DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2015.05.011　　化学试剂,2015,37(5),429~432

分析与测试

# ICP-OES 法快速测定白头翁中 21 种矿物元素

赵庆帅[1,2],叶润蓉[1],周玉碧[1],王延花[3],卢学峰[1],孙胜男[1,2],舍莉萍[1,2],彭敏[1],孙菁*[1]

(1. 中国科学院 西北高原生物研究所 青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室,青海 西宁　810008;
2. 中国科学院大学 生命科学学院,北京　100049;3. 青海省环境监测中心站,青海 西宁　810007)

**摘要:** 采用微波消解结合电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对白头翁中 21 种元素含量进行了测定。所采用方法线性关系良好,$r \geqslant 0.999\ 0$,各元素检出限均低于 0.003 6 mg/L,加标回收率为 88% ~105%,RSD 均小于 3.6%,具有良好的准确度和精密度。结果表明,白头翁中矿物元素含量丰富、重金属元素含量低于国家最低标准,符合安全用药标准。试验方法简单、快速、可靠、灵敏度高,可同时测定多种元素,满足样品分析要求。该研究结果可为开发利用白头翁药用资源提供基础资料。

**关键词:** 白头翁; 微波消解; ICP-OES; 元素

**中图分类号:** O657.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 0258-3283(2015)05-0429-04

**Elements Determination in Pulsatilla Chinensis by ICP-OES with Microwave Digestion** *ZHAO Qing-shuai*[1,2], *YE Run-rong*[1], *ZHOU Yu-bi*[1], *WANG Yan-hua*[3], *LU Xue-feng*[1], *SUN Sheng-nan*[1,2], *SHE Li-ping*[1,2], *PENG Min*[1], *SUN Jing*[*1] (1. Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. College of Life Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Qinghai Environmental Monitoring Center Station, Xining 810007, China), Huaxue Shiji, 2015, **37**(5), 429~432

**Abstract:** The contents of 21 elements in Pulsatilla chinensis were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) with microwave digestion. Linear correlation coefficient were larger than 0.999 0 and excellent linear response were obtained. Recoveries obtained by standard addition ranged from 88% to 105% with RSD≤3.6%. The results show that there are many elements in the Pulsatilla chinensis, but the heavy metal element in Pulsatilla chinensis is below the national minimum standard and meet the medication safety standards. The method is simple, fast, reliable, high sensitivity, and a variety of element can be determined simultaneously, meet the requirements of sample analysis. The results could provide a scientific basis for development of Pulsatilla chinensis.

**Key words:** Pulsatilla chinensis; microwave digestion; ICP-OES; elements

白头翁(Pulsatilla chinensis(Bunge) Regel)又名奈何草,为毛茛科(*Ranunculaceae*)白头翁属(*Pulsatilla A.*)多年生草本,生长于海拔 2 100~2 200 m 的山坡岩石缝隙,在我国主要分布于青海、四川西部、甘肃南部、陕西、内蒙等地[1]。白头翁是常用的传统中药,始载于《神农本草经》[2],已收载于 2010 年版《中华人民共和国药典》[3],主要成分包括三萜皂苷、三萜酸、木脂素及糖蛋白[4]等,具有抗肿瘤、抗炎、抗病原微生物、抗寄生虫等药效作用[5]。近年来的主要研究工作多围绕白头翁化学成分、抗肿瘤、抗炎抗菌、增强免疫功能、杀虫等药理作用展开[6-8]。

矿物元素是药材化学成分的重要组成,可作为酶的活性部位或酶的激活剂参与体内正常的生化反应,参与激素及维生素的合成与转化,构成体内重要载体及电子传递系统,在维持机体正常的能量转换和新陈代谢等方面发挥着重要的作用[9]。本文采用微波法消解样品,利用 ICP-OES 法对白头翁全草中 21 种元素进行了测定,为进一步开发利用白头翁资源提供参考数据。

**收稿日期:** 2014-08-20

**基金项目:** 国家科技支撑计划资助项目(2012BAC08B06);青海省应用基础研究计划资助项目(2013-Z-755)。

**作者简介:** 赵庆帅(1988-),男,河南濮阳人,硕士生,主要从事药用植物资源方面的研究。

**通讯作者:** 孙菁,E-mail: sunj@nwipb.cas.cn。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

Optima 7000DV 型电感耦合等离子发射光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司);Mars 6 型微波消解仪(美国 CEM 公司);VB 20 型赶酸装置(美国 Lab Tech 公司);PL203 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

