

火焰原子吸收光谱法测定山药中多种微量元素

张薇¹, 张卓勇^{1*}, 施燕支¹, 范国强²

1. 首都师范大学化学系, 北京市资源环境与GIS重点实验室, 北京 100037
2. 北京同仁堂股份有限公司科学研究所, 北京 100011

摘要 利用火焰原子吸收光谱法测定了山药中钾、钙、钠、镁、铜、锌、铁、锰、锶和镍的含量。其中前八种元素的RSD分别为0.43%, 1.10%, 4.41%, 0.68%, 1.44%, 1.88%, 1.29%和0.03%。回收率为90.0%~111.0%, 该方法灵敏度高, 结果准确, 可用于山药等中草药中多种微量元素的同时测定。用该法对不同地区的中草药进行微量元素分析测定。文章还对不同产地中草药微量元素含量的变化及其分布的规律性进行了讨论, 可以为探讨微量元素与中草药的质量关系提供一定的理论依据。

主题词 火焰原子吸收光谱法; 中草药; 山药; 微量元素

中图分类号: O657.3; R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0963-03

引言

山药原名薯蓣, 属薯蓣科植物。其性味平、甘、无毒, 入肺、脾、肾、胃, 有健脾、厚肠胃、补肺、益肾等功效, 主治脾虚泄泻、久痢, 虚劳咳嗽, 小便频数, 消渴和子宫脱垂。

作为天然药材的传统中药, 目前已在世界范围内获得重视和认可。众多研究表明微量无机元素是中药疗效的物质基础之一, 它常通过与氨基酸等成分络合产生协同作用并增强其疗效, 在不同程度上起着中医的整体治疗作用, 如调节代谢, 平衡阴阳、补虚损、健筋骨等^[1]。中草药中无机成分的研究已经成为中药材质量研究中的一个重要部分。许多中药中的水溶性成分具有明显的活性, 而且和药性一致。Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn等都是人体必不可少的元素, 例如Ca是骨质主要构成, Mg离子是多种酶的辅基和激活剂, 如果缺Mg会引起动脉粥样硬化和心率失常^[2]。Zn对体内多种酶有活性作用, 有抗菌、抗毒作用。Fe离子具有广泛的生理功能和生物学作用。Mn是多种酶的激活剂, 是公认的抑癌元素。研究和分析中草药内的微量元素, 对阐明传统的药理、毒性及药品的分类提供了科学依据, 对鉴别药品的真伪、中草药的种植与综合利用开发具有重要的指导意义。通过对中草药中微量元素的分析测定, 发现和总结不同产地中草药微量元素含量的变化及其分布的规律性, 可以为探讨微量元素与中草药的质量关系提供依据。因此中药中微量元素的测定具有非常重要的作用。本文研究了火焰原子吸收法测

定山药中多种微量元素的方法, 并对有关问题做了讨论。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

日本日立公司Z8000型偏振塞曼原子吸收分光光度仪, 10种元素空心阴极灯。SYZ A型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏金城国胜实验仪器厂)。

浓硝酸(优级纯); 浓盐酸(优级纯); 高氯酸(优级纯); 双氧水(分析纯); 各种元素的标准溶液(浓度均为1000 μg·mL⁻¹), 均为国家标准溶液(国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院); 用水均为石英蒸馏水。

山药为北京同仁堂股份有限公司所用入药药材(由北京同仁堂股份公司科学研究所提供)。

将干燥山药切片粉碎, 过40目筛, 放入干燥器备用。称取样品5.0000 g于250 mL锥形瓶中, 加入40 mL王水, 放置过夜。次日于180 °C电热板上加热, 近干, 用二次水冲洗锥形瓶内壁, 再稍加热, 赶尽余酸, 稍冷却, 经过滤、稀释, 定容后, 待测。

1.2 标准工作曲线及检出限

分别用K, Ca, Na, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Sr标准溶液(1000 μg·mL⁻¹)配制各元素的标准系列工作溶液。

对空白溶液进行20次测定, 记录积分5 s的吸光度, σ 为标准偏差, S为工作曲线的斜率, 根据检出限为3 σ /S, 求出检出限。本实验对Cu, Zn, Sr, Mn, Ni的检出限进行了测

