

连续光源原子吸收光谱法顺序测定蛤蚧中 6种金属元素

刘聪, 祖文川*, 武彦文, 汪雨

(北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室, 北京 100089)

摘要: **目的** 采用连续光源原子吸收光谱法顺序测定蛤蚧头、躯干、尾、四肢等不同部位中铜、铁、锌、锰、镍、铬等6种金属元素的含量。**方法** 采用微波消解样品, 连续光源原子吸收光谱技术多元素顺序测定的方法。**结果** 优化条件下, 在0.05~2.00 mg/L浓度范围内, 各元素的吸光度与浓度呈良好的线性关系(相关系数 r 0.9993), 本方法检出限在0.3~13.2 $\mu\text{g/g}$ 之间, 加标回收率在76.7%~100.0%之间。将该法应用于实际蛤蚧样品中上述元素的测定, 测定结果表明, 蛤蚧不同身体部位中6种元素含量有所不同, Fe、Mn元素在四肢中的含量最高, Cu、Zn、Cr元素在头部中含量最高, Ni元素在躯干中的含量最高。**结论** 本方法满足实际样品的分析要求, 且较之常规锐线光源原子吸收光谱技术在保证分析准确度的同时, 大大提升了分析效率。本方法可以对中药重金属污染风险监测提供借鉴。

关键词: 蛤蚧; 连续光源; 原子吸收光谱法; 金属元素; 顺序测定

Sequential determination of Cu, Fe, Zn, Mn, Ni and Cr in different parts of *Gekko gekko* L. by continuum source atomic absorption spectrometry

LIU Cong, ZU Wen-Chuan*, WU Yan-Wen, WANG Yu

(Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Centre for Physical & Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: Objective To determine Cu, Fe, Zn, Mn, Ni and Cr content sequentially in different parts of *Gekko gekko* L. by continuum source atomic absorption spectrometry (CS-AAS). **Methods** CS-AAS technique assisted with microwave digestion were adapted to determine 6 kinds of metallic element. **Results** Under the optimized conditions, the absorbance of each element was in favorable linear relationship with the concentration in the range of 0.05~2.00 mg/L, the correlation coefficients were no less than 0.9993. The detecting limits for all the element of the proposed method were in the range of 0.3~13.2 $\mu\text{g/g}$. The spiked recoveries for the *Gekko* samples were in the range of 76.7%~100.0%. This method was also used to analyze real samples, and it showed that the content of 6 kinds of element in different parts of *Gekko* were diverse. The content of Fe and Mn were higher in limbs, the content of Cu, Zn and Cr were higher in head, and the content of Ni was higher in body. **Conclusion** Compared with traditional sharp line source AAS technique, the analytic efficiency was obviously improved by this method. Reference can be provided by this method for heavy metal pollution risk monitoring of traditional Chinese medicine.

*通讯作者: 祖文川, 工程师, 主要研究方向为理化分析。E-mail: zuhongshuai@126.com

*Corresponding author: ZU Wen-Chuan, Engineer, Beijing Centre for Physical & Chemical Analysis, No. 27, West 3rd Ring North Road, Haidian District, Beijing 100089, China. E-mail: zuhongshuai@126.com

KEY WORDS: *Gekko gecko* L.; continuum source; atomic absorption spectrometry; metallic element; sequential determination

1 引言

蛤蚧(*Gekko gecko* L.)是一味传统滋补中药,为脊索动物门爬行纲壁虎科动物蛤蚧的干燥体,含有多种微量元素,2010版国家药典载其具有多种功效^[1]。传统中医认为,蛤蚧身体不同部位药用价值不同,尾部功效最佳,头部和足部含毒^[2,3]。由于中药中附着的重金属会通过沉淀、络合、耦合等反应从药物中析出,近年来,国内外特别关注中药重金属超标可能对人体造成的危害^[4]。范玉林、骆航等^[5,6]采用原子吸收光谱技术进行了蛤蚧头部、躯干、尾部等各部位铁、铜、锌、锰等元素的测定,但常规原子吸收光谱法无法实现多元素的顺序分析,分析效率较低;姚佳宁等^[7]使用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定了蛤蚧体内多种微量元素,但对于可能有毒的头部、足部,未作详细的重金属含量分析研究。

