

ICP-AES 法测定蒙药紫癜灵中多种微量元素

额尔登桑¹, 杭盖巴特尔², 巴图¹

1. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022

2. 内蒙古中蒙医医院, 内蒙古 呼和浩特 010022

摘要 蒙药含有多种氨基酸和丰富的微量元素, 特别是人体必需的微量元素含量相对较高, 而对人体有害的重金属元素含量相对较低。采用微波消解 ICP-AES 法同时测定了治疗过敏性紫癜的蒙药紫癜灵中 Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, Zn, Cu 和 Pb 等 15 种微量元素。紫癜灵的临床药效实验, 选择了过敏性紫癜患者 260 例, 其中男性 140 例, 女性 120 例; 年龄最小 6 岁, 最大 62 岁, 6~16 岁年龄段最多, 占病人总数的 90% 左右。治疗结果显示: 治愈 234 例, 占 90%; 显效 13 例, 占 5%; 有效 11 例, 占 4.23%; 无效 2 例, 占 0.77%; 总有效率达 99.23%。紫癜灵中含有丰富的微量元素, 尤其锶的含量相当高。方法的加标回收率在 94.63%~106.40% 之间, 相对标准偏差 $RSD \leq 3.17\%$, 检出限 $\leq 0.009 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词 蒙药紫癜灵; 微量元素; 过敏性紫癜; ICP-AES

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2679-05

引言

蒙医药具有悠久的历史, 是世界和中国传统医学中的重要组成部分, 很有发展潜力。蒙医药的配方独特, 用法也独特, 对慢性病、疑难病具有明显的疗效, 对特殊病也有一定的控制作用和疗效功能。我们在前人研究^[1-7]的基础上对蒙医药体系进行了整体研究, 发现蒙药含有丰富的微量元素。微量元素在机体的组成及生理过程中起着十分重要的作用, 已成为近年来国内外医学界研究的十分活跃领域。现代药理研究证明微量元素与人体健康、生理活动、生长发育、延缓衰老等有着密切的关系。本文选择蒙药紫癜灵(别名瞿麦十二味丸, 蒙古名特格希特格奇)作为研究对象, 本药由著名蒙医专家内蒙古中蒙医医院主任医师杭盖巴特尔研发。紫癜灵是蒙药天然药, 毒副作用小, 由栀子、红花、牛黄、闹羊花、红花、沙参、甘草、水牛角浓缩粉、胡连等十二味药组成的灰色丸。主要功能有: 清热、解毒、凉血、止血作用。用于便血及吐血, 血脉破裂、崩漏, 七窍出血症等。

为探讨蒙药紫癜灵(1[#]和 2[#]为两种批号药)中所含微量元素与治疗过敏性紫癜的关系, 采用微波消解 ICP-AES 法测定了其中的 Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb 和 As 等 15 种微量元素的含量。参与实验的患者 260 名, 其中男性 140 例, 女性 120 例, 年龄最小 6 岁, 最大 62 岁, 6~16 岁年龄段最

多, 占病人总数的 90% 左右。依据年龄的差异, 用紫癜灵水丸剂, 6~9 岁口服 1.5 g(9 丸), 10~14 岁口服 2 g(12 丸), 15 岁以上每次口服 3 g(15 丸)。日服 2~3 次, 温开水送服, 疗程为 1 个月。由于从发病起 8 周内易转成紫癜肾, 故紫癜肾疗程 3~5 个月不等, 个别病例需间断性治疗 2~3 年。治疗结果: 治愈 234 例, 占 90%; 显效 13 例, 占 5%; 有效 11 例, 占 4.23%; 无效 2 例, 占 0.77%; 总有效率达 99.23%^[8]。

1 实验部分

1.1 实验仪器

ICPQ-1000 型高频电感耦合等离子体原子发射光谱仪(日本岛津), WX-3000 型微波快速消解系统(上海屹尧分析仪器有限公司), FA2004N 型电子分析天平。

1.2 试剂和标准溶液

待测元素标准溶液($1.0000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)(国家环境保护总局标准样品研究所(GSB07-1257-2000)), 临用时用 1% 稀酸配制成应用液; 所用 HNO_3 和 HClO_4 都是优级纯, H_2O_2 是分析纯, 所用水为三重蒸馏水, 蒙药紫癜灵(国家蒙药制剂中心, 内蒙古中蒙医医院提供)。被测元素及其质量浓度见表 1。