收稿日期: 2004-12-16, 修订日期: 2005-06-02

基金项目: 北京市教委科技发展项目(KM200310028105)和北京市科技新星项目(952871500)资助

作者简介: 张薇, 女, 1979年生, 首都师范大学化学系硕士研究生 * 通讯联系人

定, 其分别为 0.042, 0.012, 0.067, 0.015, 0.127 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.3 仪器参数的选择

经仪器测定参数的实验优化, 选定最佳工作参数见表 1。

Table 1 Operating parameters

Element	Lamp current/ mA	Wavelength/ nm	Slit/ μm	Fuel pressure/ ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Oxidant pressure/ ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Zn	7.5	213.8	1.3	0.20	9.5
Ni	7.5	232.0	0.2	0.25	9.5
Fe	10.0	248.3	0.2	0.30	9.5
Mn	5.0	279.6	0.4	0.30	9.5
Mg	5.0	285.2	1.3	0.20	9.5
Cu	5.0	324.8	1.3	0.30	9.5
Ca	5.0	422.7	0.4	0.35	9.5
Sr	7.5	460.7	1.3	0.25	9.5
Na	7.5	589.0	0.4	0.25	9.5
K	7.5	766.5	1.3	0.30	9.5

在上表选定的工作条件下, 做出各元素的工作曲线线性关系良好, 相关系数 r 在 0.9978~0.9999 之间。

白相差很小, 误差较大, 因此 Sr, Ni 的测定还有待进一步研究。

2 结果与讨论

2.1 精密度和回收率实验

为了考察方法可靠性, 样品中各元素平行测定五次, 计算其相对标准偏差和加标回收率, 结果见表 2 和表 3。

由于元素 Ni 的含量比较低, 本法未能做出测定; 元素 Sr 的含量也相对较低, 虽可以检测到, 但其样品吸光值与空

结果表明, 山药中八种元素的加标回收率在 90.0%~111.0% 之间, 证明该方法准确可靠, 可用于山药等中草药中微量元素的测定。

2.2 元素间的相互干扰情况

根据文献^[3, 4]在相应的条件和样品含量范围内, 各元素间相互不干扰, 实验结果也表明, 各元素间的光谱干扰较小, 元素干扰比达 10^{-3} 以下, 因此可以忽略不计, 可在一份样品制备液中分别测定各元素。

Table 2 Precision test of the method ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Element	Amount X_1	Amount X_2	Amount X_3	Amount X_4	Amount X_5	Average \bar{X}	S	RSD/ %
Cu	6.8104	6.6086	6.6110	6.8046	6.8087	6.7287	0.0971	1.44
Zn	7.7451	7.9437	7.7462	7.9387	8.1438	7.9035	0.1486	1.88
Mn	5.9424	5.9411	5.9432	5.9374	5.9409	5.9410	0.0020	0.03
Fe	205.81	207.77	209.75	213.45	211.57	209.67	2.6966	1.29
Mg	643.20	643.06	643.29	635.99	649.72	643.05	4.3462	0.68
Ca	1.8250	1.7979	1.7852	1.7768	1.8246	1.8019	19.870	1.10
Na	206.54	185.13	183.19	195.02	188.46	191.67	8.4517	4.41
K	4.0617	4.0408	4.0690	4.0583	4.0207	4.0501	17.376	0.43

Table 3 Recovery test of the method

Element	Sample/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Added/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Found/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Recovery/ %	RSD%
Mg	16.09	15.00	32.51	109.4	0.33
Ca	45.13	30.00	72.38	90.82	1.69
K	101.2	90.00	186.9	95.22	0.48
Fe	5.324	6.500	12.07	103.8	2.66
Na	4.754	3.500	7.993	92.54	3.03
Zn	0.199	0.2000	0.409	105.1	3.12
Cu	0.165	0.2000	0.347	91.00	2.59
Mn	0.149	0.2000	0.371	111.0	1.89

