

湿法消解-FAAS 测定 4 省区藏药南寒水石中的 钙及 5 种微量元素^①

姜建锋 魏立新^② 杜玉枝 肖远灿 全正香 杨红霞 李 岑 朱红梅 张国英

(中国科学院西北高原生物研究所藏药现代化研究中心 西宁市西关大街 59 号 810008)

(青海省藏药药理学与安全性评价研究重点实验室 西宁市 810008)

摘 要 使用湿法消解-FAAS 测定 4 省区(西藏、青海、甘肃、四川)藏药南寒水石中钙及 5 种微量元素铁、锰、锌、铜、镁的含量。采用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法对微量元素进行测定。该方法快速、准确,以期所测数据为藏药南寒水石实际用药及其质量标准的制定提供参考。

关键词 湿法消解; 火焰原子吸收光谱法; 南寒水石; 微量元素

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2011)06-2862-04

1 引言

藏药中所用寒水石为南寒水石, 药名为君西, 又别名巴塔亚根、司百强参嘎布、参母伟坚^[1,2]。关于南寒水石的记载始于《四部医典》, 其后在各家典籍中均有提及或用药与功能主治的详细记载。经炮制后南寒水石在实际用药中, 具有清热、补滋、健胃、止泻、消肿等功能。主治消化不良引起的各类胃病及胃溃疡, 痞瘤, 浮肿, 腹泻, 外伤。并被广泛应用到其他药品的配伍中, 如二十五味绿绒蒿丸、二十五味寒水石散等常用藏成药中寒水石为不可或缺成分。

在 2010 版《中华人民共和国药典》附录Ⅲ中记载“南寒水石为碳酸盐类方解石族方解石, 主要成分为碳酸钙”^[3]。另有记载除主要成分碳酸钙, 还含有铜、铝、锌、镁、铁、锰、锶等微量元素^[1,2]。作为矿物药, 明确其所含元素的种类及含量大小, 对研究药物在体内的代谢过程及其如何发挥药理作用具有重要意义, 同时也是安全、科学合理用药的重要参考指标。

针对目前在南寒水石研究中尚缺乏元素含量测定分析, 本文根据 ICP-MS 对采集南寒水石样品进行全元素分析所得结果, 从所含有的 27 种元素中选择对人体不可或缺且在胃病研究中被广泛关注的 6 种(Ca、Fe、Mn、Zn、Cu、Mg)元素^[4-8], 利用湿法消解-FAAS 对 4 省区藏药南寒水石进行测定, 以期后续更深入的研究南寒水石药理提供一定的实验数据依据。

2 实验部分

2.1 仪器、样品及试剂

2.1.1 仪器

220-FS 型原子吸收光谱仪(美国 Varian 公司); M LA-2.4-4 数显恒温式电热板(北京科传永兴

① 藏药寒水石特色炮制技术研究(2007BAI48B02-2)

② 联系人, 电话: (0971) 6143668; E-mail: lxwei@nwipb.ac.cn

作者简介: 姜建锋(1986—), 男, 江西省上犹县人, 硕士, 主要研究方向为藏药药理工作。

魏立新(1967—), 男, 山西省孟县人, 研究员, 博士, 主要从事藏药化学成分及药理作用研究工作。

仪器有限公司); KQ-250DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); AL104 型万分之一电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

2. 1. 2 样品

4 省区(西藏、青海、甘肃、四川) 藏药南寒水石资源调查过程中采集各地区共 15 矿点南寒水石样品, 均经各矿点所在地藏医院资深老藏医鉴定。

2. 1. 3 试剂

HCl、HNO₃、HClO₄(优级纯); HF(分析纯)。Ca、Fe、Mn、Zn、Cu、Mg 元素标准溶液购自国家标准物质研究中心, 规格 20mL, 浓度 1000μg · mL⁻¹, 使用时再逐级稀释。实验用水为去离子水。

2. 2 实验方法

2. 2. 1 样品前处理

取各矿点南寒水石适量除杂洗净, 用不锈钢锤子砸成小块, 然后用去离子水冲洗, 置于经去离子水洗净的容器内于恒温干燥箱内 105℃烘干, 取出于干净研钵中研细过 40 目筛, 重新于烘箱中烘干至恒重, 置于干燥器中待用。

从各矿点经以上处理后样品中准确称取 0. 2000g, 置于 30mL 聚四氟乙烯坩埚中, 用水润湿后加入 5mL 盐酸(ρ= 1. 19g/mL), 于通风橱内的电热板上低温(60℃) 加热, 使样品初步分解, 待蒸发至约剩 3mL 时取下稍冷, 然后加入 5mL 硝酸(ρ= 1. 42g/mL), 5mL 氢氟酸(ρ= 1. 49g/mL), 5mL 高氯酸(ρ= 1. 68g/mL), 加盖后于电热板上中温(100℃) 加热 1h 左右, 开盖, 继续加热除硅, 为了达到良好的飞硅效果, 应经常摇动坩埚。当加热至冒浓厚高氯酸白烟时, 加盖, 使黑色有机碳化物分解, 待坩埚壁上的黑色有机物消失后, 开盖, 驱赶白烟并蒸至内容物呈粘稠状, 视消解情况, 可再补加 3mL 硝酸, 3mL 氢氟酸, 1mL 高氯酸, 重复以上消解过程。当白烟再次冒尽且内容物呈粘稠状时, 取下稍冷, 去离子水冲洗内壁及坩埚盖, 并加入 1mL(1+ 1) HNO₃ 溶液, 温热溶解残渣, 然后全量转移至 100mL 容量瓶中, 冷却后去离子水定容, 摇匀, 待测。同时做 3 个样品空白对照。

