

微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定藏药桃儿七不同部位中的微量元素

董相军¹, 张彩霞¹, 胡风祖², 迟晓峰^{2,*}

(1. 青岛职业技术学院, 青岛 266555; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810008)

中图分类号: O657.31

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2015)07-0978-03

桃儿七,小檗科桃儿七属植物,多年生草本,为我国珍稀的药用植物^[1]。桃儿七的根、茎、果实均可入药,主治妇女血瘀、胎盘不下、腰腿疼痛等症,并为《中华人民共和国药典》2010版所收载^[2]。

药材中的微量元素对人体的健康起着非常重要的作用^[3]。为实现中药的现代化,必须认清微量元素与药材的药效以及药性的关系,强化对中药材中微量元素的测定和分析^[4]。微量元素含量的测定方法主要有原子吸收光谱法、比色法和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)等^[5]。原子吸收光谱法为单元素测定,且易受基体的干扰。比色法通常操作繁琐费时。ICP-AES具有基体干扰少,线性范围宽,可进行多元素同时检测的优点,应用越来越广泛^[6-8]。文献^[9]采用原子吸收光谱法测定桃儿七中微量元素的含量,但因元素测定不全,应用有一定的局限性。本工作采用微波消解样品,ICP-AES对藏药桃儿七中不同部位的18种微量元素进行测定,旨在为桃儿七的药理药效学研究以及开发利用提供理论依据。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 725-ES型电感耦合等离子体原子发射光谱仪;AG135型电子天平;UPT-II型超纯水机;Mars 6型微波消解仪。

单标准储备溶液:铝、硼、钡、钙、钴、铬、铜、铁、钾、镁、锰、钼、钠、镍、磷、硫、锶和锌的质量浓度均为 $1.000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,使用时稀释至所需质量浓度。

硝酸为电子级纯,试验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

入射功率 1200 W ;等离子气流量 $15.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,辅助气流量 $1.50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,雾化气流量 $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;样品进样时间 30 s ,清洗时间 10 s ;泵速 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,重复3次。

微波功率为 1000 W ,微波消解程序: $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温 10 min ; $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 20 min ; $180 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$,降温 30 min 。

1.3 试验方法

供试桃儿七全草用水洗净后,阴干,备用。

取桃儿七的根、茎叶、果实,用研钵研碎,过 0.355 mm (40目)筛。称取试样 0.5000 g 置于微波消解罐中,加入硝酸 8 mL ,置于微波消解仪中按程序进行消解。消解后将试样溶液移至烧杯中,于电热板上蒸至小体积,用水定容至 50 mL 。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线的选择

同时选择多条特征谱线测定各元素,试验综合考虑分析强度及干扰情况等,选择干扰少、精密度好的谱线作为分析线。各元素的分析谱线见表1。

表1 各元素的分析谱线

Tab. 1 Analytical spectra lines of elements

元素	分析谱线 /nm	元素	分析谱线 /nm	元素	分析谱线 /nm
Al	396.152	Cu	327.395	Na	588.995
B	249.772	Fe	238.204	Ni	216.555
Ba	493.408	K	766.491	P	213.618
Ca	396.847	Mg	279.553	S	181.972
Co	238.892	Mn	257.610	Sr	407.771
Cr	357.868	Mo	281.615	Zn	213.857

收稿日期: 2014-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(41203018)

• 978 •

2.2 标准曲线和检出限

在仪器工作条件下,依次测定标准溶液系列,绘制各元素的标准曲线。结果表明:所测元素线性关系良好,相关系数在 0.999~1.000 之间。按式(1)

