

微波消解法测定别克参中微量元素的含量

陈春丽¹, 罗晓涓², 侯弈², 尚德军², 热娜·卡斯木^{1*}

(1. 新疆医科大学药学院, 乌鲁木齐 830011; 2. 新疆出入境检验检疫局, 乌鲁木齐 830063)

[摘要] 目的: 建立哈萨克族特色药材别克参中微量元素的含量测定方法。方法: 采用微波消解法, 利用 ICP-MS 分析别克参中 Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Hg, Pb 12 种微量元素的含量。结果: 各元素标准工作曲线相关系数在 0.999 3 以上, 样品分析结果的 RSD 在 1.45% ~ 3.58%, 加标回收率在 90.1% ~ 115.6%, 实验结果表明: 别克参中含有丰富的微量元素, 其中 Fe 含量最高, 其次为 Al, Zn, Mn, Cu。结论: 该法操作简单、灵敏度高、稳定性好, 能够满足别克参中微量元素的测定需要。

[关键词] 别克参; 微量元素; 电感耦合等离子体质谱

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)16-0080-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014160080

Determination of Trace Elements in *Erythronium sibiricum*'s Bulb by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

CHEN Chun-li¹, LUO Xiao-mei², HOU Yi², SHANG De-jun², Renakasimu^{1*}

(1. Pharmacy College of Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China;

2. Xinjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Urumqi 830063, China)

[Abstract] **Objective:** This study was to develop a method for determination of trace elements in *Erythronium sibiricum*'s bulb. **Method:** An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method was used for the determination of the contents of 12 trace elements in *E. sibiricum*'s bulb after microwave digestion of the samples. **Result:** Satisfactory linearity of working curves for the 12 elements was obtained, with all the correlation coefficients over 0.999 3. The precision of measurement ranged from 1.45% to 3.58%. The recoveries of detection was in the range of 90.1% to 115.6%. The results showed that *E. sibiricum*'s bulb contained rich trace elements, such as Fe, Al, Zn, Mn and Cu. **Conclusion:** The proposed method had the advantages of simplicity, speediness and sensitivity. It can satisfy the need for determination of trace elements.

[Key words] *Erythronium sibiricum*; trace elements; ICP-MS

别克参为百合科植物新疆猪牙花(又名西伯利亚猪牙花、阿尔泰山猪牙花)的干燥肉质鳞茎^[1-2]。产自新疆北部(天山地区至阿尔泰、福海),西伯利亚至中亚地区亦有分布^[1]。6月份在茎叶尚未枯萎时采挖,开水稍煮后晒干。主治体虚多病,腰膝酸软、无力。是新疆哈萨克民族历史悠久的药食两用植物之一。

国内针对别克参的研究主要集中在讨论别克参

生长环境及分布、繁殖特征、形态特征、解剖结构特征、生态适应性等^[3-6]。本文采用微波消解 ICP-MS 法分析了别克参中 12 种微量元素的含量。

1 材料

1.1 仪器 Thermo X Series 2 型电感耦合等离子体质谱(美国 ThermoFisher 公司,自带 PlasmaLab 数据处理软件),微波消解仪(美国 CEM 密闭微波消

[收稿日期] 20131217(012)

[基金项目] 新疆维吾尔自治区研究生科研创新项目(XJGR12013077)

[第一作者] 陈春丽,在读博士,讲师,Tel:0991-4365034,E-mail:ccl0326@sina.com

[通讯作者] *热娜·卡斯木,教授,Tel:0991-4362473,E-mail:renakasimu@vip.sina.com

解系统 Mars Xpress), BS-110S 型分析天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

1.2 药材与试剂 别克参药材 3 批(2011—2013 年 3 年药材各 1 批),均产于新疆阿勒泰,经新疆医科大学药学院热娜·卡斯木教授鉴定为百合科植物 *Erythronium sibiricum* (Fisch. et Mey.) Kryn 新疆猪牙花的鳞茎。

铝(Al), 铬(Cr), 锰(Mn), 铁(Fe), 锌(Zn), 砷(As), 硒(Se), 镉(Cd), 锡(Sn), 汞(Hg), 铅(Pb) ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 标准储备液购自中国计量科学研究院; Cu 标准储备液购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院; 硝酸、30% 过氧化氢均为国产优级纯, 实验用水为超纯水。消解罐及玻璃仪器均用 20% HNO_3 浸泡 24 h 以上, 并用自来水、超纯水清洗干净。

