

# 微波消解 ICP - AES 检测 6 种清热解毒类中草药中 14 种常量元素

闫清华<sup>1</sup> 杨理<sup>2</sup> 杨利娟<sup>3</sup>

(1. 新乡医学院生命科学技术系 新乡 453003; 2. 河南科技学院实验中心 新乡 453003; 3. 新乡医学院药学院 新乡 453003)

**摘要** 目的: 建立同时检测清热解毒类中草药样品中 Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg、Cr、Ni、Pb、Se、As、Cd 等 14 种元素的含量的分析方法。方法: 用微波消解法对清热解毒类中草药样品进行消化, 以电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP - AES) 检测样品中 14 种元素的含量, 并优化微波处理条件。结果: 清热解毒类中草药中含有丰富的对人体有益的常量元素。结论: 采用微波消解技术和 ICP - AES 相结合检测常量元素具有省时、省力、环境污染小, 测定结果快速、准确等优点。

**关键词:** 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱; 中草药; 常量元素

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254 - 1793(2011)07 - 1393 - 04

## Determination of constant and trace elements in six herbal drugs for relieving heat and toxic by microwave digestion with ICP - AES

YAN Qing - hua<sup>1</sup>, YANG Li<sup>2</sup>, YANG Li - juan<sup>3</sup>

(1. Department of Life Science and Technology, Xinxiang Medical College, Xinxiang Henan 453003, China;

2. Experimental Center of Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang Henan 453003, China;

3. School of Pharmacy, Xinxiang Medical College, Xinxiang Henan 453003, China)

**Abstract Objective:** To establish a method for simultaneously determining fourteen constant and trace element contents of Cu, Fe, Zn, Mn, Na, K, Ca, Mg, Cr, Ni, Pb, Se, As and Cd in six herbal drugs. **Methods:** Microwave digestion procedure was applied under optimized conditions for digesting medicinal herbs. Element concentrations were determined by ICP - AES. **Results:** The result indicated that the herbal drugs were abundant in constant and trace element contents in the human body. **Conclusion:** Combining the microwave digestion technology with the ICP - AES, there were a lot of merits of time - saving, reduces effort, small environmental pollution, fast and accurate determination result in determining constant and trace elements.

**Key words:** microwave digestion; ICP - AES; herbal drugs; constant and trace elements

人们对中草药中的有机成分进行了深入的研究, 对中草药中无机成分的研究较少<sup>[1]</sup>。近年来, 微量元素以其生物学作用、生理功能和临床治疗的实用价值引起了人们对中草药中无机成分尤其是微量元素的研究兴趣<sup>[2]</sup>, 现代医学已证明, 微量元素对人体健康、生长发育和防治疾病有密切关系。生物无机化学在分子水平上已经在揭示微量元素在人体的作用机理<sup>[3]</sup>。探讨中草药中微量元素的含量, 用富含某种微量元素的中药治疗疾病, 可以调整体内因微量元素变化而引起的代谢紊乱。中草药是我国宝贵的医学财富, 研究和开发中草药内的微量元素

是现代中医临床的重要课题, 它对阐明传统的药理、毒理及药品的分类提供科学依据, 对鉴别药品的真伪、中草药的种植与综合利用开发提供指导<sup>[4]</sup>。

常量元素分析主要有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP - AES)法和电感耦合等离子体质谱法(ICP - MS)等。ICP - AES法以仪器成本低, 分析速度快, 线性范围广, 检出限低, 具有多元素同时测定等优点而被广泛应用。近年来, 微波消解法已成为国际上较为通用的消解方法, 与传统的样品消解技术(干法消化、湿法消解等)相比, 具有溶样速度快、溶样效果好、操作

河南科技学院高层次人才资助项目(6037)

