

薛春苗,王妙强,李 磊,等. 火焰原子吸收光谱法测定木防己中金属元素含量[J]. 江苏农业科学,2013,41(7):314-316.

# 火焰原子吸收光谱法测定木防己中金属元素含量

薛春苗,王妙强,李 磊,熊海涛,秦建萍,王文伟

(陕西理工学院化工学院,陕西汉中 723001)

**摘要:**选用 4:1 的  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  混酸作为消解体系来处理风湿类中药木防己,通过火焰原子吸收光谱法测定其中 K、Na、Ca、Fe、Zn、Cu、Sr、Mn 等 8 种金属元素的含量。结果表明:木防己中含有较高量的 K、Na、Ca、Fe、Zn 元素,回收率均在 95.50% ~ 102.8% 之间,且测定的相对标准偏差(RSD)均小于 2%,所得数据可为药材木防己的深入研究和开发提供新的科学依据。

**关键词:**木防己;消解体系;原子吸收光谱法;金属元素

**中图分类号:** R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)07-0314-03

目前,金属元素在人体内的作用已经被越来越多的人所认识,因为它们对生命有着重要的意义,因而引起了医学界和营养学家的高度重视<sup>[1]</sup>。人们已经注意到中草药的药性与其金属元素含量相关<sup>[2]</sup>,并且在对中草药治病机理的研究中发现,金属元素的协同作用同样是不容忽视的<sup>[3]</sup>。木防己 [*Cocculus trilobus* (Thunb.) DC.] 是我国常用的中药,其适宜的生长温度为 15 ~ 25 °C,木防己耐旱喜阴,多生于山坡、低地、丘陵地及路旁,主要分布在河北、河南、陕西、山东、江苏、浙江、安徽、江西、湖北、四川、贵州、广东及福建等地。木防己的根含木防己碱(trilobine)、异木防己碱(isotrilobine, homotrilobine)、木兰花碱(mag-noflorine, 又名广玉兰碱)、木防己胺(trilobamine)、木防己宾碱(coclobine)、甲门尼萨任碱(meni-sarine)及去甲门尼萨任碱(normenisarine)等多种生物碱<sup>[4]</sup>,它们在中医上主要可用于行水利湿,消肿止痛<sup>[5]</sup>。此

外,防己自古以来有汉防己和木防己之分,现代中医应用的经验是:汉防己偏于利湿走里,可利小便以消肿;木防己偏于祛风而走外,用于祛风湿以止痛<sup>[6]</sup>。

在金属微量元素的测定方面,原子吸收光谱法用于元素分析已有几十年的历史,方法相对成熟,不但测定灵敏、准确<sup>[7]</sup>,而且选择性好、分析速度较快<sup>[8]</sup>。然而采用这种方法测定金属元素含量时一般需要对样品进行消解预处理,而消解方式主要有湿法消解、干法消解及微波消解<sup>[9]</sup>。湿法消解的实质是用强氧化性酸或强氧化剂的氧化作用来破坏有机试样<sup>[10]</sup>,使得测元素可以以溶液的形式存在<sup>[11]</sup>;干法消解是在高温下将样品进行灰化的试验方法,一般是先在电炉上加热样品使其充分碳化至无烟,再放入高温电阻炉中进行灰化 2 h;微波消解具有高效快速、试剂消耗量少、节约能源、降低分析人员的劳动强度等优点<sup>[12]</sup>。对 3 种方法进行比较可以发现,微波消解法避免了其他方法的样品损失、易污染、耗时等缺点,但其成本较大,取样量较少;湿法消解和干法消解的操作简便且安全性较高,但干法消解样品的损失较大<sup>[13]</sup>。

本研究采用湿法消解处理样品,用火焰原子吸收光谱法测定 3 个不同地域的木防己样品中金属元素的含量,以期为木防己中金属元素含量与木防己药用价值的研究提供一定的

进行全面的分析与控制。

## 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:人民卫生出版社,2010:70-71.
- [2] 赵 娜,郭治昕,赵 雪,等. 丹参的化学成分与药理作用[J]. 国外医药:植物药分册,2007,22(4):155-160.
- [3] 丰成相. 丹参的化学成分及药理作用概况[J]. 中国民族民间医药,2012,21(2):25-26.
- [4] 刘艾林,李络源,王一涛,等. 丹参药理学活性物质基础研究现状[J]. 中国药学杂志,2007,42(9):642-646.
- [5] 赵艳威,杨 宣,谢文利,等. 丹参素及原儿茶醛研究进展[J]. 武警医学院学报,2009,18(3):260-262.

