

悬浮液进样-FAAS 测定不同年限党参中的 4 种微量元素^①

邝兆进 叶雪兰 马晋芳^b 刘常清 吴君 刘养清^{②a} 焦建华^a

(广州中医药大学中药学院中药药理教研室 广州市番禺区大学城校区外环东路 232 号 510006)

^a(山西中医学院中药系 太原市万柏林区晋祠路一段 89 号 030024)

^b(江西中医学院 南昌市湾里区云湾路 18 号 330004)

摘要 为了探讨不同生长年限对党参质量控制的影响,同时建立快速测定党参中微量铁、铜、锌、锰的方法。采用悬浮液进样-FAAS 用于党参样品的测定,悬浮于琼脂胶体中,直接喷入空气-乙炔火焰中,用标准加入法测定。不同生长年限的党参中微量元素的含量变化存在一定的规律性,这主要与中药材的生长年限有关,其次与中药材的产地有关;Fe 元素含量较高,而 Cu、Zn、Mn 的含量远低于 Fe,随着种植年限的增长 Fe 的含量不断下降;而 Zn 的含量变化趋势则因产地的不同而不同,Cu 和 Mn 的含量随生长年限的增大而下降但规律性不是很明显。不同生长年限的党参中微量元素的含量变化存在一定的规律性;本法用于党参中微量铜、铁、锌、锰的测定,快速、准确、无污染、试剂用量少,能广泛应用于中草药中微量元素的测定。

关键词 悬浮液进样;火焰原子吸收光谱法;党参;不同生长年限;微量元素

中图分类号:O657.31

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2011)03-1227-05

1 引言

党参为桔梗科植物党参[*Codonopsis Pilosula*(Franch.) Nannf.],素花党参[*Codonopsis Pilosula* Nannf. *vat. modesta*(Nannf.) L. T. Shen]或川党参(*Codonopsis tangshen* Oliv)的干燥根,是中医临床常用的补气药,性味甘、平,归脾、肺经,具有补中益气、补养脾胃、润肺生津生血、健运中气之功效^[1]。

目前对党参的分子生物学、有机化学成分和生理活性进行了大量的研究^[2-4],对其微量元素的研究却鲜见报道,而中药的药效与微量元素含量有着密切关系^[5]。现代中医药研究证明,中药微量元素不但是中药疗效的物质基础之一,而且还通过与氨基酸等成分络合产生协同作用促进吸收利用并增强其疗效。不同生长年限的中药材中微量元素含量存在一定规律性,因此需要对道地药材进行微量元素的特征研究。研究准确测定党参中微量元素的方法,提供可靠的微量元素含量数据,不仅可以丰富党参道地药材的特征信息,而且对揭示党参的药效和作用机理以及提高对党参的质量控制都具有重要意义。中药材中微量元素测定的前处理多采用传统的湿法消解法,费时费力,又严重污染环境。本文在以往研究的基础上^[3,6,7],采用悬浮进样-FAAS,成功测定了党参中的铁、铜、

① 山西省卫生厅科技攻关项目(200652)

② 联系人,手机:(0)15210946589;E-mail:soh2004@163.com;kjj227689@163.com

作者简介:邝兆进(1986—),男,广东省珠海市人,硕士研究生,主要从事中药药理研究工作。

收稿日期:2010-09-06;接受日期:2010-09-21

锌、锰元素。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

TAS-986 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);KY-1 型 Zn、Fe 元素空心阴极灯(北京曙光光明电子有限公司);KY-AA 型 Mn、Cu 元素空心阴极灯[威格拉斯仪器(北京)有限公司];SYZ-550 型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏医疗仪器厂);HA-200A 型高速中药粉碎机(浙江省永康市溪岸五金药具厂);78-型磁力加热搅拌器械(常州国华电器有限公司);KJ-B 型无油空压机(天津市利迈豪工贸有限公司);FA 1004N 型万分之一电子天平(上海精密仪器有限公司);KQ5200V 型超声清洗器(昆明市超声仪器有限公司)。

