

原子荧光光谱法测定金银花药材中砷、铋、锑含量

张博雯*, 赵珂颖, 邵香敏, 毛雅君

(郑州工业应用技术学院, 新郑 451100)

摘要: **目的** 建立原子荧光光谱法测定同一批金银花药材中重金属以及类金属含量是否符合标准, 为抗病毒中药资源的安全性提供理论支持。**方法** 利用原子荧光光谱法(AFS)测定金银花中砷、铋、锑的含量。通过更加便捷、快速的微波消解法对金银花样品进行预处理, 绘制标准曲线, 并使用原子荧光光谱法对金银花中重金属以及类金属含量进行测定。**结果** 砷的标准曲线方程为: $y=109.11x+5.3162$, $r^2=0.9999$, 铋的标准曲线方程为: $y=85.8956x+10.414$, $r^2=0.9991$, 锑的标准曲线为: $y=88.683x-9.459$, $r^2=0.9994$, 得出金银花中砷、铋、锑的含量依次为 0.0298 mg/kg、0.0365 mg/kg、0.1569 mg/kg。测得砷、铋、锑的检出限依次为 0.0746 $\mu\text{g/L}$ 、0.0379 $\mu\text{g/L}$ 、0.1575 $\mu\text{g/L}$; 测得砷、铋、锑的加标回收率分别在 98.3%~100.14%、97.80%~102.60%、98.24%~102.56% 之间。**结论** 金银花样品中砷、铋、锑的含量符合限定标准, 该方法具有操作简便、灵敏度高、准确度高等优点, 适用于金银花中重金属以及类金属含量的测定。本研究为金银花的质量控制及安全评价提供了有效的技术手段。

关键词: 金银花; 原子荧光光谱法; 重金属以及类金属污染

0 引言

金银花是忍冬科忍冬属植物忍冬(*Lonicera japonica* Thunb)及同属多种植物的干燥花蕾^[1], 幼枝为暗红褐色, 表面覆盖着粗糙的硬毛, 叶子触感纸质, 形态多样, 有卵形、长圆状卵形等多种形态, 边缘常有糙缘毛, 叶背淡绿色等特征^[2], 金银花当中的有效成分煎剂服用后具有抗病原微生物、抗氧化、抗炎、降血糖、治疗痈肿疔疮等作用^[3]。金银花在我国有着悠久的药用历史, 目前, 以道地产区山东和河南的产量高、品质好^[4]。

金银花作为一种常用的药材, 其应用不仅局限于药用领域, 还广泛应用于食品、化妆品等多个领域^[5-6]。在食品领域, 金银花可以用来制作茶饮、蜜饯等食品, 具有清热解毒、润喉止咳等功效。在化妆品领域, 金银花提取物则被广泛用于护肤品、洗发水等产品中, 具有美白、保湿、抗衰老等功效, 因此具有较高的市场占有率。然而随着工业化和城市化的快速发展, 大量的重金属以及类金属通过各种途径进入土壤环境, 严重威胁着生态系统的健康和人类的生存。重金属以及类金属因其不易降解和生物富集特性, 能够在土壤中长期存在并积累, 金银花种植过程中也不可避免地会富集这些有害元素^[7], 因此探讨金银花中重金属以及类金属的含量是否符合国家规定限度对人们健康风险评估很有价值。而原子荧光光谱法在测定中药材中重金属以及类金属含量的研究上的优越性突出, 并在各个领域获得广泛应用^[8-11]。本文采用微波消解法, 更加方便和快速的对同一批金银花进行处理, 使用原子荧光光谱法对样品中

砷、铋、锑的含量进行测定, 为金银花的质量控制及环境保护提供科学依据, 具有重要的现实意义和学术价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料