第一作者 Tel: 13782534459; E - mail: yqh3499@yahoo.com.cn

简便、使用安全、易控制、避免挥发损失、同时可消化多个样品以及溶样重现性好等优点,受到了普遍关注。本文采用微波消解技术处理清热解毒类中草药样品,利用 ICP-AES 仪对消解液中的 Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg、Cr、Ni、Pb、Se、As、Cd 等 14 种常微量元素进行检测。

## 1 实验部分

**1.1 仪器与工作条件** 使用 Optima2100 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司),垂直观测,观察位置自动优化,双阵列背投式固态 CCD 检测器光学系统,RYTON 材料雾化器,内置式三通道蠕动泵,40.68 MHz 自激式固态高频发生器,空气切割消除尾焰技术,Polyscience 循环水冷却系统。样品经过 MAS 微波消解仪(美国 CEM 公司)高压消化处理后,采用 ICP-AES 法检测所含常微量元素含量。考察了功率、载气流量等主要因素对元素检测的影响,选定仪器工作参数如表 1 所示。

表 1 光谱操作参数

Tab 1 Operational parameters of the spectroscope

功率 (RF power) /W	辅助气流量 (auxiliary gas flow rate) /L·min <sup>-1</sup>	冷却气流量 (Plasma gas flow rate) /L·min <sup>-1</sup>	载气 (Sample gas flow rate) /L·min <sup>-1</sup>
1300	0.2	15.0	0.8

**1.2 原料** 中草药蒲公英、大青叶、鱼腥草、白头翁、白花蛇舌草、板蓝根购自新乡中药店。该类中草药经新乡医学院药学院中药教研室鉴定。

**1.3 试剂与标准溶液** 硝酸(优级纯,河南郑州派尼化学试剂厂)、高氯酸(分析纯,深圳永盛化工贸易有限公司)、超纯水(德国 SG 公司 Ultra clear UV plus 超纯水机制得)。

混合标准储备液: Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg、Se 等混合标准液均为 1000 μg·mL<sup>-1</sup> 标准溶液储备液, Cr、Pb、Ni、As、Cd 等混合标准液均为 100 μg·mL<sup>-1</sup> 标准溶液储备液(德国默克公司)。

标准溶液的配制: 将标准储备液用 2% 的硝酸逐级稀释, Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg、Se 等混合标准液按 0.00, 0.5, 1.00, 2.00, 4.00, 8.00 μg·mL<sup>-1</sup> 梯度进行配制, Cr、Pb、Ni、As、Cd 等混合标准液按 0.00, 0.25, 0.5, 1.00, 2.00, 4.00 μg·mL<sup>-1</sup> 梯度进行配制。

**1.4 样品处理** 分别取不同种类的中草药 0.5 g 各 3 份, 置于不同的高压消化管中, 再分别向各个消化管中加入 10 mL 浓硝酸和 2 mL 高氯酸常温静置

24 h 后, 在一定条件下进行消化, 待消化结束后, 将消化液转移到不同编号的烧杯中, 用电热板在 180℃ 条件下赶酸, 待酸完全赶尽后, 将烧杯中的液体完全转移到 25 mL 量瓶中, 用 2% 的稀硝酸定容后检测各试样中待测元素离子浓度。

## 2 结果与分析

**2.1 微波消解条件的选择** 由于硝酸不仅是分解基体的反应物, 也是良好的微波吸收体。通过多次试验对比, 发现用硝酸和高氯酸(10+2)作消化液消化效果最佳。消化结束后, 消化液透明, 无沉淀, 样品消化完全。同时通过试验考察了微波消解运行功率、升温时间、运行温度、运行时间等因素的影响。并确定了微波消解的最佳程序, 如表 2 所示。

表 2 微波消解参数优化选择

Tab 2 The operational parameters of the microwave digestion

步骤 (stage)	功率 (power) /W	升温时间 (ramp) /min	运行温度 (temperature) /℃	运行时间 (hold) /min
1	800	5	120	5
2	800	3	150	10
3	800	5	210	15