H₂SO₄(AR, 石家庄市试剂厂, 050303); 琼脂(福建省惠安化工厂)。Fe、Cu、Zn、Mn、标准储备液: 1000μg/mL, 分别由 CuSO₄·5H₂O(AR, 河北省保定化学试剂厂, 930601), FeSO₄·7H₂O(AR, 北京化工厂, 2032), ZnO(AR, 北京化工厂, HGB 3177-60), MnSO₄·H₂O(AR, 河南焦作市化工三厂, 980629) 按刘立行^[8,9]的方法配制, 使用时逐级稀释为 20μg/mL 和 5μg/mL; 0.125% 琼脂溶液: 取 0.5g 琼脂于锥形瓶中, 加入约 400mL 二次蒸馏水, 加热微沸直到溶液透明, 冷却, 补加蒸馏水至 400mL。实验用水为自制二次蒸馏水。

2.2 样品

不同生长年限的样品见表 1(党参种类经山西中医学院中药鉴定教研室牛燕珍老师鉴定)。

表 1 不同产地不同生长年限的党参

编号	名称	产地	生长年限(年)	采集时间(年)
1	潞党参	山西平顺县(购于平顺药材公司)	2	2007
2	潞党参	山西平顺县(购于平顺药材公司)	3	2007
3	潞党参	山西平顺县(购于平顺药材公司)	5	2007
4	五花蕊党参	山西陵川县六泉乡黄松背村	1	2007
5	五花蕊党参	山西陵川县六泉乡黄松背村	2	2007
6	五花蕊党参	山西陵川县六泉乡黄松背村	3	2007

2.3 仪器工作条件

通过实验确定的仪器工作条件见表 2。

表 2 原子吸收的工作条件

元素	工作灯电流 I/(mA)	光谱通带 λ(nm)	波长 λ(nm)
Cu	3.0	0.4	324.7
Fe	4.0	0.2	248.4
Zn	3.0	0.4	213.9
Mn	2.0	0.2	279.5

注: 各元素测定时的空气压力: 0.26MPa; 燃气流量(C₂H₂): 1600mL/min; 燃烧器高度: 6mm。

2.4 测量方法

2.4.1 样品的前处理

取预先准备好的原药材, 用中药材粉碎机粉碎, 过 5 号筛, 最后把全部药材混合均匀, 用玛瑙研钵在红外灯下研至红外光谱测量样品的水平, 即粒径约为 2μm, 现研现用。

2.4.2 样品溶液制备

称取样品 2.000g 于 100mL 小烧杯中, 加入少量 0.125% 琼脂溶液, 摇动使试样均匀润湿后,

再转移到容量瓶中加入 0.125% 琼脂溶液定容到 100mL, 充分摇动 2—3min。然后超声 10min。标准加入法配制样品: 取 5 个 50mL 的容量瓶分别加入 Cu(20μg/ mL) 、Fe(20μg/ mL) 、Zn(5μg/ mL) 和 Mn(5μg/ mL) 0、1、2、3、5mL, 补加 1% 的硫酸到 20mL, 分别加入样品溶液 20mL, 再加二次蒸馏水至刻度。配制后各容量瓶中加入标准溶液的浓度如表 3, 同时配制同样酸度的空白琼脂溶液。

表 3 标准加入法校准曲线的配制 (μg/ mL)

元素	浓度				
Fe	0.0	0.8	1.6	2.4	4.0
Cu	0.0	0.8	1.6	2.4	4.0
Zn	0.0	0.2	0.4	0.6	1.0
Mn	0.0	0.2	0.4	0.6	1.0

2.4.3 样品溶液测定

将各溶液倒入干燥小烧杯中, 置电磁搅拌器上, 在搅拌中吸取液体并喷入火焰, 以空白溶液为参比记录吸光度。在仪器配套软件上进行回归分析, 计算含量及校准加入曲线的斜率。

3 结果与讨论

3.1 样品测定结果

不同生长年限的 4 种元素测定结果见表 4。

表 4 4 种微量元素的含量测定结果

元素	样品编号	药材含量 (μg/ g)	样品编号	药材含量 (μg/ g)
Fe	1	823.55	4	789.81
	2	653.67	5	368.62
	3	313.67	6	188.47
Cu	1	49.99	4	299.93
	2	199.98	5	32.49
	3	171.21	6	38.74
Zn	1	76.23	4	184.96
	2	51.24	5	49.98
	3	116.22	6	35.99
Mn	1	44.99	4	114.97
	2	46.24	5	61.23
	3	79.98	6	38.49

