

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定蒙药四味土木香散中 17 种元素的含量

乌兰其其格¹ 宝力道¹ 赵玉英^{2*}

(1 赤峰学院 化学化工学院, 内蒙古 赤峰 024000;

2. 内蒙古民族大学 分析测试中心, 内蒙古 通辽 028000)

摘 要 采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定蒙药四味土木香散中 17 种常量、微量及重金属元素的含量,并对 17 种元素加标回收实验进行了研究测定,结果显示在四味土木香散中 P 和 Ca 含量较高,富含 K、Mg、Na 等营养元素,Pb、Cd、Hg、Cu 等重金属元素均低于国家标准规定。研究一方面为四味土木香散的疗效寻找依据,另一方面为拓展四味土木香散的应用范围提供有效依据。方法简便快捷、准确、精密度高、重复性较好且稳定。

关键词 ICP-AES;四味土木香散;多元素;同时测定

中图分类号:O657.31;TH744.11 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2016)01-0062-03

Simultaneous Determination of Seventeen Elements in Mongolian Medicine *SiweiTumuxiang* Powder by ICP-AES

WU Lanqiqige¹, BAO Lidao¹, ZHAO Yuying^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chifeng University, Chifeng, Inner Mongolia 024000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for Nationalities
Natural Product Development and Waste Utilization, Tongliao, Inner Mongolia 028000, China)

Abstract The contents of seventeen major, minor and heavy metal elements were simultaneously measured, and the recovery tests were also carried out. The results showed that the contents of P and Ca are relatively high, but the contents of Pb, Cd, Hg, Cu, etc are all lower than the national standards. On the other hand, *Siweitumuxiang* powder is rich in nutrient elements such as K, Mg, Na, etc. This method is simple, convenient and accurate. It has high precision, good repeatability and stability, which providing effect evidence not only for verifying the efficacy of *Siweitumuxiang* powder, but also for developing its application scope.

Keywords ICP-AES; *Siweitumuxiang* powder; multi-elements; simultaneous determination

0 前言

四味土木香散是具有悠久历史的蒙药制剂,临

床功效是清瘟解表作用。主要用于瘟病初期、发热头痛、咳嗽口干、咽喉疼痛、胸胁作痛等病症^[1]。除此之外,该制剂还对水肿、过敏抗炎症、肿瘤、呼吸系

收稿日期:2015-10-08 修回日期:2015-12-07

基金项目:内蒙古自然科学基金(2015MS0221);通辽市与内蒙古民族大学科技合作项目(SXYB2012032)资助

作者简介:乌兰其其格,女,讲师,主要从事分析化学、蒙药化学研究。

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

统疾病、肝病、胃病、粘虫病、皮肤病等有一定的功效^[2-3]。该方在许多蒙医经典著作中有记载,在这些著作中,主要记载了其制法和功效等方面的内容,而对制剂中的各种元素的含量分析以及元素含量与药效关系尚未见报道。蒙药中所含的各种微量及常量元素与其疗效有直接关系,它对阐明蒙药的各种性质及蒙药药材质量提供科学依据。电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法具有准确度高和精密度高、检出限低、测定快速、线性范围宽、电离和化学干扰少、可同时测定多种元素等优点^[3-4]。因此本研究采用上述方法研究了四味土木香散中的各种元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器材料与试剂

Prodigy XP 型 ICP-AES(美国俐曼公司);MWS-2 型红外测温微波压力消解系统(德国 Berghof 公司);蒙药四味土木香散(内蒙古蒙药股份有限公司产品,批号为 081211);研究中所用各元素标准储备溶液均为国家标准物质研究中心产品。 HClO_4 和 HNO_3 均为优级纯,实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

仪器的最佳测定条件为:载气(雾化器)压力 221 kPa,光室温度 34 $^{\circ}\text{C}$,冷却气流量 20 L/min,射频功率 1.2 kW,高频频率 27.02 MHz,溶液提升量 1.2 L/min,等离子观测方式为水平观测,绘制工作曲线并计算各元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 分析谱线波长的选择

在实验中,每种元素测定时仪器会显示多条谱线波长可用,为了得到准确的测定结果,考虑共存元素的干扰等因素,最后确定最佳的分析线的波长及扣背景点。元素 Na、Ca、Zn、Cu、Mg、Al、Fe、P、K、Si、Se、Ba、Mn、Ti 的选择的谱线波长见参考文献^[4-6],Pb、Hg 和 Cd 谱线分别为 220.351、184.950、228.802 nm。

2.2 标准溶液的配制

分别配制 50.0 mg/L 的 Na、Ca、Zn、Cu、Mg、Al、Fe、P、K、Si、Se、Ba、Mn、Cd、Ti、Hg 及 Pb 的混合标准溶液,并用 HNO_3 (1%) 定容。测定时取适量的标准溶液稀释成所需浓度的标准工作溶液。

2.3 溶样方法的选择

四味土木香散元素含量测定的重要误差来源为

试样的预处理方法,本实验采取两种方法进行预处理,并进行对比研究,一种是称取 5.1 g(精确至 0.000 1 g)四味土木香散于坩埚中的小火炭化,再在高温炉中,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下使之灰化,灰化样品放至室温,加入用 25 mL HNO_3 和高氯酸(5:1)的混合液,在电热板上用小火消化至干,以硝酸(1%)定容,配制成 100 mL 溶液,摇匀,并测定样品空白。另一种方法是称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)四味土木香散放入耐高温高压的反应罐中,再加入 5.0 mL HNO_3 和高氯酸(5:1)的混酸消化,微波设定程序见表 1,进行消化后,放至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,将反应罐用超纯水淋洗 3 次,均倒入容量瓶中定容,摇匀,同时做样品空白。实验结果表明,选择直接灰化法处理样品的测定结果优于微波消解法处理样品的测定结果,故实验选择直接灰化法处理样品。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