金银花采集于河南省新乡市封丘县, 经鉴定为正品。洗净泥沙后, 于通风处阴干即得金银花原材料。

1.2 仪器和试剂

SP-1105-II PF3 原子荧光光度计(上海精密分析仪器厂); UP-II-10T 型优普系列超纯水机(成都超纯科技有限公司); BP121S 型电子分析天平(德国赛多利斯有限公司); XRS-MS-3 微波消解仪(沈阳精奥仪器有限公司); PCD-D8000 型电热鼓风干燥箱(捷呈实验仪器); MH-1000 型电热套(上海美强仪器设备有限公司); QE-100 型高速粉碎机(浙江屹立工贸有限公司)。

砷标准溶液(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 铋标准溶液(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、浓硫酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的处理

称取 0.2000 g 样品于消解罐中, 加入 6 mL 浓 HNO_3 , 置于电热板中并在 110°C 条件下, 放入微波消解仪中预消解 30 min。取出放冷至室温, 设置三步升温程序, 放置于电热板上 110°C 继续加热, 消化液呈无色或淡黄色透明态, 消解完成。将消解液置于烧杯中, 加入 5 mL 5% 抗坏血酸-5% 硫脲溶

基金项目: 本文系河南省郑州工业应用技术学院校级教育教学改革研究与实践重大项目(项目编号: JG-230107); 河南省本科高校产教融合品牌项目(项目编号: 教办高[2023]348号, No.22); 河南省郑州工业应用技术学院课程思政样板课程(项目编号: 20241460104)

* **通信作者:** 张博雯, 硕士, 研究方向为天然药物有效成分的研究及其检测。E-mail: zbw032280@163.com

液, 摇匀, 并移入 50 mL 容量瓶中, 用 5% HCl 溶液定容至刻度线, 摇匀后静置。同时做空白实验。

1.3.2 标准溶液的配制

分别移取 As、Bi、Sb 母液(均为 1000 $\mu\text{g/mL}$) 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 5% HCl 定容至刻度, 摇匀作为储备液。再次分别吸取 As、Bi、Sb 储备液 0.1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用 5% HCl 定容至刻度, 摇匀, 静置 30 min, 即得 As、Bi、Sb 标准品溶液(10 $\mu\text{g/L}$), 在电脑程序中分别设置将 As、Bi、Sb 标准品溶液用 5% HCl 稀释成 0.0000、2.0000、4.0000、6.0000、8.0000、10.0000 $\mu\text{g/L}$ 的砷、铋、锑标准系列溶液。

2 结果与分析

2.1 检出限

连续测定空白溶液 11 次, 得出 As、Bi、Sb 空白溶液荧光值的标准偏差分别为 2.7132、4.6557、1.0842, 由实验可知 As、Bi、Sb 标准曲线斜率分别为 109.11、88.68、85.82。检出限计算公式为

$$D_L = 3SD/K \quad (1)$$

公式中 SD 为空白溶液多次测量($n > 10$)时吸光度的标准偏差, K 为测定元素的灵敏度。经计算, 方法检出限 DL 分别为 0.0746、0.1575、0.0379 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 精密度

精密度的测定用相对标准偏差 RSD 表示。通过 6 次重复实验, 测量上述已知浓度的标准样品, 根据公式(2)计算其相对标准偏差(RSD), 来评估该分析方法的精密度。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(X_n - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100\% \quad (2)$$

由表 1 可知, As、Sb、Bi 的浓度平均值依次为 0.1176、0.1458、0.6284 $\mu\text{g/L}$; As、Sb、Bi 的 RSD 值依次为 2.4%、2.6%、1.9%。

2.2 稳定性实验

稳定性实验是为了评估原子荧光光度计在长时间运行或不同时间段内的性能稳定性。进行稳定性实验, 将样品放置在设定的实验条件下, 按照预定的时间间隔(30 min)对样品进行性能测试, 共测量 6 次, 测得的荧光值根据上述公式(2)分别计算其相对标准偏差(RSD), 来评估产品性能的稳定性。结果如表 2 所示。