100 mg/L 21 种元素混合标准储备液(美国 Perkin-Elmer 公司);盐酸、硝酸、氢氟酸均为优级纯;实验用水为二次去离子水。

### 1.2 样品采集

试验材料于 2013 年 8 月采自青海省祁连县扎麻什乡河西村,株间采集距离为 10 ~ 15 m,采集 20 ~ 30 株。在实验室内混匀后去除杂草与尘土,用超纯水淋洗,阴干后置 40 ℃恒温烘箱中烘干至恒量,粉碎,过 177 μm 筛,待分析用。原植物标本经中国科学院西北高原生物研究所专业人员鉴定为毛茛科白头翁属白头翁。

### 1.3 实验条件

ICP-OES 工作条件:载气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,雾化气流量 0.8 L/min,射频功率 1 300 W,蠕动泵速 0.8 L/min,雾化器压力 315 kPa。各元素分析测定波长见表 1。

表 1 元素的分析波长

Tab. 1 Analysis of wavelength of tested elements

| 元素 | λ/nm | 元素 | λ/nm | 元素 | λ/nm |
|---|---|---|---|---|---|
| As | 193.696 | Cr | 205.560 | Mn | 259.372 |
| Be | 313.107 | Cu | 324.752 | Mo | 202.031 |
| Ca | 317.933 | Fe | 238.204 | Ni | 221.648 |
| Cd | 228.802 | Li | 670.784 | Pb | 220.353 |
| Co | 228.616 | Mg | 285.213 | Sb | 206.836 |
| Se | 196.026 | Ti | 334.940 | V | 292.464 |
| Sr | 407.771 | Tl | 190.801 | Zn | 206.200 |

### 1.4 样品溶液制备

称取 0.400 0 g 样品置于微波消解罐中,依次加入 2.0 mL HCl、6.0 mL $HNO_3$、2.0 mL HF,加盖密封,放入微波消解仪中消解,具体消解工作条件见表 2。冷却后样品的消化液澄清透明,消化液用二次去离子水稀释定容于 50 mL 容量瓶中,待 ICP-OES 测定。

表 2 微波消解工作条件

Tab. 2 Working conditions of the microwave digestion

| 步骤 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| T/℃ | 120 | 160 | 180 |
| t/min | 2 | 3 | 15 |

注:功率为 1 600 W。

### 1.5 标准曲线的绘制

精密吸取混合标准储备溶液,用 1% $HNO_3$ 稀释分别配制成质量浓度为 0、0.25、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/mL 的标准系列溶液。依次将各浓度的混合标准溶液注入电感耦合等离子发射光谱仪的进样管中进行测定,以光谱强度($y$)为纵坐标、质量浓度($x$)为横坐标,绘制标准曲线,得回归方程,相关系数 $r$ 均大于 0.999 0,结果见表 3。用样品空白溶液重复测定 11 次,计算标准偏差,其 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为检出限,各待测元素检出限见表 3。从表 3 中可以看出,各待测元素的检出限在 0.000 3 ~ 0.003 6 mg/L 之间,符合分析要求。

表 3 21 种元素线性回归方程、相关系数及检出限

Tab. 3 Linear regression equation, correlation coefficient and detection limits of 21 elements