步骤 Procedure	1	2	3
控制温度/ $^{\circ}\text{C}$ Control temperature	120	150	180
控制时间/min Control time	10	20	15

2.4 方法的检出限、精密度及加标回收实验

方法的检出限按文献^[7]的方法测定,17 种元素的检出限范围为 0.20~96.40 $\mu\text{g/L}$ 。取一定量灰化后的消化供试液,加入一定浓度相应元素的标准溶液,按仪器最佳工作条件测定各元素含量,每个样品平行测定 5 次,计算加标后的回收率和相对标准偏差(RSD)。加标回收率范围为 95.2%~102.7%,RSD 在 1.8%~3.6%(表 2)。实验结果表明,方法完全符合测试要求,检测数据是可靠和准确的。

2.5 四味土木香散中各元素含量

本研究首次同时测定了蒙药四味土木香散中常量、微量和重金属等 17 种元素的含量。采用了传统的灰化法和现代的微波消解法对蒙药四味土木香散进行了预处理,然后在仪器最佳条件下测定,测定两种供试液即四味土木香散中常量、微量和重金属等 17 种元素的含量,同时测定两种空白样品,供试液的 17 种元素含量减去相应空白样品的测试量,得到的有关数据见表 3。

由表 3 结果可见,在四味土木香散制剂中 P、Ca 的含量非常高,富含 K、Mg、Na 等营养元素。研究表明人体中的钙元素与镇静、镇痛作用和抗敏抗炎作用有关,它可助放松神经,可降低细胞膜的渗透,因而可防过敏原等进入细胞。磷元素的吸收与钙的

吸收有着互相促进作用。存在于人体骨骼、细胞和血液中的镁起到保护神经的作用。

表 2 各元素的精密度与加标回收实验

Table 2 Precision and recovery tests of the method ($n=5$)

$/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

元素 Elements	含量 Measured amount	加标量 Added amount	测得总 Total measured amount	回收率/% Recovery	RSD/%
Si	22.1	30.00	50.7	97.3	2.3
Al	71.4	100.0	163.2	95.2	1.9
Cd	0.14	0.50	0.62	96.9	2.6
Na	245.6	200.0	435.7	97.8	2.1
P	115.8	150.0	261.6	98.4	2.3
K	162.5	200.0	355.6	98.1	1.8
Ca	113.8	250.0	369.4	101.5	3.2
Ti	8.3	15.00	23.1	99.1	2.5
Mn	9.2	5.00	13.84	97.5	3.6
Fe	96.7	100.0	202.0	102.7	2.9
Cu	1.5	40.00	42.3	101.9	1.9
Zn	9.7	5.00	14.2	96.6	3.0
Hg	0.3	1.00	1.26	96.9	3.5
Ba	5.9	10.00	15.58	98.0	2.4
Mg	130.2	100.0	229.5	99.7	2.0

表 3 四味土木香散中元素含量

Table 3 Analytical results of the content of various elements in Siweitumuxiang powder ($n=5$)

$/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$

元素 Elements	Si	Se	Al	Cd	Na	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Hg	Pb	Ba	Mg
灰化法 Ashing method	24.4	-	128.9	0.006	147.7	1013.4	398.7	891.1	8.5	14.9	98.9	1.8	9.6	0.2	-	5.8	284.1
微波消解法 Microwave digestion method	23.2	-	127.8	0.005	147.6	1013.8	398.7	891.0	8.3	14.9	98.7	1.8	9.4	0.1	-	5.6	282.6

3 结语

本文采用电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定四味土木香散制剂中 Na、Ca、Zn、Cu、Mg、Al、Fe、P、K、Si、Se、Ba、Mn、Cd、Ti、Hg 和 Pb 等 17 个元素。在优化选定的仪器条件下,17 种元素的检出限为 $0.20 \sim 96.40 \mu\text{g/L}$ 。方法的加标回收率为 $95.2\% \sim 102.7\%$,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=5$)均小于 5% 。由实验结果可知,采用灰化法对试样进行预处理的结果较微波消解法更好一些。本研究为四味土木香散的多种元素含量与药效关系提供了参考。该方法准确、可靠、大大提高了工作效率。四味土木香散中的常量和微量元素的研究将对该制剂的各配方药材的种植与现代综合利用提供指导作用。

参考文献

[1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:420.

[2] 王海燕, 赵玉英, 宋娟娟. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定蒙药匠迪-5 中 6 种微量元素[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2015, 5(2): 76-78.

[3] 王琳, 王娟. ICP-AES 法在食品微量元素测定中的应用[J]. 微量元素与健康研究 (Studies of Trace Elements and Health), 2015, 32(1): 55-56.

[4] 叶峻. 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定不同品种山药中矿物质元素与对比研究[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2014, 4(4): 60-61.

[5] 吕毅, 宝力道, 赵玉英. ICP-AES 法对黍子和谷子中 15 种元素的比较研究[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2013, 3(4): 62-64.

[6] 龚迎莉, 汪双清, 沈斌. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定沉积岩中 15 个元素[J]. 岩矿测试 (Rock and Mineral Analysis), 2007, 26(3): 230-232.

[7] 范丽新, 王杰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定铜磁铁矿中的 Al, Ni, Cu, Mg, Pb, Zn 6 种元素[J]. 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2015, 5(1): 53-55.