

库页悬钩子果实中微量金属元素质量分数的测定

胡庆兰, 李亚杰, 张 杰, 张洪权

(植物抗癌活性物质提纯与应用 湖北省重点实验室, 湖北第二师范学院, 化学与生命科学学院, 湖北 武汉 430205)

摘要: 选用湿法消解法对库页悬钩子果实进行消解, 运用火焰原子吸收光谱法测定样品中 Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Zn 6 种微量金属元素的质量分数。在最优实验条件下测得各元素质量分数分别为: Ca 的质量分数为 55.912 0 $\mu\text{g/g}$; Cd 的质量分数为 0.562 0 $\mu\text{g/g}$; Cu 的质量分数为 42.746 0 $\mu\text{g/g}$; Fe 的质量分数为 227.010 0 $\mu\text{g/g}$; Mg 的质量分数为 75.811 0 $\mu\text{g/g}$; Zn 的质量分数为 126.889 0 $\mu\text{g/g}$ 。各元素的检出限为 0.024 0 ~ 0.853 0 $\mu\text{g/mL}$, 相关系数为 0.999 1 ~ 0.999 8, RSD 为 0.31% ~ 1.40%, 加标回收率为 90.7% ~ 103.8%。

关键词: 火焰原子吸收光谱法; 库页悬钩子果实; 微量金属元素

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0176-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.044

Determination of trace metal elements in the fruits of *Rubus sachalinensis*

HU Qing-lan, LI Ya-jie, ZHANG Jie, ZHANG Hong-quan

(Hubei Key Laboratory of Purification and Application of Plant Anti-Cancer Active Ingredients, College of Chemistry and Life Science, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China)

Abstract: The fruits of *Rubus sachalinensis* are digested by wet digestion method. The contents of 6 elements, including Ca, Cu, Cd, Mg, Fe and Zn, in the samples are determined by flame atomic absorption spectrometry. Under the optimal experimental conditions, the content of each element is shown as follows: 55.912 $\mu\text{g/g}$ of Ca, 0.562 $\mu\text{g/g}$ of Cd, 42.746 $\mu\text{g/g}$ of Cu, 227.010 $\mu\text{g/g}$ of Fe, 75.811 $\mu\text{g/g}$ of Mg and 126.889 $\mu\text{g/g}$ of Zn. The detection limit of each element is 0.024 0 - 0.853 0 $\mu\text{g/mL}^{-1}$. The correlation coefficient is 0.999 1 - 0.999 8. RSD is 0.31% - 1.40%. The recovery rate is 90.7% - 103.8%.

Key words: flame atomic absorption spectrometry; the fruits of *Rubus sachalinensis*; trace metal elements

库页悬钩子 (*Rubus sachalinensis*) 为蔷薇科 (Rosaceae) 悬钩子属 (*Rubus* L.) 植物^[1], 分布于我国东北地区和西北地区。其果实味甘^[2], 性微温, 可入中药, 具有益肾、固精、缩尿等功效, 可用于治疗男性泌尿疾病及性功能障碍等疾病。

近年来, 孟祥娟^[3]、董海丽等^[4]对悬钩子属植物中黄酮、萜等化学成分进行了研究, 李继仁^[5]分析了悬钩子属药用植物 22 分类群微量元素质量分数。但是单独对库页悬钩子果实中微量元素质量分数的研究尚未有报道。笔者利用火焰原子吸收光谱法对库页悬钩子果实中的微量金属元素 Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Zn 的质量分数进行了测定^[7-10], 为该中草药的进一步研究提供了相关依据。

1 实验部分

1.1 实验主要仪器及药品

AA-6300C 原子吸收分光光度计, 日本岛津公

司生产; HL-1 型 Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Zn 空心阴极灯, 河北宁强光源公司生产; YB-WJ60 全无油静音空压箱, 上海勇霸机电技术有限公司生产; HN-101 电热鼓风干燥箱, 南通沪南科学仪器有限公司生产; UPT-I 型超纯水机, 南通沪南科学仪器有限公司生产; FA-2004 电子天平, 上海光学仪器厂生产; LFP-800T 莱芙高速多功能粉碎机, 浙江省永康市红太阳机电有限公司生产。

库页悬钩子果实 (产地: 吉林长白山); Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Zn 标准储备液 (1 000 $\mu\text{g/mL}$), 国家有色金属及电子材料分析测试中心生产; 高氯酸、浓硝酸, 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 氯化镧, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产。

混酸 (4 + 1); 硝酸 (10%); 硝酸 (0.5%); 氯化镧溶液 (1%)。

Ca、Cu、Fe、Mg、Zn 标准溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$): 准确移取 1.00 mL 标准储备液, 用 0.5% 硝酸溶液定容

至 100 mL 容量瓶中,待用。

Cd 标准使用溶液 (1 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 准确移取 0.10 mL 标准储备液,用 0.5% 硝酸溶液定容至 100 mL 容量瓶中,待用。

