

微波消解-ICP-OES 法测定小叶榕药材中微量元素 *

Determination of Trace Elements in *Ficus microcarpa* by ICP-OES

付金城, 韦树根, 马小军 * *

FU Jin-e, WEI Shu-gen, MA Xiao-jun

(中国医学科学院药用植物研究所广西分所, 广西南宁 530023)

(Guangxi Branch of Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Nanning, Guangxi, 530023, China)

摘要:【目的】建立一种小叶榕 (*Ficus microcarpa*) 药材中微量元素的测定方法。【方法】采用微波消解样品, 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-OES) 测定小叶榕药材中 12 种微量元素的含量。【结果】电感耦合等离子体质谱法测定药材中微量元素的含量线性好、操作简便、快速准确、灵敏度高。小叶榕药材中含量丰富的微量元素, 从高到低依次为 Mg、Fe、Al、Mn、Zn 等。【结论】建立了微波消解-ICP-OES 测定小叶榕药材中多种微量元素的分析方法。

关键词: 小叶榕 微量元素 电感耦合等离子体发射光谱仪

中图分类号: R284.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2014)04-0285-04

Abstract: 【Objective】A method was established to determine the trace elements in *Ficus microcarpa*. 【Methods】ICP-OES was used to determine the content of 12 trace elements in *Ficus microcarpa* sample digested by microwave. 【Results】Different kinds of trace elements were found in *Ficus microcarpa* and their richness listed in order were Mg, Al, Fe, Mn and Zn. The method of ICP-OES showed good linearity, high recovery and high accuracy. 【Conclusion】Different kinds of trace elements have been found in the *Ficus microcarpa*, which is determined by ICP-OES.

Key words: *Ficus microcarpa*, trace elements, ICP-OES

【研究意义】中药常用的小叶榕, 为桑科榕属榕亚属垂叶榕亚组钝叶榕系的植物小叶榕 (*Ficus microcarpa*)。小叶榕是我国传统的大宗中药材, 主要含黄酮、三萜类、齐墩果酸、脂肪族化合物和甾体化合物等化合物, 是著名中药“特咳灵”的主要原料来源^[1]。小叶榕不仅对咳嗽有独特疗效, 还对治疗心血管疾病、抗炎、抑菌等方面都有显著的效果^[2~6]。现代研究表明, 中草药有效成分的发挥, 不仅与所含有有机成分有关, 而且与其所含微量元素的

种类和含量有关^[7~9]。因此, 研究小叶榕中微量元素具有重要的意义, 对小叶榕的种植与综合利用开发提供指导。【前人研究进展】谭明雄等^[10]利用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 对广西中草药白花丹根、茎、叶 3 个部位的 20 种微量元素进行测定, 结果显示, 白花丹中含有多种常量元素和微量元素, 而且各元素的含量在白花丹的根、茎、叶中分布不同, 如 Na、K、Ca、Zn、Fe、Mn、Sr、Cu、Co 等在叶中含量最高, 根次之; 席晓岚等^[11]采用微波消解样品, ICP-AES 测定了中药材桔梗中 Cu、Li、Mn、Co、Zn、Cr、Mg、Ga、Sr、Fe 等微量元素的含量, 在最佳仪器工作条件下, 各元素的加标回收率在 86.5%~111.0%, 相对标准偏差 RSD < 4.0%。【本研究切入点】目前文献中尚未见有关小叶榕中微量元素的种类与含量的报道。【拟解决的关键问题】

收稿日期: 2014-08-12

作者简介: 付金城 (1982-), 女, 助理研究员, 主要从事中药材检测研究。

* 广西科技攻关项目 (桂科攻 1099063-14) 资助。

* * 通讯作者: 马小军 (1958-), 男, 研究员, 主要从事药用植物遗传育种研究, E-mail: mayixuan10@163.com。

利用微波消解-ICP-OES对小叶榕中微量元素进行测定,为深入探讨小叶榕中微量元素的药理作用机制奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