收稿日期: 2007-06-16, 修订日期: 2007-09-26

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(200408020216)资助

作者简介: 额尔登桑, 1956 年生, 内蒙古师范大学化学与环境科学学院副教授 e-mail: erds@imnu.edu.cn

Table 1 Many kinds of elements mixtures concentrations of standard solution

元素	Ca	Cu	Fe	Mg	Zn	Mn	Cd	Sr	Cr	Al	As	Ni	Co	Ag	Pb
$\rho/(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	350.00	10.00	150.00	150.00	20.00	10.00	2.00	10.00	2.00	150.00	10.00	2.00	2.00	2.00	2.00

1.3 样品的处理

用玛瑙研钵研磨一定量的蒙药样品,全部过 0.135 mm 筛后,在 85 °C 烘干 4 h。冷却后准确称取蒙药紫癜灵(1[#]和 2[#])各两份(每份 0.300 0 g)放入干净的聚四氟乙烯消解罐中,加入消解液 6 mL HNO₃ + HClO₄ (5 : 1)^[9],拧紧盖子,压力为 2 MPa,温度为 175 °C,火力为 7 档,进行消解 8 min,冷却后开罐滴加 H₂O₂,得到的清液移至 50 mL 容量瓶中,用三重蒸馏水稀释至刻度。

1.4 测试条件及结果

射频功率 1.2 kW,高频频率 27.02 MHz,等离子气流量 1.5 L · min⁻¹,载气(雾化氩气)流量 1.0 L · min⁻¹,冷却气流量 10.5 L · min⁻¹,溶液提升量 2.4 mL · min⁻¹,测定波长范围 193.76~407.77 nm,观察高度 15 mm,积分时间

为 20 s,绘制工作曲线并计算各元素含量。测定结果见表 2。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的检出线及线性范围

由工作曲线得到一系列回归方程;如: $A = 0.392 3c + 3.358 1$ ($c: \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$),计算检出限。检出限及线性范围见表 3。

2.2 分析线的选择

所测蒙药样品中共存的金属元素较多且含量相差大,在谱线选择时采用了仪器推荐的各元素的第一灵敏线(见表 4)。

Table 2 Analytical results of samples($n=4$)

Elements	Sample 1 [#] measured average value/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%	Sample 2 [#] measured average value/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%
Cd	0.283 3	1.47	1.150 0	2.95
Cr	7.633 3	0.65	$4.230 0 \times 10^1$	0.14
As	$4.061 6 \times 10^1$	0.65	9.278 3	1.01
Zn	$7.063 3 \times 10^1$	0.19	$6.758 3 \times 10^1$	0.28
Mg	$2.665 0 \times 10^3$	0.06	$6.570 0 \times 10^3$	0.14
Mn	$1.373 5 \times 10^2$	0.10	$4.638 3 \times 10^1$	0.57
Fe	$8.772 3 \times 10^2$	0.02	$1.091 2 \times 10^2$	0.09
Cu	$2.705 0 \times 10^1$	0.01	$3.138 3 \times 10^1$	0.20
Ni	7.516 7	3.17	$1.028 3 \times 10^1$	0.46
Ca	$1.136 9 \times 10^4$	0.30	$2.342 5 \times 10^4$	0.10
Al	$1.921 4 \times 10^3$	0.06	$3.866 4 \times 10^3$	0.24
Co	1.866 7	1.20	3.916 7	0.18
Sr	$1.036 3 \times 10^3$	1.05	$2.756 3 \times 10^2$	1.07
Pb	—	—	—	—
Ag	—	—	—	—

注: * 国家蒙药制剂中心,内蒙古中蒙医院药房提供被测蒙药,1[#]和 2[#]的值均为两种批号药的平均值,一表示未检出。

Table 3 Detection limit and range

元素	检出限/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	线性范围/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	元素	检出限/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	线性范围/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
Cd	0.002	0.0~2.00($r=0.999 9$)	Cr	0.003	0.0~2.00($r=0.999 9$)
Cu	0.008	0.0~10.00($r=0.999 9$)	Zn	0.003	0.0~20.00($r=0.999 9$)
Mg	<0.001	0.0~150.00($r=0.999 9$)	Mn	0.001	0.0~10.00($r=0.999 9$)
Fe	0.003	0.0~150.00($r=0.999 9$)	Ni	0.009	0.0~2.00($r=0.999 9$)
Al	0.002	0.0~150.00($r=0.998 3$)	Co	0.005	0.0~2.00($r=0.999 9$)
Ca	<0.001	0.0~350.00($r=0.976 2$)	Sr	0.001	0.0~10.00($r=0.999 9$)
Pb	0.004	0.0~2.00($r=0.999 9$)	Ag	0.003	0.0~2.00($r=0.999 9$)
As	0.006	0.0~10.0($r=0.999 9$)			

