# 微波高压消解 HG ICP AES 法测定不同品种麦冬的微量元素

### 楼启正<sup>1</sup>,徐润生<sup>2</sup>

1. 金华教育学院生化系,浙江金华 321000
 2. 浙江师范大学化学系,浙江金华 321004

摘 要 用微波高压消解技术处理样品,采用氢化物发生-电感耦合等离子体-原子发射光谱(HGICPAES) 法对不同产地的同属不同种的百合科植物浙麦冬及川麦冬的镍,锌,锰,铜,镁,铁,钙和铅等无机元素进 行了分析测定。该方法的加标回收率为 97.8%~102.5%,RSD < 4.0%,具有良好的准确度和精密度。结果 表明,麦冬中的铁含量较高,而锌含量浙麦冬比川麦冬高近一倍。此测定结果可为探讨中药中微量元素含量 与其药效的相关性提供科学数据。

关键词 微波高压消解;氢化物发生-电感耦合等离子体-原子发射光谱(HGICPAES)法;麦冬;微量元素 中图分类号:O657.3 文献标识码:A 文章编号:1000-0593(2007)06-1218-04

中华人民共和国药典二部麦冬项下其来源为百合科植物 麦冬 Ophiogon japonicus (Thunb.) Ker-Gawl 的干燥块根,麦 冬主产浙江和四川,产于浙江磐安的为浙麦冬(也称杭麦 冬),产于四川的为川麦冬<sup>[1]</sup>。麦冬在临床上使用广泛<sup>[2]</sup>,其 主要药理作用表现为对中医"血瘀"证的内皮细胞的保护作 用、保护心肌缺血和心肌梗塞、免疫调节作用、抗衰老作用、 降低血糖作用、抗肿瘤作用、抗血栓及血液流变学改变及其 它方面的作用<sup>[3-6]</sup>。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。有机化合物是药 用植物中主要的有效成分,但是如果从某些微量元素在体内 的重要作用来看,尤其是从有机成分中的羟基、酚基、氨基、 杂原子以及巯基和微量元素的相互作用及所生成的配合物所 产生的生物活性来看,动植物药中的微量元素研究也是不容 忽视的<sup>[7]</sup>。药用植物生长不仅需要必需的营养元素,而且还 能有选择性地吸收和富集某些人体所必需的且有益的微量元 素,这些元素是临床中起防病治病作用的重要物质基础之 一<sup>[8]</sup>。具有重要生理调节作用的微量元素依次是铁, 锌和锰 等。微波高压消解技术加速了样品的分解,改进了传统的消 化模式,改善了工作环境,具有快速、完全、无损失和污染 少等特点。电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICPAES)已 广泛应用于生物样品中的微量元素测定[915]。主成分分析是 化学计量学中的一种分析方法, 它能将一组数据降维, 进而 分类和聚类。本文利用微波高压消解技术对所选样品进行微 波消解,采用氢化物发生-电感耦合等离子体-原子发射光谱 (HGICPAES)法对不同产地的麦冬所含微量元素进行了测 定,并采用主成分分析法进行分类研究。

- 1 试验部分
- 1.1 仪器与试剂

MARS 微波消解仪(美国 CEM 公司), 附 RTP 300 plus 温控。VISTA 电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP AES)(美国 Varian 公司),氢化物发生器,实验采用氢化物 发生器代替原有的雾化器,雾化室充当气液分离器与 ICP 炬 管相连,用蠕动泵泵取还原剂和试液。

实验所用的 HNO<sub>3</sub>, HClO₄ 均为优级纯; 通过 SA GA 超 纯水器制备的去离子水; 各种金属离子标准溶液: 采用纯金 属配制各元素的标准储备液为 1.0 mg ·mL<sup>-1</sup>。NaB H₄ 和 NaOH 均为分析纯。

1.2 样品

浙麦冬采自原产地浙江省磐安县药材种植基地,川麦冬 由中国药品生物制品鉴定所中药标本馆提供,所有样品均过 经浙江师范大学植物学教研室及浙江省金华市药检所中药科 鉴定。

