

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2020.01.015

电感耦合等离子体-原子发射光谱法测定不同产地丹参中微量元素

蔡鹏¹, 常相伟², 朱琼^{1△}

(1. 江苏省泰州市食品药品检验所, 江苏 泰州 225300; 2. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

摘要:目的 探讨不同产地丹参中微量元素的含量。方法 采用电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-OES)法测定7个产地丹参中铜(Cu), 锰(Mn), 镁(Mg), 锌(Zn), 铁(Fe), 钡(Ba), 铬(Cr), 镍(Ni), 钛(Ti), 钙(Ca), 铅(Pb), 铝(Al) 12种微量元素的含量。结果 各元素质量浓度在线性范围内与响应强度线性关系良好, 平均回收率95.53%~100.42%, RSD均小于3.20% (n=3), 符合微量元素分析要求。结论 采用微波消解进行丹参药材的前处理, 消解完全, 空白值低, 且ICP-OES能同时测定多种元素, 简单便捷, 可运用于中药材的元素定量分析。

关键词:电感耦合等离子体-原子发射光谱法; 丹参; 微量元素; 微波消解

中图分类号: R932; R284.1; R286.0

文献标识码: A

文章编号: 1006-4931(2020)01-0051-04

Trace Elements in *Salvia Miltiorrhiza* from Different Places of Origin by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry

CAI Peng¹, CHANG Xiangwei², ZHU Qiong¹

(1. Taizhou Institute for Food and Drug Control, Taizhou, Jiangsu, China 225300; 2. China Pharmaceutical University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing, Jiangsu, China 210009)

Abstract: **Objective** To investigate the content of trace elements in *Salvia miltiorrhiza* from different places of origin. **Methods** Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry(ICP-OES) method was used to determine the contents of 12 elements of Cu, Mn, Mg, Zn, Fe, Ba, Cr, Ni, Ti, Ca, Pb and Al in *Salvia miltiorrhiza* from seven different places of origin. **Results** The linear relationship of each element within the linear range was good. The average recovery was between 95.53% and 100.42%, and the RSDs were all less than 3.20% (n=3), which met the criteria of trace element analysis. **Conclusion** Microwave digestion used to pre-treat *Salvia miltiorrhiza* could achieve complete digestion and low blank value. The ICP-OES method is able to simultaneously measure various elements, which is simple and convenient and could be used for the quantitative analysis of elements in traditional Chinese medicine materials.

Key words: inductively coupled plasma-optical emission spectrometry; *Salvia miltiorrhiza*; trace elements; microwave digestion

中药丹参为唇形科多年生草本植物丹参 *Labiateae Salvia miltiorrhiza* Bge. 的茎和根, 具有活血化瘀、通经活络等功效。微量元素在丹参中含量丰富, 现代营养学中微量元素是生活中必不可少的, 同时微量元素可增强药效, 如锌(Zn)、铁(Fe)、锰(Mn)在人体内不仅具有生物活性, 还参加人体合成和代谢生物大分子(如合成核苷酸、生物酶等)。微量元素在中药材中普遍存在, 既为植物组织结构的组成部分, 也是中药发挥药效治疗疾病的有效成分; 其含量跟周围生长的环境有紧密关系, 对于研究中药材的道地性和质量具有重要指导意义。同时, 有毒元素的含量还可作为评价中药材质量的指标。电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-OES)法作为微量元素快速测定的一种手段, 可同时测定多种元素, 在药品的质量研究中运用广泛^[1-8]。丹参在中国的产地分布很广, 对不同产地丹参中微量元素的研究也可作为丹参鉴别的一种手段^[9-10]。本研究中测定7个产地丹参中的12种微量元素的含量, 分析其微量元素含量的差异性, 可为丹参的质量控制提供参考。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

MARS型微波消解仪(美国CEM公司); ICAP-7400型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司); Milli-Q型超纯水系统(美国Millipore公司); XS-105型电子天平(瑞士梅特勒天平公司, 分度值0.1mg)。

