

用微波消解法2FAAS测定民族药腺毛菊苣根中八种金属元素的含量

裴凌鹏¹, 周晓英², 崔 箭¹, 庞宗然¹, 刘宏炳³, 葛 亮³

11 中央民族大学中国少数民族传统医学研究院 北京 100081
22 新疆医科大学药学院, 新疆 乌鲁木齐 830011
33 新疆医科大学中医学院, 新疆 乌鲁木齐 830011

摘 要 腺毛菊苣是新疆维吾尔族传统习用药材, 但其药物中有效微量、常量元素成分尚未进行过分析研究。试验采用 HNO_3 作为消解液, 利用微波消解的方法处理样品, 原子吸收分光光度法测定维吾尔药材菊苣根中钾(K)、镍(Ni)、钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)和锌(Zn)八种微量、常量元素的含量, 精密度和回收率较好, 回收率控制在 92.25%~110.5%之间, 相对标准偏差 RSD[31.88%]。结果显示新疆菊苣中 Mg, Ca, Fe, K 等人体所需的必须微量元素含量十分丰富, 特别是 Mg 和 Ca 含量较高, 分别达到 2781.17 和 651.84 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其他元素中 Mg 和 Zn 含量中等; 而 Cu 含量则较低, 仅有 0.0165 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Ni 含量为 0.00438 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 实验结果为维吾尔医利用菊苣治疗心脑血管、骨质疏松症等疾病从微量元素的角度的提供了有用的数据。

关键词 微波消解; FAAS 法; 腺毛菊苣; 金属元素

中图分类号: O431.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)122341204

引 言

腺毛菊苣(*Cichorium glandulosum* Boiss et Huet)为一年生栽培植物, 高 80~120 cm, 较粗壮, 全株被糙毛。叶全缘, 卵形, 基部半抱茎。花与菊苣相似。民族医称为卡申, 在新疆边界国家广泛分布, 新疆各地有栽培, 主要分布于新疆的南部^[12]。毛菊苣功能主治: 清热解毒、利尿、清肝、消炎, 用于肝炎、肾炎、肠炎、气管炎等疾病^[4, 5]。现代药理研究表明, 菊苣根具有改善消化器官功能, 改善心脏功能, 保肝降脂, 降血糖、抗菌等作用^[611]。5维吾尔药志6上有记载: / 菊苣可入药, 味微苦、咸, 性凉。根可提高食欲, 促进消化功能, 高浓度的浸剂可增进胃分泌但不增强平滑肌张力。通过对菊苣所含的化学成分及临床毒理药理研究中的不断深入, 发现其具有明显的降血糖、降血脂、抗氧化、抗肿瘤等作用, 再加上其对人体安全无害, 因此有广泛的开发应用前景。由于人类健康和防治疾病的实际需要与生物无机化学的推动, 以及毒理学与环境污染日益深入, 近年来民族医药对药材中无机成分尤其是微量元素的研究与探讨日渐深入, 如: 抗缺氧藏药中微量及宏量元素的测定, 治疗高脂血症蒙药中微量

元素的 ICP-AES 法测定及分析, 微波消解 ICP-AES 法测定蒙药嘎日迪13中的多种微量元素, 维药玉米须的微量元素分析, 现代科学研究已证明特定状态的微量元素是维持健康和防病、治病的必要条件之一。民族药功效与其微量元素含量有着密切的关系。

本文采用微波消解2原子吸收分光光度计测定其中维吾尔药材腺毛菊苣中 K, Mg, Fe, Cu, Zn, Ni, Ca, Mg 等八种微量元素的含量, 为新疆腺毛菊苣作为维药的开提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 仪器

Hitachi(日立)原子吸收分光光度计(Z2000, 日本日立公司); Fe, Cu, K, Mn, Zn, Ni, Ga, Mg 等元素的空心阴极灯(北京曙光明); MDS26 自动变频温压双控微波消解/萃取仪(上海新仪微波化学科技有限公司); 实验过程中用水均为超纯水, 由 Milipore 超纯水器制备(美国 Milipore 公司); XS105 型电子天平(瑞士梅特勒公司); DZE6021 型真空干燥箱(上海精宏设备有限公司); 实验过程中所用的玻璃仪器