计算方法的检出限,结果见表 2。

$$C = K \times S_0 / S \quad (K = 3) \quad (1)$$

式中: C 为检出限; S_0 为空白样品 10 次测量值的标准偏差; S 为标准曲线的斜率。

表 2 线性参数和检出限

Tab. 2 Linearity parameters and detection limits

元素	线性范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数	检出限 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	元素	线性范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数	检出限 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
Al	10~50	$y = 134.2x + 31.2$	0.999 9	0.015	Mg	10~50	$y = 537.0x + 11.5$	0.999 6	0.009
B	1.0~5.0	$y = 431.2x + 64.4$	0.999 4	0.024	Mn	10~50	$y = 432.9x + 33.7$	0.999 5	0.021
Ba	1.0~5.0	$y = 239.7x + 57.1$	0.999 9	0.012	Mo	0.1~0.5	$y = 824.7x + 48.5$	0.999 4	0.039
Ca	10~100	$y = 491.5x + 78.2$	0.999 6	0.003	Na	10~100	$y = 651.4x + 23.0$	1.000	0.005
Co	0.1~0.5	$y = 975.2x + 47.9$	0.999 8	0.027	Ni	0.1~0.5	$y = 932.1x + 21.4$	0.999 2	0.057
Cr	1.0~5.0	$y = 562.1x + 95.1$	0.999 4	0.019	P	10~50	$y = 128.2x + 18.6$	0.999 8	0.098
Cu	1.0~5.0	$y = 389.5x + 17.9$	0.999 8	0.012	S	10~50	$y = 673.8x + 11.0$	0.999 9	0.159
Fe	1.0~5.0	$y = 452.7x + 58.9$	0.999 6	0.021	Sr	1.0~5.0	$y = 552.7x + 46.7$	0.999 8	0.013
K	10~100	$y = 452.1x + 54.1$	0.999 5	0.016	Zn	1.0~5.0	$y = 271.5x + 43.7$	0.999 3	0.011

2.3 标准样品分析

采用 GBW 10014 圆白菜标准物质验证所建方法的准确性。

结果表明:圆白菜标准物质重复测量 7 次,相对标准偏差小于 5%。测定值与标准物质的认定值一致,结果见表 3,其中 * 为 %。

表 3 标准样品的分析结果

Tab. 3 Analytical results of the standard sample

元素	认定值 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	测定值 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	元素	认定值 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	测定值 $w / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
Al	166±22	160±9	Mg	0.241±0.015*	0.237±0.011*
B	19.6±1.7	19.4±1.4	Mn	18.7±0.8	18.2±0.6
Ba	12±2	11.7±1.4	Mo	0.71±0.07	0.70±0.05
Ca	0.70±0.02*	0.67±0.04*	Na	1.09±0.06*	1.05±0.03*
Co	0.089±0.014	0.087±0.005	Ni	0.93±0.10	0.90±0.08
Cr	1.8±0.3	1.85±0.2	P	0.46±0.03*	0.44±0.05*
Cu	2.7±0.2	2.6±0.1	S	0.72±0.05*	0.75±0.04*
Fe	98±10.0	95±12	Sr	48±3.0	46±2.7
K	1.55±0.06*	1.52±0.07*	Zn	26±2.0	25±3.0

2.4 样品测定

按试验方法对样品平行测定 5 次,取其平均值,结果见表 4。

由表 4 可知:1) 不同地区的桃儿七不同部位中各元素含量皆有差异,其中含量最高的是钾、钠、磷、钙,含量均高于 1 000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;镁、铁、硫、锰、锌含量次之;钴、钼含量最低,低于 0.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2) 藏药桃儿七不同部位的微量元素含量由高到低的顺序为根、果实、茎叶。其原因与植株的生长发育及新陈代谢等密切相关。各种微量元素主要从

