

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2016.01.023

微波消解-ICP-AES 法测定 彝药野巴子中元素质量比^①

田金凤¹, 尚远宏², 王江平¹,
赵牧¹, 韩洪波², 韦会平¹

1. 攀枝花学院 医学院/干热河谷特色生物资源研发四川省高校重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
2. 攀枝花学院 生物与化学工程学院, 四川 攀枝花 617000

摘要: 采用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES), 对攀枝花、昆明两地的野巴子所含铜、铁、锰、锌、铝、镉、铅、钛和砷等元素质量比进行测定. 检出限为 0.002 9~0.079 mg/L, 相对标准偏差均低于 2%, 回收率为 96.00%~109.09%. 结果表明不同地区的野巴子含有丰富的元素, 其中铁和铝的质量比最高, 锰、锌和钛质量比中等, 铜、镉和铅质量比最低, 但不同地区野巴子的元素质量比是不同的, 这可能与生长环境有关系.

关键词: 野巴子; 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES); 金属元素; 测定

中图分类号: O557.32

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)01-0143-04

野巴子, 别名野坝子、野拔子(细皱香薷, 香薷属于药食两用类), 彝族药名“尔吾”, 为唇形科香薷属植物野拔子(*Elsholtzia rugulosa* Hemsl.)的干燥带嫩枝的叶, 主要分布于中国四川和云南^[1], 是当地著名的中草药和蜜源植物, 具有疏风解表、利湿和消食化积功效^[2]. 当地居民广泛使用其来治疗口腔溃疡、胃肠炎、咽炎等. 该植物含有黄酮类化合物^[3-5]、挥发性成分^[6]和微量元素^[7].

电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES), 也称为光学电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES), 是一种用于检测微量金属的分析技术. 它是一种利用电感耦合等离子体发射光谱, 激发原子和离子从而发射出特定元素的特征谱线, 根据特征谱线强度确定样品中相应元素的质量比. 植物中含有种类丰富的金属离子, 所以 ICP-AES 被广泛用于生物样品中微量元素的测定^[8-10].

目前, 微波消化技术已广泛应用于生物学、地质、冶金、煤炭、医药、食品等领域的样品处理. 该技术通常是指利用微波加热封闭容器中的消解液(各种酸、部分碱液以及盐类)和试样从而在高温增压条件下使各种样品快速溶解, 当这些重金属溶解, 即可通过基本技术量化样本^[11-13].

1 实验部分

1.1 样品来源

野巴子的 4 个样品, 分别于 8~9 月采自云南省的昆明市, 四川省的攀枝花市东区、仁和区、盐边县, 并经西南民族大学刘圆教授鉴定为唇形科植物野拔子(*Elsholtzia rugulosa* Hemsl.)的干燥带嫩枝的叶.

① 收稿日期: 2014-11-10

基金项目: 四川省教育厅重点基金项目(14ZA0345, 15ZA0370); 攀枝花市社会发展科技计划项目(2014TX-10-3); 四川省高校重点实验室开放基金项目(GR-2013-E-02, GR-2015-E01); 四川省大学生创新创业训练计划项目(201411360032).

作者简介: 田金凤(1981-), 内蒙古赤峰人, 博士, 讲师, 主要从事天然产物化学研究.

通信作者: 韦会平, 博士, 研究员.

1.2 仪器、工作条件和试剂

仪器: iCAP6300 型全谱直读电感耦合等离子发射光谱仪(美国 THEROM 公司); MARS 5 型微波消解仪(美国 CEM 公司).

工作条件设置: 输出功率为 1 200 W; 雾化气流最为 0.8 L/min; 辅助气流量 0.2 L/min; 冷却气流量为 15 L/min; 载气压力为 0.25 MPa; 观测模式为轴向, 观测高度为自动优化.

试剂: 硝酸(GR); H_2O_2 (GR); 高氯酸(GR); 铜、铁、锰、锌、铝、镉、铅、钛和砷的标准溶液, 各元素的标准溶液质量浓度均为 1 g/L, 购自国家标准物质中心.

1.3 测定方法

1.3.1 样品预处理

野巴子样品用蒸馏水浸泡 30 min 后, 取沉积物以蒸馏水冲洗, 将其在 65 °C 下烘干 40 h, 70 °C 再烘干 5 h, 粉碎过 40 目, 备用.