根据表 4 的实验结果, 以党参中含量最少的 Mn 元素为基点计算微量元素的相对含量及其总量如表 5。

表 5 4 种微量元素的相对含量及其总量

样品	Fe : Cu : Zn : Mn	4 种元素总量(μg/ g)
1	18.31 : 1.11 : 1.69 : 1.00	994.76
2	14.14 : 4.32 : 1.11 : 1.00	951.13
3	3.92 : 2.14 : 1.45 : 1.00	681.08
4	6.87 : 2.61 : 1.61 : 1.00	1389.67
5	6.02 : 0.53 : 0.82 : 1.00	512.32
6	4.90 : 1.01 : 0.84 : 1.00	301.69

由表 4 可知, 这两种党参的 4 种微量元素中 Fe 的含量最高(是 Cu 的 1.3—24.3 倍, 是 Zn 的 2.0—15.8 倍, 是 Mn 的 3.2—12.9 倍), 其次是 Cu。且 2、3、5 年生的 3 种潞党参样品, 和 1、2、3 年生的 3 种五花蕊党参的含量随着种植年限的增长 Fe 的含量不断下降(分别从 823.55μg/ g 降到

313.67 $\mu\text{g/g}$ 及从 789.81 $\mu\text{g/g}$ 降到 188.47 $\mu\text{g/g}$), 而两组药材中随着生长年限的增加 Zn 的含量 (分别从 76.23 $\mu\text{g/g}$ 上升到 116.23 $\mu\text{g/g}$ 及从 184.96 $\mu\text{g/g}$ 下降到 35.99 $\mu\text{g/g}$) 变化规律很难确定, 有待进一步研究。但 Cu 和 Mn 的含量变化规律不是很明显。总的来说, 2 年生的潞党参和 1 年生的五花蕊党参分别在两组药材中微量元素总量含量最高, 随着种植的时间延长, 各微量元素含量呈下降的趋势。

3.2 精密度

在同一校准曲线中测定同一标准品连续 7 次, 结果 Fe、Cu、Zn、Mn 4 种元素的 RSD 分别为 1.03%、0.36%、0.95%、1.40%。说明仪器的精密度高。

3.3 重复性实验

取同一样品用悬浮进样法平行测定 6 份, 测定结果 Fe、Cu、Zn、Mn 的 RSD 分别为 3.29%、2.47%、2.36%、3.17%, 结果表明此方法的重复性很好。

3.4 加标回收率

取同一已知含量的样品(Fe: 405.47 $\mu\text{g/g}$ 、Cu: 91.67 $\mu\text{g/g}$ 、Zn: 35.03 $\mu\text{g/g}$ 、Mn: 33.10 $\mu\text{g/g}$) 加入 4 种浓度的 4 种标准微量元素(Fe、Cu: 40、80、120、200 $\mu\text{g/g}$; Zn、Mn: 10、20、30、50 $\mu\text{g/g}$), 在相同条件下平行测定 6 份, 测定 4 种元素的 4 个浓度的回收率。结果均在 97.55%—105.00% 范围内, 说明本实验测定方法准确度很高。

3.5 讨论

3.5.1 介质的影响

介质影响溶液的粘度、表面张力从而改变吸样速率, 介质还会影响火焰的燃烧性质而改变原子化效率。在悬浮液进样法中, 试液的介质为琼脂。为消除琼脂对测定结果的影响, 在配制测定各元素的校准曲线标准系列溶液时, 要加入与配制试液时所取样品悬浮液等量的琼脂溶液, 以保持介质浓度的一致。

3.5.2 测定方法的选择

在原子吸收分析中, 评价测定结果的准确度一般用标准样品检验法、标准分析方法比较法、回收实验法等, 用已知含量的标准样品进行检验的标准样品检验法被认为是最好的方法^[10], 但实际应用中缺乏相应介质的标准样品, 存在一定的局限性。标准分析方法比较法要消除化学干扰和物理干扰需加入相关的试剂, 操作比较复杂, 考虑影响因素比较多。而回收实验法, 即标准加入法, 则可消除物理干扰和某些化学干扰, 需要试剂较少, 方法相对简单可行, 故优先考虑选择此方法。

