

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2015.02.020

电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 蒙药匝迪-5 中 6 种微量元素

王海燕 赵玉英 宋娟娟

(内蒙古民族大学 化学化工学院; 内蒙古民族大学天然产物开发与废弃物利用研究所, 内蒙古 通辽 028043)

摘 要 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法对匝迪-5 中的 Al, Mn, Fe, Ni, Zn 和 Se 等微量元素的含量进行了初级形态研究。结果显示, 6 种元素中 Mn 的总提取率最高为 21.95%, Fe 的总提取率最低为 7.66%, Se 未检出。颗粒吸附率最高的是 Zn 为 14.51%, 其次是 Mn 为 3.75%。实验数据为匝迪-5 味丸中的微量元素与药效之间的关系提供参考依据。

关键词 匝迪-5; 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 微量元素; 形态研究

中图分类号: O657.31; TH744.11 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2015)02-0076-03

Determination of Trace Elements in Mongolian Medicine Zadi-5 Pill by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

WANG Haiyan, ZHAO Yuying, SONG Juanjuan

(Inner Mongolia University for the Nationalities College of Chemistry and Chemical Engineering; Inner Mongolia University for the Nationalities Institute of Natural Products and Waste Utilization Test Center, Tongliao, Inner Mongolia 028043, China)

Abstract The primary speciation analysis of six elements (Al, Mn, Fe, Ni, Zn and Se) in Zadi-5 pill was investigated by ICP-AES. The results showed that Mn had the highest extraction rates (21.95%) among all the measure elements whereas Fe had the lowest extraction rates (7.66%), and Se was not detected in this study. The particle adsorption rate of Zn was the highest (14.51%), followed by Mn (3.75%). It provided certain reference for the study of the relations between trace elements and efficacy in Zadi-5 pill.

Keywords Zadi-5 pill; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; trace element; speciation analysis

0 前言

蒙药匝迪-5 又名肉蔻五味丸, 出自蒙医经典著作《蒙医成方集》, 收录于《中华人民共和国卫生部药品标准》(蒙药分册)。匝迪-5 是心悸, 神经衰弱, 失眠, 头昏目眩, 心神不安, 疲乏无力等症状的常用药^[1-2]。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[3-5]对匝迪-5 中不同形态的微量元素

Al, Mn, Fe, Ni, Zn 和 Se 含量进行测定, 计算相关的形态参数^[6], 为该药进一步研究与推广提供有价值的科学参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪(美国俐曼公司)。

收稿日期: 2014-11-16 修回日期: 2015-01-29

基金项目: 国家自然科学基金(21261015); 内蒙古民族大学校级科研项目(NMD1209)资助

作者简介: 王海燕, 女, 硕士研究生, 主要研究天然产物化学。

* 通信作者: 赵玉英, 女, 教授, 主要从事蒙药化学的研究。E-mail: zhaoyy1961@126.com

匝迪-5(内蒙古蒙药股份有限公司,批号:120460);6种元素的标准品均由国家标准物质中心提供(并且浓度均为 $1\ 000\ \mu\text{g}/\text{mL}$),测定时按所需浓度进行稀释;浓 HNO_3 (天津市天力化学试剂有限公司)、高氯酸(天津市东方化工厂)均为优级纯;超纯水;人工胃液(HCl 和胃蛋白酶配制的 $\text{pH}=1.30$)。

1.2 仪器测定条件

仪器的最佳测定条件见表 1。

表 1 仪器的最佳测定条件

Table 1 The optimum determination conditions of the instrument

ICP-AES 的 射频频率	高频功率	等离子 观测方式	载气(雾化器) 流量	冷却气 流量
1.2 kW	27.02 MHz	水平观测	221 kPa	20 L/min

1.3 实验方法

1.3.1 煎液制备

称 50.01 g 原药 A 即匝迪-5,加超纯水 250 mL 浸泡 6 h,加热保持微沸 1 h,待温度降低后,滤掉,用热超纯水 30 mL 淋洗 3 次;滤渣烘干后记为 B,其质量为 34.66 g;滤液浓缩定容到 50 mL,得到头煎液 C(相当于 $1.00\ \text{g}/\text{mL}$ 原药)。称取头煎残渣 B 的 $1/5$ (其质量为 6.93 g)作为 B 的测试样;往另外 $4/5$ 中加 100 mL 超纯水,浸泡 8 h 后,加热保持微沸 1.5 h,过滤得到滤渣 D 烘干后记为二煎残渣 D,其质量 23.91 g,得到滤液浓缩至 40 mL,记为二煎液 E(E 相当于 $1.00\ \text{g}/\text{mL}$ 原药)。