| 元素 | 标准曲线 | 相关系数 $r$ | 检出限 $\rho_{DL}$/(mg·L$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| As | $y = 12\,290x - 394.9$ | 0.999 7 | 0.003 0 |
| Be | $y = 18\,980\,000x - 429\,658.7$ | 0.999 7 | 0.000 3 |
| Ca | $y = 831\,200x + 33\,006.9$ | 0.999 1 | 0.001 5 |
| Cd | $y = 500\,400x + 3\,098.0$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Co | $y = 304\,900x + 352.6$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Cr | $y = 453\,200x + 3732.2$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Cu | $y = 1\,394\,000x - 14\,486.2$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Fe | $y = 673\,600x + 9\,120.3$ | 0.999 9 | 0.001 2 |
| Li | $y = 98\,490\,000x - 3\,521\,781.0$ | 0.999 0 | 0.000 3 |
| Mg | $y = 1\,306\,000x - 11\,232.0$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Mn | $y = 5\,237\,000x + 32\,022.1$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Mo | $y = 54\,750x + 24.9$ | 0.999 9 | 0.000 6 |
| Ni | $y = 179\,600x + 1\,171.0$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Pb | $y = 25\,640x + 100.6$ | 0.999 9 | 0.002 7 |
| Sb | $y = 8642x + 205.7$ | 0.999 5 | 0.003 6 |
| Se | $y = 8\,629x - 214$ | 0.999 7 | 0.002 7 |
| Sr | $y = 90\,280\,000x + 270\,766.2$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Ti | $y = 3\,650\,000x - 21\,511.2$ | 0.999 9 | 0.000 3 |
| Tl | $y = 9\,069x + 1\,079.0$ | 0.999 0 | 0.000 3 |
| V | $y = 315\,400x - 1\,397.6$ | 0.999 9 | 0.001 2 |
| Zn | $y = 51\,540x + 599.3$ | 0.999 8 | 0.001 2 |

### 1.6 加标回收率试验

为验证试验方法的可靠性,对白头翁全草中 21 种元素进行加标回收率试验,平行测定 3 次,结果如表 4 所示。各被测元素的加标回收率在 88% ~ 105% 之间,表明此分析方法有较好的准确度。

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

### 1.7　样品测定结果

在上述所选定试验条件下，对白头翁全草样品中 21 种元素含量进行测定，每份样品平行测定 3 次，计算相对标准偏差，结果如表 5 所示，RSD≤3.6%，表明所建分析方法精密度较高。

表 4　加标回收率试验

Tab. 4　Experiments of spiked recovery　($n=3$)

| 元素 | 样品浓度 $\rho$/(mg·L$^{-1}$) | 加标后浓度 $\rho$/(mg·L$^{-1}$) | 加标量 $m$/μg | 加标回收率/% |
|---|---|---|---|---|
| As | 0.031 | 0.11 | 4 | 98.8 |
| Be | 0.018 | 0.053 | 2 | 87.5 |
| Ca | 31.27 | 51.07 | 1 000 | 99 |
| Cd | 0 | 0.045 | 2.5 | 90 |
| Co | 0.001 | 0.022 | 1 | 105 |
| Cr | 0.202 | 0.562 | 20 | 90 |
| Cu | 0.091 | 0.272 | 10 | 90.5 |
| Fe | 11.25 | 21.55 | 500 | 103 |
| Li | 0.055 | 0.144 | 5 | 89 |
| Mg | 7.347 | 13.117 | 300 | 96.2 |
| Mn | 0.321 | 0.849 | 30 | 88 |
| Mo | 0 | 0.048 | 2.5 | 96 |
| Ni | 0.014 | 0.044 8 | 1.5 | 102.7 |
| Pb | 0.054 | 0.142 | 5 | 88 |
| Sb | 0.015 | 0.042 | 1.5 | 90 |
| Se | 0 | 0.047 | 2.5 | 94 |
| Sr | 0.149 | 0.46 | 15 | 103.7 |
| Ti | 1.101 | 3.142 | 100 | 102 |
| Tl | 0.052 | 0.146 | 5 | 94 |
| V | 0.033 | 0.116 | 4 | 103.8 |
| Zn | 0.472 | 1.514 | 50 | 104.2 |

表 5　白头翁全草中元素的含量

Tab. 5　Contents of tested elements of P. chinensis　($n=3$)

| 元素 | 含量 $w$/(mg·kg$^{-1}$) | RSD/% | 元素 | 含量 $w$/(mg·kg$^{-1}$) | RSD/% |
|---|---|---|---|---|---|
| As | 4.295 | 2.7 | Mo | — | — |
| Be | 2.012 | 0.4 | Ni | 1.646 | 2.4 |
| Ca | 3 936 | 0.2 | Pb | 6.452 | 1.8 |
| Cd | — | — | Sb | 1.523 | 2.7 |
| Co | 0.184 | 3.6 | Se | — | — |
| Cr | 25.06 | 0.5 | Sr | 18.47 | 0.4 |
| Cu | 11.46 | 0.6 | Ti | 137.8 | 0.4 |
| Fe | 1 394 | 0.6 | Tl | 6.28 | 2.1 |
| Li | 6.765 | 0.2 | V | 4.274 | 0.6 |
| Mg | 919.6 | 0.5 | Zn | 59.25 | 0.5 |
| Mn | 40.07 | 0.5 | | | |