Table 4 Wavelength of elements

元素	Ca	Cu	Fe	Mg	Zn	Mn	Cd	Sr	Cr	Al	As	Ni	Co	Ag	Pb
波长/nm	393.3	324.7	259.9	279.5	202.5	257.6	226.5	407.7	283.5	396.1	193.7	231.6	228.6	328.0	220.3

2.3 共存元素的干扰

蒙药紫癜灵中 Fe, Ca, Al, Zn, Cu, Mg, Mn 和 Sr 等元素的含量较高, 实验了 15 个元素的干扰情况, 但采用 ICP-AES 法时, 化学干扰很少^[10], 物理干扰主要来自试剂的干扰。本文采用基体匹配法配制空白和标准溶液。在分析过程中依次把空白、标准溶液、样品进行测定, 计算结果时扣除试剂的空白值, 以消除试剂对测定元素的影响。修正光谱干扰的方法很多, 本实验选用干扰系数法修正基体元素的干扰, 干扰系数由 $K_i = Q/Q'$ 求得; 式中: K_i 为干扰系数, Q'

为干扰元素加分析元素值(测定值 - 空白值), Q 为分析元素含量的真实含量。在实际测试工作中, 通过对标准样的测定来求算干扰系数值, 以相应的中药单味标准样做为质量控制标准。用下面的方法计算分析元素的测试结果。

分析元素含量($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) = (测定值 - 空白值) \times 25 mL (溶液体积) $\times K_i \div$ 试样重。

2.4 加标回收实验

对两种样品中 15 个元素分别做加标回收实验, 结果见表 5。

Table 5 Result of recoveries

Elements	Content of sample / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Adding standard content / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Recovered value / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	Average recovery /%
Cd	0.001 4	0.800 0	0.758 8	94.80
Cr	0.008 2	0.800 0	0.783 9	96.70
As	0.049 9	4.000 0	3.884 0	95.85
Zn	0.041 1	40 000	3.910 0	96.72
Mg	6.041 1	60.000	69.930	106.4
Mn	0.146 7	8.000 0	7.887 0	96.60
Fe	1.871 4	160.00	159.50	98.52
Cu	0.047 0	1.600 0	1.592 0	96.56
Ni	0.011 1	0.800 0	0.778 7	95.95
Ca	29.569	60.000	91.530	103.27
Al	5.109 0	60.000	64.090	98.30
Co	0.001 9	0.800 0	0.758 9	94.63
Sr	0.051 4	4.000 0	3.954 0	97.55
Pb	-0.606 8	4.000 0	3.198 0	95.12
Ag	-0.004 6	40 000	3.980 0	99.60

3 结果分析

紫癜灵(1[#]和 2[#])中 Ca, Mg, Sr, Fe, Mn 和 Cu 等微量元素的含量较高, 它们在人体中起着不同的作用。Fe 和 Cu 及其配合物具有明显的抗菌消炎作用^[11, 12]; Mn 是超氧化物歧化酶的主要组成部分, 对机体起保护作用, 能增强生物的活力延缓衰老^[13-15]; Mg 被称为“人体健康催化剂”, Ca 对细胞功能的维持、酶的活性及激素分泌等都有重要作用; 紫癜灵中 Sr 的含量相当高; Sr 是人体所必需的微量元素, 人体中几乎所有的组织都含有 Sr。Sr 与 Mn, Ca 等一同参与人体骨造髓的生理过程, 被认为是中医“肾”的物质基础, 其含量

影响着骨骼、牙齿的形成及功能状况。同时, Sr 与某些元素之间存在着协同、拮抗作用, 微妙地影响着心血管、神经、肌肉、细胞膜的功能与结构^[16-18], 作用机制可能与人体 Sr 与 Na 的竞争吸收有关, 从而减少 Na 的吸收而增加 Na 的排泄, 可以防止高血压和心血管疾病。过敏性紫癜也属于血管性疾病, 与血压也有一定的关系。

