

微波溶样 ICP-AES 法测定甘肃东紫苏中的无机元素

胡浩斌¹, 曹宏², 刘建新³, 郑旭东¹

1. 陇东学院化学系, 甘肃 庆阳 745000
2. 陇东学院农学系, 甘肃 庆阳 745000
3. 陇东学院生命科学系, 甘肃 庆阳 745000

摘要 将正交试验和方差分析应用于微波溶样 ICP-AES 法测定东紫苏地上部分 K, Na, Ca, Ba, Pb, Zn, Mn, Cu, Mg, Fe 和 Al 等无机元素的分析中, 此方法简单、快速、灵敏度高、准确性好, 且多种元素可同时测定, 该方法的加标回收率为 93.2%~104.1%, RSD($n=5$) $<3.20\%$ 。结果表明: 东紫苏中含有丰富的对人体有益的微量元素, 此结果可为探讨东紫苏中元素含量与其药效的相关性提供理论依据。

主题词 正交试验; 方差分析; ICP-AES 法; 微波溶样; 东紫苏; 无机元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2130-04

引言

东紫苏(*Elsholtzia bodinieri* Vaniot), 又名“风尾茶”, 为唇形科植物, 为多年生矮小草本, 生于山坡、路旁草丛中或灌木林下。主要分布在甘、黔、蜀和滇等西部地区^[1]。其全草可入药, 是民间常用的一种中草药, 具有发散解表、理气和胃之功能, 主要用来治外感风寒、头身痛、咽喉痛、消化不良和肝炎等症^[2]。国内对东紫苏的研究较少, 且主要集中在挥发油的化学成分、药材性状及理化性质等方面^[3-6], 对无机元素的测定尚未见报道。微波溶样 ICP-AES 法具有快速、准确、省试剂、损失少、污染少、劳动强度低、可同时测定多种元素等优点, 已广泛应用于生物样中微量元素的测定^[7, 8]。本文采用微波溶样 ICP-AES 法对甘肃东紫苏中的无机元素进行了分析测定, 取得了令人满意的效果, 为此种药

用植物的全面开发利用提供了科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂、原料

DRE 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国利曼 Lee man 公司)。MSP-100D 型微波样品制备系统(北京雷明科技有限公司)。

硝酸、高氯酸均为分析纯, 待测元素的标准溶液均由国家标准物质研究中心提供, 用 1% 的稀硝酸稀释成所需浓度的溶液。

东紫苏全草采自甘肃省午岭地区, 经西北师范大学生命科学学院廉永善教授鉴定为唇形科植物。

1.2 仪器的工作参数

通过优化实验, 选择了如下工作条件, 见表 1。

Table 1 Operating parameters of instrument

入射功率 /kW	冷却气流量 /(L·min ⁻¹)	载气流量 /(L·min ⁻¹)	辅助气流量 /(L·min ⁻¹)	样品提升量 /(mL·min ⁻¹)	观测高度 /mm	积分时间 /s	氩气压力 /MPa	雾化器压力 /Pa
1.0	15.0	1.0	0.3	1.0	15.0	1~5	0.6	374.06

1.3 样品处理

取新鲜的东紫苏地上部分, 用自来水冲洗干净, 再用去离子水洗涤 3 次, 晾干、剪碎, 在 60℃ 条件下干燥, 研细后过 80 目筛作为样品。准确称取样品 0.2500 g 置于消化系统

中, 加 10 mL HNO₃-HClO₄(8:1) 作为消解剂, 摇匀, 选择适当的功率和时间进行微波消解, 消解完成后冷却, 将消化液全部移入 50 mL 容量瓶中, 定容、待测。