1.3.2 微波消化

微波辅助消化方法: 先称取 1.000 0 g 的野巴子, 再加 10 mL 混酸($V(\text{硝酸}):V(\text{双氧水})=4:1$)后置于聚四氟乙烯烧杯中, 样本在室温下保存过夜. 其后样本在微波消解仪中以 0.2 kPa 加热 1 min, 0.7 kPa 加热 1 min, 2 kPa 加热 1 min. 残渣以纯水溶解和稀释定容至 25 mL 容量瓶中, 将溶液用 ICP-AES 法确定不同元素的质量比. 同时平行做一份空白试液.

1.3.3 工作曲线和检出限

作出每个元素的标准曲线, 得线性相关系数 $r > 0.999 4$, 线性良好. 根据每种元素的标准曲线系, 空白溶液消解后用 ICP-AES 法测定 12 次, 计算检出限.

1.3.4 评价标准

参照国家标准(GB2762-2012)评价野巴子中各元素质量比的安全和营养条件^[14].

2 结果和分析

2.1 分析波长、检出限和相对标准偏差

野巴子的 9 种元素质量比由 ICP-AES 法测定. 攀枝花市仁和县的野巴子中各元素的分析波长、极限值、相对标准偏差(RSD)的结果(表 1). 从表 1 可知, 检出限范围为 0.002 9~0.079 mg/L, 所有这些元素的 RSD 低于 2%. 该测定方法灵敏、精密度高.

表 1 9 种元素的分析波长、检出限和 RSD

元 素	Cu	Fe	Mn	Zn	Al	Cd	Pb	Ti	As
波长值/nm	324.7	259.9	257.6	213.8	167.0	226.5	220.3	334.9	189.0
检出限/(mg · L ⁻¹)	0.002 9	0.003 9	0.004 9	0.03	0.079	0.032	0.076	0.005	0.002 3
RSD/%	0.38	1.54	1.92	1.45	0.80	0.43	0.97	0.54	1.56

注: $n=1$.

2.2 加标回收率实验

用 ICP-AES 对处理后的样品用加标法测定回收率, 结果见表 2. 从表 2 可知, 回收率为 96.00%~109.09%, 说明测定方法的准确度较好, 可满足样品检测要求.

表 2 加标回收率

元 素	Cu	Fe	Mn	Zn	Al	Cd	Pb	Ti	As
样品量/ μg	0.11	5.45	0.74	0.34	6.95	0.01	0.15	1.70	3.04
加标量/ μg	0.10	5.00	0.50	0.50	5.00	0.10	0.10	1.00	5.00
回收量/ μg	0.21	10.63	1.21	0.86	12.12	0.12	0.24	2.63	8.33
回收率/%	100.00	101.72	97.58	102.38	101.42	109.09	96.00	97.41	103.61

2.3 野巴子中各元素的测定结果

野巴子样品中 9 种元素质量比由 ICP-AES 法测定, 结果见表 3. 从表 3 可知, 铁和铝的质量比较高, 锰、锌和钛质量比中等, 而铜、镉、砷和铅质量比较低.

表 3 野巴子的微量元素分析结果

mg/kg

样品收集地	元 素								
	Cu	Fe	Mn	Zn	Al	Cd	Pb	Ti	As
昆明市	10.01	261.85	76.8	32.13	245.15	0.10	1.51	10.13	1.15
攀枝花市东区	7.63	710.50	84.55	70.40	481.15	0.61	11.49	73.20	1.91
攀枝花市仁和区	7.07	1 069.51	61.65	48.73	323.40	0.21	0.49	174.3	1.57
攀枝花市盐边县	11.40	1 678.50	63.35	46.42	617.50	0.52	10.45	136.4	2.73

注: $n=6$.

3 讨 论

1) 元素的检出限范围为 0.0029~0.079 0 mg/L, RSD 在 0.38%~1.92% 之间, 说明平行检测很好. 标准回收率为 96.00%~109.09%, 说明方法准确. 由此得知用 ICP-AES 法检测野巴子的元素质量比的方法有效、准确和方便.

2) 在本文中, 野巴子的铜、铁、锰、锌、铝、镉、铅、钛质量比得以检测. 铁和铝的质量比是较高, 锰、锌和钛质量比中等, 而铜、镉、砷和铅质量比较低. 4 个基本元素的质量比, 铁的质量比最高, 锰和锌的质量比中等, 铜的质量比是最低的. 铜、铁、锰和锌在体内代谢中具有重要作用, 而本研究对野巴子药材中多种金属元素质量比的测定分析的进一步研究和开发利用野巴子药用资源提供了科学依据.

3) 在野巴子所含的 9 种元素中, 铅的质量比超过了国家标准(GB2762-2012)中以茶叶计铅限量的 5.0 mg/kg, 铅具有潜在毒性, 因此直接饮食部分地区的野巴子可能存在一定的安全问题; 同时, 不同地区的野生野巴子中各元素质量比有所不同, 可能与其生长环境相关.

