

# 天然药物中硒的正交设计石墨炉原子吸收测定

顾 萱(南京 210009 中国药科大学分析计算中心)

**摘要** 目的:建立天然药物中硒的含量测定方法。方法:应用正交设计法优化石墨炉原子吸收光谱硒的分析条件,特别是混合基体改进剂和石墨炉工作参数的选择。结果:线性范围为 5~100ng/ml,相关系数  $r=0.9994$ ,相对标准偏差  $RSD < 10\%$ ,用国家标准物质检验本方法,准确度和精密度良好。结论:本方法适合天然药物中硒的测定  
**关键词** 硒;石墨炉原子吸收光谱;天然药物

## Determination of selenium in natural medicine by graphite furnace atomic absorption spectrometry using orthogonal design

Gu Xuan(Gu X)(Analysis and Computer Center, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009)

**ABSTRACT OBJECTIVE:** To establish an accurate method for the determination of Selenium in natural medicine.  
**METHODS:** The conditions of measuring Se by graphite furnace atomic absorption spectrometry were optimized by using orthogonal design. Investigations on matrix modifiers and graphite furnace operating parameters were carried out.  
**RESULTS:** Linear range was 5 ~ 100ng/ml. Correlation coefficient  $r = 0.9994$ ,  $RSD < 10\%$ . Selenium in standard reference materials were determined by the method and the accuracy and precision of the method were satisfactory.

**CONCLUSION:** The method was suitable for measuring Se concentration in natural medicine.

**KEY WORDS** selenium, graphite furnace atomic absorption spectrometry, natural medicine

硒,参与生物体内许多重要的代谢过程,被称之为生命元素。它能清除生物体内的活性氧自由基,与肿瘤、癌症、心血管病、大骨节病、克山病、肝炎等的发生有密切关系。因此,天然药物中硒含量的测定十分重要。目前,国内外测硒的方法有荧光光度法,分光光度法,氢化物发生法等,关于石墨炉原子吸收法对硒的测定也有报道<sup>[2-6]</sup>,但在药物分析方面不多见。本文应用正交设计法<sup>[1]</sup>对石墨炉原子吸收光谱法进行优化,对药物中硒测定的基体改进剂及石墨炉工作参数进行了研究,建立了准确、可靠、实用可行的石墨炉原子吸收法测定党参、人参等天然药物中硒的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作参数

岛津 AA-670 原子吸收分光光度计;岛津 GFA-4B 石墨炉原子化器;岛津 ASC-60G 自动进样器;岛津 PR-4 图示打印机;硒空心阴极灯(日本滨松产)、硒分析波长:196.0nm;狭缝:0.1nm;灯电流:12mA;进样量:20 $\mu$ l。

### 1.2 试剂及试剂

硝酸(工艺超纯);高氯酸(优级纯);氯化钡(分析纯);硝酸镁(分析纯);硝酸镍(分析纯);亚沸水(自制);人参、党参等生药(中药学院杨中林副教授鉴定),桃叶(标准物质 GBW0850,中科院环化所);潞党参(标准物质 GBW09501,南开大学)。

### 1.3 样品处理

人参、党参等生药用蒸馏水、亚沸水洗净,于烘箱中 65 $^{\circ}$ C,6~8h 烘干。粉碎后各生药分别精密称重 1~2g,加入硝酸 10ml,高氯酸 3ml,于电热板上加热消化,待溶液澄清透明后再蒸至近干。冷却后移入 10ml 量瓶,加于基改剂,亚沸水定容至刻度,摇匀备用。同时制备空白溶液以消除试剂影响。