收稿日期: 2005-12-08, 修订日期: 2006-03-15

基金项目: 陇东学院科研资助项目(XYZK0503)和甘肃省“十五”科技攻关项目(ZGS035-A43-070)资助

作者简介: 胡浩斌, 1969 年生, 陇东学院化学系副教授

1.4 元素测定

在最佳工作条件下, 制作各元素的标准曲线, 并对各样品进行测定, 重复测定 5 次。

2 结果与讨论

2.1 元素分析线的选择

分析线是按检出限低、灵敏度高、干扰程度低等原则来选择的。根据本仪器分析数据库, 选择各元素的分析线与检出限, 见表 2。

2.2 最佳消化条件的选择

以正交试验 $L_{16}(4^4)$ 法(见表 3) 来选择最佳的消解条件, 结果见表 4。

Table 2 Detection limits and analytical lines of elements determined

元素	波长/nm	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Ca	317.9	0.016
K	766.4	0.012
Na	589.5	0.017
Al	309.2	0.032
Mn	257.6	0.001
Cu	324.8	0.006
Pb	220.3	0.001
Zn	213.9	0.023
Mg	279.6	0.0006
Fe	259.9	0.006
Ba	455.4	0.005

Table 3 Orthogonal layout design

影响因素		水平			
		1	2	3	4
消化温度/ $^{\circ}\text{C}$	A	80	100	120	140
消解剂	B	HNO_3	$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4(8:1)$	$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4(5:1)$	$\text{HNO}_3/\text{HClO}_4(3:1)$
酸用量/mL	C	1.0	3.0	6.0	9.0
消化时间/h	D	1.0	1.5	2.0	2.5

Table 4 Experimental program and results ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

实验次数	影响因素				K	Ca	Ba	Zn	Pb	Cu	Na	Mg	Fe	Mn	Al
	A	B	C	D											
1	1	1	1	1	1136	3146	6651	7630	637	2212	2121	1121	4124	3021	1334
2	1	2	2	2	1164	3175	8072	1113	764	3607	6823	1781	5783	5982	1612
3	1	3	3	3	1167	3174	8233	1129	769	3842	7820	1869	5234	6047	1645
4	1	4	4	4	1171	3183	8512	1207	824	4661	8932	1978	6462	6324	1703
5	2	1	2	3	1158	3169	7810	1072	710	3309	4515	1551	5023	5641	1557
6	2	2	1	4	1150	3151	7571	1008	663	2457	3246	1136	4520	5235	1506
7	2	3	4	1	1161	3162	8033	1089	753	3248	6891	1789	5642	5925	1609
8	2	4	3	2	1162	3163	8195	1124	765	3651	7202	1807	5762	6001	1623
9	3	1	3	4	1159	3157	7437	1083	718	3431	5412	1681	5024	5722	1585
10	3	2	4	3	1172	3173	8641	1215	848	5448	9206	2106	6532	6415	1727
11	3	3	1	2	1152	3153	7632	1021	689	2482	4231	1503	4962	5368	1525
12	3	4	2	1	1166	3168	8236	1193	771	3988	7256	1874	5751	6049	1651
13	4	1	4	2	1160	3161	8017	1083	735	3581	6426	1736	5317	5643	1602
14	4	2	3	1	1176	3178	8919	1697	903	6482	9846	2142	6629	6477	1751
15	4	3	2	4	1169	3169	8432	1196	789	4520	8015	1903	5789	6025	1686
16	4	4	1	3	1152	3153	7241	1047	706	2657	4026	1536	5792	5632	1543
ΣK_1	4638	4613	4590	4639											
ΣK_2	4631	4662	4657	4638											
ΣK_3	4649	4649	4665	4651											
ΣK_4	4657	4651	4663	4647											
R	6.500	12.25	18.75	3.250											

注: R 为极差, 极差分析以 K 为例

从表 4 可看出, 酸用量 C 的极差 R 很大, 即酸用量对测定的影响最严重, 且 $K_4 \approx K_3 > K_2 > K_1$, 说明第三四水平均可, 又从试剂用量的角度来考虑, 我们选择第三水平, 即酸用量为 6.00 mL。B 因素影响也较大, 且 $K_2 > K_4 > K_3 > K_1$, 即硝酸和高氯酸的混合酸较纯硝酸的消化效果好, 本实验选用混酸的第二水平(8:1)。另据实验发现, 纯硝酸在消