连续光源原子吸收光谱仪(continuum source atomic absorption spectrometer, CS-AAS)使用高强度短弧氙灯作为连续光源,较常规原子吸收光谱法,具有无需更换光源、分辨率高、分析速度快、方便操作等优点,较之 ICP-MS,在保证多元素快速分析的同时,分析成本大大降低。近年来该法被广泛用于食品、药物、生物以及环境样品中金属元素的检测^[8-10]。任婷等^[11]使用 CS-AAS 方法直接测定食品中多种金属元素, Nunes 等^[12]比较了 CS-AAS 和电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中多种元素结果的一致性,结果较好。本文采用微波消解技术对蛤蚧样品进行预处理,通过 CS-AAS 法测定了蛤蚧不同部位中铜、铁、锌、锰、镍、铬等6种金属元素含量。

2 材料与方法

2.1 实验材料

市售蛤蚧样品(干燥体,产地安徽亳州)。

2.2 试剂

实验用硝酸、过氧化氢均为优级纯; Cu、Fe、Zn、Mn、Ni 和 Cr 标准储备液: 100 μg/mL(国家标准物质中心); 实验用水为高纯去离子水(电阻率 > 18.2 MΩ·cm); 所用玻璃仪器均经 5%的硝酸浸泡 24 h 以

上,并用高纯去离子水清洗干净。

2.3 仪器与设备

高分辨率连续光源原子吸收光谱仪(ContrAA 300, 德国 JENA 公司); 微波消解系统(MD5-10, 上海新仪微波化学科技有限公司); 高速万能粉碎机(DFT-50, 温岭市林大机械有限公司)。

2.4 标准系列溶液的配制和样品处理

标准系列溶液配制: 分别移取 0.00、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00 mL 各元素 AAS 分析用标准储备液至 100 mL 容量瓶中, 各加入 5.0 mL 浓硝酸, 用去离子水定容至刻度, 摇匀放置。标准系列溶液中各元素含量分别为 0.00、0.05、0.10、0.50、1.00、2.00 mg/L。

样品处理: 将风干的中药蛤蚧样品去除杂质, 分解成头、躯干、尾、四肢等部位, 用高速粉碎机绞碎成均匀的微细粉末。准确称取 0.5000 g 样品, 置于聚四氟乙烯(PTFE)消解罐中, 加入 5 mL 硝酸和 1 mL 双氧水。最佳升温程序下, 进行微波消解。消解完毕, 在电热板上加热, 待杯中消解液剩余 2~3 mL 左右时取下, 冷却至室温后转移到 25 mL 比色管中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀放置。样品空白平行进行。

2.5 仪器主要工作参数

CS-AAS 法对每种元素的测定都可以选择多条特征谱线, 根据样品中各元素的含量水平, 在保证没有显著光谱干扰的前提下, 尽可能选择各元素的灵敏线。乙炔流量、火焰高度等参数由仪器自动优化完成。优化后各元素分析条件见表 1。

3 结果与讨论

3.1 微波消解条件

样品的消解程度直接影响其测定结果。考虑到样品中有机物的含量、消解后生成盐的溶解性、所选用酸的空白值等因素, 本实验选用硝酸和过氧化氢为混合消解酸, 进行梯度升温消解。实验结果表明: 采用 5 mL HNO₃-1 mL H₂O₂ 消解体系, 消解程序为: 100 °C 消解 10 min, 120 °C 消解 10 min, 150 °C 消解 30 min, 180 °C 消解 30 min, 最高压力 3.0 MPa 时, 消解最为彻底, 并且溶液透明澄清。

3.2 方法性能参数

测定标准系列的吸收强度,并拟合得到6种测试元素的工作曲线。连续测定空白溶液11次,计算标准偏差。根据3倍空白标准偏差对应的浓度值计算出各元素的检出限,由10倍的空白标准偏差对应的浓度值计算出各元素的定量限。对蛤蚧样品尾部进行6次平行测定,各元素含量的相对标准偏差均小于10%。结果如表2。

3.3 样品测定结果

按实验方法,对蛤蚧头、躯干、尾、四肢等不同部位样品进行分析,铜、铁、锌、锰、镍、铬等6种金属元素的测定结果见表3。

3.4 加标回收实验

为进一步说明此种方法的可靠性,选取蛤蚧躯干样品,进行加标回收率实验,结果见表4,各元素

表1 各元素的分析条件
Table 1 Optimized parameters for each element analysis

测定元素	波长(nm)	乙炔流量 (L/h)	火焰高度 (mm)	读数时间 (s)	像素数
Zn	213.857	50	6	3.0	3
Ni	232.003	55	6	3.0	3
Fe	248.327	60	6	3.0	3
Mn	279.482	80	6	3.0	3
Cu	324.754	50	6	3.0	3
Cr	359.349	100	8	3.0	3