#### 1.3 ICP-AES测定工作条件

ICP-AES 测定工作条件: 等离子体发生器功率: 1 100 W; 等离子体气 15 L ·min<sup>-1</sup>; 辅助气 1.5 L ·min<sup>-1</sup>; 仪器 稳定时间延迟 15 s; 每次读数时间 3 s; 测量次数 3 次; 试液 提升量 1.5 mL ·min<sup>-1</sup>; 雾室压力 298 kPa; 观测高度: 感应 线圈上方 10 mm。

收稿日期: 2006-12-06,修订日期: 2007-02-16 基金项目:浙江省自然科学基金项目(301468)资助 作者简介:楼启正,1948年生,浙江金华教育学院副教授

e-mail: qizhengl @hotmail.com

#### 1.4 分析波长

根据各元素含量高低,选择共存元素谱线干扰小,检出 限低和信背比高的谱线。表1为根据仪器分析数据库选择的 元素分析线与检出限。

Table 1	Detection limits and analytical
	lines of elements determined

元素/ nm	波长/ nm	检出限/ (µg · g <sup>-1</sup> )
Ni	231. 6	0. 009
Zn	213. 9	0. 023
Mn	257.6	0. 001
Cu	324. 8	0. 006
Mg	279. 6	0. 000 6
Fe	259. 9	0. 006
Ca	317. 9	0. 016
Pb	220. 3	0. 001

#### 1.4 试验方法

#### 1.4.1 微波高压消解

准确称取 0. 20 g 的干燥粉末样品于聚四氟乙烯消解罐 中,加混酸(HNO3 HCIO4 = 5 1),轻微振荡静置 30 min, 加 H2O 6 mL 后摇匀,安装好外壳保护套缩紧容器,连接温 度探头,按程序升温进行微波消解。消解完毕后冷却至室 温,取出内罐将消解液转移并定容到 25 mL 容量瓶中。溶液 呈澄清淡黄色,同时作试剂空白对照。

1.4.2 测定方法

在最佳工作条件下,制作各元素的标准曲线,并对各样 品进行测定,重复测定5次。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 消解条件的优化

消解试样的目的是通过试样与酸反应把待测物质变成可

溶性物质,如金属元素变成可溶性盐,作为离子状态存在于酸性水溶液中。样品溶解中最常使用的是硝酸和高氯酸,它 们是一种氧化剂,可获得超高纯度,广泛用于释放生物和植物样品中的痕量元素,使之成为可溶的盐,还能溶解大多数硫化物。考虑到样品中有机物的含量、消解后生成盐的溶解性、所选用酸的空白值等因素,本文采用 V(HNO<sub>3</sub>) V(HClO<sub>4</sub>) = 5 1 消解体系。

微波消解样品应在低功率下间歇地短时间进行。当功率 过大时,反应太激烈,易发生冲罐现象。本次实验选择三段 控温、控压,短时间、多步骤地进行微波消解:(1)0.2 kPa, 1 min;(2)0.7 kPa,1 min;(3)2 kPa,1 min。各实验条件见 表 2。

	Table	2 Micr	owave di	gestion conditi	on
取样量	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	功率	加热时间	压力
/g	/ mL	/ mL	/ W	/ min	/ MPa

600

3

1.0

微波条件试验表明,本实验得出的消解条件,不仅可以 保证消解安全,而且可使样品消解彻底,获得透明的样品溶 液,供 HG ICP AES 测定。

#### 2.2 干扰的排除

0.20

5.0

1.0

采用 HG ICPAES 法化学干扰很少,在谱线选择时选择 了仪器推荐的该元素的第一灵敏线(见表 1)。物理干扰主要 来自试剂的干扰,本文采用基体匹配法配制空白和标准溶 液,在分析过程中依次对空白、标准溶液、样品进行测定, 仪器软件自动把试剂空白信号扣除,可消除试剂对测定元素 的影响。

