

原子吸收光谱法测定中成药中微量元素



作者

应用工程师

上海美析仪器有限公司

摘要

中药是我国宝贵的医学财富，而微量元素是中药归经和药性物质基础的重要组成部分。因此，中药无机微量元素，尤其是医学微量元素的测定，对临床应用的研究具有一定的指导意义。本文选用当归、鸡血藤等七种滋补类中药，用原子吸收光谱法测定了其中微量元素的含量。采用 4:1 的 HNO₃—HClO₄ 混酸体系作为消化液，选取样品中当归，对各种测定元素做了加标回收率实验，回收率高。实验结果表明，滋补类中药中 Fe, Mn, Zn, Cu 的含量较高。

前言

中药中微量元素的含量及其形态对中药的功效、药性有很重要的意义，中药的微量元素特征谱可以鉴定药材是否地道，炮制、栽培是否正确。近年来中药中的重金属元素的控制被日益重视，因此需要有可靠的方法测试其中的微量元素。本文利用原子吸收光谱法测定了当归、鸡血藤等七种滋补药物中

Zn, Fe 等多种微量元素的含量, 这些药物的微量元素分析未见报道, 其结果有一定的参考价值。

一、中药中微量元素的意义

在众多的微量元素中, 有些是人体必需的。它们在人体内保持相对平衡, 这种平衡一旦被破坏, 就会引起疾病。近年来发现, 中药的药效与所含微量元素及其含量比值有关。这些微量元素是有着重要的生理功能、营养作用和临床诊断意义比如 Zn 能参与多种酶的合成与激活, 并直接参与生长发育、内分泌、免疫遗传功能, 还可以参与抗衰老抗癌肿。Mn 不但参与蛋白质的合成, 还参与遗传信息的传递及甲状腺和性腺的分泌。Fe 是构成血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素及过氧化氢酶的重要成分。

有害元素主要主要有 Be、Pb、Cd、Hg、As、Bi、Sb, 其毒性作用主要是由于它们进入体内并与体内酶蛋白上的-SH 和-S-S 键牢固结合从而使蛋白质变性, 酶失去活性, 组织细胞出现结构和功能上的损害。例如 Pb 主要损害神经系统, 造血系统, 血管和消化系统。Hg 主要损害肾脏, 造成肾功能衰竭; As 主要是扩张毛细血管, 麻痹血管舒缩中枢, 使腹腔脏器严重充血, 引起肝、肾、心等实质器官的损害。

二、原子吸收光谱法简介

原子吸收法是较早也最常用的微量元素测定法, 其火焰法可以测定大多数的无机微量元素, 而且稳定性高。石墨炉法可以直接测定 70 多种元素, 利用间接方法还可以

测定卤素、硫、氮等非金属元素, 是其他仪器无法完全替代的; 优点是价格比较便宜, 使用起来效果不错, 样品处理相对简单很多, 一般的样品经消解后不需做太多的处理和转换, 因此分析速度也相当快。另外, 原子吸收的准确度也很高, 一般的相对误差为 0.1%~0.5%, 灵敏度也很高, 尤其是石墨炉可以达到 10-12g~10-15g 数量级。缺点首先是不同的元素需要不同的灯, 测定元素时换灯比较麻烦, 其次对于高温元素测定灵敏度依然不高, 火焰法用的乙炔也是易燃气体, 不是很安全。

三、实验部分

1、仪器及工作条件

AA-1800H 型原子吸收分光光度计, 六种元素空心阴极灯, 恒温烘箱, 消煮炉等。仪器测试条件如表 1。

2、试剂和标准溶液

实验所用 HNO₃, HClO₄ 均为优级纯, HCl 为分析纯水为二次蒸馏水。各种微量元素的标准溶液均由高纯试剂配制成所需要的浓度。

3、样品处理

先将样品用自来水洗净, 再用二次蒸馏水漂洗, 置于 80℃ 恒温干燥箱中干燥 1 天, 捣碎, 称取 4 g 药品于 100mL 锥形瓶中, 加入 4:1 的 HNO₃-HClO₄ 混酸 30 mL, 在电热板上加热消化处理。反应 30~40min 待白烟冒尽, 取下冷却, 再加 1:1 的盐酸 10 mL, 煮沸溶解, 待冷却适当稀释, 定溶后。然后按表 1 的工作条件进行测定。