2 方法和结果

2.1 样品前处理 精密称取别克参药材粉末 0.5 g 置于微波消解罐中, 依次加入 5 mL HNO_3 和 2 mL H_2O_2 , 放置过夜, 旋紧密封后, 置于微波消解仪中按照程序进行消解。待消解结束并自然冷却至室温, 敞口放置约 1 h 后, 转移消解液并多次少量加水洗涤消解罐, 合并定容至 50 mL 量瓶中, 摇匀即为待测溶液。同法制备样品空白溶液。

微波消解仪工作程序: ①5 min 内从室温上升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 并在 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min; ②5 min 内从 100 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 并在 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min; ③5 min 内从 150 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 并在 180 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min。

2.2 ICP-MS 工作条件 功率 1 400 W, 冷却气流量(氩气) $13.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气流值(氩气) $0.85 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样锥孔径 0.8 mm, 截取锥孔径 0.4 mm, 采样深度 146 mm, 雾化气流值(氩气) $0.84 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描次数 80 次, 停留时间 10 ms, 总获取时间 44 s, 聚焦透镜 8.2 V, 总电压 3 570 V, 碰撞气流量 $4.9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 通道数 3, 提取透镜电压 94 V, 四极杆偏压 15.5 V, 六极杆偏压 18 V, 测量方式调峰测量。

2.3 标准工作曲线 精密吸取各元素标准储备溶液, 用 5% HNO_3 稀释, 配置含有不同浓度元素的混合标准溶液, 绘制工作曲线。测定过程中以钪(Sc), 锗(Ge), 铟(In), 铋(Bi) 作为内标, 仪器记录中的计算结果均经过内标回收率校准, 内标回收率在 95.124% ~ 104.999%。各元素标准工作曲线回归方程见表 1。

2.4 检出限测定 制备空白溶液 11 份, 测定空白背景响应值, 计算标准偏差。以 3 倍标准偏差除以

表 1 标准工作曲线

元素	线性回归方程	r	线性范围 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	检出限 $/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Al	$Y = 6.25X + 50.10$	0.999 9	0 ~ 200	0.024 13
Cr	$Y = 876.91X + 1 501.30$	0.999 9	0 ~ 100	0.013 49
Mn	$Y = 740.05X + 201.05$	1.000 0	0 ~ 100	0.031 94
Fe	$Y = 1 059.28X + 19 430.94$	0.999 3	0 ~ 100	0.044 84
Cu	$Y = 745.30X + 611.10$	0.999 9	0 ~ 100	0.036 50
Zn	$Y = 255.33X + 1 508.51$	0.999 8	0 ~ 100	0.027 83
As	$Y = 84.12X + 40.65$	0.999 9	0 ~ 100	0.025 42
Se	$Y = 8.29X + 1.70$	0.999 8	0 ~ 100	0.043 98
Cd	$Y = 619.41X + 2.53$	0.999 9	0 ~ 100	0.009 98
Sn	$Y = 1 435.11X + 3 371.17$	1.000 0	0 ~ 200	0.025 26
Hg	$Y = 1 484.89X + 104.17$	0.999 9	0 ~ 100	0.006 22
Pb	$Y = 23 824.25X + 6 323.69$	0.999 9	0 ~ 100	0.013 61

标准曲线斜率作为元素的检出限, 检出限见表 1。

2.5 精密度试验 精密称定别克参药材粉末 1 份, 按照 2.1 项样品前处理方法进行消解, 连续进样 5 次, 外标法定量分析, 考察方法的精密度, 各元素含量的 RSD 在 0.76% ~ 1.85%。

2.6 重复性试验 精密称定同一批别克参药材粉末 6 份, 按照 2.1 项样品前处理方法进行消解, 进样测定, RSD 在 1.45% ~ 3.58%。

2.7 加样回收率试验 精密称取已知含量的同一批别克参药材粉末 6 份, 各 0.5 g, 分别加入各元素标准混合溶液, 按照 2.1 项样品前处理方法进行消解, 进样定量分析, 计算各元素的回收率和 RSD, 结果见表 2。

2.8 微量元素测定 3 批药材中 12 元素含量测定值见表 3。

3 讨论

别克参作为新疆哈萨克民族特色药材, 在临床上已使用多年, 但国内外关于别克参研究较少, 质量标准控制仍处于空白状态, 《中国药典》2010 年版及《哈萨克药志》中均未收载。为保证别克参用药的安全、有效、可控、稳定, 针对该药材做一些基础研究是很有必要的。