收稿日期: 200812220, 修订日期: 20090326

基金项目: 国家自然科学基金项目(30560146, 30572303)资助

作者简介: 裴凌鹏, 1976 年生, 中国少数民族传统医学研究院民委教育部共建创新药与民族药现代化重点实验室讲师

E-mail: lpei@hotmail.com

均用 5% 稀 HNO₃ 浸泡 24 h 以上, 然后用蒸馏水浸泡 2 h, 最后用超纯水反复冲洗后才使用。

11 2 材料

试样: 新疆菊苣根(2008 年 7 月采于新疆乌鲁木齐鲤鱼山, 人工种植品种) 药材经新疆医科大学中医学院李永和的鉴定, 并保存在新疆医科大学中维药标本馆。

标准储备液: 在两个小烧杯中准确称取 11 000 g 高纯锌粉和高纯铁粉, 分别用 20 mL HNO₃ (优级纯) 低温加热溶解后, 移至 2 个 1 000 mL 的容量瓶中用超纯水定容, 摇匀。则配制成溶液浓度 Zn 为 1 000 mg# L⁻¹ 和 Fe 为 1 000 mg# L⁻¹ 的标准储备液。其他金属元素同法制备标准储备液, 浓度均为 1 000 mg# L⁻¹。

标准使用液: 用浓度为 1 000 mg# L⁻¹ 的 Fe, Cu, K, Mn, Zn, Ni, Ca, Mg 等元素的储备液各取 1 mL 用超纯水定容至 100 mL 的 8 个容量瓶中, 得到浓度为 10 mg# L⁻¹ 的 8 个标准使用液。

稀释剂: 用优级纯的 HNO₃ 配制成质量分数为 5% 的稀 HNO₃, 作为上述八种微量元素标准溶液以及消解后样品的稀释剂。

2 方法与结果

21 1 样品的制备

21 11 样品的预处理

将自然风干的新疆菊苣用超纯水清洗干净后阴干, 在 60 e 条件下用真空干燥箱烘干, 粉碎后过筛并放置在玻璃干燥器中备用, 用干燥的微波消解在电子天平上正确称取 01 200 0 g 新疆菊苣粉末, 加入 4 mL 浓 HNO₃ (优级纯), 密闭放置 24 h, 使样品与 HNO₃ 充分接触反应, 次日在密闭的微波消解仪中消解。同时做空白对照实验, 把消解后的溶液转移至 25 mL 容量瓶中, 用 5% 的稀 HNO₃ 溶液稀释至刻度

待测。

21 2 样品的消解

根据样品特性, 用优级纯的 HNO₃ 作为消解溶液。通过实验考察了微波消解的功率、压力、升温时间、消解时间等因素的影响, 并参考微波消解仪使用说明书。确定微波消解的最佳消解程序为单步运行。选择顺序升温条件, 总消解时间确定为 8 min, 消解条件见表 1。

Table 1 Parameters for microwave digestion

条件	温度/ e	压强/ atm	时间/ min	功率/ W
1	150	18	4	1 000
2	180	24	4	1 000

微波消解中因消解罐完全密闭, 不会产生气体泄漏, 并且避免了因浓 HNO₃ 挥发而使样品损失的情况, 结果得到的是澄清透明的溶液。

21 3 原子吸收分光光谱仪工作条件的设置

21 31 火焰原子吸收分光光度法(AAS)的工作原理

火焰原子吸收分光光度法(AAS)又称火焰原子吸收光谱法。火焰是空气2乙炔焰, 它具有火焰温度高且稳定的特性, 能测出 30 多种元素。试液经过仪器的雾化器形成微细均匀的雾粒, 并在燃烧器中脱溶干燥、气化、解离, 形成基态原子蒸汽。当基态原子通过各种元素所对应的空心阴极灯所发射的特定光谱时, 原子蒸汽会选择性的吸收一定频率的光谱, 获得能量使原子由基态跃迁到较高能态。不同的元素有不同的特征谱线, 原子的这种选择性吸收产生的原子特征吸收谱线可以用来进行元素的定量分析。

21 32 火焰原子吸收分光光度法(AAS)的最佳工作条件

火焰原子吸收分光光度法(AAS)的最佳工作条件见表 2。

Table 2 Parameters for flame atomic absorption spectrometry

元素	波长/ nm	PM 电压/ V	狭缝/ nm	灯电流/ mA	燃烧器高度/ mm	乙炔流量/(L# min ⁻¹)	空气流量/(L# min ⁻¹)
Cu	3241 8	329	11 3	71 5	71 5	21 2	151 0
K	7661 5	317	11 3	101 0	71 5	21 4	151 0
Mn	2791 5	376	01 4	71 5	71 5	21 2	151 0
Fe	2481 3	466	01 2	121 5	71 5	21 0	151 0
Zn	2131 9	470	11 3	51 0	71 5	21 0	151 0
Ni	2321 0	490	01 2	101 0	71 5	21 2	151 0
Ca	4221 7	352	11 3	71 5	71 5	21 4	151 0
Mg	2851 2	219	11 3	71 5	71 5	21 2	151 0