2. 2. 2 分析测试条件

220-FS 型原子吸收光谱仪工作条件见表 1。

表 1 火焰原子吸收光谱仪工作条件

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	光谱通带 (nm)	空气流量 (L · min ⁻¹)	乙炔流量 (L · min ⁻¹)
Ca	422. 7	10. 0	0. 5	13. 5	2. 0
Fe	248. 3	5. 0	0. 2	13. 5	2. 0
Mn	279. 5	5. 0	0. 2	13. 5	2. 0
Zn	213. 9	5. 0	1. 0	13. 5	2. 0
Cu	324. 8	4. 0	0. 5	13. 5	2. 0
Mg	285. 2	4. 0	0. 5	13. 5	2. 0

3 结果与讨论

3. 1 标准溶液配制与线性回归方程

根据样品 ICP-MS 测定的各元素含量大致分布, 分别配制各种微量元素标准系列工作溶液, 按表 1 的工作条件分别测定各浓度(C) 下的吸光度(A), 计算出各元素的线性方程及相关系数, 见表 2。由表 2 可知, 各元素的校准曲线线性良好, 符合测定要求。

表 2 标准溶液浓度、线性回归方程及相关系数

元素	标准工作溶液浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)						回归方程	相关系数 r
Ca	0.0	1.2	2.4	6.0	10.0	20.0	$A = 0.2951C + 0.0135$	0.9995
Fe	0.0	0.4	1.6	4.8	6.4	10.0	$A = 0.291C + 0.0218$	0.9993
Mn	0.0	0.4	1.6	4.8	6.4	8.0	$A = 0.6594C + 0.0214$	0.9997
Zn	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	$A = 1.9471C + 0.0112$	0.9994
Cu	0.0	0.4	0.8	1.0	1.2	1.6	$A = 0.5269C + 0.0032$	0.9999
Mg	0.0	0.2	1.0	2.0	0.4	0.8	$A = 4.5136C + 0.1504$	0.9994

3.2 样品测定结果

按选定仪器工作参数,对试样溶液进行测定(每份样品液平行测定 3 次),4 省区 15 个矿点南寒水石中各种元素含量见表 3。

表 3 各矿点南寒水石中 Ca 及各微量元素含量 ($n=3$)

序号	矿点	Ca	元素含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				
		($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Fe	Mn	Zn	Cu	Mg
1	甘肃省甘南玛曲县忠曲	194.403	1091.704	22.511	5.253	10.005	1.399
2	甘肃省甘南合作美其乡	200.699	1051.672	18.991	8.246	8.496	2.746
3	四川省马尔康	3.498	1251.124	7.984	22.405	4.491	0.900
4	四川省阿坝州藏医院索朗赠送	205.691	1035.696	34.448	15.327	3.994	2.346
5	青海玉树与西藏交界果张山	194.500	1017.250	5.994	1.376	6.494	2.650
6	西藏拉萨铎地沟	205.397	1222.139	6.497	14.843	5.497	2.799
7	西藏占堆送那曲样品	199.800	1197.053	1059.940	3.796	2.498	0.949
8	西藏多吉拉萨铎地沟	216.892	13.243	3.497	19.530	2.997	1.549
9	西藏拉萨藏医学院占堆赠送	207.792	未检出	1.000	56.822	2.499	1.598
10	青海省黄南夏卜浪	193.806	1912.837	1579.000	7.650	5.000	1.948
11	青海省黄南曲库	198.702	910.384	4.707	6.097	3.998	3.994
12	青海省黄南浪加	201.299	未检出	1.999	8.196	3.998	2.797
13	青海省德令哈根高力	201.798	241.508	39.940	4.443	3.994	2.697
14	青海省德令哈根树山	216.392	67.216	1.000	3.650	4.000	1.649
15	青海省德令哈老五格乡	157.421	32.234	278.000	6.950	3.500	2.249
RSD(%)		28.109	83.706	229.186	111.848	44.522	38.73

实验结果显示,4 省区间(西藏、青海、甘肃、四川)藏药南寒水石矿中主要成份 CaCO_3 及所测得 5 种微量元素含量的 $\text{RSD} > 28\%$,说明各矿点间元素含量非常不集中。Ca 元素含量测定结果表明,3 号样品中 Ca 含量只有其他样品的 $1/70 \sim 1/50$ 。经 CaCO_3 鉴定实验显示,3 号样品没有气泡产生,主成分不是 CaCO_3 ,其他矿点主成分均为 CaCO_3 。除 3 号样品外,其他各矿点样品 Ca 元素含量 RSD 为 7.077% ,表明主成分 CaCO_3 在各矿点之间较为集中。