表 1 原子吸收分光光度法的工作条件

元素	波长 (nm)	光谱 通带 (nm)	灯电流 (mA)	空气 压力 (kg/cm ²)	空气 流量 (L/min)	乙炔 压力 (kg/cm ²)	乙炔 流量 (L/min)	燃烧器 高度 (mm)
Zn	213.9	0.4	4.2	2.0	6.5	0.4	1.0	6
Fe	248.3	0.2	6.6	2.0	6.5	0.4	1.0	6
Mn	279.5	0.4	7.0	2.0	6.5	0.4	1.0	6
Cu	324.7	0.4	6.0	2.0	6.5	0.4	1.0	6
Ni	232.0	0.2	9.0	2.0	6.5	0.4	1.0	6
Cd	228.8	0.4	3.3	2.0	6.0	0.4	1.0	5

四、结果与讨论

1、消解液的选取

研究了 HNO₃—HClO₄, HNO₃—H₂SO₄ 及不同配比的消解体系, 各种消解体系都可以使样品消解完全, 但 H₂SO₄ 体系使测定值偏低, HNO₃—HClO₄ 作为消解液效果较好, 分别试验了体积比为 8: 1, 6: 1, 5: 1, 4: 1, 2: 1, 7: 3 的体系。结果表明 HNO₃/HClO₄ 的比值过高由于 HNO₃ 浓度较高, 挥发较快, 并可能使体系燃

烧。消解过程及实验结果表明使用 4: 1 的 HNO₃—HClO₄ 体系最为理想。

2、回收率实验

为了验证实验测定结果的可靠性, 选取样品中当归, 对各种测定元素做了加标回收率实验, 回收率均在 96.4%~102.1%之间, 表明测定结果可靠。

3、样品测定结果

附件: 样品中微量元素的结果

附: 50 种中草药的微量元素含量

表 2 50 种中草药的几种微量元素含量 (ppm)

药 物	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Cd	药 物	Zn	Fe	Mn	Cu	Ni	Cd
利水渗湿药:							桑寄生	79.2	282.6	266.8	6.92	7.35	1.10
泽 泻	73.6	67.0	354.4	9.92	6.60	1.58	驱虫药:						
苡 仁	45.3	64.3	17.5	3.96	2.19	0.86	使君子	35.6	78.6	14.8	13.52	3.75	0.44
车前子	57.0	93.8	40.8	14.67	5.60	1.40	槟 榔	17.9	52.8	40.8	12.66	2.92	0.46
木 通	51.7	120.0	24.3	4.75	1.46	0.93	鹤草芽	85.2	1798	119.6	7.00	10.48	2.08
金钱草	32.6	1137	88.4	6.45	9.60	1.79	贯 众	17.0	327.1	44.8	5.65	3.65	1.80
海金沙	167.0	297.6	182.3	12.24	5.98	0.70	南瓜子	79.9	88.9	29.0	9.11	8.28	0.93
萹 蓄	69.2	257.2	10.1	3.73	3.41	0.93	泻下药:						
茵 陈	39.0	1098	107.0	16.51	9.94	1.53	大 黄	1.80	115.3	29.2	4.09	4.30	1.70
地肤子	58.0	157.4	33.1	12.16	5.11	1.00	番泻叶	32.0	150.0	65.0	4.21	7.96	2.41
赤小豆	33.3	46.2	14.3	5.65	2.92	0.53	火麻仁	75.0	231.2	102.4	14.73	5.67	0.90
篇 蓄	46.0	466.2	147.4	7.13	9.43	1.58	郁李仁	41.8	98.6	23.6	13.19	4.93	0.95
瞿 麦	50.4	184.6	224.6	5.71	7.60	2.51	补血药:						
冬葵子	93.4	125.6	85.4	34.41	10.10	1.86	当 归	41.8	169.4	18.6	14.36	2.76	0.61
石 韦	52.0	300.6	57.0	3.20	6.19	1.17	熟 地	16.2	185.4	12.0	2.89	2.35	1.10
通 草	14.1	181.6	63.3	1.93	9.02	1.33	首 乌	23.4	545.4	27.9	2.81	4.93	0.82
茯 苓	8.8	371.3	36.7	3.23	1.95	0.73	白 芍	21.4	125.4	13.2	2.15	3.72	0.67
猪 苓	26.4	347.2	22.2	4.36	10.72	2.33	龙眼肉	25.4	80.8	15.6	9.58	3.76	0.92
祛风湿药:							黄 芪	17.8	144.6	11.4	5.88	2.96	0.80
五加皮	55.4	208.2	88.4	9.14	11.48	1.31	鸡血藤	36.5	88.0	344.9	4.57	6.04	0.96
桑 枝	22.2	44.9	35.9	3.90	5.40	1.02	收涩药:						
威灵仙	53.0	161.0	165.8	11.53	6.19	1.37	五味子	16.3	40.7	50.3	4.04	2.55	0.32
防 己	45.4	59.8	35.3	5.73	8.53	1.81	乌 梅	15.9	83.7	14.9	4.48	1.99	0.45
海风藤	101.6	445.0	83.2	2.12	5.65	1.72	五倍子	7.4	54.2	3.5	1.30	1.51	0.32
海桐皮	43.1	135.7	47.3	4.70	12.23	4.29	麻黄根	22.2	314.2	25.0	4.04	6.54	1.48
独 活	33.3	358.2	37.0	5.44	6.00	1.10	山茱萸	13.9	99.2	16.7	2.81	2.00	0.88
秦 艽	49.0	1089	54.8	10.82	9.26	0.77	莲 子	40.6	49.2	50.4	10.94	2.56	0.90
木 瓜	20.9	59.8	9.3	6.56	3.12	0.45	肉豆蔻	15.4	17.6	33.4	10.76	1.70	0.63

