

## ICP-AES 法测定金银花、金莲花中多种微量元素

吕琳琳 罗威巍 张咏梅 (鞍山师范学院化学系, 辽宁鞍山 114007)

**摘要** [目的] 用微波消解-ICP-AES 法测定金银花和金莲花中的微量元素。[方法] 用微波消解法预处理金银花和金莲花样品, 用 ICP-AES 法测定样品中的微量元素, 研究消解液种类及用量对测定结果的影响。[结果] 消解液为  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HClO}_4 = 10:3$  (V/V) 时, 金银花中各元素有较高的检测灵敏度; 消解液为  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HClO}_4 = 12:3$  (V/V) 时, 金莲花中各元素有较高的检测灵敏度。金银花样品中 Na、Ca、Fe、Mn、Zn、Cu 的测定值分别为 96.00、11.99、159.91、14.48、34.33 和 55.71  $\mu\text{g/g}$ ; 金莲花样品中这 6 种元素的测定值分别为 25.29、3570.63、24.60、14.65、14.56 和 6.34  $\mu\text{g/g}$ 。样品中 6 种元素的检出限在 0.005 ~ 0.021  $\mu\text{g/ml}$ , 相对标准偏差均小于 8.0%, 各元素回收率在 96.4% ~ 104.2%。[结论] ICP-AES 法测定微量元素, 具有快速、准确、线性范围宽等优点。

**关键词** 金银花; 金莲花; 微波消解; ICP-AES; 微量元素

中图分类号 S567.7<sup>+</sup>9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)27-11796-02

## Determination on Multi-trace Elements in Honeysuckle and Tropaeolum by ICP-AES Method

LV Linlin et al (Chemistry Department of Anshan Normal University, Anshan, Liaoning 114007)

**Abstract** [Objective] The study aimed to determine trace elements in honeysuckle and Tropaeolum by microwave digestion-ICP-AES method. [Method] The samples of honeysuckle and Tropaeolum were pretreated by microwave digestion method and trace elements in samples were determined by ICP-AES method to study the effects of the kinds and dosage of digestion solution on determination results. [Result] When the digestion solution was  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HClO}_4 = 10:3$  (V/V), each element in honeysuckle had higher detection sensitivity, and when the digestion solution was  $\text{HNO}_3$  :  $\text{HClO}_4 = 12:3$  (V/V), each element in Tropaeolum had higher detection sensitivity. The measured values of Na, Ca, Fe, Mn, Zn, Cu in honeysuckle sample were 96.00, 11.99, 159.91, 14.48, 34.33 and 55.71  $\mu\text{g/g}$  resp. and those in Tropaeolum sample were 25.29, 3570.63, 24.60, 14.65, 14.56 and 6.34  $\mu\text{g/g}$  resp. The detection limit of 6 elements in samples was between 0.005 and 0.021  $\mu\text{g/ml}$ , the relative standard deviation was less than 8.0% and the recovery rate was between 96.4% and 104.2%. [Conclusion] ICP-AES method was used to determine trace elements had advantages such as rapid, accurate and wider linear range.

**Key words** Honeysuckle; Tropaeolum; Microwave digestion; ICP-AES; Trace elements

金银花药用历史悠久, 其性寒、味甘、气平, 具有清热解毒之功效<sup>[1]</sup>。金莲花营养丰富, 含有多种人体必需的营养元素<sup>[2]</sup>, 具有清热解毒、泻火止痛的功效<sup>[3]</sup>, 对各种炎症疗效显著<sup>[4]</sup>。现代人多将金银花、金莲花入茶, 在清热解毒的同时还可以补充人体必需的营养元素。而国内外对于金银花、金莲花等花茶中微量元素含量的分析研究少见报道。因此, 探讨金银花、金莲花中微量元素的分析方法具有十分重要的现实意义。笔者用微波消解-ICP-AES 法测定金银花、金莲花中的 Cu、Zn、Fe、Mn、Na、Ca 6 种元素, 取得了满意结果。

## 1 材料与方

**1.1 仪器与试剂** 仪器: OPTIMA 4300 型电感耦合等离子体光谱仪(美国 PerkinElmer 公司); 上海新科 MK 型光纤压力自控密闭微波消解系统; Milli-Q Gradient 纯水机。

试剂:  $\text{HNO}_3$  (AR);  $\text{HClO}_4$  (AR);  $\text{H}_2\text{O}_2$  (AR); 超纯水; Cu、Zn、Fe、Mn、Na、Ca 6 种元素的标准品(国家标准物质中心)。

**1.2 样品预处理及测定** 将干燥后的金银花、金莲花分别研磨成粉末, 置于带盖试剂瓶中, 备用。

**1.2.1 金银花。** 称取金银花粉 0.5019 g 于微波消化罐中, 加入  $\text{HNO}_3$  10 ml 和  $\text{HClO}_4$  3 ml, 放置过夜。将消化罐放入微波消解仪中, 在 0.5 MPa 条件下消解 5 min, 冷却后溶液澄清透明, 定容至 100 ml。在优化的实验条件下, 用 ICP-AES 测定 Cu、Zn、Fe、Mn、Na、Ca 6 种元素含量, 同时作空白对照实验。