3.3 准确度和精密度

为了考察方法的可靠性,向已知含量的样品中分别加入适量的 Ca、Fe、Mn、Zn、Cu、Mg 标准溶液,在 2.2.2 节条件下测定各元素平均加标回收率,并计算相对标准偏差,结果见表 4。

表 4 微量元素回收率测定结果 ($n=6$)

元素	原含量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率 (%)	RSD (%)
Ca	15.01	15.00	30.10	100.60	1.03
Fe	2.70	2.60	5.27	98.85	1.19
Mn	0.31	0.30	0.62	103.33	0.87
Zn	0.71	0.50	1.23	104.00	0.99
Cu	0.08	0.10	0.18	100.00	1.67
Mg	50.12	50.00	100.30	100.36	1.20

从表 4 可以看出,方法的回收率在 $98.85\% \sim 104.00\%$ 之间,说明火焰原子吸收光谱法测定这

6 种元素稳定性好, 结果准确可靠, 能够达到检测要求。

4 结论

利用湿法全消解法消解采集于 4 省区 15 个矿点的南寒水石, 以 FAAS 测定了样品中的主要元素 Ca 及 5 种微量元素(Fe、Mn、Zn、Cu、Mg) 的含量。结果发现, 尽管各矿点所采集样品都被称作南寒水石, 且均作为矿物药被一直用于临床治疗胃炎、胃溃疡等疾病, 但各矿点相比较各种微量元素含量差别较大, 除 3 号样点外 Ca 元素含量较为集中。

微量元素是临床防病治病的重要物质基础之一。有文献报道 Mn、Zn、Cu 等元素与胃癌有关: 低血锰是胃癌发生的重要危险因素^[5]。锌元素能减轻炎症促进胃壁粘膜细胞再生, 具有局部抗生的作用^[6]。在慢性胃炎胃溃疡患者, 胃粘液中 Cu 含量较正常人高, 且 Cu 元素含量的增加会抑制 Zn 元素的吸收。胃癌患者血清 Cu/Zn 比值与正常人相比有显著差异^[7], 且 Cu/Zn 值的高低程度与疾病轻重呈正比^[8]。Mg 是维持人体健康最重要的营养元素之一, 是体内数百种酶的辅助因子, 激活和催化多种生化反应, 包括体内能量代谢, 葡萄糖的利用, 且对保护心血管具有重要作用。因此, 对矿物类药物南寒水石中主要元素及所含微量元素进行测定, 不仅能为南寒水石质量控制提供理论依据, 也为进一步研究其作用机理提供基础的数据支持。

参考文献

- [1] 杨永昌. 藏药志[M]. 西宁: 青海人民出版社, 1991. 558—559.
- [2] 国家中医药管理局中华本草编委会编. 中华本草(藏药卷)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002. 32—33.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部) 附录Ⅲ[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010. 25.
- [4] 包丽丽, 于昆, 薛大方等. 10 种治疗胃病中成药中 5 种必需微量元素含量分析[J]. 光谱实验室, 2010, 27(3): 1070—1072.
- [5] 周济桂, 魏春山, 喇万英等. 临床微量元素学[M]. 石家庄: 河北科学技术出版社, 1994. 74—77.
- [6] 贺利民, 赵玉亭. 临床胃病学[M]. 郑州: 河南医科大学出版社, 1996. 115.
- [7] 杨克敌. 微量元素与健康研究[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 90—96.
- [8] 刘维强, 汪泳. 胃病患者血清及胃液中铜锌测定的临床意义[J]. 微量元素与健康研究, 1998, 15(3): 25—26.

Determination of Calcium and Other Five Trace Elements in Calcitum from Four Provinces by FAAS with Wet Digestion

JIANG Jian-Feng WEI Li-Xin DU Yu-Zhi XIAO Yuan-Can QUAN Zheng-Xiang

YANG Hong-Xia LI Cen ZHU Hong-Mei ZHANG Guo-Ying

(Modern Research Center of Tibetan Medicine Pharmacology, Northwest Plateau Institute of Biology,

Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, P. R. China)

(Qinghai Key Laboratory of Tibetan Medicine Pharmacology and Safety Evaluation, Xining 810008, P. R. China)

Abstract The contents of calcium and other five trace elements, including Ca, Fe, Mn, Zn, Cu and Mg, in calcitum from Xizang, Qinghai, Gansu and Sichuan were determined by FAAS with wet digestion. The trace elements were determined by air-acetylene FAAS. The method has high efficiency and sensitivity, and the detected data by this method is be valuable for the actual pharmacy, and that can provide the references for drawing up the quality standard of calcitum.

Key words Wet Digestion; FAAS; Calcitum; Trace Elements