

维药黑种草籽中铁、铜、锰和锌的测定

田红林 张砾岩 杨飞^{①a} 唐潘^b

(新疆维吾尔自治区中医医院 乌鲁木齐市黄河路 116 号 830000)

^a(新疆分析测试研究院 乌鲁木齐市科北路 374 号 830000)

^b(新疆农业大学 乌鲁木齐市 830000)

摘 要 探讨微量元素与黑种草籽的药效关系,用火焰原子吸收光谱法测定了维药黑种草籽中的 Fe、Cu、Zn、Mn 4 种元素含量。黑种草籽含有较多的 Fe、Cu、Zn 和 Mn,其中 Fe 的含量更显著;方法的回收率在 92.8%—101.2%之间,RSD 值在 0.14%—3.44%之间,能用于维药黑种草籽中多种微量元素的同时测定。为黑种草籽的进一步研究和综合开发利用提供了新的科学依据。

关键词 黑种草籽;微量元素;火焰原子吸收光谱法

中图分类号:O657.31 **文献标识码:**B **文章编号:**1004-8138(2011)06-2524-05

1 引言

黑种草为毛茛科(*Raunnculaceae*)黑种草属(*Nigella*)植物,一般药用部位为种子,目前作为药用的 3 个种类,分别为瘤果黑种草(又名腺毛黑种草),果黑种草(又名黑香种草 *Nigella sativa* L.),以及黑种草(*Nigella damascene* L.)。瘤果黑种草(*Nigella glandulifera* Preyn et Sint)为新疆维吾尔族习用药材,维吾尔药名为斯亚旦。功效为利尿,补脑、肾,活血,解毒,下乳,通经,止咳,乌发,抗衰老;常用于胸闷气短,乳肿,耳鸣,乳汁减少,热淋,石淋,闭经等症。长期使用可把白发变乌,另外拌醋食用可打虫,伴蜜食用可治气喘^[1]。近年来,许多学者已对黑种草籽的化学成分、药理作用及临床验证等方面做了大量的研究,但到目前为止,还未见系统比较黑种草籽营养微量元素含量的研究报道^[2]。微量元素在生物体中含量不足万分之一,但对人体的健康起着重要作用。它们在维持某些维生素的活性,参与激素的生理作用,协助体内某些物质的运输以及维持核酸的正常代谢等生命活动起着重要作用^[3]。微量元素对人体的健康起着重要作用,中药材中所含微量元素也日益受到重视,微量元素的测定可为阐明中药物质基础、鉴定与改良药材品种提供基础数据^[4]。

2 实验部分

2.1 实验材料

2.1.1 黑种草籽

由新疆分析测试研究院杨飞理化鉴别,购买于乌鲁木齐药材市场。

2.1.2 试剂

HNO₃:优级纯(西安化学试剂厂);HCl:优级纯(西安化学试剂厂)。实验用水为去离子水(新疆

① 联系人,手机:(0)13579954314;E-mail:ydls_y@sina.com

作者简介:田红林(1976—),男,乌鲁木齐市人,主任药师,学士,主要从事药材鉴定、药剂和药物分析工作。

收稿日期:2010-05-26;接受日期:2010-07-29

分析测试研究院自制)。

Cu、Zn、Mn、Fe 标准储备溶液:购自国家标准物质中心的 $1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准储备液。

2.1.3 主要仪器

SOLAAR M6 型原子吸收分光光度计(美国热电公司);KG-B I 型无油空压机(美国热电公司);B10213 型铜空心阴极灯(美国热电公司);VEKY- I 型铁空心阴极灯(北京真空电子技术研究所);VEKY- I 型锌空心阴极灯(中国电子科技集团公司第十二研究所);KY 型锰空心阴极灯[威格拉斯仪器(北京)有限公司];DL-1 型万用电子炉(北京市永光明医疗仪器厂);EH20Aplus 型微控数显电热板(北京莱伯泰科仪器有限公司);A2005 型电子分析天平(德国赛多利斯公司);SRJK 型高温箱式电阻炉(北京永光明医疗仪器厂);玛瑙研钵。