**1.2.2 金莲花。** 准确称取金莲花粉末 1.0011 g 于微波消化罐中, 加入  $\text{HNO}_3$  12 ml 和  $\text{HClO}_4$  3 ml, 放置过夜。将消化罐放入微波消解仪中, 在 0.5 MPa 条件下消解 5 min, 冷却后溶液

澄清透明, 定容至 100 ml。在优化的实验条件下, 用 ICP-AES 测定 Cu、Zn、Fe、Mn、Na、Ca 6 种元素含量, 同时作空白对照实验。其中 Ca 元素稀释 20 倍后测定。

## 2 结果与分析

**2.1 ICP-AES 工作参数的优化** 对仪器的工作参数进行优化, 得到最佳的仪器工作条件: RF 发射功率 1300 W, 等离子气流量 0.80 L/min, 辅助气流量 14.0 L/min, 雾化气流量 0.50 L/min, 观测高度 15 mm。其中等离子体气、辅助气、雾化气均采用 Ar 气。

**2.2 各元素分析线的选择** Cu、Zn、Fe、Mn、Na、Ca 的分析谱线分别为 224.70、213.86、259.94、257.61、589.59、396.85 nm。

**2.3 标准工作曲线及检出限** 分别用 Cu、Zn、Fe、Mn、Na、Ca 6 种元素的标准品 (1000  $\mu\text{g/ml}$ ) 配制标准溶液。在上述选定的最优条件下, 绘制 6 种元素的标准曲线。6 种元素的线性范围、线性回归方程及检出限见表 1。

表 1 各元素的线性范围、线性回归方程及检出限

Table 1 Linear range, linear regression equation and detection limit of each element

元素 Element	线性范围 $\mu\text{g/ml}$ Linear range	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 r Correlation coefficient	检出限 $\mu\text{g/ml}$ Detection limit
Cu	0 ~ 10.00	$y = 2831x + 4004$	0.9999	0.008
Zn	0 ~ 10.00	$y = 3167x + 151$	0.9992	0.007
Fe	0 ~ 10.00	$y = 3892x + 62$	0.9995	0.010
Mn	0 ~ 10.00	$y = 3576x + 795$	0.9998	0.005
Na	0 ~ 10.00	$y = 4731x + 203$	0.9991	0.014
Ca	0 ~ 10.00	$y = 6088x + 8771$	0.9996	0.021

**2.4 消解条件的选择** 对食品中微量元素的测定, 消解液一般选用  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 。该实验对不同种类、不同用量消解液的消解效果进行了考察, 结果表明, 消

基金项目 辽宁省鞍山市科技局基金项目(2007SF27); 鞍山师范学院青年教师科研基金项目。

作者简介 吕琳琳(1980-), 女, 辽宁鞍山人, 硕士, 讲师, 从事食品分析与检测研究。

收稿日期 2008-08-22

解液为  $\text{HNO}_3$   $\text{HClO}_4 = 10 \text{ ml } 3 \text{ ml}$  时,金银花中各元素均有较高的灵敏度;消解液为  $\text{HNO}_3$   $\text{HClO}_4 = 12 \text{ ml } 3 \text{ ml}$  时,金莲花中各元素均有较高的灵敏度。因此,该研究在测定金银花中微量元素时分别选用  $\text{HNO}_3$   $\text{HClO}_4 = 10 \text{ ml } 3 \text{ ml}$  和金莲花和  $\text{HNO}_3$   $\text{HClO}_4 = 12 \text{ ml } 3 \text{ ml}$  作为消解液。

**2.5 回收率及样品测定** 对金银花、金莲花样品微量元素

含量进行了测定,并进行了加标回收实验。样品测定值及回收率实验结果见表2。结果表明,金银花、金莲花中含有丰富的营养元素,其中 Na 含量分别为 96.00、25.29  $\mu\text{g/g}$ ,Ca 含量分别为 11.99、3 570.63  $\mu\text{g/g}$ ,Fe 含量分别为 159.91、24.60  $\mu\text{g/g}$ ,Mn 含量分别为 14.48、14.65  $\mu\text{g/g}$ ,Zn 含量分别为 34.33、14.56  $\mu\text{g/g}$ ,Cu 含量分别为 55.71、6.34  $\mu\text{g/g}$ 。各元素回收率在 96.4% ~ 104.2%。

表2 样品测定及回收率(n=11)

Table 2 The determination of samples and the recovery(n=11)

元素 Element	金银花 Honeysuckle			金莲花 Gobeflower		
	样品测定值 $\mu\text{g/g}$ Determined value of samples	回收率 % Recovery	RSD %	样品测定值 $\mu\text{g/g}$ Determined value of samples	回收率 % Recovery	RSD %
Na	96.00	98.5	4.1	25.29	97.1	5.9
Ca	11.99	101.6	3.8	3 570.63	104.2	7.2
Fe	159.91	100.9	2.2	24.60	99.1	6.1
Mn	14.48	98.2	1.8	14.65	97.8	3.3
Zn	34.33	99.8	2.1	14.56	97.5	4.7
Cu	55.71	96.4	2.9	6.34	99.8	5.0