**2.2 分析波长的选择及方法的检出限测定** ICP-AES 法对每种元素的测定都可以同时选择多条特征谱线, 且具有同步背景校正功能。因此, 试验过程中对每种检测元素同时选取 2~3 条谱线进行检测, 综合分析强度、干扰情况及稳定性, 选择谱线干扰少、精密度高的分析线进行分析。在常规的 ICP-AES 法检出限测定过程中, 通常是连续测定空白溶液 10 次, 以信噪比 3 倍的浓度值作为该方法的检出限。但回收率实验可以反映检测结果的准确度和可靠性, 其加标量的前提条件为加标量接近于待测液中待测物质的浓度, 取 1 μg·mL<sup>-1</sup> 混合标准溶液, 采用逐级稀释后添加到不同的空白样品中做回收率试验, 当不同元素回收率的范围在 60%~120% 这个范围时我们认为是属于许可范围, 当再逐级稀释到尽可能低的浓度时, 它的回收率将超出该范围, 此时, 该元素的浓度就是该方法的检出限。利用该方法计算检出限和常规方法计算检出限所得结果基本接近。不同元素的分析线的选择及检出限的测定结果如表 3 所示。

**2.3 标准曲线的绘制及仪器精密度实验** 按“1.3”项下方法配制不同浓度的标准溶液, 在“2.2”条件项下进行测试, 得到各元素相应的线性回归方程和相关系数。在 0.00~8.00 μg·mL<sup>-1</sup> 范围内待

表3 元素分析波长及测定方法的检出限 (n = 6)

Tab 3 Analytical wavelengths of elements and detection limit of determination method

元素( element)	Cu	Fe	Zn	Mn	Na	K	Ca	Mg	Cr	Ni	Pb	Se	As	Cd
波长( wavelength) /nm	324. 75	259. 93	213. 85	257. 61	589. 59	766. 49	317. 93	279. 07	267. 71	231. 60	220. 35	196. 02	193. 69	226. 50
检出限( detection limit) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	0. 0162	0. 0186	0. 0054	0. 0042	0. 2070	0. 1983	0. 0300	0. 0900	0. 0213	0. 0450	0. 0430	0. 0250	0. 0590	0. 0102

测元素浓度与吸光度间成较好的线性关系,其相关系数 R 在 0. 9996 ~ 1. 0000 之间。为了保证仪器检测过程的准确度和精密度,我们对  $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  混合标样中的锰元素连续 10 次测定,其检测结果的平均值为 1. 023,其相对标准偏差为 0. 25%。说明该仪器在检测过程中具有较好的准确度和精密度。

2. 4 回收率试验 为了验证该方法的可靠性及检测结果的准确性,以鱼腥草为例,把 3 个鱼腥草的平行

样品按“1. 4”项下方法处理,并在每个最终的消解液中按表 4 的加入量进行加标回收实验。计算其标准偏差, RSD 分别在 0. 48% ~ 4. 82% 之间, RSD 均小于 5%。同时,各种元素的平均回收率在 97. 58% ~ 103. 97% 之间。测定鱼腥草中各待测元素含量如表 4 所示,检测结果表明该方法具有较好的精密度和准确度,符合分析要求。

表4 测定方法的精密度和回收率 (n = 6)

Tab Accurary and recovery of determination method

元素 ( element)	元素含量 ( basevalue ) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	RSD ( %)	加标量 ( quantity added) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	平均检测总量 ( quantity found) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	平均回收率 ( recovery ) /%
Cu	0. 09	4. 50	0. 5	0. 58	98. 17
Fe	7. 97	0. 92	5	12. 75	98. 34
Zn	0. 25	0. 12	0. 5	0. 79	101. 51
Mn	3. 25	0. 59	5	8. 24	99. 86
Na	3. 36	4. 48	5	8. 69	103. 97
K	482. 80	4. 33	50	519. 91	97. 58
Ca	144. 21	1. 34	50	190. 95	98. 32
Mg	54. 57	4. 08	50	105. 40	100. 79
Cr	0. 15	2. 43	0. 5	0. 64	98. 27
Ni	0. 16	0. 85	0. 5	0. 70	99. 86
Pb	0. 05	4. 23	0. 5	0. 56	101. 54
Se	Not detected	Not detected	0. 5	0. 49	99. 72
As	Not detected	Not detected	0. 5	0. 51	101. 78
Cd	Not detected	Not detected	0. 5	0. 49	98. 86