实验材料于2012年9月采集于广西凤山县、隆安县、马山县,经过中国医学科学院药用植物研究所马小军研究员鉴定为桑科榕属榕亚属垂叶榕亚组钝叶榕系的植物小叶榕。

1.2 仪器

710-ES型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国VARIAN)发射功率:1200W;等离子气流量:15.0L/min;辅助气流量:1.50L/min;雾化气压:200kPa;泵速:15r/min;进样延迟时间为30s;观测告诉为自动优化;采用不自动积分;读数次数为5次。其中等离子体气、辅助气、雾化气均为氩气。涉及的仪器还有MARS-5型高压微波消解仪(美国CEM),Milli-Q型纯水制备系统(美国MILLIPORE)。

1.3 试剂与标准溶液

硝酸为优级纯,过氧化氢为优级纯,实验用水为超纯水。标准储备液: Ni、Zn、V、Ti、Fe、B、Cu、Ba、Mn、Cr、Mg和Al的标准溶液均为 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,基体介质为5%硝酸(国家钢铁材料测试中心钢铁研究院)。混合标准储备液:量取标准溶液10.0mL于100mL容量瓶中,加入3%硝酸稀释至刻度,其各元素的浓度均为 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。混合标准工作液:分别量取0.0000mL、0.0050mL、0.050mL、0.50mL、5.0mL、10mL于50mL量瓶中,加3%硝酸稀释至刻度,其各元素的浓度分别为 $0.0000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.010\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $1.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $20\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

1.4 样品的处理

将小叶榕样品在50℃烘干粉碎,用100目筛子筛取样品。准确称取样品0.5000g(精确至0.0001g),装入特氟龙消解罐中,加入5mL硝酸与2mL过氧化氢,于通风橱中放置过夜,同时做3个平行和空白实验。密闭消解罐按照设定程序(表1)进行消解。待冷却后,打开消解罐,将消解罐放在电热板上低温加热以驱除过量的硝酸至溶液约为1~2mL止,用超纯水清洗内杯并将试样溶液全部转移至50mL容量瓶,用超纯水定容,待测。

表1 高压微波消解仪的消解程序

Table 1 Digestion procedure of high pressure microwave digester

程序 Procedure	升温时间 Heating time (min)	消解温度 Digestion temperature(°C)	保温时间 Holding time(min)	功率 Power (W)
1	5	120	5	1200
2	5	150	5	1200
3	5	170	5	1200
4	5	190	15	1200

1.5 样品的测定

用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),在仪器的最佳工作条件下,制作各元素的标准曲线,根据标准曲线对样品进行测定。

2 结果与分析

2.1 ICP-OES分析波长的选择及背景校正

待等离子体点燃并稳定0.5h后,进调谐液进行炬扫描,以优化ICP的观测位置。ICP-OES对每个元素的测定都同时选择多条特征谱线,而且光谱仪具有同步校正功能,因此实验中对每个测定元素选取2,3条谱线进行测定,每个样品测定3次,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择谱线干扰少、精密度好的分析线。结果见表2。

表2 元素的分析波长

Table 2 Analysis wavelength of elements

元素 Element	波长 Wavelength(nm)	元素 Element	波长 Wavelength(nm)
Ni	231.6	Cu	327.4
Zn	213.9	Ba	455.4
V	292.4	Mn	257.6
Ti	336.1	Cr	267.7
Fe	238.2	Mg	279.5
B	249.8	Al	396.2

2.2 线性回归方程及相关系数

12种微量元素的线性回归方程和相关系数见表3,由表3可以看出线性关系良好,相关系数都在0.9990~1.0000,而且各元素的仪器检出限很低,均在 $0.0031\sim 0.0086\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.3 加样回收实验

以广西隆安县小叶榕为样品进行3次平行的加标回收试验,取其回收率平均值。准确称取加样回收实验样品0.5000g(精确至0.0001g),并加入每种元素含量相近的混合标样,按1.4方法制备样品,在1.5检测条件进行元素测定。由表4可以看出,12种元素回收率介于95.7%~102.5%,说明此方法

对于小叶榕中这 12 种微量元素的测定准确可靠。

表 3 各元素的线性方程、相关系数(r)、检出限及精密度(RSD)

Table 3 Linear equation, correlation coefficient(r), detection limit and precision(RSD)