测定的七种中药均含有丰富的微量元素，由我们选取的样品均为滋补类中药，其中1~4为养血补阴类，5~7为补阳类中药。测定结果表明各种药物中 Fe, Mn, Zn, Cu 的含量都较高，而且各种微量元素的比例大致相同。和中医药微量元素学和无机生物化学的研究结果是相吻合的。

这些微量元素是人体生命活动不可缺少的。有着重要的生理功能、营养作用和临床诊断意义。如：Zn 能参与多种酶的合成与激活，并直接参与生长发育、内分泌、免疫遗传功能，还可以参与抗衰老抗癌肿，被誉为“生命的火花”。Mn 不但参与蛋白质的合成，还参与遗传信息的传递及甲状腺和性腺的分泌，缺 Mn 时可发生输精管退行性变、精子减少、性周期紊乱以至不育，研究还发现 Mn 与衰老有密切关系。Fe 是构成血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素及过氧化氢酶的重要成分，缺乏会引起贫血，可造成各种器官的生理异常及生理变异¹。而 Cu, Ni, Co 等微量元素都对人体有着十分重要的作用。

结论

采用原子吸收光谱法研究中药中生命必需微量元素的含量及其相对比值能够为阐明中药的作用机理，中医症候诊断以及探讨中药制剂工艺提供一定的信息和理论依据。

五、原子吸收光谱仪的特点和参数

AA-1800 型原子吸收光谱仪是由行业的专家和国内知名高校联手研发完成，拥有几十年光谱仪器的研发和应用经验。该产品包括火焰、石墨炉及氢化物发生系统，可配置多种附件，灵活的配置方案可满足不同层次客户的需求。全自动多功能 AA-1800 型原子吸收光谱仪可进行复杂的样品分析，多种分析方法可自动切换，做到无人全自动分析。

AA-1800 型原子吸收光谱仪广泛应用于科研、质检、疾控、环保、冶金、农林、化工等行业，创新的软、硬件设计确保样品分析的准确性、安全性、易用性，仪器维护简单便捷。



主要特点

高精度全自动化光学系统

色散率为 1800 条/毫米刻线大面积光栅，新型自准直单色器，所有镜片均是石英镀膜，宽广的检测范围和光学稳定性确保了分析的精度。全自动 6 灯座配置 6 个独立灯电源，可分别预热；