2.2 实验方法

2.2.1 方法要点

将黑种草籽样品置于 550C 高温电阻炉内灰化,用王水溶解灰分,火焰原子吸收光谱法测定铜、锌、锰和铁。

2.2.2 仪器预处理

取高颈烧杯 11 个,洗净并用去离子水冲洗,在电热板上烘干,再加 50mL 左右浓硝酸消煮 30min,时间到后将硝酸回收,用去离子水洗净烘干备用。

取 11 支比色管,浸泡在热硝酸中 30min,用去离子水洗净烘干备用。

2.2.3 样品处理

将黑种草籽样品在 100C 烘箱内烘干,用研钵磨细过 1mm 筛,分别准确称取 1.5g 置于处理好的 10 个高颈烧杯中,在电炉上碳化。当不冒烟时移入 550C 高温箱式电阻炉内灰化 4h。

此时灰分应该为白色或灰白色,不得有碳粒存在。否则,可用硝酸湿润灰分,继续灰化至无碳粒为止。

取出冷却,用 10mL 50%王水溶液溶解灰分,在电热板上 200C 消解至剩余 2mL 左右并用热去离子水洗涤、过滤至 25mL 比色管内,直至检验无 Fe^{3+} 存在为止。用去离子水定容,作为待测液,同时做一个试剂空白。

2.2.4 标准溶液配制

4 种元素的系列标准溶液,均由标准储备液稀释而得。标准储备液质量浓度均为 $1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,使用时准确移取 10mL 标准储备液置于 100mL 容量瓶中,用 5%王水溶液稀释至刻度,得到 $100\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液配制系列标准溶液时,在一系列 25mL 比色管中,分别加入标准溶液,以配成不同质量浓度的标准系列。

2.2.5 原子吸收仪器工作条件

2.2.6 校准曲线绘制

本实验使用单标测定,按表 1 仪器工作条件,分别测定各标准系列工作液,见表 2。由 Origin 6.0 绘出校准曲线(见图 1—4)并算出回归方程和相关系数,见表 3。

表 1 原子吸收工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	空气流量 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	乙炔流量 ($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)
Cu	324.8	6	40	5.0	0.6
Mn	279.6	5	50	5.0	0.5
Fe	248.3	8	20	5.0	0.6
Zn	213.9	4	50	5.0	0.6

表 2 校准曲线数据

	1	2	3	4	5
Cu 浓度(mg/L)	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000
Cu 吸光度	0.0192	0.0360	0.0826	0.1730	0.3434
Zn 浓度(mg/L)	0.5000	1.0000	2.0000	5.0000	
Zn 吸光度	0.0684	0.1342	0.2557	0.5552	
Mn 浓度(mg/L)	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	
Mn 吸光度	0.0421	0.1055	0.2054	0.3986	
Fe 浓度(mg/L)	5.0000	10.0000	20.0000	40.0000	
Fe 吸光度	0.0514	0.1072	0.2046	0.4389	