元素 Element	线性方程 Linear equation	r	检出限 Detection limit ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	RSD (%)
Ni	$Y = 2999.8x + 1.4$	1.0000	0.0057	1.7
Zn	$Y = 1250.9x + 116.5$	0.9991	0.0075	2.1
V	$Y = 25745.5x - 77.3$	0.9999	0.0015	1.2
Ti	$Y = 10836.3x + 29.8$	0.9999	0.0036	0.9
Fe	$Y = 21303.8x + 225.0$	0.9999	0.0086	0.8
B	$Y = 10082.5x + 168.0$	0.9999	0.0063	1.5
Cu	$Y = 19374.5x + 189.6$	0.9999	0.0039	1.0
Ba	$Y = 1049314.8x + 2251.5$	0.9999	0.0060	1.4
Mn	$Y = 177162.9x + 699.1$	0.9996	0.0032	0.7
Cr	$Y = 29316.6x + 29.6$	0.9999	0.0011	2.0
Mg	$Y = 590991.9x + 6033.9$	0.9989	0.0012	1.3
Al	$Y = 25642.4x + 516.5$	0.9998	0.0038	0.8

表 4 样品回收率

Table 4 Sample recovery results

元素 Element	样品含量 Content of the sample ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	加标量 Content of added standard substance ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收值 Recovery value ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率 Recovery rate(%)
Ni	0.01597	0.01	0.02583	98.6
Zn	0.211	0.2	0.4064	97.7
V	0.004091	0.004	0.007991	97.5
Ti	0.01485	0.01	0.02442	95.7
Fe	1.913	2.0	3.915	100.1
B	0.1333	0.1	0.229	95.7
Cu	0.127	0.1	0.2275	100.5
Ba	0.01519	0.01	0.02488	96.9
Mn	0.4632	0.4	0.8652	100.5
Cr	0.005474	0.005	0.01060	102.5
Mg	10.25	10.0	20.46	102.1
Al	0.7331	1.0	1.746	101.3

2.4 标准物质分析

按照 1.4 方法制备样品,按 1.5 检测方法对国家标准物质豆角 GBW10021 进行测定分析,3 次平行试验,Ni、Zn、V 等 12 个元素的质量分数均在标准规定的范围内,进一步说明该方法的准确性。具体见表 5。

2.5 方法的精密度

为了验证方法的稳定性,将广西隆安县小叶榕样品分成等量的 5 份,进行平行实验,考察分析方法的精密度。将 5 次测得的结果进行统计分析,计算出各个元素的均值、标准偏差和相对标准偏差。相对标准偏差是以 5 次测得的标准偏差除以算术平均值,反映了该方法检测同一样品的重现性。数据显

示各个元素的相对标准偏差介于 0.7%~2.1%,说明方法精密度良好,具体见表 3。

表 5 国家标准物质豆角 GBW10021 分析结果

Table 5 The analysis results of national standard substance beans GBW10021

元素 Element	标准值 Standard values ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测定结果 Detection result ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Ni	4.4 ± 0.3	4.3
Zn	32 ± 2	32
V	0.51 ± 0.06	0.51
Ti	21 ± 4	22
Fe	330 ± 20	330
B	21 ± 2	21
Cu	8.7 ± 0.5	8.8
Ba	11.4 ± 0.7	11.3
Mn	29.5 ± 1.4	29.7
Cr	0.66 ± 0.08	0.66
Mg	3360 ± 9	3368
Al	43 ± 4	44

2.6 样品的测试

按照 1.4 方法制备样品,按 1.5 检测方法对不同产地小叶榕中各元素进行测定,每个样品重复测定 3 次,结果见表 6。从表 6 可以看出,Mg、Fe 和 Al 元素在小叶榕中含量相对较高,而 Ni、Cr 和 V 含量相对较低;所测定的 12 种微量元素中,不同产地药材中微量元素的含量差别很大,这可能是与不同地域土壤中微量元素的含量多少有关。

表 6 不同产区小叶榕微量元素含量比较

Table 6 Comparative of trace elements in different areas *Ficus microcarpa*

元素 Element	广西凤山县 Guangxi Fengshan county ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	广西隆安县 Guangxi Longan county ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	广西马山县 Guangxi Mashan county ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Ni	0.9	1.6	1.2
Zn	11.8	21.1	19.5
V	0.2	0.4	0.5
Ti	1.8	1.5	1.3
Fe	158.7	191.3	179.3
B	14.5	13.3	19.7
Cu	14.3	12.7	11.7
Ba	2.3	1.5	1.2
Mn	17.1	46.3	26.3
Cr	0.36	0.55	0.29
Mg	769.3	1024.7	650.7
Al	52.7	73.3	63.3