高分子雾化室

高分子材料抗腐蚀雾化室，耐酸碱，包括氢氟酸，无论是有机或是无机溶液都能得到较好的灵敏度和稳定性；

钛燃烧器

钛燃烧器，可选配 50mm 和 100mm 燃烧器，空冷预混合型，耐腐蚀，耐高盐，大幅度提高火焰的效率和火焰分析的准确度；

全自动化分析

能自动完成安全点火，熄灭和切换，结构可靠，故障率低，从而确保火焰法的灵敏度和重现性。

光源系统六灯位平台自动切换，可直接使用高性能空心阴极灯，提高火焰分析的灵敏度，自动调节供电参数和光束位置，全自动波长扫描和寻找波峰；

石墨炉温控

内外气双重温度控制, 20 阶线性或非线性升温, 确保待测元素具有较好的灵敏度; 炉内富集浓缩达 20 次, 纵向光控监测石墨管内壁温度, 最高可升温至 3000°C/s. 高技术指标

AA-1800 型原子吸收光谱仪元素测试灵敏度达到行业先进水平, 灵敏度 $\leq 0.015\mu\text{g}/\text{mL}/1\%$; 基线漂移小于 0.003Abs/30m, 稳定性优于 0.005Abs/4h;

背景校正系统

采用氙空心阴极灯和自吸收扣背景进行背景校正, 消除低含量测定时分子吸收的干扰, 减少了氙灯的发射噪声, 延长了使用寿命, 具有较好的稳定性。氙灯背景信号为 1A 时, 扣除背景能力 > 50 倍;

智能化分析

智能性非常强, 人性化设计, 火焰和石墨炉原子化器自动切换, 石墨炉原子化器自动优化, 自动设置调节火焰高度, 自动点火, 水平位置自动优化, 系统自动设置气体流量。如遇停电、误操作、乙炔泄漏等, 系统会自动启动安全保护功能;

自动进样器

与石墨炉一体化设计, 采用高精度注射器, 最低可进 0.5 μl 样品, 具有智能化在线稀释与浓缩功能。

软件功能

强大的功能

高智能软件, 功能强大, 友好的中文操作界面。全自动仪器及附加控制, 可自动优化, 自动稀释; 鼠标操作, 自动设定菜单数据和校正方法;

测量数据可以实现动态显示。标准曲线可以实现自动拟合;

样品测量准确: 采用向导的方式对样品进行设置, 方便快捷;

灵敏度校正功能: 使测量的结果更为准确;

数据共享

方便快捷的数据共享

数据处理: 可对数据进行编辑保存;

打印输出: 提供单元素与多元素分析报告; 对测量结果及仪器的条件进行打印;

数据导出: 数据导出功能实现了与其他系统的数据共享。

技术参数

主机

型号: AA-1800H

光源: 单元素或多元素空心阴极灯

灯座: 六灯灯平台自动切换, 全自动准直

灯电流: 脉冲式供电

光学系统: 大面积 1800 条/mm 刻线光栅, 全封闭光学系统

波长范围: 190-900nm, 自动寻找波峰, 一键光学优化功能

波长准确度: $\leq 0.15\text{nm}$

波长重复性: $\pm 0.1\text{nm}$

光谱带宽: 0.1、0.2、0.4、1.0、2.0nm 自动设置

基线漂移: 静态 $\leq \pm 0.002\text{A}/30$ 分钟, 动态 $\leq \pm 0.005\text{A}/30$ 分钟

吸光度范围: 0-4A

检测器: 进口光电倍增管

火焰系统

燃烧头: 全钛燃烧头, 50mm 或 100mm 通用燃烧头

雾化室: 高分子防爆防腐雾化室

雾化器: 高效玻璃雾化器, 也可定制

点火方式: 微机控制, 自动点火

气体控制: 全自动气体控制系统

特征浓度: $0.015\mu\text{g}/\text{mL}/1\%$ (Cu)

检出限: $0.002\mu\text{g}/\text{mL}$ (Cu)