3.5.3 干扰因素的考虑

根据加 La^{3+} 与不加 La^{3+} 吸光度不变的报道^[8,11], 表明共存元素不干扰锌、铁的测定, 由于化学干扰对目标元素锌、铁的干扰很小, 而铁、锌、锰、铜、铝等 25 种元素相互不产生化学干扰^[12], 所以不加入释放剂, 能在同一样品中测定 4 种元素。

4 结论

不同产地不同生长年限的党参化学组成不一样, 微量元素量也不一样。因此, 研究道地药材中的微量元素对中药的质量评价有一定的指导意义。不同生长年限的党参中微量元素的含量变化存在一定的规律性, 这主要与中药材的生长年限有关, 其次与中药材的产地有关。

种元素中最低。Fe 元素含量高是其能补气、补血、滋补、强身等功效的物质基础之一。悬浮进样-火焰原子吸收光谱法,用于党参中微量铜、铁、锌、锰的测定效果良好,本法快速、准确、不污染环境、操作简便,试剂用量少,能广泛应用于中草药中微量元素的测定。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中国药典(一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 199.
- [2] 王秀文, 赵慧辉, 刘养清等. 不同生长年限山西党参的 RP-HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2010, 17(3): 45—46.
- [3] 刘养清, 赵国峰, 韩雪等. 傅里叶变换红外光谱法简便快速鉴别不同生长年限党参[J]. 中国药房, 2009, 20(24): 1879—1881.
- [4] 刘养清, 赵平, 巫剑峰等. 党参饮片中心党参内酯和党参炔苷的相关性研究[J]. 药物分析, 2008, 28(11): 1841—1844.
- [5] 夏敏. 必需微量元素与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(1): 11—16.
- [6] 刘立行, 雷金禄, 王明勇. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定中草药中的钾[J]. 中国药学杂志, 2000, 5(4): 263—265.
- [7] 王爱娜, 张勇, 秦雪梅等. 火焰原子吸收光谱法测定不同生长年限党参不同部位的锌[J]. 光谱实验室, 2005, 22(6): 1271—1273.
- [8] 刘立行, 栾树斌, 张启凯. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定玉米面中的铁和锌[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 419—420.
- [9] 刘立行, 闫峰, 吴丽香. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定中草药中的微量铜[J]. 分析试验室, 1999, 18(3): 65—67.
- [10] 阎吉昌, 徐书绅, 张兰英. 环境分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 371—390.
- [11] 刘立行, 张启凯, 胡洋. 悬浮液进样-火焰原子吸收光谱法测定面粉的钙和镁[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(3): 424—425.
- [12] 原子吸收光谱分析编写组. 原子吸收光谱分析[M]. 北京: 地质出版社, 1979. 212, 224.

Determination of Microelements in Different Age Codonopsis by FAAS with Suspension Sample Introduction

KUANG Zhao-Jin YE Xue-Lan MA Jin-Fang^b LIU Chang-Qing

WU Jun LIU Yang-Qing^a JIAO Jian-Hua^a

(Pharmaceutical College, Tradition Chinese Medicine University of Guangzhou, Guangzhou 510006, P. R. China)

a(School of Pharmacy, Tradition Chinese Medicine College of Shanxi, Taiyuan 030024, P. R. China)

b(Tradition Chinese Medicine College of Jiangxi, Nanchang 330004, P. R. China)

Abstract The method for determination of iron, copper, zinc and manganese in codonopsis was investigated by FAAS with suspension sample introduction. The codonopsis was suspended in agar sol, and injected into air-acetylene flame by standard addition method. The microelements content of codonopsis of different age existed some rule, that was relation to the different age of medicinal materials, and relation to different producing area. The content of Fe was highest, and the contents of Cu, Zn, Mn were far lower than Fe, along with the age the content of Fe coming down. Trend of the content of Zn depended on the different producing area. The contents of Cu and Mn came down along with the age, but the rule was not obvious. The contents of microelements in codonopsis of different age had some rule. This method is convenient, rapid, cleanness and fewer solvent, that was widely applied to determine microelements in Chinese medicinal herb.

Key words Suspension Sample Introduction; Flame Atomic Absorption Spectrometry;

Codonopsis; Different Age; Microelements