2. 5 样品测定结果 将用微波消解处理好的不同清热解暑中草药样品消化溶液用 ICP - AES 在最佳优化实验条件下进行检测,结果如表 5 所示。

检测表明,清热解暑类中草药中含有丰富的 K 元素,尤其在蒲公英、鱼腥草和白花蛇舌草中含量最高,同时该类中草药中还含有较多的 Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、Cu、Ni、Cr 等对人体健康有益的微量元素,而对健康有害的元素较少。在蒲公英和大青叶中,Ca、Mg、Fe 的含量最高。Zn、Cu、Ni、Cr 等元素在各类清热解暑类中草药中含量差别并不明显。从检测结果也可以看出,部分中草药或许由于种植区域环境影响,Cd、As 未被检出,而 Cr、Pb 重金属含量较高。

### 3 讨论

药用植物的生长不仅需要普通植物生长所必须

的营养元素,还能有选择地吸收和富集某些人体必须和有益的微量元素,这些元素是防病治病的重要基础物质之一<sup>[4]</sup>。检测表明,清热解暑类中草药中含有丰富的 K、Na 等人体所需的常量元素。K 对维持人体内液体渗透压和酸碱平衡起重要作用。Na 可维持体内水平衡、酸碱平衡以及神经肌肉的应激性等。同时该类中草药中还含有较多的 Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、Cu、Ni、Cr 等对人体健康有益的微量元素,而对健康有害的元素较少。Ca 除作为骨质主要构成外,还能增加毛细管壁致密度,降低其通透性,减少渗出,起抗炎、消肿作用。Mg 缺乏可导致神经系统兴奋性增高。Fe 是血红蛋白的携带者,亦是很多酶的活性部位,有了铁原子,血红蛋白就能够制造出来,氧就能得到输送。Mn 与刺激红细胞生成素和促

进造血功能有关,能提高机体免疫力,刺激抗毒素的合成。Zn 是参与免疫功能的一种重要的元素,能加速创伤组织愈合,增加机体抗感染力,Zn 还能参与核酸和蛋白质的合成,影响细胞分裂、生长、再生,增强机体抗感染能力,达到抗炎抗菌的作用。这些离子与活性成分共同或协同作用抗菌消炎<sup>[5]</sup>。从无机生物配位化学上看,Mn 和 Zn 是有极强形成络合物能力的生命必需元素,正是这几种微量元素与清

热解毒药中有机成分形成络合物和盐类,起到解热、抗菌作用<sup>[6]</sup>。Cu 与 Fe 参与造血,是血红蛋白合成的活性因子,它们的络合物具有抗炎消菌的作用,推测这些微量元素在清热解毒中药中可与生物体内的酶、激素、维生素等生物活性物质有一定作用而使其发挥药效<sup>[7]</sup>。因此,清热解毒类中药中微量元素含量与中药功效有着十分密切的关系。有害元素 Pb 的检出可能是该类中药材生长的环境污染所致。

表 5 不同清热解毒中草药中微量元素含量(μg · g<sup>-1</sup>)

Tab 5 Contents of constant and trace in different herbal drugs for relieving heat and toxic