1.2 试剂

钙(Ca)单元标准溶液(1000 μg/mL, 批号为16032), 铝(Al)单元标准溶液(100 μg/mL, 批号为16032), 无机元素混合标准溶液[含铅(Pb), Mn, 镁(Mg), Zn, Fe, 钡(Ba), 铬(Cr), 镍(Ni)为50 μg/mL, 含铅(Pb)为100 μg/mL, 批号为15111]均由中国计量科学研究院提供; 钛(Ti)单元标准溶液(1000 μg/mL, 批号为169023, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 65%浓硝酸(优级纯, 德国Merk公司)。

丹参样品产地共7个, 分别为安徽、山西、山东、河北、河南、甘肃、陕西, 为避免不同地点肥力均匀性差异, 对同一产地多点采样, 经南京农业大学博士生导师郭巧

第一作者: 蔡鹏, 男, 大学本科, 副主任药师, 研究方向为药物分析, (电话)0523-86200636(电子信箱)51223752@qq.com。

△通信作者: 朱琼, 女, 硕士研究生, 主管药师, 研究方向为药物分析, (电子信箱)zhuqiong1988@dingtalk.com。

生教授鉴定为正品。

2 方法与结果

2.1 溶液制备

取丹参样品 30 g, 粉碎, 过 20 目药筛, 置烘箱中 85 ℃ 烘 4 h, 取 0.5 g, 精密称定, 置 50 mL 聚四氟乙烯材质的微波消解罐内, 加 5 mL 65% 硝酸, 混匀, 浸泡过夜, 于电热板上加热 10 min 进行预消解, 放冷, 盖上内盖, 旋紧外盖, 置微波消解仪中, 按表 1 中的消解条件进行消解; 待消解完全后, 取出消解罐, 拧开盖子, 置赶酸器上, 120 ℃ 赶酸 2.5 h, 让样品里的棕色烟雾挥干净, 待微波消解罐中剩余液体接近 1 mL, 用超纯水分 3 次转移至 50 mL 容量瓶中, 并用水稀释至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液 (测定时, 如果样品中元素含量超过标准曲线范围, 稀释合适的倍数再测定)。同法制备空白溶液。取无机混合标准溶液, 用 2% 硝酸溶液稀释为不同质量浓度 (Cu, Mn, Mg, Zn, Fe, Ba, Cr, Ni, Al 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0 μg/mL, Pb 0.4, 0.8, 1.5, 2.0, 4.0 μg/mL, Ti 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 μg/mL, Ca 2, 4, 6, 8, 10 μg/mL) 的混合标准溶液, 同时用 2% 硝酸溶液作为阴性标准溶液。

表 1 微波消解条件

消解程序	功率(W)	升温时间(min)	消解温度(℃)	消解时间(min)
1	800	5	120	3
2	800	4	160	5
3	800	5	180	20

2.2 仪器条件

等离子体功率: 1 150 W; 雾化器流速: 0.5 L/min; 曝光时间: 5 s; 冷却气流速: 12 L/min; 辅助器流速: 0.5 L/min; 积分时间: 15 s; 清洗时间: 40 s。各元素的检测波长见表 2。采用 ICP-OES 全波长扫描得出的检测波长, 各元素的检测干扰均最小。

表 2 各元素分析测定波长

元素	波长(nm)	元素	波长(nm)
Cu	324.754	Cr	283.563
Mn	257.610	Ni	231.604
Mg	285.213	Ti	336.121
Zn	206.200	Ca	393.366
Fe	239.562	Al	396.152
Ba	455.403	Pb	182.205

2.3 方法学考察

线性关系考察: 依次将各系列质量浓度的标准溶液进行测定, 以响应强度为纵坐标 (Y)、标准溶液质量浓度 (X) 为横坐标进行线性回归, 回归方程见表 3。所有相关系数均在 0.999 以上, 表明线性关系良好。取 10 个空白溶液测定空白强度值, 按空白值的 3 倍标准差计算检测限 (LOD)。