收稿日期:2013-01-06

基金项目:陕西理工学院大学生创新实验基金(编号:UIRP12013);

陕西理工学院重点资助基金(编号:SLGKY10-05)。

作者简介:薛春苗(1991—),女,陕西宝鸡人,研究方向为应用化学。

通信作者:熊海涛,男,陕西洋县人,硕士,主要从事光谱分析工作。

E-mail: xiongtht@snut.edu.cn.

个成分间均得到良好的分离。

本研究方法是 2010 版《中华人民共和国药典》中丹参药材含量测定项下的一个改进,不但可以测定丹酚酸 B 和丹参酮 II A 含量,也可以同时测定丹参素、原儿茶醛、隐丹参酮、丹参酮 I 的含量。在样品的前处理上,优选超声振荡提取的方式,优于加热回流提取的方法,使得操作简便易行,提取率高。在提取溶剂的选择上,由于 6 种活性成分在水和甲醇中的溶解度相差悬殊,丹参素、原儿茶醛易溶于热水,丹酚酸 B 易溶于 75% 甲醇,丹参酮类易溶于 100% 甲醇,故选择了 80 °C 水、75% 甲醇、无水甲醇分别进行提取,以保证有效成分提取完全。通过对不同产地药材的测定结果发现,不同产地之间,其 6 个活性成分含量相差较大,而且多酚类化合物和丹参酮类化合物之间也无相关性,故在临床用药时,要对药材

科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验仪器 TAS-990 型原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;DT-100 型空心阴极灯,威格拉斯仪器(北京)有限公司;AL204-IC 光电分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.1.2 试验试剂 HNO<sub>3</sub>, 分析纯;HClO<sub>4</sub>, 分析纯;30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;钠、钾、钙、锌、铁、锰、铜、镉标准储备液,国家标准物质研究中心;所用水均为去离子水。

1.1.3 试验材料 木防己样品分别选自四川(样品 1)、江西

(样品 2)、陕西(样品 3)。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理 将木防己样品洗净、烘干、磨粉后用 120 目筛进行筛选。接着分别准确称取 0.500 0 g 3 种产地的木防己样品于 50 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 硝酸和高氯酸(体积比 4:1),封口过夜,次日在电炉上加热(130 ℃)至红棕色烟雾消失,继续升温至锥形瓶内出现白色烟雾,待白色烟雾消散后继续加热至消解液澄清透明,冷却至室温后用 3% HNO<sub>3</sub> 定容至 25 mL 容量瓶中。同法再做 2 次平行处理。

1.2.2 仪器工作条件的选择 FAAS 仪器自动选择测定各元素的最佳工作条件见表 1。

表 1 FAAS 仪器测定的工作条件

元素	波长 (nm)	工作灯电流 (mA)	预热灯电流 (mA)	光谱宽带 (nm)	负高压 (V)	燃气流量 (mL/min)	燃烧器高度 (mm)	燃烧器位置 (mm)
K	766.4	2	2	2.0	300	1700	5	1.2
Na	589.3	2	2	0.4	300	1100	5	1.2
Ca	422.7	3	2	0.4	300	1700	6	1.2
Zn	213.9	3	2	0.4	300	1700	6	1.2
Fe	248.3	4	2	0.2	300	1700	8	1.2
Mn	297.8	2	2	0.2	300	1700	6	1.2
Cu	324.9	3	2	0.4	300	2000	6	1.2
Sr	460.7	4	2	0.4	300	2000	10	1.2

1.2.3 操作方法 按照 TAS-990 型原子吸收分光光度计的操作规程进行操作,在表 1 的工作条件下,先用各元素的标准系列溶液作出对应的标准曲线,然后将空白溶液(50 mL 3% HNO<sub>3</sub>)和待测样品液依次导入 FAAS 仪器中进行测定,记录试验结果并通过标准曲线确定 3 个不同产地木防己样品中各金属元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 消解方法的选择