由表 2 可知, 每隔 30 min 经计算, As、Sb、Bi 荧光值的 RSD 值依次为 2.2%、2.7%、2.3%, 稳定性较好。

在最佳测试条件下, 对金银花样品进行分析, 6 次测定的

As、Sb、Bi 的浓度平均值依次为 0.1176、0.1458、0.6284 $\mu\text{g/L}$; As、Sb、Bi 的 RSD 值依次为 2.4%、2.6%、1.9%。

表 1 精密度实验

实验次数	Bi 的浓度($\mu\text{g/L}$)	As 的浓度($\mu\text{g/L}$)	Sb 的浓度($\mu\text{g/L}$)
1	0.6312	0.1198	0.1469
2	0.6234	0.1163	0.1463
3	0.6461	0.1184	0.1479
4	0.6107	0.1124	0.1396
5	0.6232	0.1162	0.1456
6	0.6356	0.1126	0.1384
平均值	0.6284	0.1176	0.1458
RSD(%)	1.9	2.4	2.6

表 2 仪器稳定性实验

实验次数	Sb 的荧光值	As 的荧光值	Bi 的荧光值
1	23.02	18.39	46.52
2	23.83	18.10	45.83
3	23.11	18.23	47.84
4	22.22	17.49	44.70
5	23.17	17.99	45.81
6	22.21	18.69	46.91
平均值	22.93	18.15	46.27
RSD(%)	2.7	2.2	2.3

2.3 金银花中砷锑铋含量测定结果

对金银花中砷锑铋含量进行检测分析, 结果如表 3, 测得出金银花中砷、锑、铋的含量依次为 0.0298 mg/kg、0.0365 mg/kg、0.1569 mg/kg。金银花中砷的含量不超过《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》含量的限定标准^[12](As ≤ 2.0 mg/kg), 标准中并没有锑和铋含量的限定标准。

2.4 准确度实验

为了验证实验的准确性, 对金银花样品进行低、中、高 3 个浓度加标实验, 平行测定 3 次, 测得砷、锑、铋的加标回收率分别在 98.3%~100.14%、97.80%~102.60%、98.24%~102.56% 之间。在加标回收率误差范围之内, 准确度比较高。

表 3 金银花中砷、锑、铋的浓度及含量

金属元素	As	Sb	Bi
线性回归方程	$y=109.11x+5.3162$	$y=85.82x+10.414$	$y=88.683x-9.459$
相关系数 r^2	0.9999	0.9991	0.9994
荧光强度 IF	18.39	23.02	46.52
浓度($\mu\text{g/L}$)	0.1198	0.1469	0.6312
含量(mg/kg)	0.0298	0.0365	0.1569

表4 砷、铋和锑的回收率实验结果

样品	加标量(mg/kg)	加标后值(mg/kg)	回收率(100%)	平均值(100%)
砷	0.01	0.03963	98.30	99.72
	0.02	0.04982	100.14	
	0.04	0.06954	99.35	
铋	0.01	0.04628	97.80	100.11
	0.03	0.06728	102.60	
	0.05	0.08642	99.85	
锑	0.07	0.22567	98.24	100.28
	0.15	0.31074	102.56	
	0.24	0.39644	99.81	