1.2 仪器工作条件

采用空气—乙炔火焰原子吸收光谱法对 Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Zn 6 种微量金属元素进行测定,仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

元素	波长/ nm	灯电流/ mA	乙炔流量/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	空气流量/ ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	狭缝 宽度/ nm	燃烧器 高度/ mm
Ca	422.7	10.0	2.0	15.0	0.7	7.0
Cd	228.8	8.0	1.8	15.0	0.7	7.0
Cu	324.8	6.0	1.8	15.0	0.7	7.0
Fe	248.3	12.0	2.2	15.0	0.2	9.0
Mg	285.2	8.0	1.8	15.0	0.7	7.0
Zn	213.9	8.0	2.0	15.0	0.7	7.0

1.3 实验过程

1.3.1 样品预处理方法

将库页悬钩子果实用粉碎机粉碎,过 50 目筛子,在烘箱内 100 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥 12 h,备用。

用分析天平准确称取 1.000 0 g 样品,置于干燥洁净的 100 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 混酸,封口过夜。次日将锥形瓶置于电子万用炉上加热,当产生大量棕色气体时,调节旋钮降低温度,使溶液保持微沸状态至白烟冒尽,溶液呈无色透明。冷却后用 0.5% 的硝酸少量多次洗涤锥形瓶,并将洗液转移至 100 mL 容量瓶中,用 0.5% 的硝酸定容至刻度,摇匀待测,同时配制消解液空白溶液。

1.3.2 干扰离子的消除

Ca 和 Mg 属于碱性金属,样品中的 P、Al 等干扰元素会与之结合形成稳定的化合物,从而影响 Ca、Mg 质量分数的测定,通常是加入 La 或 Sr 掩蔽剂以消除干扰。本试验中主要加入镧离子以消除化学干扰,当钙、镁的吸光度值达到最大时,为氯化镧的最佳加入量。

分别移取一定量 Ca、Mg 标准溶液于容量瓶中,同时准确加入样品溶液 1.0 mL,分别往其中加入不等量的氯化镧溶液,用 0.5% 的硝酸溶液分别定容,摇匀后分别测定各自的吸光度值,结果分别如表 2、表 3 所示。由表 2、表 3 可以看出,吸光度值先增后减,均在加入氯化镧 5.00 mL 处所对应的吸光度值

有最大值。故在配置 Ca、Mg 的标准溶液及样品时,可加入 5.00 mL 氯化镧溶液来消除干扰。

表 2 氯化镧溶液对 Ca、Mg 标准溶液吸光度值影响

$V(\text{LaCl}_3)/\text{mL}$	0.00	1.00	2.00	3.00
Ca 的吸光度	0.2105	0.2472	0.2614	0.2965
Mg 的吸光度	0.2159	0.2391	0.2408	0.2425
$V(\text{LaCl}_3)/\text{mL}$	4.00	5.00	6.00	7.00
Ca 的吸光度	0.3251	0.3607	0.3219	0.2892
Mg 的吸光度	0.2441	0.2553	0.2528	0.2496

表 3 氯化镧溶液对样品溶液吸光度值影响

$V(\text{LaCl}_3)/\text{mL}$	0.00	1.00	2.00	3.00
Ca 的吸光度	0.3201	0.3295	0.3345	0.3412
Mg 的吸光度	0.2553	0.2725	0.2903	0.3083
$V(\text{LaCl}_3)/\text{mL}$	4.00	5.00	6.00	7.00
Ca 的吸光度	0.3551	0.3849	0.3788	0.3730
Mg 的吸光度	0.3263	0.3538	0.3303	0.2942

2 结果与讨论

2.1 各元素线性范围、线性回归方程、相关系数

6 种元素的线性回归方程及相关系数如表 4 所示。

表 4 6 种元素的线性回归方程及相关系数

元素	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	线性方程	相关系数
Ca	0.1170 ~ 2.5000	$Y = 0.3110X + 0.0150$	0.9991
Cd	0.0107 ~ 0.5000	$Y = 0.3791X - 0.0006$	0.9993
Cu	0.0150 ~ 2.5000	$Y = 0.2738X - 0.0007$	0.9998
Fe	0.2843 ~ 10.0000	$Y = 0.6228X + 0.0006$	0.9995
Mg	0.0080 ~ 0.5000	$Y = 0.4980X + 0.0015$	0.9997
Zn	0.0163 ~ 3.0000	$Y = 0.4150X + 0.0192$	0.9991

由表 4 可知,各元素在所配浓度范围内呈现良好的线性关系,各元素相关系数在 0.999 1 ~ 0.999 8 之间。

2.2 样品中各元素质量分数与相对标准偏差 (RSD)