### 1.4 基体改进剂正交试验

试验采用正交表  $L_9(3^3)$ ,因素及水平见表 1,考察指标为平均吸光度值。试验方案与测定结果见表 2。

根据上述正交试验结果,本实验硒分析灵敏度达到最大的实验条件为钡 50ppm,镁 400ppm,镍 300ppm。

### 1.5 石墨炉工作参数正交试验

试验采用正交表  $L_9(3^3)$ ,因素及水平见表 3,考察指标为平均吸光度值。试验方案与测定结果见表 4。

根据正交试验结果,最佳石墨炉工作参数见表 5。

## 2 结果与讨论

表 1 基改剂正交试验因素与水平

水平	因素		
	A Pd(ppm)	B Mg(ppm)	C Ni(ppm)
1	0	800	300
2	50	0	600
3	100	400	0

表 2 基改剂正交试验方案与测定结果( $n=3$ )

试验号	因素			平均吸光度值	RSD (%)
	A	B	C		
1	1	1	1	0.089	13.1
2	3	1	3	0.230	9.3
3	2	2	3	0.240	7.5
4	1	2	2	0.081	15.0
5	3	2	1	0.153	6.7
6	2	1	2	0.253	5.6
7	1	3	3	0.117	11.5
8	3	3	2	0.228	4.4
9	2	3	1	0.272	6.2
K <sub>1</sub>	0.287	0.572	0.514		
K <sub>2</sub>	0.765	0.474	0.562		
K <sub>3</sub>	0.611	0.617	0.587		
极差	0.478	0.143	0.073		

表 3 石墨炉工作参数正交试验因素与水平

水平	因素		
	A 灰化 T( $^{\circ}$ C)	B 原子化 T( $^{\circ}$ C)	C 干燥 T( $^{\circ}$ C)
1	700	2200	120
2	850	2000	150
3	1000	1800	100

### 2.1 标准曲线

采用标准曲线法,浓度在 5,20,40,60,80 和 100ng/ml 范围内呈线性,相关系数  $r=0.9994$ ,方程  $Y=0.0026X+0.047$ ,其中  $Y$  为吸收度, $X$  为浓度(ng/ml)。

### 2.2 样品测定结果

按上述条件对人参、党参等天然中药材进行测定,结果见表 6。

### 2.3 标准物质质控测定结果

对标准物质桃叶 GBW-08501 和潞党参 GBW-09501 用上述方法与样品同时测定,结果见表 7。

由表 7 可见,测定值与参考值基本相符。同  $t$  检验

表4 石墨炉工作参数正交试验方案与测定结果(n=3)

试验号	因素			平均吸光度值
	A	B	C	
1	1	3	3	0.237
2	3	2	1	0.220
3	2	1	2	0.223
4	1	1	1	0.215
5	3	1	3	0.268
6	2	2	3	0.312
7	1	2	2	0.231
8	3	3	2	0.211
9	2	3	1	0.240
K <sub>1</sub>	0.683	0.706	0.675	
K <sub>2</sub>	0.775	0.763	0.665	
K <sub>3</sub>	0.699	0.688	0.817	
极差	0.092	0.075	0.152	

表6 样品测定结果(n=5)

样品	测得值(μg/g)					平均值(μg/g)	RSD(%)
人参 panax ginseng	0.038	0.035	0.031	0.036	0.033	0.035	4.63
党参 Changium amymloides Wolff	0.215	0.231	0.218	0.220	0.203	0.217	7.81
罗汉果 Momordica grosueneri Swingle	0.107	0.103	0.097	0.099	0.112	0.104	5.86
五味子 Schiandra chinensis	0.089	0.084	0.096	0.078	0.080	0.085	8.55

表7 标准物质测定结果( $\bar{x} \pm s, n=5, \mu\text{g/g}$ )

标准物质	参考值	本研究测定值
GBW08501	0.040	0.043 ± 0.003
GBW09501	0.370	0.396 ± 0.023

敏度的作用。表2的极差计算和表8方差分析表明,钡是本实验的重要因素,其作用机理是在硒原子形成过程中钡与硒之间构成更加稳定的中间组分,使硒原子化温度升高。因此钡的浓度宜控制在50μg/ml。Ni是不重要因素,对吸光度值影响较小,因此用量可按实际需要,在0~600μg/ml范围内选取。