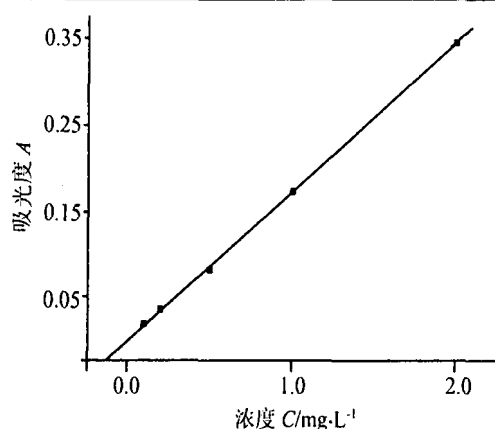


图 1 Cu 原子吸收校准曲线

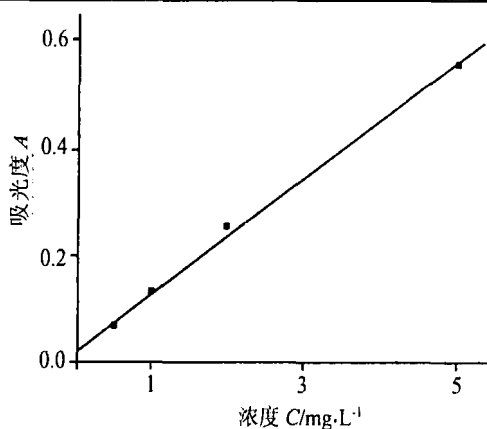


图 2 Zn 原子吸收校准曲线

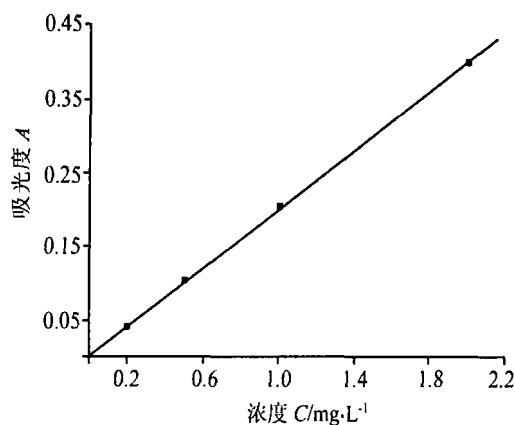


图 3 Mn 原子吸收校准曲线

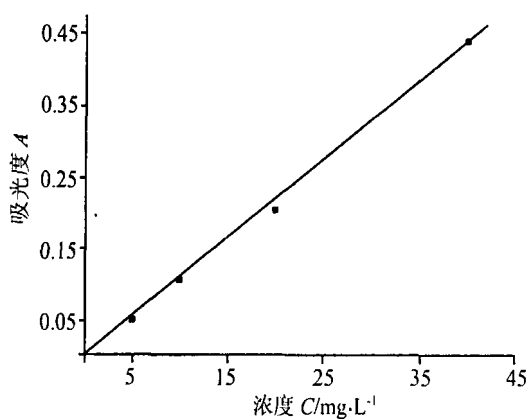


图 4 Fe 原子吸收校准曲线

表 3 各元素标准系列及回归方程

元素	标准系列($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	线性回归方程	相关系数
Cu	0.1 0.2 0.5 1.0 2.0	$A=0.17160C+0.0002$	0.9998
Zn	0.5 1.0 2.0 5.0	$A=0.10991C+0.0154$	0.9953
Mn	0.2 0.5 1.0 2.0	$A=0.19911C+0.0029$	0.9996
Fe	5.0 10.0 20.0 40.0	$A=0.01094C-0.0036$	0.9987

2.2.7 测定方法

用空气- C_2H_2 气火焰,分别在波长 324.8、213.9、248.3、279.6nm 测定铜、锌、铁、锰。按仪器操作条件,分别将样品溶液导入火焰原子化器中进行测定,由线性回归方程及样品配制倍数计算出样品中微量元素的含量。

3 结果与讨论

3.1 结果

仪器对黑种草籽中微量元素 Cu、Zn、Mn、Fe 测定结果见表 4。

表 4 黑种草籽样品中微量元素含量

平行	Cu(mg/kg)	Zn(mg/kg)	Mn(mg/kg)	Fe(mg/kg)
1	19.2857	59.2610	25.6140	361.4473
2	18.8224	60.0841	25.7885	361.5089
3	19.1325	59.8449	25.4777	361.4504
4	19.2729	59.0350	26.2898	360.5281
5	18.3725	59.5732	25.9789	360.7132
6	20.4481	59.0955	26.1629	362.1918
7	19.7837	59.1793	26.4996	361.3678
8	19.7578	58.8274	25.6934	361.3865
9	20.0909	59.3915	26.1366	360.5787
10	18.5841	60.4067	25.9079	361.4911
平均	19.3551	59.4699	25.9849	361.2664

3.2 回收率和精密度试验

为了考察方法的可靠性,做了加标回收率和精密度实验。

3.2.1 精密度试验

$$\text{根据公式:RSD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \text{算出相对标准偏差。}$$

式中:RSD——相对标准偏差; x_i ——个别测定结果; \bar{x} ——测定结果平均值; n ——测定次数。结果见表 5。

3.2.2 回收率试验

按照 2.2.3 样品处理和表 5 加标量分别对黑种草籽中微量元素 Cu、Zn、Mn、Fe 进行加标回收,每种元素进行一组平行试验,结果见表 5。

表 5 回收率结果

元素	样品原含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后测定量 (mg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
Cu	1.1180	5	6.1389	100.4	3.44
			6.1601	100.8	
Zn	3.4685	5	8.1085	92.8	0.85
			8.3263	97.2	
Mn	1.5458	5	6.6035	101.2	1.24
			6.4890	98.9	
Fe	22.3980	10	32.4036	100.1	0.14
			32.2900	98.9	