分别量取 25 mL 溶液 C,31.25 mL 溶液 E,稀释到 50 mL,混合均匀、离心;离心液用 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜进行抽滤;滤液为测试液 F(相当于 $0.50\ \text{g}/\text{mL}$ 的原药),残渣烘干后、称取重量,得到测试的颗粒物 G,其质量为 1.92 g。

1.3.2 人工胃液萃取

称 1.00 g 匝迪-5,加入 25 mL 人工胃液,温度设定在 $37.0\ ^\circ\text{C}$,震荡 1 d 左右,用 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜进行抽滤,滤渣即为人工胃液提取的颗粒物(胃固),滤液为人工胃液提取的可溶态(胃液)。

1.3.3 样品消化

量取溶液 C,E 各 10 mL,并分别浓缩至 5 mL;可溶态(胃液)浓缩至 5 mL;颗粒物(胃固)称取 0.30 g;称匝迪-5,残渣 B,D,颗粒物 G 各 0.50 g,分别置于 50 mL 烧杯中,分别往烧杯 A,B,C,D,E,G,可溶态(胃液)和颗粒物(胃固)中加 25 mL 混酸,混酸溶液为 HClO_4 与浓 HNO_3 的体积比为 $1:4$ 的混合液,放置 1 d,消化至透亮近干,待温度降低后用 $\text{HNO}_3(2\%)$ 溶液转移、定容至 50 mL 容量瓶中。

2 结果与讨论

2.1 药物浸出情况

按流程从匝迪-5 原药 A 得到头渣 B、二渣 D 和颗粒物 G。按照头煎浸出率 $\% = \frac{\omega_A - \omega_B}{\omega_A} \times 100\%$;

总浸出率 $\% = \frac{\omega_A - \omega_D}{\omega_A} \times 100\%$ ^[6],得到结果列表 2。

表 2 匝迪-5 浸出情况

Table 2 Leaching conditions of Zadi-5 pill($n=5$) /g

原药 (A)	头渣 (B)	二渣 (D)	颗粒物 (G)	头煎浸出率/ %	总浸出率/ %
50.01	34.66	23.91	1.92	30.69	52.19

2.2 工作曲线和检出限

各标准系列溶液浓度按照由小到大的顺序在仪器最优的条件下进行测定,并绘制标准曲线。选择最优特征谱线,得到相应元素的线性范围及检出限,具体数值见表 3。

表 3 被测元素的回归方程和检出限

Table 3 Regression equation and detection limits of the method

元素	特征谱线/nm	回归方程	线性范围	R	检出限 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Al	309.271	$Y=5.9 \times 10^{-6} X - 9.0 \times 10^{-2}$	0.01~5.0	0.999 7	0.002 4
Mn	257.610	$Y=X - 3.0 \times 10^{-4}$	0~30	0.999 1	0.000 5
Fe	259.940	$Y=1.000 1 X - 4.0 \times 10^{-4}$	0~50	0.999 2	0.001 1
Ni	231.604	$Y=X + 6.1 \times 10^{-5}$	0~5	0.999 1	0.001 1
Zn	202.548	$Y=0.923 1 X + 1.2$	0~30	0.999 6	0.000 4
Se	196.090	$Y=0.999 1 X + 4 \times 10^{-5}$	0~5	0.999 0	0.003 2

2.3 精密度和准确度实验

对同一样品,在其中加入 5 个浓度水平的标准溶液,按照实验方法处理样品,5 次加标回收的实验

结果表明,加标回收率在 $95.21\% \sim 104.57\%$,相对标准偏差(RSD)在 $0.19\% \sim 4.1\%$ 。故该分析方法具有较好的精密度和准确度。

2.4 初级形态分析结果

将各消解好的样品,用等离子发射光谱仪对匝迪-5中各种形态的6种元素进行测定,结果见表4。

表4 初级形态分析测定结果

Table 4 Results of primary speciation analysis /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

样品	Al	Mn	Fe	Ni	Zn	Se
原药(A)	125.20	17.00	172.40	0.80	17.60	-
头渣(B)	176.90	18.50	220.30	1.00	20.70	-
头煎液(C)	5.37	2.33	8.43	0.08	2.08	-
二渣(D)	222.20	25.20	290.80	1.20	29.10	-
二煎液(E)	3.78	1.40	4.78	0.06	1.46	-
颗粒物(G)	42.70	16.60	102.70	0.60	66.50	-
可溶态(胃液)	2.91	1.32	4.66	0.05	1.74	-
颗粒物(胃固)	190.00	2.33	270.17	0.83	12.17	-

