

火焰原子吸收法测定血府逐瘀丸中微量元素含量

李丹, 左金梁, 白璐, 余爽, 赵春杰*

(沈阳药科大学药学院, 沈阳 110016)

摘要 目的: 应用火焰原子吸收法测定血府逐瘀丸中的微量元素 Ca Mg Zn Cu Fe Mn Cr Ni 含量。方法: 采用硝酸-高氯酸 (4:1) 常压微沸条件下消解样品, 并进行了方法的准确性和精密度考察。结果: 测定的 3 批样品中有 2 批未检出 Cr, Cr 的检出限为 2.1×10^{-8} g。方法的加样回收率 ($n=3$) 为 96.8% ~ 107.1%, RSD 为 1.1% ~ 5.1%。结论: 本方法准确、迅速、简便。

关键词: 微量元素; 火焰原子吸收法; 血府逐瘀丸

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)01-0150-03

FAAS determination of trace elements in Xiefuzhuyu pills

LIDan, ZUO Jin-liang, BAILu, YU Shuang, ZHAO Chun-jie*

(Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016 China)

Abstract Objective To determine the amount of trace elements (Ca Mg Zn Cu Fe Mn Cr Ni) in Xiefuzhuyu pills by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Method** FAAS was used to determine the contents of Ca Mg Zn Cu Fe Mn Cr Ni in the Xiefuzhuyu pills. The samples were digested with HNO_3 - HClO_4 (4:1) at 140 °C under normal pressure. In the meantime, the accuracy and precision on the results were studied. **Results** Cr had not been detected in 2 samples, and the detection limit was 2.1×10^{-8} g for Cr. The results showed that the recovery of additional standard ($n=3$) was 96.8% - 107.1%, and RSD was 1.1% - 5.1%. **Conclusion** The method is accurate, rapid and simple.

Key words trace element; flame atomic absorption spectrometry; Xiefuzhuyu pills

血府逐瘀丸是清·王清仁《医林改错》的改良新剂型, 该方由桃仁、红花、川芎、赤芍、当归、牛膝、柴胡、枳壳、地黄、桔梗、甘草共 11 味药组成, 其功效为活血化瘀、行气止痛, 常用于冠心病、心绞痛及脑血栓形成、高血压病、高脂血症、血栓闭塞性脉管炎等, 临床疗效甚佳。中药材中所含微量元素对人体所缺乏的各种微量元素起到重要的补充与调节作用, 同时也能对各种微量元素在人体新陈代谢中的吸收、排泄产生影响, 并络合、螯合间接起到解毒作用, 从而达到治病的目的^[1,2]。本实验采用原子吸收光谱法测定了血府逐瘀丸中 Ca Mg Zn Cu Fe Mn Cr Ni 的含量, 为探讨微量元素与血府逐瘀丸功能主治之间的关系提供一定的依据。

1 仪器及工作条件

华光 9602 型原子吸收分光光度计, 9602 型软件处理系统, DB-3 型不锈钢电热板。仪器操作条

件见表 1。

2 样品、试剂及标准溶液

血府逐瘀丸样品: 3 批, 市售。

Ca Mg Zn Cu Fe Mn Cr Ni 标准溶液 (500 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 国家环境保护总局标准样品研究所), 硝酸 (优级纯, 北京益利精细化学品有限公司), 高氯酸 (优级纯, 天津市鑫源化工厂), 氧化镧 (国药集团化学试剂有限公司), 硫酸钠 (分析纯, 天津市博迪化工有限公司)。

3 样品处理

分别随机取血府逐瘀丸 3 丸 (每丸约重 9 g), 加入等量的硅藻土充分研匀后, 准确称取 1.0 g 平行称定 3 份, 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入硝酸-高氯酸 (4:1) 10 mL, 摇匀, 浸泡过夜。次日将锥形瓶置于电热板上 140 °C 消解, 溶液变黑时补加硝酸-高氯酸 (4:1) 2~3 mL, 至无黄色, 高氯酸白烟冒尽, 溶

