

中草药中微量元素硒的测定

任向丽^{1a}, 郭全海^{1b}, 陈琼霞², 镇鸿燕^{2*}

(1. 商丘职业技术学院 a. 园林与食品加工系, b. 动物工程系, 河南 商丘 476000;

2. 江汉大学 医学院病理学与病理生理学教研室, 湖北 武汉 430056)

摘要: 目的: 建立中草药中的微量元素硒的测定方法, 为药材质量控制和临床使用提供参考。方法: 用干法消解和湿法消解对中草药两面针、金银花、田七、野菊花进行处理, 采用分光光度法和原子发射光谱法对其中的微量元素 Se 进行测定。结果: 两面针、金银花、田七、野菊花硒含量: 湿法光度法为 95.47、68.81、34.49、78.28 $\mu\text{g/g}$, 湿法原子发射法为 93.5728、66.8115、33.4914、78.2806 $\mu\text{g/g}$, 干法光度法为 18.62、6.21、3.45、4.83 $\mu\text{g/g}$; 干法原子发射法为 8.4538、7.6892、3.1909、6.4068 $\mu\text{g/g}$ 。结论: 样品采用不同处理方法对测定结果有一定的影响, 干法处理样品由于温度过高, 硒的损失大, 所以不适合测定。

关键词: 中草药; 微量元素; 硒; 分光光度法; 原子发射光谱

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-0143(2010)03-0068-03

中草药在我国流传应用已有几千年的历史, 为中华民族的生存发展与繁衍作出了巨大的贡献, 中草药以其毒性小、治病效率高、药效持久而受到人们青睐^[1]。人体 14 种必需微量元素在中草药中都可以找到。随着近代医学的飞速发展及中草药药理学研究的不断深入, 随着无机化合物的广泛研究和元素医学的兴起, 中草药必需微量元素的研究逐渐成为新的课题。中药治病机理的研究中, 微量元素的协同作用是不容忽视的。近年来, 微量元素以其生物学作用、生理功能和临床治疗的实用价值引起了人们对中草药中无机成分尤其是微量元素的研究兴趣。

硒是维持人体正常生理功能的重要微量元素, 在医学上也有着十分重要的生物学意义。硒具有抗癌防癌, 预防和治疗心血管疾病、克山病和大骨节病, 抗衰老, 抗辐射及增强机体免疫能力、增强生殖功能等多种医疗作用^[2]。由于硒对于人体的重要作用, 已经有人注意到活血化瘀药材的作用与其中硒含量有一定关系^[3], 硒作为人体必需的微量元素在生理活动中起着重要作用, 硒的分析测定又是多种微量元素中难度较大的一种, 因此, 人们在环境、食品和临床医学等方面对硒的分析研究十分重视, 采用了多种分析检测方

法。在各种方法中, 样品的前处理过程是保证分析准确度的关键^[4]。本文采用两种常用的预处理方式对中草药野菊花、田七、金银花及两面针进行前处理, 用两种不同的方法对其中的硒进行了测定, 为药材质量控制和临床应用提供实验依据。

1 材料和方法

1.1 主要材料与设备

1.1.1 材料 金银花、田七、野菊花、两面针(购于郑州市本草国药店), 硝酸(90%分析纯, 天津罗密欧化学试剂有限公司), 高氯酸(90%分析纯, 天津罗密欧化学试剂有限公司), 盐酸+甲酸(1:1), 高纯硒(99.5%, 上海化学试剂采购供应站), 甲苯($\geq 99.5\%$, 天津罗密欧化学试剂有限公司), 邻苯二氨溶液(0.1%, 现配现用), 去离子水。

1.1.2 主要仪器 753B1 分光光度计(上海光学仪器厂), Optima 2000DV 全谱直读电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司), HJ-3 数显恒温搅拌器(惠州国华电器有限公司), 101-4A 型鼓风干燥箱(宁波东方加热设备有限公司)。