#### 2.3 回收率试验

为考察方法的准确度,对样品进行了加标回收率实验。 各待测元素以标准溶液的形式加入,按样品相同的方法消 解、测定。各元素的回收率见表3。

	Table 5 The recoveries of morganic crements in samples							
	加入量/µg	测定值/µg	计算值/µg	回收率/ %	加入量/µg	测定值/µg	计算值/µg	回收率/%
Ni	1. 00	1. 61	1. 60	101. 2	1. 00	1. 79	1.80	99. 2
	2.00	2. 60	2.60	100. 0	2.00	2.80	2.80	100. 0
Zn	10. 0	15.7	15.6	101. 2	10. 0	13. 2	13. 0	102.5
	20. 0	25.6	25.6	100. 0	20. 0	22. 9	23. 3	99.4
Mn	1. 00	1. 30	1. 30	99. 7	1. 00	1.88	1. 90	97.8
	2.00	2.30	2.30	100. 0	2.00	2.90	2.90	100. 0
Cu	10. 0	13.4	13. 3	101. 2	10. 0	13. 4	13. 4	99. 7
	20. 0	23. 0	23. 3	98. 4	20. 0	23. 5	23. 4	100. 0
Mg	1. 00	1. 40	1. 40	100. 0	1. 00	1. 40	1. 40	99. 7
	2.00	2.42	2.40	101. 2	2.00	2.39	2.40	99.4
Fe	100	222	220	102. 5	100	223	221	102.5
	200	322	320	101. 2	200	323	321	101. 2
Ca	1. 00	2. 69	2.70	98.8	1. 00	2.49	2.50	99. 3
	2.00	3. 70	3. 70	99. 9	2.00	3. 54	3. 50	102.5
Pb	1. 00	1. 90	1. 90	100. 0	1. 00	2. 21	2. 20	101. 2
	2,00	2, 92	2, 90	101. 2	2,00	3, 22	3. 20	101. 2

Table 3 The recoveries of inorganic elements in samples

从表 3 可以看出,在一定的范围内,方法的回收率在 97.8%~102.5%之间,表明测定结果的数据可靠。

2.5 测定结果

1220

采用微波高压消解 HGICPAES 法测定了浙麦冬及川 麦冬中 8 种微量元素的含量,样品分析结果见表 4。

Table 4 The contents of inorganic elements in samples (n = 8)

	浙麦冬		川麦冬		
	平均值/ (µg ·g <sup>-1</sup> )	RSD/ %	平均值/ (µg ·g <sup>-1</sup> )	RSD/ %	
Ni	0. 600	2. 0	0. 800	2.1	
Zn	5. 60	1.6	3. 00	1.1	
Mn	0. 300	2.8	0. 900	2.2	
Cu	3. 30	1.5	3. 40	1.4	
Mg	0. 400	2.8	0. 400	2.5	
Fe	120	4. 0	121	3. 6	
Ca	1. 70	2. 2	1. 50	2. 0	
Pb	0. 900	1.4	1. 20	2. 1	

## 3 样品间的主成分分析

主成分分析的目的之一是用尽可能少的因子来解释观测 到的变量,累计贡献率可以反映出相似性特点,进而可以从 所形成的二维或三维图上直观地反映出样品间的亲疏远近关 系。本研究在各样品的微量元素分析结果基础上,对麦冬的 2 个品种 16 个样品的八种微量元素的含量作为变量进行主 成分分析,结果如图 1。发现前 3 个主成分上的累计贡献率 在 92.6%以上,说明三个排序图均能较理想地反映 16 个样 品的相似性特点。

从图 1 的三维散点图可以看出如下信息, 浙麦冬 8 个样 品分为一类, 而川麦冬 8 个样品则聚为另一类。说明对于同 一种中药品种, 尽管具有相同的生长基因, 但微量元素的含 量显然与产地的地理位置、土质不同有关, 这也从另一方面 应证了中药历来所讲究的地道问题。



Fig. 1 Three-dimensional plots of trace elements of the 16 samples based on PCA

S1-S8: Zhejiang-Radix ophiopogonis; S9-16: Sichuan-Radix ophiopogonis

### 4 结 论

实验结果表明,麦冬中的铁含量较高,而锌含量浙麦冬 比川麦冬高近一倍。在各样品的微量元素分析结果基础上, 对麦冬进行主成分分析,不同产地的样品得到了较好的分 类。

采用微波高压消解处理样品,用 HG ICPAES 法进行测 定不同品种麦冬中所含微量元素,结果准确性、精密度都比 较理想- 而且对环境污染减少。本文的测定结果为进一步 研究中药材麦冬微量元素的含量、产地与药效的关系奠定了 基础。