* 通讯作者 Tel: (024) 23986299 E-mail: yxli100@163.com

表 1 仪器操作条件

Tab 1 Parameters in flame atomic absorption spectrometry

元素 (element)	波长 (wavelength) /nm	狭缝 (spectrumpath) /nm	灯电流 (lampcurrent) /nA	乙炔流量 (capacity of acetylene) /L·min ⁻¹	空气流量 (capacity of air) /L·min ⁻¹
Ca	422.7	0.2	5	1.8	1.5
Mg	285.2	0.2	3	1.0	1.5
Zn	213.9	0.2	5	1.0	1.5
Cu	324.7	0.2	3	1.0	1.5
Fe	248.3	0.2	5	1.0	1.5
Mn	279.5	0.2	4	1.0	1.5
Cr	357.9	0.2	5	1.8	1.5
Ni	232.0	0.2	3	1.0	1.5

液澄清,稍冷,加入去离子水 5 mL,移至电热板上继续加热,至近干^[3,4]。取下,冷却至室温,将内容物移入 25 mL 量瓶中,用 1% 硝酸溶解并稀释至刻度,摇匀,静置,上层溶液为供试液,此供试液供 Zn、Cu、Mn、Ni 的测定;取上述供试液 10 mL,加入 2% 硫酸钠溶液 1 mL,混匀,供 Cr 的测定;取供试液 1 mL,用 1% 硝酸定容至 25 mL,供 Fe 的测定;取供试液 1 mL,用 1% 硝酸定容至 100 mL,同时加入 1% 氧化镧溶液 2 mL,混匀,供 Ca、Mg 的测定。同时按中药样品的处理方法制作试剂空白。

4 标准曲线绘制

精密吸取 Zn、Cu、Fe、Mn、Ni 元素标准储备溶液,以 1% (v/v) 硝酸稀释,配制成系列标准工作溶液 ($n = 5$);精密吸取 Ca、Mg 元素标准储备溶液,以 1% (v/v) 硝酸稀释,各加入 1% 氧化镧溶液 2 mL,配制成系列标准工作溶液 ($n = 5$);精密吸取 Cr 元素标准储备溶液,以 1% (v/v) 硝酸稀释,各加入 2% 硫酸钠溶液 1 mL,配制成系列标准工作溶液 ($n = 5$)。按表 1 所示的仪器工作条件进行测定,计算,线性回归方程和相关系数见表 2。

表 2 各元素的回归方程和相关系数

Tab 2 The regression equation and correlation coefficient of different elements

元素 (element)	回归方程 (regression equation)	r	线性范围 (linear range) / $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Ca	$Y = 0.01075X - 0.00066$	0.9994	1.0 ~ 8.0
Mg	$Y = 0.29247X + 0.01544$	0.9995	0.1 ~ 0.3
Zn	$Y = 0.11456X + 0.00349$	0.9995	0.3 ~ 2.0
Cu	$Y = 0.08257X + 0.00019$	0.9993	0.1 ~ 0.5
Fe	$Y = 0.00999X$	1.0000	0.5 ~ 6.0
Mn	$Y = 0.04624X + 0.00077$	0.9996	0.1 ~ 1.6
Cr	$Y = 0.02000X - 0.00001$	1.0000	0.05 ~ 0.4
Ni	$Y = 0.04142X + 0.00047$	0.9992	0.1 ~ 0.5

5 仪器精密度

取各元素的标准工作溶液 (Ca $4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Mg $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Zn $0.8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Cu $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Fe $2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Mn $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Cr $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Ni $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 按表 1 所示仪器工作条件,重复进样 6 次, RSD 均在 0.2% ~ 3.2% 范围内。

6 方法精密度

按“3”项下方法对样品进行预处理,按表 1 所示仪器工作条件进行测定,平行实验 6 次, RSD 在 0.9% ~ 6.6% 范围内。

7 方法准确度

称取已知含量的样品 1.0 g 共 9 份,分别精密加入各元素的标准工作溶液适量,按“3”项下方法制备所需溶液各 3 份,按表 1 所示仪器工作条件进行测定,结果表 3。