表 3 各元素的线性范围、线性回归方程及检出限

元素	线性范围 (μg/mL)	回归方程	相关系数	LOD (n=10, μg/mL)
Cu	0.2~2.0	$Y=2\,329.514\,7X+12.215\,3$	0.999 0	0.003 8
Mn	0.2~2.0	$Y=11\,470.497\,2X+9.716\,7$	0.999 4	0.000 4
Mg	0.2~2.0	$Y=4\,831.037\,6X+32.611\,1$	0.999 4	0.006 1
Zn	0.2~2.0	$Y=2\,571.447\,4X+0.476\,8$	0.999 9	0.000 3
Fe	0.2~2.0	$Y=1\,196.178\,4X+1.752\,8$	0.999 8	0.003 2
Ba	0.2~2.0	$Y=48\,920.774\,9X+226.886\,1$	0.999 1	0.001 3
Cr	0.2~2.0	$Y=2\,912.510\,4X+10.872\,2$	0.999 9	0.002 1
Ni	0.2~2.0	$Y=1\,007.269\,0X+0.569\,2$	0.999 5	0.004 2
Al	0.2~2.0	$Y=892.505\,0X-8.385\,8$	0.999 8	0.053 1
Pb	0.2~4.0	$Y=21.892\,8X+4.696\,8$	0.999 9	0.006 5
Ti	0.05~2.0	$Y=7\,294.713\,5X+18.505\,0$	1.000 0	0.001 9
Ca	2.0~10.0	$Y=25\,878.682\,9X+1\,476.784\,3$	0.999 1	0.002 7

精密密度试验: 取 1.0 μg/mL 的各元素标准溶液连续进样 6 次, 读出响应值。结果响应值的 RSD 均在 0.12%~0.87% 间 (n=6), 表明仪器精密密度良好。

重复性试验: 称取样品 (产地安徽) 6 份, 依法制备供试品溶液, 按拟订仪器条件测定, 计算含量。结果的 RSD 均小于 2% (n=6), 符合微量元素分析要求。

加样回收试验: 取样品 (产地安徽) 粉末 6 份, 每份 0.25 g, 精密测定, 分别精密加入不同浓度的对照品溶液, 依法制备供试品溶液, 进样测定, 计算加样回收率。结果见表 4。

2.4 样品含量测定

依法制备供试品溶液, 注入 ICP-OES 的进样管中进行测定, 根据标准曲线, 计算各元素的含量。结果见表 5。

3 讨论

丹参中主要含有微量元素 Cu, Mn, Mg, Zn, Fe, Ba, Al, Ti, Ca, 而 Cr, Ni, Pb 有害元素的含量较少, 说明不同产地的丹参质量均良好, 但存在地域性差异。

丹参中常见元素 Mg, Fe, Al, Ca 的含量相比其他元素均较高, 这是人体的必需微量元素。其中山东丹参中的 Mn, Mg, Fe 含量较高, 明显高于其他产地。

Ti 元素在不同产地丹参中含量存在一定的差异性, 其中安徽丹参中 Ti 含量达 40.06 μg/g, 且 Ti 含量对植物有自身修复和保护作用。安徽丹参中 Al 含量明显高于其他产地, 甘肃丹参中的 Ca 含量明显高于其他产地, 出现这种地域性差异可能与当地的土壤环境有关系。

样品前处理中采用了微波消解法, 操作简单, 减少了人为的因素干扰, 样品的损失减少, 且采用赶酸器对样品进行赶酸, 温度易于控制, 特别是对易于挥发的元素, 合理的温度更有利于元素的准确测定。除了用微波消解, 还采用了湿法消解对前处理做了比较, 结果湿法消解较

表4 各元素加样回收试验结果($n=3$)

元素	取样量(μg)	加入量(μg)	测得量(μg)	回收率(%)	$\bar{X}$ (%)	RSD(%)	元素	取样量(μg)	加入量(μg)	测得量(μg)	回收率(%)	$\bar{X}$ (%)	RSD(%)
Cu	5.54	5	10.33	95.80	95.53	0.67	Cr	4.37	5	9.42	101.00	98.93	1.83
	5.52	5	10.32	96.00				4.29	5	9.17	97.60		
	5.61	5	10.35	94.80				4.98	5	9.89	98.20		
Mn	17.30	15	31.83	96.87	96.07	1.10	Ni	0.65	0.5	1.14	98.00	99.33	1.16
	17.35	15	31.58	94.87				0.69	0.5	1.19	100.00		
	17.51	15	31.98	96.47				0.71	0.5	1.21	100.00		
Mg	2 805.14	2 500	5 305.58	100.02	98.59	1.26	Pb	3.98	4	8.01	100.75	100.42	2.26
	2 879.32	2 500	5 324.78	97.82				4.02	4	8.12	102.50		
	2 931.52	2 500	5 379.52	97.92				4.13	4	8.05	98.00		
Zn	9.33	10	19.15	98.20	98.77	2.73	Al	525.35	500	1 024.66	99.86	97.26	3.20
	9.28	10	19.45	101.70				532.56	500	1 023.11	98.11		
	9.89	10	19.53	96.40				545.13	500	1 014.21	93.82		
Fe	467.98	450	916.67	99.71	99.50	0.48	Ti	20.03	20	39.34	96.55	97.83	2.36
	468.93	450	914.21	98.95				19.89	20	39.18	96.45		
	457.03	450	906.34	99.85				20.21	20	40.31	100.50		
Ba	18.43	20	37.48	95.25	96.42	2.84	Ca	12 298.48	12 500	24 197.79	95.19	94.38	1.32
	18.09	20	36.98	94.45				12 375.24	12 500	23 993.26	92.94		
	17.98	20	37.89	99.55				12 401.25	12 500	24 276.18	95.00		