元素 (element)	蒲公英 (taraxacum)	大青叶 (isatidis indigotica)	鱼腥草 (houltuynia cordata thunb)	白头翁 (pulsatilla)	白花蛇舌草 (herba hedyotidis diffusae)	板蓝根 (isatis indigotica fort)
Cu	30.49	12.73	4.54	9.49	11.09	1.20
Fe	5970.59	2425.48	384.87	837.31	631.56	246.10
Zn	33.23	23.98	12.01	12.47	27.66	12.34
Mn	129.44	98.30	156.67	79.45	156.65	11.29
Na	378.89	1397.55	162.08	641.52	414.62	237.30
K	22079.28	18002.37	23296.66	4199.46	13690.36	5617.75
Ca	18378.70	17795.10	6958.11	11801.83	8339.93	3824.97
Mg	5896.08	7594.74	2633.17	3681.67	2604.93	944.62
Cr	35.56	20.72	7.23	13.46	7.67	4.74
Ni	32.13	32.71	7.86	53.36	835.97	611.75
Pb	5.79	8.54	2.55	2.12	Not detected	1.58
Se	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected
As	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected
Cd	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected	Not detected

#### 4 结论

综上所述,本实验建立同时检测清热解毒类中草药样品中 Cu、Fe、Zn、Mn、Na、K、Ca、Mg、Cr、Ni、Pb、Se、As、Cd 等 14 种元素的含量的分析方法。采用微波消解技术和 ICP - AES 相结合径向观测测定元素含量具有省时、省力、环境污染小、基体效应小、稳定性好、灵敏度高、分析速度快、准确及实现多元素同时分析等优点。

#### 参考文献

- 1 DONG Shun - fu(董顺福),ZHU Zhi - guo(朱志国),LIU Jie(刘杰) *et al.* Determination of potassium sodium chromium and nickel in 11 Chinese traditional medicines by FAAS(火焰原子吸收法测定 11 种中成药钾、钠、铬和镍的含量). *Spectrosc Spect Anal*(光谱学与光谱分析) 1999 19(3):406
- 2 FANG Weng - xiu(范文秀),HUANG Jian - hua(黄建华),HOU Yu - xia(侯玉霞) *et al.* Determination of trace elements in heat - clearing and detoxicating oral liquid(清热解毒口服液中微量元素的测定). *Chin J Spectrosc Lab*(光谱实验室) 2008 25(2):111
- 3 WANG Hu(王虎),YANG Jing(杨静),CUI Qi - ming(崔启明), *et al.* Preparation and characterization of Chinese traditional medicine reference material for heavy metals and trace elements(中药材中重

- 金属及微量元素质控标准物质的研制和测定方法的研究). *Chin J Spectrosc Lab*(光谱实验室) 2008 25(4):757
- 4 FU Zhi - hong(符志红),XIE Ming - yong(谢明勇),ZHANG Zhi - ming(章志明), *et al.* Determination of inorganic elements in plantago by ICP - AES( ICP - AES 法测定车前子中无机元素). *Spectrosc Spect Anal*(光谱学与光谱分析) 2004 24(6):737
- 5 SHAO Hong(邵红),BIAN Cai - miao(边才苗). Determination of the content of trace elements and rates of transference in 7 traditional Chinese medicines(7 种补益中药微量元素的含量及溶出率测定). *Guangdong Trace Elem Sci*(广东微量元素科学) 2002 9(11):51
- 6 WANG Hui - qin(王慧琴),XIE Ming - you(谢明勇),YANG Mi - ao - feng(杨妙峰) *et al.* Evaluation of the trace elements in safflower petals determined by ICP - MS using factor and cluster analysis(不同产地红花中微量元素的因子分析和聚类分析). *J Xiamen Univ*(厦门大学学报) 2006 45(1):72
- 7 GAO Jin - hong(高锦红),LI Ji - feng(李吉锋),ZHU Bao - lin(祝宝林) *et al.* Study on trace element of Chinese traditional medicines by factor analysis(清热解毒中药中微量元素的因子分析和聚类分析). *J Southwest Univ Natl*(西南民族大学学报) 2008 35(5):970

( 本文于 2010 年 9 月 9 日收到)