微量元素可能是决定药材性味或药性的物质基础或关键, 其含量水平与中药的药性和功效有关^[7-8]。而且微量元素在生命活动中具有特别重要的生理功能^[9-10], 本文通过探讨别克参中微量元素的含量, 以期为别克参药材的品质标准和药用价值提供参考价值。

表 2 别克参中各元素加样回收率 (n=6)

元素	样品中含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	加入量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	测量值 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	回收率 /%
Al	31.85	5	36.62	95.4
Cr	0.053 66	0.05	0.099 71	92.1
Mn	9.265	10	18.275	90.1
Fe	37.55	5	42.610	101.2
Cu	1.041	1	2.275	123.4
Zn	9.328	10	20.498	111.7
As	-0.039 25	0.01	-0.028 19	110.6
Se	0.4912	0.50	0.948 70	91.5
Cd	0.044 19	0.05	0.091 34	94.3
Sn	0.002 06	0.01	0.011 64	95.8
Hg	0.033 64	0.05	0.086 34	105.4
Pb	0.386 8	0.40	0.849 20	115.6

表 3 3 批别克参药材中微量元素含量 (n=3) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	2011 年	2012 年	2013 年
Al	60.93	9.88	31.85
Cr	0.057 62	0.038 31	0.053 66
Mn	19.65	5.062	9.265
Fe	67.92	18.950	37.550
Cu	1.605	1.037	1.041
Zn	14.09	7.024	9.328
As	-	-	-
Se	0.334 4	0.346 80	0.491 2
Cd	0.035 99	0.013 92	0.044 19
Sn	-	-	-
Hg	0.036 17	0.066 23	0.033 64
Pb	0.092 09	0.055 89	0.386 80

本实验采用微波消解 ICP-MS 测定药材中的微量元素,前处理方法简单、用时少、消解透彻、环境污染小、测定结果灵敏度高、稳定性好,克服了湿法、干法消解过程中挥发性元素易损失的缺点,可准确可靠的实现多元素同时检测。由测定结果可知,别克

参药材中含有丰富的微量元素,其中 Fe 含量最高,其次为 Al,Zn,Mn,Cu,Se,含有少量的重金属元素 Cr,Cd,Hg,Pb。各元素在 3 批药材中的含量有差异,这可能与药材生长环境有关。该药材中 Al 含量较高,用药时应值得注意,大量入药有可能影响该药材的药效。重金属 Cr,Cd,Hg,Pb 含量均符合《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》重金属限量标准(重金属总量 $\leq 20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,As $\leq 2.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,Cd $\leq 0.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,Hg $\leq 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,Pb $\leq 5.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。

[参考文献]

[1] 汪发缙,唐进,陈心启,等.中国植物志.第 14 卷[M].北京:科学出版社,1980:86.

[2] 蒲瑜.阿尔泰山猪牙花[J].新疆林业,1986,7(8):6.

[3] 古丽江·贾曼拜,何春霞,古丽西拉,等.新疆猪牙花生物学特征研究[J].新疆林业,2012,29(2):17.

[4] 古丽江·贾曼拜,古丽西拉·沙菩西,张永帅,等.新疆猪牙花种子生物学特征研究[J].安徽农业科学,2012,44(9):1444.

[5] 古丽江·贾曼拜,古丽西拉·沙菩西.不同光照条件对新疆猪牙花花粉生活力及柱头可授性的影响[J].南方农业学报,2013,40(36):17543.

[6] 马智,马森,赵红艳.类短命植物新疆猪牙花解剖结构及其生态适应性的研究[J].广西植物,2012,32(3):304.

[7] 秦俊法,陈磐华.中国的中药微量元素研究 I.微量元素:一切中药的基本成分[J].广东微量元素科学,2010,17(11):1.

[8] 秦俊法,林宜贤.中国的中药微量元素研究 II.微量元素:中药有效药成分的核心组分[J].广东微量元素科学,2010,17(12):1.

[9] 王成海.人体必需微量元素的作用[J].中学生物学,2005,21(2):8.

[10] 林红.微量元素与心理健康和临床应用[J].中国实用医药,2010,5(29):223.

[责任编辑 顾雪竹]