

紫外分光光度法测定元胡生品与醋制品的重金属含量

吴巧凤(杭州 310053 浙江中医学院药学系)

摘要 目的:建立元胡生品和醋制品中的重金属含量测定方法。方法:采用紫外分光光度法,分析波长为 214nm。结果:生元胡重金属含量为 140.10 $\mu\text{g/g}$,醋制元胡为 29.15 $\mu\text{g/g}$,线性范围 0 ~ 50 μg ,平均加样回收率为 100.75%。结论:本法简便、快速、可靠、重现性好,能在一次操作中测出中药中大部分重金属的含量。

关键词 元胡; 重金属; UV法; 含量测定

Determination of Heavy Metals in Corydalis Yanhusuo. W.T. Wang and its acetic acid Procession by UV Method

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method to determine the contents of heavy metals in *Corydalis Yanhusuo*. W. T. Wang. **METHOD:** The Sample was assayed by UV method. The detection wavelength was 214nm. **RESULTS:** The heavy metals in *Corydalis yanhusuo*. W. T. Wang was 140.10 $\mu\text{g/g}$, and the acitic acid proccession was 29.15 $\mu\text{g/g}$. The linear range of the calibration curve was 0~50 μg , and the average recovery was 100.75%. **CONCLUSION:** The method is simple ,rapid ,reliable and has good reproducibility, and can determine the contents of most heavy metals in Chinese traditional medicine. **KEY WORDS** *Corydalis yanhusuo*. W. T. Wang, Heavy metals, UV method, Contents analysis

元胡又名延胡索,系罂粟科紫堇属植物 *Corydalis turtchaninovii* Bess. f. *yanhusuo* W. T. Wang 的干燥块茎。为临床常用的理气、活血、止痛良药。传统用醋制品。据报道,元胡含多种生物碱,经醋制后其总生物碱的煎出量高于生品中总生物碱的煎出量^[1]。但元胡炮制前后重金属的研究未见报道。重金属在人体内的积累会造成贫血、震颤性麻痹等^[2]。故严格控制中药中重金属的含量成为当前中药走向世界的一个急待解决的问题。本文用紫外分光光度法测定了元胡生品与醋制品的重金属含量。报道如下。

1 仪器与试剂

Lambda-12 紫外分光光度计(PE 公司),pHS-3TC 数显酸度计(上海天达仪器有限公司),箱式电阻炉(浙江嘉兴电器厂),所用试剂均为优级纯,所用水为双蒸水。标准铅溶液:取 0.1598g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,置 1000ml 容量瓶中,加稀 HNO_3 10ml 溶解后,加水至刻度,摇匀,作为贮备液。临用前,精密量取贮备液 10ml,置 100ml 量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀即得标准铅溶液(相当于 10 $\mu\text{g/ml}$); Na_2S 溶液:取 5g Na_2S ,加水 10ml,再加甘油 30ml,溶解后保存在棕色容量瓶中。pH = 3.0~3.5 的缓冲液溶液:用氨试液和稀盐酸调。所用试剂的配制均参考中华人民共和国药典。元胡经植物教研室熊耀康教授鉴定为 *Corydalis turtchaninovii* Bess. f. *yanhusuo* W. T. Wang 的干燥块茎。醋制元胡^[3]:取干净的元胡药材,加醋拌匀(按 100kg 净药材加 20kg 醋的比例),放锅内闷透,至醋被吸尽,放锅内炒至微干,取出放凉,切厚片。

2 实验方法

2.1 标准品液和样品液的制备

2.1.1 标准品液的制备:分别在 50ml 容量瓶中,加入标准铅溶液 0.0.5.1.0.1.6.1.8.2.0.2.5.3.0.4.0.5.0ml,编号为 1 至 10,备用。取空坩埚 10 只,550℃灰化 2h,冷却后各加王水(浓盐酸与浓硝酸体积比为 3:1)1ml,水浴蒸干,加 3 滴 HCl 及 10ml 沸水,水浴加热 2min,冷却后加酚酞指示剂 1 滴,用氨试液调至微红色,加稀醋酸 2ml,用 pH = 3.0~3.5 的缓冲液调 pH = 3.0~3.5,定量转移至已备好的 50ml 量瓶中,并稀释至刻度。

2.1.2 样品液的制备:元胡生品和醋制品经剪碎、洗净、烘干,精称干燥至恒重的元胡生品和醋制品碎末各 0.5g,加 0.5g 硝酸镁,置坩埚内,灰化 30min,550℃灰化 2h,其余操作同“标准品液的制备”。

2.2 最大吸收波长的确定

取标准品液 1 号、6 号,样品液取 2.5ml 用 pH = 3.0~3.5 的缓冲液稀释至 50ml。三个瓶中各加 10 μl 硫化钠溶液,摇匀,静置 5min 后,以 1 号为空白,在 Lambda-12 紫外分光光度计上扫描,结果标准品和样品均在 214nm 处出现最大吸收峰,故确定 214nm 测定波长。其紫外吸收曲线图见图 1。

2.3 硫化钠最佳用量的影响

硫化钠的用量直接影响重金属的测定,且对测定体系的 pH 也有一定影响。实验中发现硫化钠的用量在 5~15 μl 时,吸光度最大且稳定,当硫化钠用量超过 15 μl 时,吸光度基本保持不变,说明反应进行完全。故实验选用 10 μl 。硫化钠用量的曲线图见图 2。