根吸收,从而导致微量元素在根中蓄积的最丰富;果实中生长发育迅速,各种微量元素参与到其中,使其微量元素含量也较高。

3) 不同地区的桃儿七中微量元素也显示出较明显的差异性。这与地理环境的差异以及特殊生境下植物的代谢差异有关。这种较为明显的地域差异性值得进一步深入研究。

本工作采用微波消解-ICP-AES 测定藏药桃儿七中各微量元素的含量,并分析其不同地区和不同部位的差异性,可对进一步研究桃儿七药效作用

表 4 样品的测定结果

Tab. 4 Determination results of samples

mg · kg⁻¹

元素	青海玉树县			青海大通县			西藏林芝县			西藏墨竹工卡县		
	根	茎叶	果实	根	茎叶	果实	根	茎叶	果实	根	茎叶	果实
Al	17.41	11.14	18.49	21.92	13.17	15.92	19.40	15.78	19.92	14.59	15.65	23.26
B	6.90	3.86	8.32	5.52	4.95	5.85	4.68	3.43	5.45	7.23	4.89	6.48
Ba	5.71	4.07	3.21	4.05	3.45	3.66	4.57	4.29	3.49	4.67	5.40	5.66
Ca	1 516.3	940.7	1 544.1	1 350.5	1 000.8	1 233.3	1 723.4	1 607.8	1 289.6	1 592.9	1 517.7	1 584.4
Co	0.083	0.064	0.095	0.098	0.048	0.099	0.095	0.048	0.053	0.097	0.055	0.084
Cr	14.81	11.64	15.22	12.99	14.90	13.44	10.74	11.75	14.92	12.66	15.89	16.40
Cu	7.73	3.93	5.67	5.19	4.64	4.03	9.02	7.39	5.79	13.43	4.02	5.74
Fe	96.92	101.50	179.26	111.89	90.78	125.79	135.18	105.05	184.00	115.42	95.53	176.08
K	4 310.9	3 691.5	3 838.53	4 102.1	3 351.5	3 553.9	3 966.7	3 595.2	3 618.2	4 104.6	3 477.3	4 031.6
Mg	817.3	931.5	754.2	770.6	1 001.6	823.1	723.4	965.61	636.1	835.0	1 086.7	731.59
Mn	11.08	17.52	18.89	13.52	22.30	23.59	15.04	19.03	21.63	15.68	23.03	17.19
Mo	0.11	0.19	0.12	0.15	0.15	0.16	0.21	0.27	0.22	0.16	0.27	0.25
Na	2 797.6	2 543.38	3 000.3	2 549.7	2 477.9	2 835.4	2 961.0	2 695.6	2 999.3	2 678.5	2 514.4	2 734.2
Ni	0.95	1.29	1.36	0.77	0.91	1.24	0.76	0.73	0.92	0.86	0.95	1.18
P	2 010.9	1 771.2	1 839.6	2 131.5	1 990.1	2 005.5	1 929.3	1 819.8	1 851.2	2 014.4	1 621.2	1 700.8
S	107.22	71.33	98.34	110.49	90.62	96.56	106.08	98.21	89.99	115.30	100.47	98.23
Sr	8.14	11.65	6.92	10.16	12.23	4.07	9.22	9.84	17.31	9.35	15.76	6.24
Zn	18.06	21.00	13.88	21.24	19.53	13.95	12.50	18.79	11.57	14.37	19.23	10.17

机理,以及评价其在藏药复方中的价值等方面提供参考。

参考文献:

[1] 中国科学院西北高原生物研究所. 青海植物志: 第一卷 [M]. 西宁: 青海人民出版社, 1997: 380.

[2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典一部 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 43.

[3] 王刚, 陈荣达, 林炳承. 中药中微量元素测定的研究进展 [J]. 药物分析杂志, 2002, 22(2): 151-155.

[4] ARUMUGAM R, KANNAN R R R, JAYALAKSHMI J, et al. Determination of element contents in herbal drugs; Chemometric approach [J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2372-2377.

[5] 张玉芝. 微量元素与人体健康 [J]. 微量元素与健康研究, 2004, 21(3): 56-59.

[6] 祖文川, 武彦文, 汪雨, 等. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定竹叶中 9 种必需微量元素 [J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(1): 76-78.

[7] 展向娟, 沈宇, 张尼, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定生化样品中 9 种金属元素含量 [J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(10): 1196-1198.

[8] 刘峻, 陈静茹, 秦紫明, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定文教用品中 17 种元素含量 [J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(8): 993-994.

[9] 温普红, 赵卫星, 王艳. 原子吸收光谱法测定桃儿七中微量金属元素含量 [J]. 中国医药导报, 2011, 8(24): 58-59.