注: "—"为未检出。

## 2　结果与讨论

### 2.1　分析波长的选择

药材中通常含有多种元素，分析谱线选择是否恰当直接影响到测定结果的准确性以及测定方法的可信度。对于分析谱线的选择，通常根据被分析元素含量的高低以及元素发射谱线所受干扰的程度，选择干扰少、精密度高的谱线作为待测元素的分析谱线[10]。根据仪器提供的波长谱线资料，通过试验的筛选最终确定本试验结果。

### 2.2　样品前处理方法的选择

目前元素分析的前处理方法主要有干法灰化、湿法消化和微波消解。干法或湿法消化具有挥发性元素易损失、污染机会较大的缺点; 而微波消解法，其消解液可用于多元素同时测定，效率高、待测元素损失少、回收率高、试剂消耗少。本法采用微波消解法处理样品，结果令人满意[11]。

### 2.3　元素含量分析

白头翁中含有丰富的矿物元素，将 18 种元素含量按质量分数大小作图(除去未检出的 3 种元素 Cd、Mo、Se)，以得到各元素在白头翁全草中的含量大小趋势(见图 1)。其中元素 Ca 含量最高，Mg、Fe 等元素在全草中含量丰富，还含有 Zn、Mn 和 Cr、Ti 等元素(Se、Mo 未检出)，重金属元素 Pb、As、Cu 元素含量均较低(Cd 未检出)，都未超过国家药典委员会[12]规定的最低限量要求[$w$(Pb)≤10 mg/kg，$w$(As)≤5 mg/kg，$w$(Cu)≤20 mg/kg]，符合安全用药的标准。

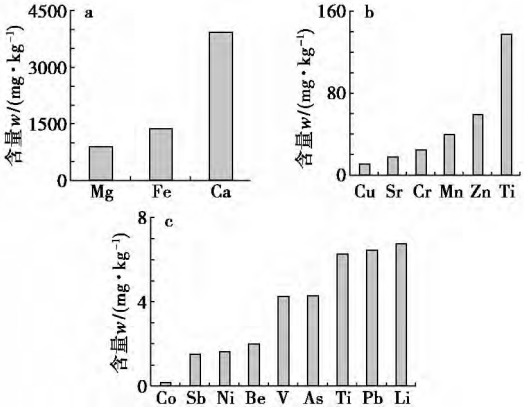


图 1　白头翁中元素的含量

Fig. 1　Contents of elements of P. chinensis

## 3　结论

本实验通过微波消解进行样品前处理，应用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定钙、铁、镁、锌、砷等 21 种矿物元素，建立了快速、

?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

简便、准确、灵敏度高的测定白头翁中矿物元素含量的方法。通过测定白头翁中 21 种矿物元素的含量，为白头翁药材的质量控制、质量检测及临床安全用药提供了参考依据。

## 参考文献:


[1] 刘尚武. 青海植物志(第 1 卷) [M]. 西宁: 青海省人民出版社，1996: 342.

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草(上册) [M]. 上海: 上海科技出版社，1998: 538.

[3] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民药典(1 部) [M]. 北京: 北京化学工业出版社，2010: 96.

[4] 钟长斌，李祥. 白头翁的化学成分及药理作用研究述要 [J]. 中医药学刊，2003，**21**(8): 1 338-1 365.

[5] 俞浩. 白头翁药理作用研究进展 [J]. 中国兽药杂志，2006，**40**(7): 51-54.

[6] 尹姗，饶小勇，何雁，等. 不同产地白头翁中白头翁皂苷 D 的含量测定 [J]. 中国实验方剂学杂志，2013，**19**(20): 36-38.

[7] 莫少红. 白头翁的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中药材，2001，**24**(5): 385-387.

[8] 时维静，李立顺，董卫星. 白头翁化学成分、药理作用及临床应用研究进展 [J]. 中兽医药杂志，2009，**28**(4): 22-25.