3 结论

本文建立了微波消解-ICP-OES 测定小叶榕药

材中多种微量元素的分析方法,该方法操作简便、快速准确,所测定的12种元素之间在峰型上看不出干扰,气体的流量对测定的灵敏度有一些影响,可以通过调高发射功率、雾化器压力等调节检出限位置,以取得最佳的检出效果。此外,需要样品量和前处理所需试剂量均较少,能有效地降低环境污染和防止组分的挥发。此方法的建立将为测定其它药材中的微量元素提供参考的方法和理论依据。

参考文献:

- [1] 刘力恒,王立升,王天文,等.小叶榕化学成分及药理活性的研究进展[J].时珍国医国药,2008,19(2):390-391.
Liu L H, Wang L S, Wang T W, et al. Phytochemical and pharmacological research progress in *Ficus microcarpa* [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2008, 19(2): 390-391.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海:上海科技出版社,1988:2529.
Jiangsu New Medical School. Dictionary of Medicinal Plant [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988: 2529.
- [3] 国家中药管理局《中华本草》编委会. 中华本草第13卷[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:296.
The State Administration of Traditional Chinese Medicine, "Chinese Materia Medica" Editorial. Chinese Materia Medica. The First Volume 13 [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999: 296.
- [4] 邝凯铭,吴宙光. 复方小叶榕含片的镇痛和抗炎作用的实验研究[J]. 中国医药指南,2012,10(18):16-18.
Kuang K M, Wu Z G. Analgesic and anti-inflammatory effects of compound folium *Fici Microcarpae buccal tablets* [J]. Guide of China Medicine, 2012, 10(18): 16-18.
- [5] 陈艳芬,江涛,唐春萍,等. 小叶榕不同提取物镇咳祛痰作用的比较研究[J]. 中医药导报,2010,16(7):98-99.
Chen Y F, Jiang T, Tang C P, et al. *Ficus Microcarpa* antitussive expectorant effect of different extracts comparative study [J]. Guiding Journal of TCM, 2010, 16(7): 98-99.
- [6] 方道硕. 小叶榕叶总黄酮的抗炎镇痛作用研究[J]. 中国药房,2012,23(39):3673-3675.
Fang D S. Anti-inflammatory and analgesic effects of tota flavonoids in *Ficus microcarpa* leaf [J]. China Pharmacy, 2012, 23(39): 3673-3675.
- [7] 罗盛旭,李金英,胡广林,等. 巴戟天中微量元素的形态分析[J]. 时珍国医国药,2008,19(12):3016-3019.
Luo S X, Li J Y, Hu G L, et al. Study on speciation analysis of trace elements in *Morinda officinalis* [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2008, 19(12): 3016-3019.
- [8] 王富丽,罗跃娥,刘斌. 浅析中草药材与微量元素[J]. 时珍国医国药,2004,15(7):449.
Wang F L, Luo Y E, Liu B. Analysis of Chinese herbal medicine materials and trace elements [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2004, 15(7): 449.
- [9] 朱胤龙,刘军锋. 微量元素与中草药功效关系的探讨[J]. 陕西中医,2000,21(8):373-374.
Zhu Y L, Liu J F. Investigate on the relationship between trace elements and efficacy of Chinese herbal medicine [J]. Shaanxi Traditional Chinese Medicine, 2000, 21(8): 373-374.
- [10] 谭明雄,陈振锋,王恒山,等. 法测定广西中草药白花丹不同部位常量及微量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(4):1112-1114.
Tan M X, Chen Z F, Wang H S, et al. Analysis of macroelements and microelements in Chinese traditional medicine *Plumbago Zeylanica Linn* by ICP-AES [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(4): 1112-1114.
- [11] 席晓岚,徐红,季宇飞,等. 微波消解 ICP-AES 测定桔梗中微量元素[J]. 光谱实验室,2010,27(3):284-287.
Xi X L, Xu H, Ji Y F, et al. Determination of trace elements in Campanulaceae by ICP-AES with microwave digestion [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 27(3): 284-287.

(责任编辑:陈小玲)