致谢:感谢浙江省金华市药检所中药科李冰岚副主任中 药师及江南大学分析测试中心虞锐鹏老师为本文所做的贡 献。

#### 参考文献

- [1] SONGLi-ren, HONG Xun, DING Xurliang, et al (宋立人,洪 恂,丁绪亮,等). Modern Lexicon of Traditional Chinese Pharmacology (现代中药学大辞典). Beijing: People 's Health Publishing House(北京:人民卫生出版社), 2001. 951.
- [2] The Official Committee of Hygine Department of the People s Republic of China(中华人民共和国卫生部药典委员会). Pharmacopoeia of the People s Republic of China(中华人民共和国药典, 2005年, 一部). Beijing: Chemical Industral Press(北京: 化学工业出版社), 2005. 106.
- [3] JIANG Fengrong, ZHANG Xu, FAN Jun, et al (蒋凤荣, 张 旭, 范 俊, 等). Archives of Traditional Chinese Medicine (中医药学 刊), 2006, 24(2): 236.
- [4] ZHAO Yan-yan, LI Hui, ZHANG Qiu-yan(赵燕燕, 李 挥, 张秋燕). Chinese Traditional Patent Medicine (中成药), 2006, 28(6): 886.
- [5] FAN Jun, ZHANG Xu(范 俊,张 旭). Journal of Nanjing Traditional Chinese Medicine University(南京中医药大学学报), 2006, 22
  (7): 270.
- [6] FAN Jun, ZHAN G Xiao-yan, GON G Jie-ning, et al (范 俊, 张小燕, 龚婕宁, 等). Archives of Traditional Chinese Medicine (中医药学 刊). 2006, 24(5): 816.
- [7] CHENG Currgui, HONG Qing-hong, LI Darting, et al (程存归, 洪庆红, 李丹婷, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光 谱分析), 2006, 26(9): 1735.
- [8] CHENG Cun-gui, LI Darting, LIU Xing hai, et al (程存归, 李丹婷, 刘幸海, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 156.
- [9] ZHAO Ai-hong, WANGJian-hua, SONG Zhi-gang, et al (赵爰红,王建华,宋志刚,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与 光谱分析), 2006, 26(11): 2137.
- [10] XIE Jian xin, DENG Biryang(谢建新, 邓必阳). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1347.
- [11] SUN Lian, LIU Hai, CHANGJun-min, et al(孙 莲,刘 海,常军民,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1351.
- [12] DU Bao-an, YANG Yu-hua, LI Zheng-ping(杜宝安,杨玉华,李正平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(1): 140.
- [13] HU Hao-bin, CAO Hong, LIU Jian-xin, et al (胡浩斌, 曹 宏, 刘建新, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2130.
- [14] E Erdeng-sang, BAO Yin-da-lai, Na Ren-ge-rile(额尔登桑, 宝音达来, 娜仁格日乐). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱 分析), 2006, 26(11): 2134.
- [15] ZHAO Ai-hong, WANGJian-hua, SONG Zhi-gang, et al(赵爰红,王建华,宋志刚,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与 光谱分析), 2006, 26(11): 2137.

## Determination of Trace Elements in Radix Ophiopogonis by HG-ICP-AES

LOU Qi-zheng<sup>1</sup>, XU Run-sheng<sup>2</sup>

- 1. Department of Biology and Chemistry, Jinhua Education College, Jinhua 321000, China
- 2. Department of Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

**Abstract** In this paper, a method of microwave digestion technique for the contents determination of trace elements Ni, Zn, Mn, Cu, Mg, Fe, Ca and Pb in radix ophiopogonis by hydride generation inductively coupled plasma atomic emition spectrometry (HG ICP-AES) was reported. Its recovery ratio obtained by standard addition method ranged between 97. 8% and 102. 5%, and its RSD was lower than 4.0%. The results of the determination show that radix ophiopogonis is rich in the inorganic elements such as Fe, and the content of Zn in radix ophiopogonis of Zhejiang is much higher in radix ophiopogonis of Sichun. The result will provide scientific data for the study on the elements in radix ophiopogonis and on their relativity of medicine efficacy.

**Keywords** Microwave high pressure digestion; HGICPAES; Radix Ophiopogonis [*Ophiogon japonicus* (Thunb.) Ker-Gawl.]; Trace elements

(Received Dec. 6, 2006; accepted Feb. 16, 2007)