21 4 标准曲线与样品测定

21 41 标准曲线

分别移取不同量的金属离子标准溶液按实验方法进行测定, 线性回归方程见表 3。在确定的浓度范围内, 各元素浓度与吸光度均呈良好线性关系。

21 41 2 方法灵敏度实验

检出限是方法灵敏度和精密度的综合指标, 它是评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。对于每种元素, 空白试

剂连续进行 11 次测定, 得到结果后, 首先根据最低检出限公式

Sb= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - A)^2}{n-1}} A (n-1)

计算出空白试剂的标准偏差 S(1), 然后根据 CL = 3Sb/S(1) 计算出最低检出限。AAS 最低检出限见表 3。

Table 3 Standard solution series, regression equation and interrelated coefficient

元素	线性回归方程	相关系数	最低检出限/(mg# L ⁻¹)(n= 11)	元素平均含量(n= 3)/(mg# g ⁻¹)	RSD%
Cu	A= 0.022 9X- 0.000 3	0.999 3	0.008 0	0.016	3.88
K	A= 0.067 4X+ 0.009	0.999 6	0.016 9	18.50	2.52
Mn	A= 0.067 5X+ 0.018 1	0.999 9	0.004 9	0.52	2.52
Fe	A= 0.030 2X+ 0.000 5	0.999 9	0.021 8	24.38	2.46
Zn	A= 0.186 4X+ 0.003	0.999 7	0.003 0	0.18	0.70
Ni	A= 0.025 3X+ 0.000 3	0.999 7	0.047 3	0.004	1.29
Ca	A= 0.008 4X+ 0.008 6	0.999 6	0.080 0	65.84	1.39
Mg	A= 0.032 2X- 0.001 3	0.999 1	0.085 6	278.17	1.75

2.4.3 样品中微量元素的测定

运用火焰原子吸收光谱法在原子吸收分光光度仪中测定新疆菊苣中的微量元素 Fe、K、Ca、Mg 时,由于吸光度较高,因此钾原液稀释了 100 倍,铁原液稀释了 50 倍,钙原液稀释了 100 倍,镁原液稀释了 250 倍后又测定了稀释液的吸光度。测定的微量元素平均含量(mg# g⁻¹)、平均吸光度、RSD% 等见表 3。

2.4.4 回收率试验

为了考察方法的准确性,对新疆菊苣中 Cu、Ni、Ni、Zn 等四种待测元素做了加标回收实验,在已知元素含量的未消解的样品中分别加入一定量的 C、N、Fe、Zn 的标准使用液测定其回收率。在测定已加标的溶液时,由于吸光度高所以铜加标液稀释了 2 倍,铁加标液稀释了 100 倍,锌加标液稀释了 50 倍后再测稀释液,结果见(表 4)。

Table 4 Recovery and precision of the method for trace elements(mg# L⁻¹, n= 6)

元素	平均测定值 /(mg# L ⁻¹)	加标量 /(mg# L ⁻¹)	平均加标测定值 /(mg# L ⁻¹)	回收率 /%
Cu	0.133 5	0.160 0	0.286 0	95.30
Ni	0.035 0	0.040 0	0.079 2	110.50
Fe	195.05	180.00	361.10	92.25
Zn	1143.50	1160.00	3107.50	102.50

3 结 论

实验结果表明,用微波消解技术消解样品,时间短,操作简单,消解过程节省试剂,减少环境污染。结合灵敏度高、选择性好的原子吸收光谱法进行测定,建立了一种简便、快速、灵敏、可靠的测定植物中微量元素的方法。回收率在 92.25%~ 110.5% 之间,相对标准偏差 RSD[3.88%, 结果令人满意。

Zn 是人体中多种酶的活性中心,Cu、Mg、Fe 与机体的造血功能有关,Cu 和 Fe 缺乏则会引起营养性贫血,但 Cu 含量过高则会引起机体中毒。Mg 可影响人体中多种酶的活性。Ni 能和 Fe 协同作用与人体,来提高 Fe 的吸收,结果显示新疆菊苣中 Mg、Ca、Fe、K 等人体所需的必须微量元素含量十分丰富,特别是 Mg 和 Ca 含量较高,分别达到 278.17 和 65.84 mg# g⁻¹; Mg 和 Zn 含量中等; Cu 含量则较低,仅有 0.016 5 mg# g⁻¹, Ni 含量为 0.004 38 mg# g⁻¹,含量适当,这与它的药用价值相符合。

通过本次实验的测定结果,可为合理开发利用新疆民族药腺毛菊苣作为天然药物资源提供了一些科学依据和资料。

参 考 文 献

[1] AN Zhengxi(安争夕). Flora Xinjingsis(Vol. 5)(新疆植物志,第 5 卷). Urumqi: Xinjiang Science and Health Publishing House(乌鲁木齐:新疆科技出版社),1997. 369.