目前,测定中药中金属元素的前处理方法多采用微波消解、湿法消解、干法消解,其中湿法消解以方便快捷、经济实用而受到了广大研究者的青睐。此外,湿法消解适合小批量的元素检测,且测定结果准确,因此本研究采用湿法消解来处理木防己样品。而为了彻底消解木防己样品并得到理想的试验结果,笔者试验了不同体积比的硝酸:高氯酸消解液,结果表明:总体积 25 mL、硝酸和高氯酸体积比为 4:1 的消解效果最佳。

2.2 标准曲线的绘制

在仪器选定的工作条件下,测定各元素标准系列溶液的吸光度,并绘标准曲线,同时确定各元素的线性回归方程和相关系数(表 2)。结果发现,在选定的线性范围内,各元素呈现出良好的线性关系。

2.3 样品的测定

木防己中金属元素含量的测定结果见表 3。结果显示:不同地域木防己样品中的同种元素含量存在着一定差异;样品 2 中的 Fe、Zn、Mn 含量比样品 1、3 中的高;样品 3 中的 Sr 含量比样品 1、2 中的高,Na、Zn、Ca、Fe、Cu 含量比样品 1、2 中

表 2 各标准溶液的回归方程

元素	线性范围 (μg/mL)	回归方程	相关系数 (r)
K	0.1~2.0	$y = 4.8544x - 0.0097$	0.9966
Na	0.1~2.0	$y = 3.3047x - 0.2634$	0.9923
Ca	0.1~2.0	$y = 89.2857x - 0.4018$	0.9992
Fe	0.1~4.0	$y = 24.7525x - 0.5074$	0.9995
Cu	0.1~2.0	$y = 10.1833x - 0.0540$	0.9999
Zn	0.1~2.0	$y = 3.7651x - 0.3302$	0.9937
Mn	0.1~4.0	$y = 5.3419x - 0.1170$	0.9983
Sr	0.1~8.0	$y = 181.8182x - 0.7818$	0.9953

要低;样品 1 中的 Sr、Mn 含量比样品 2、3 中低。总体来看,木防己中所含金属元素比较丰富,但 Cu 的含量普遍偏低,样品中各类被测元素的 RSD 在 0.111 6%~1.732 0% 之间,这说明本试验方法具有较高的精密密度。

2.4 加标回收试验

为了验证本试验方法的准确性,笔者在 3 个不同产地木防己样品中各加入一定量的标准溶液,样品处理方法同“1.2.1”,并测定其回收率及相对标准偏差,结果见表 4、表 5、表 6。从结果可以看出:各元素的平均回收率在 95.50%~102.8% 之间,测定结果准确可靠,说明本试验方法可用于测定木防己中各金属元素的含量。

3 结论

本研究结果表明:不同地区木防己样品中金属元素的含量呈现出地域性的差异,Na、Ca、K、Fe 含量总体较高,Mn、Zn、

表 3 木防己中微量元素测定结果(*n* = 3)

元素	样品 1			样品 2			样品 3		
	浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>RSD</i> (%)	浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>RSD</i> (%)	浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	含量 ( $\mu\text{g/g}$ )	<i>RSD</i> (%)
K	1.675 0	4 187.500	1.014 0	1.660 0	4 150.000	1.616 0	1.660 0	4 150.000	0.584 2
Na	1.607 0	401.800	0.034 2	1.329 0	332.300	0.927 8	1.280 0	320.000	0.363 4
Ca	0.848 0	21 200.000	0.555 1	0.848 0	21 200.000	1.177 0	0.759 0	8 975.000	1.732 0
Fe	1.943 0	485.800	0.318 4	2.339 0	584.800	0.189 6	1.349 0	337.300	1.388 0
Cu	0.129 0	6.450	1.320 0	0.129 0	6.450	0.661 1	0.119 0	5.950	1.115 0
Zn	0.637 0	31.850	0.114 4	0.792 0	39.600	0.108 4	0.423 0	21.150	0.429 2
Mn	0.417 0	20.850	0.681 3	1.064 0	53.200	0.492 5	0.492 5	24.630	0.111 6
Sr	0.491 0	24.500	1.883 0	0.673 0	33.650	1.457 0	1.764 0	88.200	1.094 0

表 4 样品 1 中回收率的试验结果(*n* = 3)