精密度: $\text{RSD} \leq 0.5\%$

安全性: 气体泄漏报警、防回火自动保护、出现异常自动断电等多重保护措施

石墨炉系统

加热方式：纵向加热

控温方式：纵向光学温控监测石墨管内壁温度

温度范围：室温至 3000°C

程序控温：全自动控温达 20 阶, 炉内富集浓缩达 20 次

特征量：0.5×10⁻¹²g (Cd)

检出限：0.4×10⁻¹²g (Cd)

精密度：RSD≤3%

冷却水：可选择冷却水循环系统

安全性：石墨管损坏、水流量、气压等报警；水温过热保护

石墨炉自动进样器（选配）

样品盘：130 位样品杯，6 位试剂杯

进样体积：0.01-100μl

最小增量：0.01μl

进样体积重复性：1%

重复进样次数：高达 99 次

清洗容器容积：500mL

背景校正

氘灯背景校正：可校正 1A 背景

自吸背景校正：可校正 1A 背景

数据处理

测量方式：火焰法、石墨炉法、氢化物-原子吸收法

浓度计算方式：标准曲线法(1~3 次曲线)，自动拟合，

标准加入法

重复测量次数：1-99 次、计算平均值、给出标准偏差和相对标准偏差

结果打印：参数打印，数据结果打印，图形打印，可导出 WORD、EXCEL 文档

六、关于我们

上海美析仪器有限公司(以下简称美析)，是一家具有自主知识产权的高新技术企业，美析的创业理念“科技—

—因你改变”，并以此为企业宗旨，不断探究、果敢创新。特别是在分析测试仪器领域，不断开发出先进的产品，使美析成为优质仪器资源的供应者。



美析主营光谱类仪器：可见分光光度计、紫外可见分光光度计、原子吸收光谱仪、原子荧光光度计、ICP-AES、ICP-MS，生命科学仪器：超微量分光光度计、全自动核酸提取仪，目前，我们的产品已广泛应用于有机化学、无机化学、生物化学、医药、环保、冶金、石油、农业等领域。同时美析利用在产品机械结构、光学设计、电气应用和软件开发方面积累的丰富经验，结合市场的最新实际需求，近期将陆续推出一批全新的分析类仪器。美析非常重视人才的引进和培养，人的因素是一个企业可持续发展的核心因素，所以美析充分尊重每一位员工，做到真正的“共建平台，实现自我”。为此美析建立了强大的培训团队，对在职员工进行全方位的培训，帮助员工制定职业生涯规划，以期公司和员工共同发展。同时美析以“家庭、敬业、学习”的职业操守启迪着员工，每一个美析人都以饱满的热情和专业的技能完，美呈现每一台仪器、服务每一位客户。对人才的重视和尊重使公司的各个环节都充满着严谨和激情，全新的设计理念、对高精度高参数的苛刻要求、应用范围的持续延伸，所有这些都我们的产品先进性上得到了完美呈现；从原材料的严格验收，到各工艺流程的标准流水线作业，再到质检部门的严格出厂检测，美析人对生产各环节的苛

刻要求使得公司建立起一套完善的过程质量控制系统，并在仪器的质量上得到有力体现。也因此使我们的产品受到国内外用户的一致好评。

美析的总部及生产基地设在上海，营销中心设在北京，并在上海、北京、江苏三地建有研发基地。为充分利用各地的智力资源，美析与国内外的部分科研单位也进行了深层次的科研合作，不断将科研成果转化为生产力。

为更好的服务于广大客户，美析仪器国内设有 12 家办事机构，度身定制符合您需求的应用解决方案，提高产品的附加值。在不断服务国内用户的同时，美析也与 20 多个国家的分销机构建立了深度的战略合作关系。

伴随着美析跻身全球品牌仪器行列步伐的加快，美析对自身的要求不断提高，同时我们也希望能得到社会各界的关爱和支持，让我们携手共同展望。科技，必将因你我而改变。

查找当地美析仪器服务网点：

<http://www.macylab.com/index.php?c=channel&a=type&tid=18>

免费服务热线：

400-6164-686

联系我们：

macylab@126.com

在线咨询：



微信搜一搜

美析仪器

www.macylab.com

美析对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 上海美析仪器有限公司，2023

2023 年 4 月，中国上海制作

20230409-AA1800H