2.4 稳定性试验

将制备好的样品液经显色后进行分析,连续观察 90min,结果表明:显色后 18min 内吸光度值稳定,18min 后吸光度值有所升高。因此同一试验的几个样品的测定时间间隔要求尽可能小。

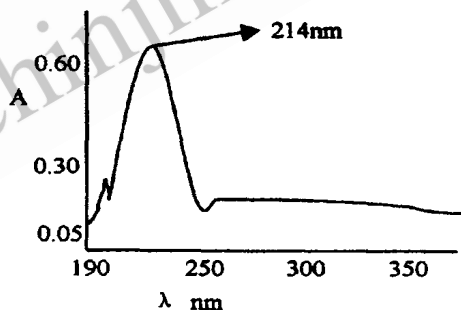


图 1 uv 吸收曲线

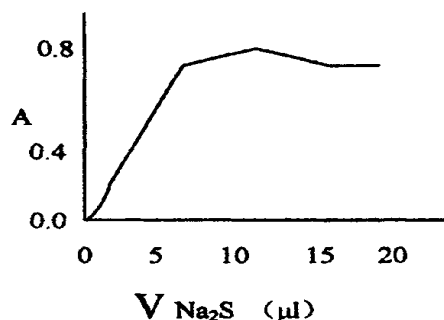


图 2 硫化钠用量的曲线图

2.5 标准曲线的绘制

将上述已制备好的 1~10 号标准品液中,各加 10 μl 硫化钠溶液,摇匀后静置 5min,在 214nm 处依次测定吸光度,标准曲线的回归方程为: $Y = 0.07584X$, 相关系数 $r = 0.9994$,

检测浓度在 0~50 μg 范围内具有良好的线性关系。

2.6 重现性试验

同一样品精称 6 份,各 0.5g,置坩埚内,同法制作样品液,测定 6 次,测得样品的重金属含量为 22.32 $\mu\text{g/g}$,RSD % = 1.5 %。

表 1 样品的分析结果($n=6$)

样品	产地	重金属平均含量	
		/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	/ %
生元胡	浙江磐安	133.85	0.50
醋制元胡	浙江磐安	25.18	2.04
生元胡	浙江缙云	121.23	1.14
醋制元胡	浙江缙云	23.52	1.21
生元胡	浙江建德	136.53	2.56
醋制元胡	浙江建德	28.35	1.86
生元胡	山东	145.21	1.52
醋制元胡	山东	29.35	1.52
生元胡	河南	156.85	1.14
醋制元胡	河南	35.62	1.36
生元胡	陕西	146.92	1.34
醋制元胡	陕西	33.50	1.45
总生元胡		140.10	
总醋制元胡		29.25	

2.7 样品中重金属的测定

取样品液 0.5 ml,用 $\text{pH}=3.0\sim 3.5$ 的缓冲液稀释至 10 ml,加 10 μl 硫化钠溶液,摇匀静置 5 min,在 214nm 处测定吸光度,分析结果见表 1。

2.8 回收率试验

取已知重金属含量的样品,加入一定量的铅,按“2.6”法进行测定。结果见表 2。

表 2 加样回收结果

样品中 Pb 含量(μg)	加入 Pb 量(μg)	本法测得值(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
25.38	1.00	26.33	95.00		
25.38	1.50	26.90	101.3		
25.38	2.00	27.32	97.00		
25.38	2.50	28.01	105.2	100.75	3.91
25.38	3.00	28.44	102.0		
25.38	3.50	29.02	104.0		

3 结果与讨论

3.1 由测定结果可知,元胡醋制后其重金属含量大大降低。大部分中药醋制的目的是降低或消除其毒性及副作用,增加有效成分的浸出。至于其毒性是否与重金属有关,及醋制后重金属的变化规律和机理尚需作进一步的实验研究。

3.2 实验中发现 pH 值不在 3.0~3.5 时,样品的最大吸收峰会发生很大的偏移且不稳定。故应严格控制 pH 值,保证测定结果可靠。在 pH 值在 3.0~3.5 时, S^{2-} 能与铅、锌、汞、镉等 10 余种重金属离子生成化合物而显色。

3.3 重金属专指在实验条件下能与硫代乙酰胺或硫化钠作用显色的金属杂质^[5]。本法测定重金属的最大吸收波长为 214nm,而非文献^[4]报道的 400nm。很可能是由于金属硫化物在甘油中产生电荷转移络合物而生成电荷转移光谱之故。

3.4 由于 S^{2-} 具有较强的还原性,易被氧化,可能导致其紫外光谱 18 min 后吸收值不稳定。

3.5 药典对重金属检查系利用硫化物与重金属的显色反应判断重金属是否超限,方法简单易行,但目测误差较大,结果只能用“大于”或“小于”或“不相上下”的概念表示,缺乏定量数字表示。而本法结果可靠,快速,简便,重现性好,其最大优点是能在一次操作中准确测出中药中大部分重金属的含量^[6]。适用于中药材实际生产中重金属的检测。

参考文献

- 1 张成元,郭长强.醋元胡加热与否的实验分析.中药材,1990;13(6):25.
- 2 王世俊主编.金属中毒,北京:人民卫生出版社,第二版 1988.7.
- 3 中国药典.2000 年版一部 附录 25.
- 4 何跃华.紫外分光光度法测定中成药中重金属的含量.中草药,1998;29(6):387.
- 5 中国药典.2000 年版一部 附录 50.
- 6 第十三改正日本药局方.

收稿日期:2001-05-24