表2 各元素工作曲线、检出限和定量限(n=6)
Table 2 The calibration curve, limit of detection and limit of quantification of each element (n=6)

测定元素	工作曲线	线性相关系数 r	检出限 LOD $w/(\mu\text{g/g})$	定量限 LOQ $w/(\mu\text{g/g})$	相对标准偏差 RSD/%
Cu	$A=0.0458C-0.0003$	0.9999	1.5	5.0	0.9
Fe	$A=0.00185C$	0.9995	13.2	44.1	3.2
Zn	$A=0.0858C+0.0047$	0.9993	2.1	6.8	8.5
Mn	$A=0.0593C+0.0003$	0.9995	0.3	0.9	3.9
Ni	$A=0.0203C-0.0001$	0.9995	1.7	5.8	2.4
Cr	$A=0.0087C+0.0007$	1	2.1	6.8	6.3

表3 蛤蚧不同部位中6种金属元素含量测定结果(n=3)
Table 3 Results of 6 kinds of elements determined in different parts of *Gekko gecko* L. (n=3)

元素种类	蛤蚧不同部位测定值			
	头 $w/(\mu\text{g/g})$	躯干 $w/(\mu\text{g/g})$	尾 $w/(\mu\text{g/g})$	四肢 $w/(\mu\text{g/g})$
Cu	74.2	41.4	17.8	14.7
Fe	187.0	126.2	202.7	326.2
Zn	84.0	65.1	45.0	80.8
Mn	2.8	1.6	3.7	9.7
Ni	10.6	11.2	4.5	5.2
Cr	0.8	0.2	0.3	0.2

表 4 加标回收率结果
Table 4 Results of spiked recovery

测定元素	加标量/($\mu\text{g/g}$)	回收量/($\mu\text{g/g}$)	回收率/%	测定元素	加标量/($\mu\text{g/g}$)	回收量/($\mu\text{g/g}$)	回收率/%
Cu	100.0	95.9	95.9	Ni	5.00	4.76	95.2
Zn	100.0	76.7	76.7	Mn	5.00	4.84	96.8
Fe	100.0	100.0	100.0	Cr	5.00	4.79	95.8