在分析检测工作中通常用样本的相对标准偏差表示分析结果的精密度。在仪器最佳工作条件下对样品进行 6 次平行测定,根据测得的吸光值计算其各元素质量分数。结果如表 5 所示。

从表 5 中可以看出,所测得 Cd 的质量分数最低,Fe 元素质量分数最高,而各元素的 RSD 则在 0.31% ~ 1.40% 之间,说明仪器分析的精密度很好,实验结果可靠。

表5 6种元素质量分数及相对标准偏差

元素	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)						质量分数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/ %
	1	2	3	4	5	6		
Ca	55.5640	57.4130	54.6500	56.5370	55.3050	53.2450	55.9120	0.31
Cd	0.5550	0.5570	0.5530	0.5550	0.5540	0.5580	0.5620	0.52
Cu	41.1980	42.2360	42.1530	42.9640	42.4570	43.1100	42.7460	1.40
Fe	228.7970	227.9980	225.5090	227.5940	226.6680	228.6020	227.0100	0.80
Mg	75.7620	75.3330	75.9540	75.9870	75.7320	75.0980	75.8110	1.37
Zn	127.8850	126.6230	127.8900	126.4290	127.0130	126.4940	126.8890	0.41

2.3 检出限

对标准曲线的空白溶液进行连续20次测定,记录吸光度值,求出检出限。结果如表6所示。

表6 6种元素的检出限

元素	Ca	Cd	Cu
检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.3510	0.0321	0.0450
元素	Fe	Mg	Zn
检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.8530	0.0240	0.0498

2.4 加标回收率

为验证试验的准确性,对样品进行加标回收试验,6种元素的回收率在90.7%~103.8%之间,结果如表7所示。

表7 6种元素加标回收率

元素	加标前/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	加标后/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/ %
Ca	0.1683	0.1117	0.2784	98.6
		1.1170	1.2862	100.1
		2.4000	2.4916	96.8
Cd	0.0234	0.0167	0.0393	95.2
		0.1670	0.1902	99.9
		0.4500	0.4632	97.7
Cu	0.2762	0.0150	0.2913	100.7
		0.1500	0.4259	99.8
		2.4000	2.4722	91.5
Fe	1.4789	0.2843	1.7601	98.9
		2.8430	4.3207	99.9
		9.0000	9.6438	90.7
Mg	0.1262	0.0080	0.1345	103.8
		0.0800	0.2056	99.3
		0.4000	0.4923	91.5
Zn	0.4431	0.0163	0.4582	92.6
		0.1630	0.6113	103.2
		2.8000	2.9887	90.9

3 结论

采用湿法消解法进行样品预处理,运用火焰原

子吸收光谱法测定了库页悬钩子果实中Ca、Cd、Cu、Fe、Mg、Zn 6种微量元素的质量分数。实验结果表明,各元素的相关系数在0.999 1~0.999 8之间,RSD在0.31%~1.40%之间,且加标回收率在90.7%~103.8%之间,表明实验结果的可靠性、精确度相对较高。检测结果表明,库页悬钩子果实中含有丰富的人体必需的金属元素,特别是Fe的质量分数较高。而测试结果中表明Cd的质量分数很低,说明当地的污染较少。6种元素的质量分数的测定结果为库页悬钩子果实的进一步研究提供了一定的参考依据。

参考文献

- [1] 中科院“中国植物志”编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 59-60.
- [2] 内蒙古植物志编写组. 内蒙古植物志[M]. 内蒙古: 内蒙古人民出版社, 1977: 71-79.
- [3] 孟祥娟, 刘斌, 热增才旦, 等. 悬钩子属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23: 767-775.
- [4] 董海丽, 纵伟. 悬钩子的化学成分及系列产品加工[D]. 安徽: 淮南联合大学化工系, 2002: 33-35.
- [5] 李继仁. 悬钩子属药用植物22分类群微量元素含量分析: 99 中国药学会学术年会论文集[C]. 贵阳: 中国药学会, 1999.
- [6] 廖建华, 张剑, 李银保, 等. 火焰原子吸收法测定中药草珊瑚叶中五种金属元素的含量[J]. 广东微量元素科学, 2014, 21(11): 24-227.
- [7] 张剑, 廖建华, 李银保, 等. 火焰原子吸收光谱法测定中药枳椇中种微量元素的含量[J]. 光谱实验室, 2013, 32(2): 672-675.
- [8] Zou M Q, Jiang T S, Wang D S, et al. Determination of vanadium in food and traditional Chinese medicine by graphite furnace atomic absorption spectroscopy[J]. Rare Metals, 2003, 22(1): 14-18.
- [9] 邵泽生. 原子吸收光谱法测定中成药中微量元素的研究[D]. 天津: 南开大学, 2008.
- [10] 罗人仕, 胡馨, 廖建华. 火焰原子吸收法测定中药土大黄中四种微量元素的含量[J]. 广东微量元素科学, 2014, 21(8): 16-18. ■