8 样品测定

按上述方法进行样品处理和含量测定,结果见表 4。

9 讨论

9.1 由表 4 可知,血府逐瘀丸中 Ca、Mg 含量最高,Fe、Zn、Mn、Cu、Ni 次之。微量元素参与生命的代谢过程,尤其是最直接地对心血管系统发挥作用,并在血液中保持一定的浓度,因此其平衡或失调与心血管疾病的发生和发展密切相关。血府逐瘀丸中含有的 Ca、Mg、Fe、Zn、Mn、Cu、Ni 将与复方中有机活性分子一起相互补充,相互制约协同参与防治心血管疾病,因此血府逐瘀丸中微量元素是防治心血管疾病的重要物质基础,本试验为证实微量元素与血府逐瘀丸的功能主治有关提供了一定的依据。

表 3 回收率测定结果 (n= 3)

Tab 3 Recovery of the method

元素 (element)	样品中的量 (original) /μg	加入量 (added) /μg	回收率 (recovery) %	RSD %
Ca	65.62	50	100.5	1.5
		65	99.5	1.1
		80	100.6	1.8
Mg	26.09	20	98.7	2.3
		25	99.8	3.0
		30	96.8	2.8
Zn	19.48	15	105.7	4.4
		20	103.2	3.8
		25	104.6	5.0
Cu	2.78	2.0	104.8	2.6
		3.0	103.1	1.9
		4.0	97.2	2.3
Fe	17.35	15	100.5	2.9
		20	100.3	3.3
		25	100.8	2.9
Mn	11.63	10	104.3	3.3
		12	103.8	2.8
		15	103.5	3.5
Cr	1.59	1.0	104.0	2.1
		1.5	100.8	2.7
		2.0	102.0	2.0
Ni	2.66	2.0	107.1	3.8
		3.0	103.7	4.7
		4.0	103.4	5.1

表 4 血府逐瘀丸中个元素的含量测定 (μg·g⁻¹, n= 3)

Tab 4 Determination of trace elements in xiefuzhuyu pills

元素 (element)	样品 (sample) - 1	样品 (sample) - 2	样品 (sample) - 3
Ca	6561.85	6821.88	5827.2
Mg	2608.70	1688.98	1411.07
Zn	19.48	18.56	19.26
Cu	2.78	2.81	3.49
Fe	433.66	727.86	469.36
Mn	11.63	13.22	15.19
Cr	1.59	—	—
Ni	2.66	2.86	3.17

9.2 本试验从微量元素角度, 为进一步研究血府逐瘀丸治疗心血管疾病创造了一定的条件。

9.3 本试验参考相关文献所建立的样品处理方法准确简便, 重现性良好, 是研究丸剂中微量元素含量的有效方法。

9.4 采用火焰原子吸收法测定 Cr 由于 Cr 原子吸收对燃气、助燃气比例变化及其敏感, 应注意保持燃助比恒定, 燃烧器高度对 Cr 的测定影响很大, 应注意燃烧器高度的调整。

9.5 采用乙炔-空气火焰测定 Ca Mg Cr 时, 为防止溶液中其他元素及酸根离子的干扰, 测定时须加入保护剂。

参考文献

1 ZHANG Ming- chang(张明昶), REN Yong- quan(任永全), LI Jian(李健). Determination of elements in Zuoguiyin(左归饮方中微量元素的含量测定). *Stud Trace Elements Health* (微量元素与健康研究), 2003, 20(1): 33

2 WANG Gang(王刚), CHEN Rong- da(陈荣达), LIN Bin- cheng(林炳承). Research proceed of the determination of the trace elements in traditional Chinese medicine(中药中微量元素测定的研究进展). *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2002, 22(2): 151

3 WANG Nai- xing(王乃兴), SONG Xiao- hong(宋晓红), CUI Xue- guo(崔学桂), et al. Determination of the trace elements in different parts of Bupleurum chinense DC. by flame- atomic absorption spectrometry(火焰原子吸收光谱法测定柴胡的不同部位中微量元素). *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2006, 26(8): 1151

4 XUE Guo- qing(薛国庆), HAN Yu- qi(韩玉琦), ZHOU Sheng- shou(周生寿), et al. Determination of 13 metal elements in the roots of Astragalus membranaceus (Fisch.) Bge. var. mongolicus (Bge.) Hsiao from different regions by flame atomic absorption spectrophotometry(FAAS) (火焰原子吸收光谱法测定不同产地栽培黄芪中 13 种金属元素含量). *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2006, 26(11): 1633

(本文于 2008 年 12 月 3 日修改回)