另外蒙药紫癜灵中对人体有害的 Cd, Pb 和 Ag 等重金属元素的含量较低或未能测到, 都低于国家限定值^[19]。归纳上述结果可以说蒙药紫癜灵不仅能够协同治病, 而且具有综合调理、抗菌消炎、预防、保健等功效。本研究对蒙药的进一步研究具有推动作用, 对传统蒙医药理论的提升也具有参考价值。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Yuan, ZHU Er-yi, ZHUANG Shi-xia, et al(章元, 朱尔一, 庄峙厦, 等). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1998, 19(7): 1054.
- [2] YAN Xiu-ping, NI Zhe-ming(严秀平, 倪哲明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 129.
- [3] SUN Han-wen, LI Ai-hong, SUN Jian-min(孙汉文, 李爱红, 孙建民). Journal of Hebei University(Natural Science Edition)(河北大学学报·自然科学版), 2002, 22(4): 400.
- [4] ZHANG Qi-feng, LIU Qin, YAO Xing(张奇凤, 刘琴, 姚兴). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(3): 366.
- [5] CHEN Jun, YAO Cheng, OUYANG Ping-kai(陈军, 姚成, 欧阳平凯). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 560.
- [6] LI Hai-long, WANG Li-zhen, WANG Wu-yi(李海龙, 王丽珍, 王五一). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1344.
- [7] ZHANG Jun, YUAN Zhuo-bin(张君, 袁倬斌). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2005, 24(11): 80.
- [8] HANG Gai-ba-te-er(杭盖巴特尔). Journal of Medicine & Pharmacy of Chinese Minoriti(中国民族医药杂志), 2003, 10(4): 5.
- [9] YI Xin-ping, LIU Jian-ping, LI Ge(易新萍, 刘建平, 李革). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 890.
- [10] Boss Charles B, Fredeen Kenneth J. Concept Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Norwalk, Perkin-Elmer Corporation, 1999. 1.
- [11] FAN Xue-seng, ZHANG Ying-xin, WANG Cai-lan, et al(范学森, 张迎新, 王彩兰, 等). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 1999, 16(1): 51.
- [12] E Er-deng-sang, BAO Yin-da-lai, NA Ren-ge-ri-le(额尔登桑, 宝音达赖, 娜仁格日乐). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2134.
- [13] FU Chuan, QI Jun-sheng(付川, 祁俊生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 617.
- [14] E Er-deng-sang, BAO Yin-da-lai, HANG Gai-ba-te-er(额尔登桑, 宝音达赖, 杭盖巴特尔). Chinese Traditional Patent Medicine(中成药), 2007, 29(5): 704.
- [15] WU Yong-jun, LIU Jie, WU Yu-ming, et al(吴拥军, 刘洁, 吴予明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(12): 2076.
- [16] WANG Jian-ke, REN Yong-quan, CHEN Hui-ling, et al(王建科, 任永全, 陈惠玲, 等). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2003, 20(6): 28.
- [17] WANG Yi(王奕). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2003, 20(4): 23.
- [18] YAN Shi-ming, LI Zeng-xi, XIONG Li-ping(颜世铭, 李增禧, 熊丽萍). Guang dong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2002, 9(10): 1.
- [19] ZHANG Li-juan, GU Xue-xin, ZHOU Yong-yi(张丽娟, 谷学新, 周勇义). Journal of Capital Normal University(Natural Science Edition)(首都师范大学学报·自然科学版), 2004, 25(1): 34.

Determination of Trace Elements in Mongolian Medicine Zidianling Curing Allergic Purpura Disease by ICP-AES

E Er-deng-sang¹, HANG Gai-ba-te-re², BA Tu¹

1. Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China

2. The Chinese and Mongolian Hospital of Inner Mongolia, Huhhot 010022, China

Abstract During the study of the Mongolian medicine Zidianling, the authors found that the Mongolian medicine Zidianling contains great amount of trace elements in which human-body-needed trace elements are fairly much but the heavy metals are very little. A method using ICP-AES with microwave digestion was studied for the determination of 15 elements including Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, etc. in Mongolian medicine-Zidianling. The major function of this medicine is clearing away heat and removing toxic substances, and cooling blood to stop bleeding. To explain the Zidianling's clinical effects, the authors chose 260 allergic purpura patients with 140 male and 120 female. The youngest was 6 years old, the oldest was 62 years old. Most of patients were between 6 and 16, accounting for nearly 90%. The results of clinical effects show that 234 patients were cured, roughly 90% of the total number. Thirteen patients showed obvious effects (5% of the total number) and 11 had effective cures of illnesses (4.23% of the total number). Two patients had no cures of illnesses (0.77% of the total number). And the integrated effective rate may reach 99.23%. The results show that Mongolian medicine Zidianling has great amount of trace elements and its Sr content is different from other Mongolian medicines and is especially high. The recoveries of standard addition are in the range of 94.63%-106.40%. The relative standard deviation $RSD \leq 3.17\%$, and the detection limit is in the range of $\leq 0.009 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Keywords Mongolian medicine zidianling; Trace elements; Allergic purpura; ICP-AES

(Received Jun. 16, 2007; accepted Sep. 26, 2007)