2.3 消解方法的选择

对中草药的消解^[5-7]一般采用硝酸、双氧水, 王水, 反王水, 硝酸、高氯酸等作为消解液。本实验中几种消解液的对

比见表 4。

经对比, 王水对于大部分元素的消解效果相对较好。本法采用王水作为消解液。

2.4 山药中八种元素含量测定

山药中八种元素含量测定结果见表2。

Table 4 Determination results obtained by the four methods($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$	$\text{HNO}_3\text{: HCl}$ (1: 3)	HCl: HNO_3 (1: 3)	$\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$
Cu	6 334 4	6 569 1	6 471 4	6 484 6
Zn	7 851 4	7 396 6	7 256 1	7 532 3
Mn	5 334 4	5 770 1	5 948 3	5 025 6
Fe	62 179	196 20	147 13	179 86
Mg	601 11	594 43	608 36	600 43
Ca	1 680 5	1 749 6	1 692 2	1 580 7
Na	144 35	151 90	149 84	144 09
K	3 944 4	3 998 5	4 032 5	3 980 3

2.5 元素含量与质量控制

实验结果表明, 山药中元素K, Ca含量最高, Mg, Fe, Na次之, Zn, Cu, Mn相对最低。通过本法可以对不同地区

的山药等中草药中的微量元素进行测定, 根据其含量关系找出地区药材的差异, 进而建立质量标准, 为药材的来源及质量控制提供一定的理论依据。

3 结 语

近年来, 人们已经注意到中草药的药效与所含微量元素有关, 而微量元素的测定又为阐明重要作用机理、改造和研制新药提供一定的信息和基础, 因此研究测定微量元素的方法提供可靠的分析数据对分析药效药理、制造新药、判定药材的来源及质量控制有着重要的意义。

微量元素是中药疗效的物质基础之一, 但药物中微量元素含量的多少并不能完全作为标准来判别其质量高低, 因为单纯的富含并不一定与药物的生物效应完全一致。微量元素含量与活性间可能有一定的相关性, 因此研究中药材中微量元素的含量可为中药材的药用价值研究提供必要的理论依据^[8]。

参 考 文 献

- [1] SHI Jie, LI Jiarr jun, QU Ling bo(石杰, 李建军, 屈凌波). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 871.
- [2] SUN Ruixia, ZHOU Ling mei, XUE Wang gang, SUN Jiarr hui(孙瑞霞, 周玲妹, 薛万刚, 孙剑辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 853.
- [3] LI Ze hong, et al(李泽鸿, 等). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2003, 20(1): 29.
- [4] WEI Wei, QU Ling bo, LI Jiarr jun, LI Yarr hong(魏巍, 屈凌波, 李建军, 李艳红). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(5): 856.
- [5] ZHANG Zhuoyong, CHEN Hang ting, WANG Dan, et al(张卓勇, 陈杭亭, 王丹, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(4): 673.
- [6] WANG Aixia, ZHANG Hong, ZHANG Zhuoyong, et al(王爱霞, 张宏, 张卓勇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 785.
- [7] ZHANG Qifeng, LIU Qin, YAO Xing(张奇凤, 刘琴, 姚兴). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 366.
- [8] YU Yinghao, et al(俞鹰浩, 等). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2000, 17(2): 36.

Determination of Nine Trace Elements in Dioscorea Opposita Thumb by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

ZHANG Wei¹, ZHANG Zhuoyong^{1*}, SHI Yarr zhi¹, FAN Guor qiang²

1. Department of Chemistry, Resources Environment and GIS Key Lab of Beijing, Capital Normal University, Beijing 100037, China
2. Research Institute, Tongrentang Group Co. Ltd., Beijing 100011, China

Abstract The contents of the potassium, calcium, sodium, magnesium, copper, zinc, iron, manganese, strontium and nickel in *Dioscorea opposita* thumb were determined. The relative standard deviation(RSD) of the first eight contents is 0.43%, 1.10%, 4.41%, 0.68%, 1.44%, 1.88%, 1.29% and 0.03% respectively, and the percentage recovery is 90.0%-111.0%. The method is convenient and accurate. It can be used to determine the trace elements simultaneously in *Dioscorea opposita* thumb.

Keywords Flame atomic absorption spectrophotometry; Chinese herbal medicine; *Dioscorea opposita* thumb; Trace element

* Corresponding author

(Received Dec. 16, 2004; accepted Jun. 2, 2005)