化时由于 HNO_3 挥发过快, 不能消化完全, 并有可能引起体系的燃烧。A、D 因素的影响虽不显著, 但根据 K 值, 我们选温度为 120 $^{\circ}\text{C}$, 时间为 2 h 来进行消化。

同时, 我们对 K 的实验结果进行方差分析, 结果见表 5。用类似的方法, 对其他 10 种离子也进行了方差分析, 并求出相应的 F 值, 见表 6。

Table 5 Square error analysis

方差来源	Q	f	S	F	$F_{\text{临界值}}$
消化温度/ $^{\circ}\text{C}$	99.69	3	33.23	1.54	$F_{0.05, 3, 3} = 9.28$
消解剂	339.7	3	113.2	5.25	$F_{0.1, 3, 3} = 5.39$
酸用量/ mL	971.2	3	323.7	15.0	$F_{0.2, 3, 3} = 2.92$
消化时间/h	27.69	3	9.231	0.428	
误差效应	64.68	3	21.56		

Table 6 F values of elements in square error analysis

	K	Ca	Ba	Zn	Pb	Cu	Na	Mg	Fe	Mn	Al
F_A	1.54	0.77	0.35	1.23	1.24	1.11	1.92	3.83	1.39	1.23	2.94
F_B	5.25	1.32	2.66	1.69	3.12	1.60	6.06	4.98	4.47	3.79	7.56
F_C	15.0	5.18	4.85	2.27	5.91	3.70	17.8	20.6	4.24	6.02	16.6
F_D	0.428	0.216	0.131	0.263	0.287	0.375	0.112	0.422	0.154	0.987	0.718

从表 5 和表 6 可知, F_A, F_D 远小于 $F_{\text{临界值}}$, 而 F_B, F_C 除 Zn 和 Ca 离子以外, 基本上都大于 $F_{\text{临界值}}$, 说明消化温度和消化时间对测定影响不大, 而酸的种类及酸的用量对测定影响很大, 这与上面极差分析的结果基本相符。

2.3 标准曲线及各元素相互干扰情况

各元素均采用六标准定标准曲线法, 分别做了各待测元素的标准曲线和标准加入曲线(略)。结果发现, 相关系数 r 均大于 0.997, 且 2 条曲线平行, 计算结果基本一致。表明在测定条件下, 在样品含量范围内, 各元素间互不干扰, 可在

一份样品液中同时测定各种元素。

2.4 测定结果及回收率、精密度

根据以上所选最佳实验条件, 对东紫苏样品中无机元素进行了测定, RSD($n=5$) 在 0.52%~2.75%, 结果见表 7。

同时, 采用标准加入法作了回收实验, 测得回收率为 93.2%~104.1%, 所得结果见表 8。

2.5 准确度

为考查实验方法的准确性, 选用国家一级灌木枝叶标准物质(GBW07602)进行验证实验, 结果见表 9。

Table 7 Determination result and relative standard deviation

测定元素	K	Ca	Ba	Zn	Pb	Cu	Na	Mg	Fe	Mn	Al
平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.173	3.169	82.56	117.9	7.91	43.26	80.22	1.808	561.2	58.21	159.4
RSD/%	0.52	0.98	0.65	1.02	0.85	2.52	1.12	0.94	0.74	2.75	3.15

Table 8 Results of recovery tests

测定元素	K	Ca	Ba	Zn	Pb	Cu	Na	Mg	Fe	Mn	Al
加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	1.00	0.80	0.70	1.00	0.50	0.50	0.80	1.20	0.50	0.20	0.16
测得值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	0.97	0.78	0.68	1.03	0.49	0.48	0.79	1.25	0.52	0.19	0.15
回收率/%	95.5	96.8	96.9	101.1	97.5	95.3	98.1	104.1	101.3	94.3	93.2

Table 9 Analysis results of standard reference materials

元素	K*	Ca*	Ba	Zn	Pb	Cu	Na*	Mg*	Fe	Mn	Al*
测定值	0.82	2.21	19.1	19.8	6.75	5.15	1.01	0.291	1.001	59	0.199
参考值	0.85 ± 0.03	2.22 ± 0.07	19 ± 2	20.6 ± 1.0	7.1 ± 0.7	5.2 ± 0.3	1.10 ± 0.06	0.287 ± 0.011	1.020 ± 0.40	58 ± 3	0.214 ± 0.018