收稿日期: 2010-04-26

作者简介: 任向丽(1969—), 女, 河南商丘人, 讲师, 主要从事化学分析研究。

*通信作者: 镇鸿燕(1969—), 女, 湖北咸宁人, 副教授, 硕士, 主要从事病理学研究。

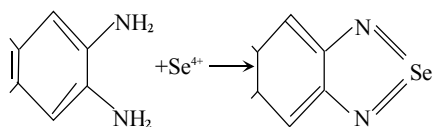
1.2 方法

1.2.1 样品预处理 (1) 湿法消解. 取一定量 4 种中草药样品洗净(依次用自来水、蒸馏水、去离子水洗干净,将洗好的中草药样品放入表面皿中), (放入 80℃干燥箱中) 烘干, 研磨, 粉碎, 分别称取两面针 0.5006 g, 野菊花 0.4996 g, 金银花 0.5006 g, 田七 0.5007 g 于三角瓶中, 加入硝酸 10 mL 和高氯酸 2.0 mL 小心摇动, 使混酸液面浸没样品, 勿使样品粘附在瓶壁上, 静置 12 h. 取已经静置 12 h 的溶液于电炉上加热消解至冒白烟. 放置后将消解液全部转移到 50 mL 容量瓶中并用去离子水定容. 同时以试剂做空白溶液.

(2) 干法消解. 分别称取上述草药样品(备用的粉末) 两面针 0.5004 g, 野菊花 0.5008 g, 金银花 0.4990 g, 田七 0.5013 g 于坩埚中放于电炉上加热至白色灰状, 没有炭黑色为止. 将灰化的粉末小心完全转移倒入 150 mL 三角瓶中, 加入硝酸在电炉上加热至冒白烟. 将得到的液体移入 50 mL 容量瓶中, 用去离子水定容. 以试剂做空白溶液.

1.2.2 样品测定方法 (1) 分光光度法. 预处理的中草药样品在 HCl+甲酸(1:1) 介质中, Se^{4+} 与邻苯二胺生成溶于甲苯的络合物. 用分光光度法在 344 nm 处测定野菊花、田七、金银花及两面针中微量元素 Se 的含量.

反应式:



(2) 原子发射光谱法. 原子发射光谱法(AES) 是利用物质在热激发或电激发下, 每种元素的原子或离子发射特征光谱来判断物质的组成, 而进行元素的定性与定量分析, 是根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析的方法. 由于待测元素原子的能级结构不同, 因此发射谱线的特征不同, 据此可对样品进行定性分析; 而根据待测元素原子的浓度不同, 因此发射强度不同, 可实现元素的定量测定. 实验是将处理的液态样品通过泵引入雾化器进行雾化, 雾化后的气体样品进入 ICP 炬管中进行原子化, 产生特征谱线, 进行检测. 硒元素的分析线为 196.026 nm.

1.3 样品中硒的测定

1.3.1 光度法 Se 标准工作曲线 准确称取 1.000 g 高纯硒, 加入 10 mL 浓硝酸, 在水浴锅中水浴加热使溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容至刻度得溶液 (I); 用移液枪准确吸取溶液 (I) 1 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用去离子水定容得溶液 (II); 再用移液枪准确吸取 5 mL 溶液 (II) 于 100 mL 容量瓶中, 并用去离子水定容即得到 Se 标准溶液.

分别用移液枪准确吸取 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 mL 硒标准溶液于 7 只 100 mL 容量瓶并用去离子水定容. 依次准确吸取标准液 10 mL 于 150 mL 三角瓶中加入 8 mL 0.1% 邻苯二胺溶液, 再用甲酸+盐酸(1:1) 调节 pH 至 1.5~2.5, 再用水稀释至 50 mL, 移入 125 mL 分液漏斗中, 在暗处反应 50 min, 之后用 10 mL 甲苯萃取于磁力搅拌器搅拌 3 min, 静置 8 min. 取上层有机相移入 1 cm 比色皿中, 以 0.0 mL 为标准空白在波长为 344 nm 的条件下测定相应的吸光度 A 值, 结果见表 1 和图 1.

表 1 标准曲线数据表

取样/mL	Se含量/ μg	定容100mL浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	吸光度A值
0.0	0.0	0.00	0.000
1.0	5.0	0.05	0.014
2.0	10	0.10	0.032
3.0	15	0.15	0.045
4.0	20	0.20	0.057
5.0	25	0.25	0.071
6.0	30	0.30	0.085

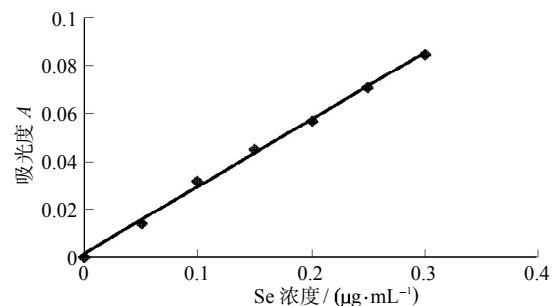


图 1 光度法 Se 的标准曲线

1.3.2 原子发射光谱法工作曲线方程 配置一系列标准硒工作液, 在仪器的等离子体的最佳工作条件: 等离子体气 15 L/min, 辅助气体气 0.21 L/min,

载气 0.80L/min, 提升量 1.50mL/min, 功率 1100W, 以 196.026 nm 为 Se 最佳测定的灵敏线, 测定其系列标准溶液的信号强度得标准工作曲线方程为: $y=0.4965x+4.6$ (相关系数 $r=0.9832$).

