

超声波酸浸－次灵敏线 GFAAS 测定明矾炮制药材中铝*

杨晓梅, 薛咏梅, 陈忻宇, 马莎[△]

(云南中医学院中药学院, 云南昆明 650500)

〔摘 要〕用超声波硝酸浸提法获取 4 种明矾炮制药材的提取液, 次灵敏线石墨炉原子吸收法 (GFAAS) 直接测定其中铝含量。优化提取条件及进行方法学考察; 并且与湿法消解法进行比较。结果表明本法是一种快速测定明矾炮制药材中铝含量的准确方法。

〔关键词〕铝; 超声波酸浸; GFAAS; 次灵敏线; 明矾炮制

中图分类号: R283.1 文献标志码: A 文章编号: 1000—2723(2012)03—0040—03

铝已被认为是一种毒性元素, 我们曾考察过灯盏花和一些灌木饲料中铝形态分布情况^[1-2]。实验过程中发现样品的前处理繁琐、费时费力。这已成为现代分析技术发展和应用的制约因素。如何找到高效、快速、操作简便且不易产生二次污染的行之有效的样品前处理方法, 是原子吸收光谱法和其他分析方法过程中的重要课题^[3]。石墨炉原子吸收炉内消解法可直接测定溶液中铝含量, 避免了传统消解处理引入更多干扰及耗时耗力的问题^[4]。而高含量组分采用次灵敏线测定, 可减小由于稀释倍数过大引起的较大分析误差^[5]。前期研究发现明矾炮制后的清半夏中铝残留量很大, 其超声波水提取率可高达 64%^[6]。

因此, 本实验尝试采用超声波酸浸－次灵敏线石墨炉原子吸收法测定几种常见明矾炮制中药清半夏、姜半夏、京半夏、制天南星中的铝。实验中考察超声波提取条件和硝酸浓度对样品中铝的提取率的影响, 对次灵敏线石墨炉原子吸收炉内消解法测定铝进行相关方法学考察。并与湿法消解法进行对比, 以获取一种快速准确测定明矾炮制药材中铝含量的方法。也为其它中药材或植物样中铝的快速测定提供借鉴。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及药材

AA6300 石墨炉原子吸收光谱仪 (日本岛津公司), 铝空心阴极灯 (北京有色金属研究总院); SK 7210HP 超声波提取器 (上海科导超声仪器有限公司); TG16－WS 台式高速离心机 (长沙湘仪离心机仪器有限公司)。GFAAS 仪器参数: 分析波长: 257.60nm; 灯电流 10mA; 测量模式: 峰高, 背景扣除方式: 氘灯, 进样量: 20μL, 石墨炉工作程序见表 1。

表 1 石墨炉工作程序

步骤	1	2	3	4	5	6
温度/℃	90	120	300	1 200	2 400	2 600
升温时间/						
恒温时间/s	6/20	5/10	2/4	2/6	1/5	1/2
Ar 流量/L·min ⁻¹	0.3	0.3	0.3	0.3	0.0	1.0

优级纯 KAl(SO₄)₂·12H₂O 配制 1 000mg·L⁻¹ 铝标准储备溶液, 使用时以体积分数 2% 的硝酸按要求稀释成所需浓度的标准工作液; 优级纯硝酸, 其它实验所用试剂均为分析纯; 实验用水用 Milli-Q50 (美国 Millipore 公司) 超纯水仪处理, 电阻 ≥18 Ω·cm⁻¹。

生半夏样品按药典规定方法经 8% 明矾炮制成清半夏样品 a, 清半夏样品 b 购于昆明富华大药

* 基金项目: 云南中医学院科学研究基金 (200910)
收稿日期: 2012—03—13 修回日期: 2012—05—25
作者简介: 杨晓梅 (1974~), 女, 广东人, 讲师, 在读博士。主要从事无机化学及物理化学教学科研。△通讯作者: 马莎, E-mail: yunnanmasha@126.com.

房, 京半夏、姜半夏及制天南星样品购于昆明市中医院。样品碾细过 80 目, 于 80℃ 烘箱中干燥, 存放于干燥器中备用。

1.2 实验方法

精密称取样品 0.2g 于 50mL 聚四氟乙烯烧杯中, 依次加入 8 mL 超纯水、0.25mL 浓硝酸, 以频率 53Hz、功率 60% 超声浸提 5min, 提取液转入 10mL 离心试管, 以 $9\,500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5min, 药

渣按上述方法再超声提取一次, 合并两次上清液, 转移至 25mL 容量瓶中, 用超纯水定容。适当稀释后直接用于 GFAAS 测定 Al 含量。同时做空白试验。

2 结果与讨论

2.1 超声波酸浸提取条件优化

以清半夏 a 为对象优化超声波酸浸提取条件 (见表 2), 结果显示: 0.25mL 浓硝酸超声提取 5min 两次是适宜提取条件。

表 2 超声酸浸提取条件优化实验结果/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

酸用量影响*		超声时间和次数的影响		
加入硝酸的体积/mL	铝含量	浸提次数	每次浸提时间/min	铝含量
0.06	3.614	1	5	3.672
0.1	3.594	1	10	3.652
0.25	3.672	2	5	3.844
0.5	3.325	2	10	3.770
1.0	3.281	3	5	3.812
1.5	3.206			

* 超声提取 1 次 5min。

2.2 GFAAS 测定 Al 的方法学考察

在选定工作条件下, Al 含量在 $0.4 \sim 2.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内符合线性回归方程: $A = 0.233\,07C + 0.005\,6$ ($r = 0.999\,7$)。按实验方法对空白溶液连续测定 10 次, 以 3 倍标准差计算检测限为 $0.043\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