3 讨论与结论

本研究采用微波消解法对金银花中重金属以及类金属进行提取, 使用原子荧光光谱法对河南省新乡市封丘县同一批金银花中的砷、铋、锑进行含量测定, 使得中药材中重金属以及类金属的测定在保证精确度和准确度的同时, 更加方便快捷、高效。在提取方式上, 微波消解法提取相较于传统提取方法更加简单方便, 提取效率更高, 已被广泛应用于各大化学分析领域的样品前处理中^[13]。如干法灰化法, 不足之处为所需时间长, 因高温易耗损挥发性元素, 坩埚对被测组分有吸收作用, 使得测定结果和回收率降低。湿法消解法, 该法全程敞口操作, 易引入杂质, 且初期易产生大量泡沫造成外溢, 需要通风并加强对工作人员的防护, 试剂消耗量大, 空白值偏高^[14]。微波消解法是将待测样品和消解试剂按照一定比例混合后, 放入消解罐, 置于仪器内进行消解^[15]。消解原理为用微波产生的电磁场使样品中的带极性分子以每秒数十亿次的速度来回反转、移动、相互碰撞摩擦, 这种分子间高速运动一方面促使样品中分子间的化学键断裂, 从而致使样品中的有机元素和无机元素互相溶解^[16], 同时由此产生的热量可快速完全消解样品, 达到目的。与传统的消解方法相比, 该法处理样品所需试剂少, 消解时间短, 消解效率高, 由于反应在密闭环境中进行, 杜绝了挥发性元素损失与有毒气体的排放, 在很大程度上保证了消解操作的安全。本研究也存在一些不足之处, 例如, 本方法仅对金银花中的部分重金属以及类金属进行了测定, 未涵盖所有可能存在的重金属以及类金属元素, 还应该做一些不同重金属以及类金属元素的含量测定以保障药用金银花的安全性。

参考文献

[1] 唐志强, 程雪梅, 刘谦, 等. 金银花外观性状与主要有效成分含量的相关性研究[J]. 山东农业科学, 2023, 55(11): 115-121.
 [2] 李华生, 龙鸣, 杨春华, 等. 金银花叶同步提取物总黄酮和绿原酸分离纯化研究[J]. 山东化工, 2024, 53(16): 74-77.

[3] 关秀锋, 王锐, 李晓龙, 等. 金银花的化学成分与药理作用研究新进展[J]. 化学工程师, 2020, 34(04): 59-62.
 [4] 何江龙, 林晓亮, 等. 封丘县金银花种植特点与生产统计分析[J]. 中国现代中药, 2023, 25(11): 2366-2372.
 [5] 陈美花, 黄舒喆, 等. 白茅根金银花复合果冻的研制[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(08): 129-138.
 [6] 邓明玉, 冯健如, 等. 金银花黄芪抗衰老面膜的制备[J]. 广东化工. 2018, 45(07): 96-97, 109.
 [7] 王焱. 常见中药材中6种重金属的含量分析及其健康风险评估[D]. 银川: 宁夏医科大学, 2023.
 [8] MENG WJ, WANG PL, LIU QA, *et al.* Itemized determination of As, Sb, Bi, Se, and Ge in graphite sample by HG-AFS with high-temperature microwave digestion[J]. Anal Sci, 2024, 40(06): 1071-1080.
 [9] 张美琦, 苏丹, 张嘉璇, 等. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法测定胡萝卜硒含量[J]. 科技创新与应用, 2024, 14(32): 71-74.
 [10] 黄平. 原子荧光光谱分析法在食品重金属检测中的应用及发展趋势[J]. 食品安全导刊, 2024, (35): 159-161.
 [11] 赖新鑫, 常佳宁, 王玲玉, 等. 原子荧光光谱法测定外用紫金锭中雄黄和朱砂的含量[J]. 广州化工, 2024, 52(19): 89-92.
 [12] 中国医药保健品进出口商会, 中国医学科学院药用植物所. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准: WM/T 2—2004[S]. 北京: 中华人民共和国对外贸易经济合作部, 2004.
 [13] 曾文惠. 食品理化检验中样品前处理方法探讨[J]. 质量控制, 2024, (24): 47-49.
 [14] 肖细炼, 魏立, 邵鑫, 等. 生物样品无机前处理方法研究进展[J]. 华南地质, 2023, 39(04): 746-755.
 [15] 王奇. 吉林道地药材五味子中无机元素的分布特征及风险评估[D]. 长春: 长春师范大学, 2023.
 [16] 曲鹏, 李圣勇. 提高微波消解仪加热均匀性的方法[J]. 自动化应用, 2024, 65(20): 11-14.