表5 不同产地丹参中各元素含量($n=3, \mu\text{g/g}$)

产地	Cu	Mn	Mg	Zn	Fe	Ba	Cr	Ni	Pb	Al	Ti	Ca
安徽	11.08	34.59	5 610.27	18.66	935.96	36.86	8.73	1.30	7.95	1 050.69	40.06	24 596.95
山西	13.97	27.69	6 212.18	29.86	577.21	32.10	9.38	0.74	5.89	411.19	17.51	14 871.45
山东	15.59	40.99	7 325.23	24.58	937.59	35.20	11.54	1.11	6.18	703.64	27.82	18 618.99
河北	8.99	28.05	4 249.03	17.97	719.05	23.95	8.94	0.99	7.11	847.55	35.43	17 436.01
河南	13.42	27.57	5 512.17	21.48	634.86	51.31	6.98	0.78	5.50	763.02	27.13	15 876.14
甘肃	14.22	27.59	5 928.47	30.02	450.14	55.43	5.25	0.64	4.61	446.23	17.29	27 758.88
陕西	9.99	24.51	5 170.94	18.28	501.04	32.20	5.63	0.76	7.39	544.25	20.74	16 229.37

烦琐,2种前处理结果无明显差异,说明微波消解能消解完全,操作简便,故采用微波消解进行前处理。

ICP-OES在测定过程中,可对样品行全波长扫描,选择干扰少的谱线作为测定波长。其轴向和径向2种观测模式中,径向模式抗干扰能力强,适合强度高,信号不容易溢出;轴向模式水平通道长,适合测定非机体干扰的样品。文中浓度高的元素采用径向观测模式,浓度低的元素采用轴向观测模式。ICP-OES在环境、食品等行业的应用也广泛,对元素的形态研究也很有优势^[11-15]。

中药材中的微量元素还有很多,用ICP-OES还不能对其进行全面分析。对于含量更低的元素,可采用电感耦合等离子体-质谱进行测定,且微量元素对人体的药理作用也很重要,今后的研究可进一步探讨含量与药理作用的关系。

参考文献:

[1] 姜鹰雁,耿志鹏,刘燕,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定艾司奥美拉唑镁中镁的含量[J]. 中国药师,2017,

20(1):154-156.

- [2] 郑琳,王峰山. 用微波消解电感耦合等离子体原子发射光谱法测定藏药中微量元素[J]. 药学服务与研究,2009,9(1):2-3.
- [3] 杨海霞,刘延新,李凤超,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定阿戈美拉汀中的微量镍[J]. 中国药师,2015,18(6):1030-1032.
- [4] 张淑华,刘长利,王翼飞,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定柴胡中17种元素的含量[J]. 中国卫生检验杂志,2017,27(16):2308-2310.
- [5] 张慧,岳少磊,龚灿,等. 电感耦合等离子体光谱法测定阿育魏实中的微量元素[J]. 新疆医科大学学报,2010,33(12):1422-1423.
- [6] 陈青. 电感耦合等离子体原子发射光谱对七元素含量分析的研究[J]. 中国医药指南,2013(1):466-468.
- [7] 唐睿,李添朋,古学斌,等. ICP-OES法测定穿心莲药材中6种重金属元素溶出特性的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(2):528-531.
- [8] 吴秀丽,刘成,张新慧,等. ICP-AES法和原子荧光光谱法