取清半夏 b 样品 5 份, 用本法测定铝含量, 结果为: 0.471 1、0.468 6、0.464 5、0.462 4、0.444 1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 计算 RSD 为 2.3%。说明本法精密度较高, 重现性好。

取清半夏 b 样品的超声波酸浸液, 分别准确加入 1 倍、2 倍、5 倍量 Al 标准溶液各 2 份, 测定并

计算回收率为: 96.2%、98.8%、102.4%、103.1%、97.8%、98.4%。说明本法准确度较好。

2.3 试样分析

用本法分析几种明矾炮制药材中铝含量, 并与传统湿法消解法对比 (见表 3)。结果显示: 本法的结果均小于湿法消解法, 尤其清半夏 b 和京半夏的测量相对误差很大, 原因可能是: 酸浸法是一种静态提取法, 存在提取出的离子重新被吸附和不能将样品中的铝完全溶出等问题, 从而使测定结果偏小。但姜半夏、天南星、清半夏 a 样品的相对误差较小, 说明超声波酸浸提的方法适于铝残留量较高的药材的测定。

表 3 本法与传统湿法消解法分析结果/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

样品	制天南星	清半夏 a	姜半夏	清半夏 b	京半夏
本法	4.770	3.844	2.264	0.462 1	0.037 8
湿法消解法	5.015	3.975	2.411	0.844 7	0.085 5
相对误差/%	4.9	3.3	6.1	45	56

3 结论

本方法试剂消耗少, 经济环保, 操作简单, 无需复杂的前处理, 分析时间短, 测定结果较准确,

适于明矾炮制药材中高含量铝样品的测定。

[参考文献]

[1] 马莎, 杨晓梅. 云南部分产地灯盏花水煎液中铝的化

学形态初探 [J]. 云南中医学院学报, 2010, 33 (3): 30-32.

[2] 马莎, 尹家元, 杨继红, 等. 灌木饲料中铝的形态分析研究 [J]. 分析科学学报, 2003, 19 (3): 217-220.

[3] 马勤, 陆嘉星, 张贵荣. 原子吸收光谱的样品前处理方法进展 [J]. 化学世界, 2007, 48 (7): 431-436.

[4] 张琪. 石墨炉原子吸收法直接测定生活饮用水及其水源水中铝 [J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18 (7): 1293-1295.

[5] 王元忠, 李涛, 方波, 等. 半夏中铜和锰的原子吸收光谱直接测定方法 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28 (3): 690-692.

[6] 马莎, 杨晓梅, 赵荣华. 明矾炮制前后半夏中铝形态分析 [J]. 光谱实验室, 2011, 28 (6): 2983-2986.

(编辑: 迟 越)

Determination of Aluminum in Some Alum Processing Chinese Herbal Medicines
by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry at Hypo-sensitive Wavelength
with Ultrasonic and Acid Extraction Pretreatment

YANG Xiao-meì, XUE Yong-meì, CHEN Xin-yu, MA Sha[△]
(Yunnan University of TCM, Kunming Yunnan 650500, China)

[**ABSTRACT**] Extracted solutions in four Alum processing Chinese herbal Medicines were obtained by ultrasonic and acid extraction method. Aluminum in the solutions was determined by Graphite furnace atomic absorption spectrometry at Hypo-sensitive wavelength. Extraction conditions were optimized. Methodological investigation on determination was also studied. The result was compared with wet digestion method, which shows that this is a quick and accurate method for determination of aluminum in some Alum processing Chinese herbal medicines.

[**KEY WORDS**] aluminum; ultrasonic and acid extraction; graphite furnace atomic absorption spectrometry; hypo-sensitive wavelength; alum processing

(上接第 39 页)

[5] Gothard J. Lung injury after thoracic surgery and one-lung ventilation [J]. CurrOp in Anaesthesiol, 2006, 19 (1): 5-10.

[6] Fisher S, Cassivi SD, Xavier A M, et al. Cell death in human lung transplantation: apoptosis induction in human lung during ischemic and after transplantaion [J]. Ann Thorac Surg, 2000, 231: 4242431.

[7] 岳原亦, 张扬, 张一奇. Caspase 家族与细胞凋亡 [J]. 中国医疗前沿, 2011, 6 (6): 25-26.

(编辑: 岳胜难)

Protective Effects of Astragali (Huangqi) on the Pathomorphologic Changes
of Ischemia/Reperfusion Lung Injury

YAO Hua-ning, ZOU Ji-jun, ZHANG Jia-heng
(Wuhan Integrated Traditional and Western Medicine Hospital, Wuhan Hubei, 430022)

[**ABSTRACT**] Objective To investigate the protective effects of Astragali on lung ischemia/reperfusion (I/R) injury in rabbits. Methods 24 rabbits were randomly divided into 2 groups - I/R group and intervention group. Rabbits were killed after the left lung was blocked for 2h and followed by 4h of ventilation. Astragali (2ml/kg) were fed before operation. Lung pathomorphologic and immunotype changes were observed and the percentage of damage alveoli was measure. Result In I/R group after reperfusion, the left lung became diffusely hemorrhagic and produced interstitial or alveolar edema. More serious mitochondria vacuolization and ridge dissolution were appeared in some alveolar epithelial cells. The right lung as control as normal. In intervention group, the left lung showed mild mitochondria vacuolization in a few alveolar epithelial cells. The percentage of elamage alveoli of in the left lung of the intervention group was significantly lower than that of the I/R group ($P < 0.05$). The alveolar epithelial of the I/R group cell overexpressed Caspase-3 ($P < 0.01$). Conclusion Astragali has a protective effect for the experimental rabbit lung ischemia reperfusion injury.

[**KEY WORDS**] lung; ischemia/reperfusion injury; histopathology; astragali; immunohistichemistry