2 结果

2.1 分光光度法测定

样品测定的吸光度值, 由校准曲线查得 c 值, 计算其相应含量, 结果见表 2.

2.2 原子发射光谱法测定

将上述处理的样品待测液在仪器工作最佳工作条件和最佳灵敏线下, 测定其样品溶液中的硒含量, 结果见表 2.

表 2 两种方法样品中 Se 的含量 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

样品	湿法 光度法	湿法原子 发射法	干法 光度法	干法原子 发射法
两面针	94.57	93.5728	18.62	8.4538
金银花	68.81	66.8115	6.21	7.6892
田七	34.49	33.4914	3.45	3.1909
野菊花	78.28	78.2806	4.83	6.4068

3 讨论

本研究对金银花、田七、野菊花、两面针进行了不同的预处理测定, 从测定结果可以看出:

两种测定方法对同种预处理的样品的测定没有太大的影响, 而用同种方法测定对不同的预处理样品结果有很大的差异, 这可能是硒为易挥发元素, 干法处理使样品中的硒由于高温灰化使其挥发损失的缘故. 因此如果检测样品中一些易挥发的元素, 在处理样品时最好采用避免元素挥发的处理方法, 以便减少损失, 给出最可靠的测定结果. 总之, 在测定方法的选择上光度法因仪器设备简单且价格低廉, 操作过程方便易行而广泛应用; 原子发射光谱法方便、快速, 但仪器昂贵, 安装要求高, 不便于推广. 因此在微量元素的测定上应根据现有的条件制定合理的分析方法. 随着近年来联用技术的不断出现, 相信在不久的将来, 会有更多更灵敏的测定微量元素硒的分析方法出现.

参考文献:

- [1] 苗健, 高琦. 元素与相关疾病[M]. 郑州: 河南医科大学出版社, 1997.
- [2] 李明远. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法测定食品中的微量元素硒[J]. 光谱实验室, 2007, 24(4): 618-621.
- [3] 李静, 李娟, 李爱阳. 24种中药材痕量元素硒的含量测定[J]. 广东微量元素科学, 2000, 7(8): 66-68.
- [4] 高革, 齐伟, 张金莲, 等. 荧光法测定生物样品中微量元素硒方法的改进[J]. 新乡医学院学报, 2003, 20(2): 102-104.

Determination of Selenium in Chinese Herbal Medicine

REN Xiang-li^{1a}, GUO Quan-hai^{1b}, CHEN Qiong-xia², ZHEN Hong-yan²

(1. a. Department of Garden and Food Processing, b. Department of Animal Engineering, Shangqiu Polytechnic, Shangqiu 476000, Henan, China; 2. Staff Room Pathology and Pathophysiology, School of Medicine, Jiangnan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: Objective: To establish the method of selenium determination in Chinese herbal medicine, and provide reference for herbs quality control and clinical use. **Methods:** several herbs of chrysanthemum indicum, panpax notoginseng, honeysuckle and shinyleaf pricklyash root were pretreated using dry digestion and wet digestion, and the trace element Se of these herbs were determined by spectrophotometry and atomic emission spectrometry. **Results:** When wet photometry was used to determine the Se content of shinyleaf pricklyash root, honeysuckle, panpax notoginseng and chrysanthemum, the results were 95.47, 68.81, 34.49 and 78.29 $\mu\text{g/g}$ respectively. When wet atomic emission spectrometry was used, the results were 93.5728, 66.8115, 33.4914 and 78.2806 $\mu\text{g/g}$ respectively. When dry photometry was used, the results were 18.62, 6.21, 3.45 and 4.83 $\mu\text{g/g}$ respectively. When dry atomic emission spectrometry was used, the results were 8.4538, 7.6892, 3.1909 and 6.4068 $\mu\text{g/g}$ respectively. **Conclusion:** The usage of different processing method has some effect on the determination results. The temperature of dry processing method is so high that the loss of selenium is too much, and it is not fit for determination.

Key words: Chinese herbal medicine; trace element; selenium (Se); spectrophotometry; atomic emission spectrometry

(责任编辑: 范建凤)