[9] 钟秀倩，钟俊辉. 微量元素与人体健康 [J]. 现代预防医学，2007，**34**(1): 61-63.

[10] 赵宁，杨斌，段育岑，等. ICP-OES 测定月季中矿物质元素的五种前处理方法比较 [J]. 光谱学与光谱分析，2011，**31**(8): 2 256-2 258.

[11] 乔爱香，曹磊，江冶，等. 干法灰化和微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中 22 个主次量元素 [J]. 岩矿测试，2010，**29**(1): 29-33.

[12] 国家药典委员会. 关于中药中重金属、农残、黄曲霉毒素等物质限量标准草案的公示 [S]. 2012-10-25.


(上接第 394 页)


[13] BESSELIÈVRE F，PIGUEL S. Copper as a powerful catalyst in the direct alkynylation of azoles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*，2009，**48**(50): 9 553-9 556.

[14] MATSUYAMA N，HIRANO K，SATOH T，et al. Nickel-catalyzed direct alkynylation of azoles with alkynyl bromides [J]. *Org. Lett.*，2009，**11**(18): 4 156-4 159.

[15] KIM S H，CHANG S. Highly efficient and versatile Pd-catalyzed direct alkynylation of both azoles and azolines [J]. *Org. Lett.*，2010，**12**(8): 1 868-1 871.

[16] BERCIANO P B，LEBREQUIER S，BESSELIÈVRE F O，et al. 1，1-Dibromo-1-alkenes as valuable partners in the copper-catalyzed direct alkynylation of azoles [J]. *Org. Lett.*，2010，**12**(18): 4 038-4 041.

[17] ACKERMANN L，KORNHAASS C，ZHU Ying-jun. Palladium-catalyzed direct C—H bond alkynylations of heteroarenes using gem-dichloroalkenes [J]. *Org. Lett.*，2012，**14**(7): 1 824-1 826.

[18] SMITH J M，STEWART H W，ROTH B，et al. α-Aminophenacylpyridines and quinolines [J]. *J. Am. Chem. Soc.*，1948，**70**(12): 3 997-4 000.

[19] COE B J，HARRIES J L，HARRIS J A，et al. Syntheses，spectroscopic and molecular quadratic nonlinear optical properties of dipolar ruthenium(Ⅱ) complexes of the ligand 1，2-phenylenebis(dimethylarsine) [J]. *Dalton Trans.*，2004，**18**: 2 935-2 942.

[20] ZHOU Yu-min，XIA Xiao-ping，GAO Zhen-heng. Study on the synthesis and spectralproperties of some *E*-1，2-bis(1，3-benzoxazolyl-2) ethene and its derivatives [J]. *Chem. J. Chin. Univer.*，1990，**11**(2): 159-163.

[21] ZHANG Wen-qin，LI Song-lin，ZHANG Zhi-ming，et al. Photodimerization of heteroarylethenes and crystal structure of the photodimers [J]. *Chem. J. Chin. Univer.*，2000，**21**(4): 556-561.

[22] LI Feng-yu，ZHUANG Jun-peng，JIANG Gui-yuan，et al. A rewritable optical data storage material system by [2 + 2] photocycloreversion-photocycloaddition [J]. *Chem. Mater.*，2008，**20**(4): 1 194-1 196.

[23] WESSIG P，MATTHES A，PICK C. The photo-dehydro-Diels-Alder(PDDA) reaction [J]. *Org. Biomol. Chem.*，2011，**9**(22): 7 599-7 605.

[24] ZHUANG Jun-peng，ZHANG Shu-guang，HAO Hai-jun，et al. Photo-dehydro-Diels-Alder reaction of 1-phenyl-2-(pyridyl) acetylenes in acidic aqueous solution [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*，2013，**270**: 14-18.

[25] ZHANG Wen-qin，ZHUANG Jun-peng，LI Chun-bao，et al. Structure and photochemical properties of r-1，c-2，t-3，t-4-1，3-bis [2-(5-R-benzoxazolyl)]-2，4-di(4-R′-phenyl) cyclobutane [J]. *Chin. J. Chem.*，2001，**19**(7): 695-701.


?1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net