元素	样品含量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	总测定量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)	<i>RSD</i> (%)
K	1.675 0	0.200 0	1.871 0	98.0 0	0.669 9
Na	1.607 0	0.200 0	1.811 0	102.00	1.243 0
Ca	0.848 0	0.700 0	1.544 0	99.43	1.789 0
Fe	1.943 0	1.000 0	2.947 0	100.40	0.667 1
Cu	0.129 0	0.800 0	0.934 0	100.60	0.662 5
Zn	0.637 0	0.800 0	1.433 0	99.50	0.387 1
Mn	0.417 0	1.000 0	1.419 0	100.20	0.374 9
Sr	0.491 0	1.000 0	1.502 0	101.10	1.126 0

表 5 样品 2 中回收率的试验结果(*n* = 3)

元素	样品含量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	总测定量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)	<i>RSD</i> (%)
K	1.660 0	0.200 0	1.855	97.50	0.214 6
Na	1.329 0	0.200 0	1.534	102.50	1.453 0
Ca	0.848 0	0.700 0	1.556	101.10	0.665 1
Fe	2.339 0	0.600 0	2.956	102.80	1.534 0
Cu	0.129 0	1.000 0	1.123	99.40	0.624 3
Zn	0.792 0	1.000 0	1.805	101.30	0.501 1
Mn	0.255 0	1.000 0	1.264	100.90	0.817 1
Sr	0.714 0	1.000 0	1.718	100.40	0.415 2

表 6 样品 3 中回收率的试验结果(*n* = 3)

元素	样品含量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	总测定量 ( $\mu\text{g/mL}$ )	回收率 (%)	<i>RSD</i> (%)
K	1.660 0	0.200 0	1.857	98.50	0.368 2
Na	1.280 0	0.200 0	1.471	95.50	1.572 0
Ca	0.759 0	0.800 0	1.563	100.50	1.341 0
Fe	1.349 0	1.000 0	2.351	100.20	0.163 6
Cu	0.119 0	1.000 0	1.130	101.10	0.437 5
Zn	0.423 0	0.900 0	1.335	101.30	0.285 5
Mn	0.492 5	1.000 0	1.491	99.85	0.628 3
Sr	1.764 0	1.000 0	2.758	99.40	1.569 0

Sr 3 种元素在不同产地木防己中含量较高,Cu 元素含量总体较低,对人体有害的重金属元素 Pb、Ni、Cd、Cr 未检出。研究结果可为中药木防己中金属元素的质量评价提供一定的数据参考,并且也有利于从原药材的源头进行质量控制,亦可作为中药种植技术的一种监督参考。

参考文献:

[1]周崇松,刘文宏,范必威,等. 川稻中铜铁锌锰四种微量元素的研究[J]. 广东微量元素科学,2003,10(10):56-59.

[2]李吉锋,焦更生. 解表类中草药中微量元素的含量测定及与药效关系的初步探讨[J]. 光谱实验室,2010,27(4):1583-1585.

[3]董顺福,朱志国,刘 洁,等. 火焰原子吸收法测定 11 种中成药钾、钠、铬和镍的含量[J]. 光谱学与光谱分析,1999,19(3):406-407.

[4]杨叶坤,邱明华,高诚伟,等. 木防己属植物中生物碱成分的研究概况[J]. 天然产物研究与开发,1998,10(2):104-114.

[5]陈海生,梁华清,周卓伦,等. 木防己中两种水溶性生物碱的分离与鉴定[J]. 第二军医大学学报,1986,7(5):349-350,402.

[6]曲 明,刘 丹. 防己与广防己的鉴别[J]. 中医药信息,2005,22(4):36-37.

[7]金红宇,田金改,林瑞超. 原子吸收分光光度法测定中药中部分重金属及有害元素的含量[J]. 中国药品标准,2005,6(4):14-17.

[8]熊海涛. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定王不留行中微量元素[J]. 药物分析杂志,2010,30(11):2149-2152.

[9]张金彪,周碧青. 火焰原子吸收光谱法快速测定蜂蜜中的锰和镁[J]. 光谱实验室,2012,29(2):918-920.

[10]贺 峥,黄雅钦,石绍军. 湿法消解测定食用明胶中的微量铬[J]. 分析实验室,2009,28(5):97-100.

[11]余自力,程光磊. 金属离子分析技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004:124.

[12]宋惠坚. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中铅和镉[J]. 光谱实验室,2005,22(4):794-796.

[13]余 磊,彭湘君,李银保,等. 原子吸收光谱法测定茶叶中 7 种微量元素[J]. 光谱实验室,2006,23(5):962-965.