表8 基改剂正交表方差分析

方差来源	差方和	自由度	均方	F	临界值	显著性
Pd	0.0397	2	0.0198	8.10	F <sub>0.05</sub> (2,4)=6.94	**
Mg	0.0035	2	0.0018	0.73	F <sub>0.25</sub> (2,4)=2.00	
Ni	0.0009	2				
误差效应	0.0089	2	0.0025*			
总和	0.0447					

注:\*Ni均方值很小,合并到误差效应中去

## 2.5 石墨炉参数的选择

对正交试验的结果进行方差分析见表9。

表5 石墨炉工作参数

程序	温度 T (°C)	时间 t (s)	升温方式 (Mode)	氩气流量 (L/min)	峰记录 (s)
干燥	100	30	Ramp	1.5	
灰化	850	20	Ramp	1.5	
原子化	2000	5	Step	0	5
净化	2500	3	Step	1.5	
冷却	0	40	Step	1.5	

法,二者置信因子分别为  $t=1.73, t=1.96$ , 选择显著性水平  $\alpha=0.05, t_{0.05,2}=4.3$ 。因为  $t < t_{0.05,2}$  证明本方法准确可靠。

## 2.4 基体改进剂的选择

硒是极易挥发元素,使用基改剂使硒稳定至更高温度并增加伴生组分的挥发性,减少由伴生组分中分子或原子谱线重叠造成的光谱干扰以及挥发和蒸汽相干扰。从表2可见,钡、镁、镍按一定比例混合的改进剂使硒在高温下具有更好的稳定性,具有提高分析灵

表9 石墨炉正交表方差分析

方差来源	差方和	自由度	均方	F	临界值	显著性
灰化 T	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	2	0.80 × 10 <sup>-3</sup>	1.78	F <sub>0.25</sub> (2,4)=2.00	
原子化 T	0.9 × 10 <sup>-3</sup>	2	0.45 × 10 <sup>-3</sup>			
干燥 T	4.8 × 10 <sup>-3</sup>	2	0.24 × 10 <sup>-3</sup>	5.33	F <sub>0.05</sub> (2,4)=6.94 F <sub>0.10</sub> (2,4)=4.32	*
误差效应	0.9 × 10 <sup>-3</sup>	2	0.45 × 10 <sup>-3</sup>			
总和	8.2 × 10 <sup>-3</sup>					

干燥温度的 F 值介于 F<sub>0.05</sub> 至 F<sub>0.10</sub> 之间,因此是影响吸光度值的显著因素。若干燥温度过高,使样品产生爆沸,样品损失而导致测定失误,若温度过低,则未完全干燥,影响下一步灰化。因此本实验干燥温度严格控制在 100°C。

## 参考文献

- 1 郑同熙. 分析化学中的数理统计方法. 北京: 科学出版社, 1986.
- 2 钱蜀, 杨九. 悬浮样品进样平台石墨炉原子吸收法测定面粉中硒. 分析化学, 1990, 18(11): 1064.
- 3 韩中豪, 谢争. 石墨炉原子吸收法测定工业废水中的硒. 光谱仪器与分析. 1991, 3: 57.

- 4 陈则树,陈雁玲.原子吸收法直接测定动物组织中硒及基体效应研究.光谱学与光谱分析,1992,10(3):69.
- 5 C. Garcia - Olalla, Robles LC, Alemany MT, *et al.* Determination of selenium in coal fly ashes by GFAAS using a cadmium - palladium chemical modifier. *Analytica Chimica*

*Acta*, 1991, 247:19.

- 6 Benling Gong, Yongming Liu, ZHuanhe Li. Determination of selenium and tellurium in nickel/palladium matrix modifier. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 304:115.

收稿日期:1998 - 05 - 11