*为百分含量, 其余的单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

结果表明, 测定值与标准值吻合的较好, 证明本实验方法准确可靠。本工作是生化领域中比较热门的课题, 有一定的意义。类似的工作也可参阅文献[9]。

3 结论

采用正交试验设计实验方案, 以方差分析优化实验条

件, 并以微波溶样 ICP-AES 法测定了东紫苏中无机元素的含量。结果发现, 东紫苏中含有多种对人体有益的微量元素。微波溶样 ICP-AES 分析法以其较高的选择性和较宽的线性范围, 适用于中草药中多种微量及常量元素的分析。

致谢: 感谢兰州草原生态研究所的老师为我们做了许多工作。

参 考 文 献

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita(中国科学院中国植物志编辑委员会). Flora Reipublicae Popularis Sinicae(中国植物志). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1977. 66, 336.
- [2] Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). The Big Dictionary of Chinese Traditional and Herbal Drug(中药大辞典). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海: 上海科学技术出版社), 1985. 489.
- [3] ZOU Hai-jian, TANG Zi-ming, WEI Qun-hui, et al(邹海舰, 唐自明, 韦群辉, 等). Journal of Chinese Traditional Folk Medicine(中国民族民间医药杂志), 1999, 41: 359.
- [4] CHENG Wei-xian, GU Kun, LI Cong, et al(程伟贤, 古 昆, 李 聪, 等). Journal of Yunnan Nationalities University(云南民族大学学报), 2004, 13(2): 86.
- [5] HU Hao-bin, ZHENG Xu-dong(胡浩斌, 郑旭东). The Chinese Academic Medical Magazine of Organisms(中国医学生物技术应用杂志), 2004, 3(4): 35.
- [6] HU Hao-bin, JIAN Yu-feng, LIU Jian-xin, et al(胡浩斌, 简毓峰, 刘建新, 等). The Chinese Academic Medical Magazine of Organisms(中国医学生物技术应用杂志), 2005, 4(2): 74.
- [7] CHENG Yi-yong, JIANG Yu-gang(程义勇, 蒋与刚). The Databook of Biomedical Trace Elements(生物医学微量元素数据手册). Tianjin: Tianjin Science and Technology Press(天津: 天津科学技术出版社), 1994. 8.
- [8] LIU Yan-ming(刘彦明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 373.
- [9] LIU Ying, LI Jing-feng, GA Ri-di, et al(刘 颖, 李景峰, 嘎日迪, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 344.

Determination of Inorganic Elements in *Elsholtzia bodinieri* Vaniot from Gansu by Microwave Digestion ICP-AES

HU Hao-bin¹*, CAO Hong², LIU Jian-xin³, ZHENG Xu-dong¹

1. Department of Chemistry, Longdong University, Qingyang 745000, China
2. Department of Agronomy, Longdong University, Qingyang 745000, China
3. Department of Life Science, Longdong University, Qingyang 745000, China

Abstract In the present paper, orthogonal test and square error analysis were applied to the determination of inorganic elements in the aerial part of *E. bodinieri* V. such as K, Na, Ca, Ba, Pb, Zn, Mn, Cu, Mg, Fe and Al by microwave digestion ICP-AES technique. The method is simple, rapid, and features of high sensitivity, good accuracy and simultaneous determination of many elements. Its recovery ratio obtained by standard addition method ranged from 93.2% to 104.1%, and its RSD ($n=5$) was lower than 3.2%. The results showed that this plant has rich inorganic elements, which are essential to human health. The result provides a theoretical basis for investigating the correlation of element content and the effect of medicine in *E. bodinieri* V.

Keywords Orthogonal test; Square error analysis; ICP-AES; Microwave digestion; *Elsholtzia bodinieri* Vaniot; Inorganic elements

(Received Dec. 8, 2005; accepted Mar. 15, 2006)