[2] XU Qingfang, WANG Zhewu, ZHANG Xiwen(许庆方,王志武,张希文). Journal of Shanxi Agricultural University(山西农业大学学报),1999,19(2): 145.

[3] LIU Yongmin, SHAWUTI* Yikemu(刘勇民,沙吾提·伊克木). Pharmacography of Uighur(维吾尔药志). Urumqi: Xinjiang People's Publishing House(乌鲁木齐:新疆人民出版社),1985. 201.

[4] Jiangsu New Medical College(江苏新医学院). Dictionary of TCM(中药大词典). Shanghai: Shanghai People's Publishing House(上海:上海人民出版社),1977. 2008.

[5] Xinjiang Institute of Biology Soil Desert, Chinese Academy of Sciences(中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所). Medicinal Flora Xinjiangensis(新疆药用植物志,第 3 册). Urumqi: Xinjiang People's Publishing House(乌鲁木齐:新疆人民出版社),1984. 172.

[6] CHEN Bo, PAN Zhenqiu, FAN Yuancheng(陈波,潘振球,范元成). Practical Preventive Medicine(实用预防医学),2001,28(1): 15.

[7] GAO Yunyan, ZHANG Bing(高云艳,张冰). Journal of Beijing University of Traditional Chinese Medicine(北京中医药大学学报),1999,22(3): 43.

[8] ZHANG Bing, HU Jinghong, LIU Xiaqing(张冰,胡京红,刘小青). Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology

- (中药药理与临床药理), 1998, 14(5): 62.
- [9] ZHANG Bing, LIU Xiaqing, HU Jinghong(张冰, 刘小青, 胡京红). Chinese Pharmacological Bulletin(中药药理学通报), 1999, 15: 35.
- [10] ZHANG Bing, LI Yun2gu, LIU Xiaqing(张冰, 李云谷, 刘小青). Journal of Beijing University of Traditional Chinese Medicine(北京中医药大学学报), 1998, 21(6): 16.
- [11] ZHANG Bing, LIU Xiaqing, HU Jinghong(张冰, 刘小青, 胡京红). Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology (中药新药与临床药理), 1998, 9(4): 221.

Determination of Eight Metal Elements in Cichorium glandulosum Boiss et Huet by Microwave Digestion2FAAS

PEI Lingpeng¹, ZHOU Xiaoying², CUI Jian¹, PANG Zong2ran¹, LIU Hongbing³, GE Liang³

1. Institute of Chinese Minority Traditional Medicine, Minzu University of China, Beijing 100081, China

2. College of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830054, China

3. College of Traditional Chinese Medicine, Xinjiang Medical University, Urumqi 830054, China

Abstract The Cichorium glandulosum Boiss et Huet is a traditional Uighur natural herbal medicine, but has not been analyzed and studied in terms of its metal elements. In the experiment, the Cichorium glandulosum Boiss et Huet powder was digested with HNO₃ by microwave digestion before determination. The eight metal elements, potassium, nickel, calcium, magnesium, iron, manganese, copper and zinc, in Cichorium glandulosum Boiss et Huet were determined by FAAS. The working conditions, accuracy and precision of the method were studied. The linear correlations of standard curves are good ($r = 0.999\ 12\ 0.999\ 9$). The recovery ($n = 6$) is $92.25\% \sim 110.5\%$, and the RSD ($n = 6$) is $0.7\% \sim 3.88\%$. The results showed that there were comparatively rich metal elements, among which are comparatively high calcium ($65.84\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), iron ($24.38\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), magnesium ($27.17\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) and potassium ($181.50\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), in Cichorium glandulosum Boiss et Huet, and the contents of other elements are nickel of $0.004\ 38\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, manganese of $0.152\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, copper of $0.016\ 5\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and zinc of $0.18\ \text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$. This provided useful data for discussing the relationship between the content of the metal elements in Cichorium glandulosum Boiss et Huet and its clinical application in cardiovascular and osteoporosis disease.

Keywords Microwave digestion FAAS; Cichorium glandulosum boiss et Huet; Metal elements

(Received Dec. 20, 2008; accepted Mar. 26, 2009)