### 3 结论

采用微波消解法进行样品的预处理,不但能快速处理样品,减少损失,而且对环境和操作人员污染少。ICP AES 法可同时测定多种元素,而且具有快速、准确、线性范围宽等优点。该研究采用微波消解法处理金银花、金莲花样品,用 ICP AES 测定样品中的 Cu、Zn、Fe、Mn、Na、Ca 6 种元素,该方法操作简便,灵敏度高,结果令人满意。

(上接第11795页)

1.4 Hz,鼠李糖端基 H), 5.18(1H,d,J=7.3 Hz,-D 葡萄糖端基 H), 1.33(3H,d,J=6.2 Hz,鼠李糖甲基 H)。

化合物7的波谱特征归纳起来主要有以下4点:其一,具有黄酮类化合物的特征紫外光谱;其二, $^1\text{H}$ 核磁共振谱中芳香环上的氢的化学位移和耦合常数与木犀草素一致;其三, $^1\text{H}$ 谱中出现2个糖端基氢信号(值为5.28 ppm和5.18 ppm)提示有2个糖基单元。高场部分有一个裂分为两重峰的甲基信号(值为1.33 ppm),表明其中一个糖为脱氧糖(鼠李糖);其四,质谱给出的分子量(594)与忍冬甙一致。综合以上波谱特征并结合来源,化合物7应为木犀草素7-鼠李糖葡萄糖苷,亦即忍冬甙。其结构式见图2。

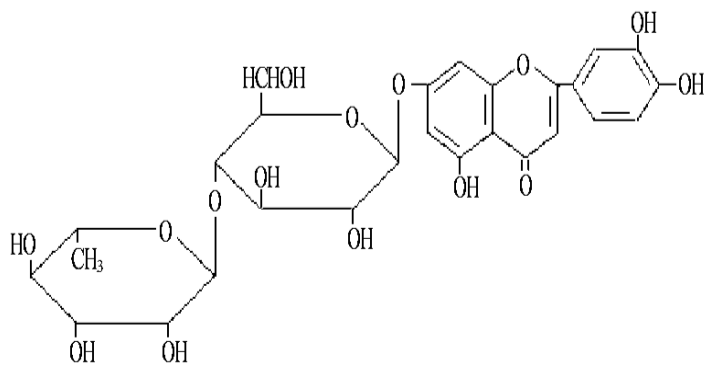


图2 木犀草素7-鼠李糖葡萄糖苷的分子结构式

Fig. 2 The molecular structural formula of luteolin 7-rhamnosyl glucoside

### 参考文献

- [1] 佚名. 金银花[EB/OL]. [2006-05-22]. <http://www.cjyh.cn/xinxi/060522000005.htm>
- [2] 冯定全. 金莲花[EB/OL]. [2006-11-09]. <http://www.youabc.com/hlunbei/gouwu/techan/hlunbei-jidianhua/>
- [3] 朱殿龙,丁万隆,陈士林. 金莲花属植物的研究进展[J]. 世界科学技术——中医药现代化,2006,8(4):26-33.
- [4] 吴利霞,黄金祥,崔同. 金莲花植物成分及其药剂的研究进展[J]. 河北林果研究,2004,19(4):392-396.

### 3 讨论

通过以上3方面的光谱数据可以判断化合物3为木犀草素O-D葡萄糖苷,而该化合物糖苷键的具体连接羟基位置,无法从现有光谱信息中获取。而熔点测定可以区分这一差别。据报道,标准的木犀草素7-O-D葡萄糖苷,其熔点为256~258;标准的木犀草素4-O-D葡萄糖苷,其熔点为168~178。化合物3的熔点为230~232,与木犀草素7-O-D葡萄糖苷熔点接近,因此,鉴定化合物3为木犀草素7-O-D葡萄糖苷。同理,确定化合物7为木犀草素7-O-鼠李糖葡萄糖苷。柱层析分离得到的其他8个黄酮类化合物需进一步分离纯化。

### 参考文献

- [1] 邢俊波,李萍. 忍冬属化学成分研究概况及展望[J]. 中药材,1999(7):366-370.
- [2] 张富捐,张翔宇. 金银花的应用、提取及化学成分研究进展[J]. 许昌学院学报,2003(2):112-114.
- [3] IWANASHI H, NEGROY I, KEDAA, et al. Inhibition by chlorogenic acid of haematin catalysed retinoic acid 5,6-epoxidation[J]. Journal of Biochemistry, 1986,239-242.
- [4] 韩淑芬. 金银花的研究概况[J]. 中国乡村医药,2003(12):45-46.
- [5] KAWA H, KUROYANAGI M, UMEHARA K. Study on the saponins of Lonicera japonica Thurb[J]. Chem Pharm Bull, 1988,36(12):4769-4775.
- [6] 郑占虎,黄泽宏,余靖. 中药现代研究与应用(第3卷)[M]. 北京:学苑出版社,1998:2935-2936.
- [7] 高玉敏,王名洲,王建平. 金银花化学成分的研究[J]. 中草药,1995(11):568-569,615,617.