回收率在 76.7%~100.0%之间, 表明本方法满足对蛤蚧样品中金属元素检测准确可靠。

4 讨 论

CS-AAS 法是一种操作简便、分析成本较低、并且适用于多种元素顺序测定的微量分析技术。微波消解是一种实用、快速、试剂消耗少、可以有效避免挥发损失和沾污的样品预处理手段。在保证准确分析的前提下, 两者结合应用于元素测定可以节省分析时间, 提高分析的准确度和精密性, 提升分析效率。本文使用微波消解技术处理蛤蚧样品, 通过 CS AAS 法对蛤蚧头、躯干、尾、四肢等部位铜、铁、锌、锰、镍、铬等 6 种金属元素含量进行检测。测量结果表明: 微波消解 CS-AAS 法可以很好地应用于蛤蚧中金属元素的含量分析, 该方法可以为中药蛤蚧质量控制和重金属毒害风险控制提供参考和借鉴。实验结果表明, 实验所选蛤蚧样品不同身体部位中 6 种元素含量有所不同, Fe、Mn 元素在四肢中的含量最高, Cu、Zn、Cr 元素在头部中含量最高, Ni 元素在躯干中的含量最高。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Chinese pharmacopoeia [M]. Beijing: Chinese Medical Science and Technology Press, 2010.
- [2] 朱华, 王孝勋. 蛤蚧的研究进展[J]. 中药材, 2002, 25(4): 295-297.
Zhu H, Wang XX. The research progress of *Gekko* [J]. J Chin Med Mater, 2002, 25(4): 295-297.
- [3] 王锦刚, 李春梅. 蛤蚧的研究进展[J]. 卫生职业教育, 2007, 25(8): 141-142.
Wang JG, Li CM. The research progress of *Gekko* [J]. Health Voc Educ, 2007, 25(8): 141-142.
- [4] 张俊清, 刘明生, 符乃光, 等. 中药材微量元素及重金属研究的意义与方法[J]. 中国野生植物资源, 2002, 21(3): 48-49.
Zhang JQ, Liu MS, Fu NG, et al. Research significance and method for the microelement and heavy metal in Chinese crude drugs [J]. Chin Wild Plant Resour, 2002, 21(3): 48-49.
- [5] 范玉林, 王海波. 蛤蚧体与蛤蚧尾化学成分的比较[J]. 中成药, 1989: 35-36.
Fan YL, Wang HB. Chemical composition comparison between body and tail of *Gekko* [J]. Chin Patent Med, 1989: 35-36.
- [6] 骆航, 李玉婷, 孙兴力. 蛤蚧不同部位化学成分及药理作用的比较[J]. 湖北民族学院学报(医学版), 2010, 27(2): 10-12.
Luo H, Li YT, Sun XL. The comparison between chemical composition and pharmacological action of different parts on *Gekko* [J]. J Hubei Univ Nat (Med), 2010, 27(2): 10-12.
- [7] 姚佳宁, 付先军, 杨立业, 等. ICP-MS 快速测定蛤蚧中 32 种元素[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(5): 49-52.
Yao JN, Fu XJ, Yang LY, et al. Determination of 32 elements in *Gekko* by ICP-MS using microwave digestion for sample preparation [J]. Guangdong Trace Element Sci, 2010, 17(5): 49-52.
- [8] 肖波, 陈子学, 齐璐璐, 等. 连续光源原子吸收光谱仪在测定土壤有效态锌、锰、铁、铜中的应用[J]. 现代科学仪器, 2007,(6): 108-110.
Xiao B, Chen ZX, Qi LL, et al. Determination of Zn, Mn, Fe, Cu in soil by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) [J]. Mod Sci Instrum, 2007, (6): 108-110.
- [9] 高向阳, 王银娟, 卢彬. 微波消解-连续光源原子吸收法快速顺序测定枸杞果中的 6 种金属元素[J]. 食品科学, 2011,(16): 229-232.
Gao XY, Wang YJ, Lu Bin. Determination of 6 metallic elements in *Lycium barbarum* by microwave digestion-atomic absorption spectrophotometry [J]. Food Sci, 2011, (16): 229-232.
- [10] Filho VRA, Neto JAG. Different lubricating oil treatments for the determination of Cu, Cr, Fe, Ni, Sb, Pb, and Zn by HR-CS FAAS

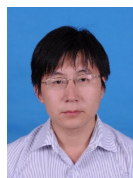
- [J]. *Anall Let*, 2008, 41(9): 1555–1570(16).
- [11] 任婷, 赵丽娇, 曹珺, 等. 高分辨连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定食品中铅、镉和铬含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2566–2571.
- Ren T, Zhao LJ, Cao J, *et al.* Determination of Pb, Cd and Cr in food by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2012, 32(9): 2566–2571.
- [12] Nunes LS, Barbosa JTP, Fernandes AP, *et al.* Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation [J]. *Food Chem*, 2011, 127(2): 780–783.
- [13] 王书兰, 王永, 陈尚龙, 等. 直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定白酒中铬、铜、铅含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(4): 322–325.
- Wang SL, Wang Y, Chen SL, *et al.* Detection of Cr, Cu and Pb in white spirit by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrophotometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2012, 3(4): 322–325.
- [14] 张振燕, 张美琴, 吴光红, 等. 江苏淮安地区克氏原螯虾的重金属污染调查与分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2012, 3(4): 317–321.
- Zhang ZY, Zhang MQ, Wu GH, *et al.* Survey and assessment of heavy metal pollution of *Procambarus clarkii* in Huai'an area[J]. *J Food Saf Qual*, 2012, 3(4): 317–321.
- [15] 王北洪, 马智宏, 冯晓元, 等. 北京市蔬菜重金属含量及健康风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, (7): 2736–2745.
- Wang BH, Ma ZH, Feng XY, *et al.* Concentrations and health risk evaluation of heavy metals in vegetables in Beijing [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, (7): 2736–2745.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



刘聪, 研究实习员, 主要研究方向为仪器分析。
E-mail: liucongxd@hotmail.com



祖文川, 工程师, 主要研究方向为理化分析。
E-mail: zuhongshuai@126.com