参考文献:

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴: 第三册 [M]. 北京: 科学出版社, 1974: 685.
- [2] 云南植物研究所. 云南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 174.
- [3] LI H, NAKASHIMA T, TANAKA T, et al. Two New Maltol Glycosides and Cyanogenic Glycosides from *Elsholtzia rugulosa* Hemsl [J]. Journal of Natural Medicines, 2008, 62(1): 75-78.
- [4] SHE G, GUO Z, LV H, et al. New Flavonoid Glycosides from *Elsholtzia rugulosa* Hemsl [J]. Molecules, 2009, 14(10): 4190-4196.
- [5] 文美琼, 李 璐, 李国树, 等. 彝药野坝子花中总黄酮含量的测定 [J]. 光谱实验室, 2009, 26(6): 1831-1835.
- [6] 赵 勇, 年 玲, 李庆春, 等. 野拔子挥发油化学成分的研究 [J]. 云南大学学报(自然科学版), 1998, 20: 462-464.
- [7] 杨永寿, 肖培云, 董光平. 白族药野坝子的微量元素分析 [J]. 微量元素与健康研究, 2002, 19(3): 34-35.
- [8] HIROTAKA MATSUURA, AKIKO HOKURA, FUMIE KATSUKI, AKIHIDE ITOH, HIROKI HARAGUCHI. Multielement Determination and Speciation of Major-to-Trace Elements in Black Tea Leaves by ICP-AES and ICP-MS with the Aid of Size Exclusion Chromatography [J]. Analytical sciences, 2001, 17(3): 391-398.
- [9] STEPHANIE DE VILLIERS, MERVYN GREAVES, HENRY ELDERFIELD. An intensity ratio calibration method for the accurate determination of Mg/Ca and Sr/Ca of marine carbonates by ICP-AES [J]. Geochemistry, Geophysics and Geosystems, 2002, 3(1): 155-157.
- [10] 高智席, 吴艳红, 赵华俊, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定沼液中重金属元素 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2013, 35(1): 1-5.
- [11] 谢华林. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉铬汞砷硒有害元素的研究 [J]. 食品科学, 2002, 32(2): 108-110.

- [12] BORDERA L, HERNANDIS V, CANALS A. Automatic Flow-Injection System for the Determination of Heavy Metals in Sewage Sludge by Microwave Digestion and Detection by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (MW-ICP/AES) [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355(2): 112–119.
- [13] KUSS H M. Applications of Microwave Digestion Technique for Elemental Analyses [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1992, 343(9/10): 788–793.
- [14] 中华人民共和国卫生部. 食品中污染物限量 [S]. 食品安全国家标准(GB2762-2012). 北京: 中国标准出版社, 2012.

Determination of Elements in *Elsholtzia rugulosa* Hemsl. , a Traditional Yi Medicinal Herb, with Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) after Microwave-Assisted Digestion

TIAN Jin-feng¹, SHANG Yuan-hong², WANG Jiang-ping¹,
ZHAO Mu¹, HAN Hong-bo², WEI Hui-ping¹

1. College of Medicine, Panzhihua University/ Key Laboratory of Dry-Hot Valley Characteristic Bio-Resources Development at University of Sichuan Province, Panzhihua Sichuan 617000, China;
2. College of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua Sichuan 617000, China

Abstract: OBJECTIVE: The contents of metal elements, including Cu, Fe, Mn, Zn, Al, Cd, Pb and Ti, in *Elsholtzia rugulosa* collected from Panzhihua in Sichuan and Kunming in Yunnan were determined. METHODS: The contents of these elements were determined with inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) after microwave-assisted digestion. The detection limits ranged from 0.002 9 mg/L to 0.079 mg/L, the relative standard deviations for all these elements were lower than 2%, and the recovery rates ranged from 96.00% to 109.09%. RESULTS: There were rich elements in *E. rugulosa* from different places; the contents of Fe and Al were the highest; the contents of Mn, Zn and Ti were moderately high; and the contents of Cu, As, Cd and Pb were the lowest. The concentrations of metal elements in *E. rugulosa* from different places were different, which may have been associated with the environment where the plant grew. CONCLUSION: The method (ICP-AES) employed in this study for the determination of metal elements contained in the traditional Yi medicinal herb *E. rugulosa* proved to be rapid, sensitive and convenient and, therefore, is recommended for application in the development and utilization of this medicinal resource.

Key words: *Elsholtzia rugulosa* Hemsl. ; inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES); metal element; determination

