	10 138.67	56.16
山西晋城(20110725)	8.30	9.55	35.63	66.47	2 170.97	1 225.25	15 858.16	63.03
太原市购(20120316)	6.26	14.26	36.79	173.31	2 669.41	1 026.48	11 015.12	87.48

3 讨论

采用火焰原子吸收法^[2]测定连翘中多种微量元素,加标回收率在96.2%~106.6%(RSD 1.4%~3.9%),具有准确度高,灵敏度高,多元素同时测定无干扰等特点,是连翘药材中微量元素测定的有效方法。

从实验结果中可以看出Ca,Mg,K元素的含量较高,这些微量元素是人体生命活动不可缺少的,有着重要的生理功能、营养作用和临床诊断意义^[3]。但不同产地、不同采收期的连翘中微量元素的含量差异较大,可以反映出中药生长的土壤、气候和采收期等因素对微量元素的质量有一定的影响^[4]。

对干法消解和湿法消解进行了考察比较^[5]。干法消解(样品于550℃分别炭化2,4,6h)测得结果表明干法消解多数元素测定值低于湿法消解的结果,且随着加热时间的增加,各元素测定结果均降低。湿法消化^[6]适应性强,作用时间快,挥发损耗元素少,因此选定湿法消解,以HNO₃-HClO₄为消解

剂,消解液配比为HNO₃-HClO₄(4:1)。

[参考文献]

[1] 李春丽,周国英,周玉碧. 火焰原子吸收光谱法测定野生羌活和宽叶羌活不同部位中的微量元素[J]. 药物分析杂志,2011,31(10):1880.
 [2] 薛国庆,刘青,韩晓梅,等. 火焰原子吸收法测定栽培柴胡中六重金属元素含量的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(6):165.
 [3] 迟锡增. 微量元素与人体健康[M]. 北京:化学工业出版社,1997:75.
 [4] 屈睿,罗雯,张龙旺,等. 竹叶兰中几种微量元素含量测定[J]. 安徽农业科学,2011,39(20):12093.
 [5] 韩金士,王健旭,刘彦明. 火焰原子吸收光谱法测定抗癌中草药中11种微量元素[J]. 理化检验-化学分册,2009,45(2):204.
 [6] 陈则永. 中药样品不同预处理方法对微量元素测定结果的影响[J]. 华北煤炭医学院学报,2009,11(2):187.

[责任编辑 顾雪竹]