从表4可知,匝迪-5中的各元素在不同形态中的含量差别很大。在原药中各微量元素的含量顺序为: $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Ni}$, Se未检出,这6种元素均是人体所必需的微量元素。其中元素Fe高达 $172.40 \mu\text{g}/\text{g}$,能够参与体内氧的转运以及交换,并且能够维持机体正常的造血功能,所以铁元素对人体有非常重要的意义。Zn元素的含量也较高为 $17.60 \mu\text{g}/\text{g}$,人体所有的器官都含有Zn元素,其中毛发、皮肤以及骨骼等组织中含量比较多,Zn能够参与多种酶的合成,例如DNA聚合酶等,所以Zn的含量多少与人体健康密切相关。头渣以及二渣中元素Al, Mn, Fe, Ni和Zn的含量都大于原药中的含量,但是头渣和二渣中Mn和Ni两种元素的含量只是略高于原药,这说明Mn和Ni更易被浸出,而Fe, Al, Zn可能以某种形态被吸附或裹藏在渣中,所以不容易被浸出。

据参考文献[6-7]中所述,形态分析参数有提取率(T)、残留率(L)、颗粒吸附率(U)和浸留比(Q)。采用文献[2]中公式计算相应的形态分析参数,结果见表5。

表5 初级形态分析参数

Table 5 Primary speciation analysis parameters /%

成分参数	Al	Mn	Fe	Ni	Zn	Se
头煎提取率 T_1	4.29	13.71	4.89	10.00	11.82	-
二煎提取率 T_2	3.02	8.24	2.77	7.50	8.30	-
总提取率 T	7.31	21.95	7.66	17.50	20.12	-
头煎残留率 L_1	97.93	75.42	88.56	86.63	81.51	-
二煎残留率 L_2	84.85	70.87	80.65	71.72	79.05	-
颗粒吸附率 U	1.31	3.75	2.29	2.88	14.51	-
头煎浸留比 Q_1	0.04	0.18	0.06	0.12	0.15	-
二煎浸留比 Q_2	0.04	0.12	0.03	0.10	0.10	-
总浸留比 Q	0.09	0.31	0.09	0.24	0.25	-
$T_1 + L_1$	102.22	89.13	93.45	96.63	93.33	-
$T_1 + T_2 + L_2$	92.16	92.82	88.31	89.22	99.17	-

从表5可知,总提取率最大为Mn(21.95%),其次是Zn(20.12%),最低的是Al(7.31%)。提取

率所表示的就是该药的实际服用部分,是其实际能够发挥的药效以及对人体的毒性的作用量。 Mn^{2+} 为生物体中重要的微量元素,有望成为具有良好应用前景的SOD模拟物而应用于工农业生产中[8]。

各微量元素的颗粒吸附率在1.31%~14.51%,其中Zn的颗粒吸附率最高,这说明Zn比较容易被吸附于胶体上而被滤膜截留。Al的颗粒吸附率最低。

浸留比的大小是该元素能不能够发挥药效的一个标志,浸留比最大的元素可近似认为是该药中作用最大的元素。总浸留比最大的为Mn(0.31),其次是Zn(0.25),Fe和Al最小。所以,在匝迪-5这6种元素中,作用最大的元素是Mn。

3 结论

采用电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)能同时测定蒙药匝迪-5种元素铝、锰、铁、镍、锌和硒的含量,并且这种分析方法准确、快速、精密度高可以广泛应用于蒙药的多种元素的初级形态分析。

匝迪-5中任何一种微量元素对人体的作用都不可以忽视。研究蒙药匝迪-5中微量元素的初级形态分析能够为进一步探讨与研究微量元素与人体健康之间的关系提供实验依据。

参考文献

- [1] 吴双英,白玉霞,哈旦宝力高. 蒙药匝迪-5味丸的研究进展[J]. 民族医药杂志,2009,5(5):63-66.
- [2] 王海燕,赵玉英蒙药匝迪-5中有害金属元素的初级形态研究[J]. 中国无机分析化学,2014,4(4):1-3.
- [3] 胡雪梅,郭荣辉,李晖. 川芎中微量元素的初级形态分析[J]. 化学研究与应用,2004,16(6):32-33.
- [4] 张光华. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定纯银中镉、铋、铁、铅、锑、钡、硒、碲[J]. 中国无机分析化学,2013,3(2):63-65.
- [5] 热孜万古丽,全小盾,秦婷,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定铅锭中11种杂质元素[J]. 中国无机分析化学,2012,2(1):74-76.
- [6] 周天泽. 中草药微量元素形态分析的几个问题[J]. 中草药,1990,20(10):37-42.
- [7] 赵玉英,张良,孙福祥,等. 槟榔十三味丸中微量元素的初级形态分析[J]. 化学试剂,2014,36(2):150-152.
- [8] 廖升荣,卢其明,刘小平,等. $\text{Mn}(\text{II})$ -氨基酸配合物的合成及其SOD活性[J]. 化学研究与应用,2005,18(2):173-176.