3.3 讨论

(1) 仪器用硝酸处理后,可以去除原仪器可能携带的金属离子,从而使实验更准确。

(2) Fe^{3+} 的检验:接 1 滴滤液于白瓷比色板凹槽内,加 1 滴 10% KCNS 溶液,呈红色表示有 Fe^{3+} ,应继续洗涤,反之亦然。

(3) 在灰化过程中,也可加几滴双氧水湿润灰分,再灰化。

(4) 测定铜、锌、铁、锰等微量元素,尽可能不用钢铁磨碎机和铜筛,可改用玛瑙研钵和尼龙筛。

(5) 测定铁时选用波长 248.3nm 而不是它原来波长 271.9nm,是因为铂的吸收波长为 271.9nm,如果样品中有铂存在会使结果偏高,选用 248.3nm 可以消除铂的光谱干扰。

(6) 样品磨细后过 1mm 筛,可以去除样品中含有的少量沙石,使样品更纯。

(7) 灰化使用高颈烧杯而不用坩埚,是因为黑种草籽油脂比较高,灰化时会迸溅,坩埚比较容易造成损失。但玻璃仪器灰化温度不能超过 600℃,超过会把玻璃仪器融化,所以选择 550℃灰化。

(8) 灰化后用王水煮是为了让样品中微量元素全部溶解,也可以防止选择玻璃仪器灰化造成灰化不完全。

(9) 因为使用的是单标测定,配制标准溶液系列时,可以先对样品进行预测定,从而选择性配制符合样品测定范围的标准序列。

4 结论

4.1 分析方法评价

采用高温电阻炉内灰化,火焰原子吸收光谱法连续测定黑种草籽中的 Cu、Zn、Mn、Fe 金属元素,方法简便、快捷,干扰少、准确度高。测定结果显示,方法的回收率在 92.8%—101.2%之间,RSD 值在 0.14%—3.44%之间,说明方法具有较好的准确度和精密度可以作为中药材中金属元素监测的分析方法。

4.2 微量元素含量及特征

微量元素是药用植物基础的重要组成部分,其特点是数量少,功能作用大,对许多生物分子(蛋白质和生物酶等)的活性往往起着关键的调控作用。微量元素在药理和临床诊断中有重要意义,可能揭示一些疑难杂症的发病机制。因此,对新疆黑种草籽中的微量元素的测定具有重要意义。经对测定结果进行分析发现,新疆黑种草籽中微量元素 Cu、Zn、Mn、Fe 的含量较高,其他各元素对新疆黑种草籽药理作用的影响还有待于进一步研究。新疆黑种草籽有较好的药用价值。

参考文献

- [1] 刘勇民. 维吾尔药志[M]. 乌鲁木齐:新疆科技卫生出版,1999.
- [2] 曹治权. 微量元素与中医药[M]. 北京:中国中医药出版社,1990.
- [3] 迟锡增. 微量元素与人体健康[M]. 北京:化学工业出版社,1997.
- [4] 敖书华. 中药微量元素的研究概况[J]. 中国中药杂志,1992,27(8):35—37.

Determination of Iron, Copper, Manganese and Zinc in Uyghur Medicine *Nigella glandulifera* Preyn. Seed

TIAN Hong-Lin ZHANG Shuo-Yan YANG Fei^a TANG Pan^b

(Xinjiang Chinese Medicine Hospital, Urumqi 830000, P. R. China)

^a(Xinjiang Institute of Analysis and Testing, Urumqi 830000, P. R. China)

^b(Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830000, P. R. China)

Abstract For finding out the relationship between microelement and medicinal function of *Nigella glandulifera* Preyn. seed, the content of iron, copper, zinc, manganese in the Uyghur medicine *Nigella glandulifera* Preyn. seed were determined by FAAS. The *Nigella glandulifera* Preyn. seed contains more iron, copper, zinc, manganese, especially iron. The recovery was obtained in the range of 92.8%—101.2%, with RSD of 0.14%—3.44%. This method can be applied for determination of microelement in uyghur medicine *Nigella glandulifera* Preyn. seed, and provides new scientific foundation for further study and general application of *Nigella glandulifera* Preyn. seed.

Key words *Nigella Glandulifera* Preyn. Seed; Microelements; FAAS