

## ICP-MS分析14种中药铀、钍、钷含量

孙卫民<sup>1</sup>, 薛大方<sup>2</sup>, 李红<sup>1</sup>, 刘辉<sup>1</sup>, 滕文锋<sup>1\*</sup>

1. 大连医科大学检验医学院, 辽宁 大连 116044

2. 辽宁出入境检验检疫局技术中心, 辽宁 大连 116000

**摘要** 微量元素尤其是有害元素的监测控制与中药质量密切相关。对14种肿瘤治疗常用中药用微波消解法进行处理,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法检测了其中铀、钍和钷的含量。结果显示14种中药中铀、钍和钷含量的变化范围分别为,铀,  $0.005\ 153 \sim 0.153\ 4\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 钍,  $0.035\ 01 \sim 0.462\ 8\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 钷,  $0.001\ 43 \sim 1.600\ \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。铀、钍和钷的含量都较低,但个体含量差异较大。采用统计软件SPSS11.5对结果进行分析比较,结果显示清热解毒类中药与以毒攻毒类中药中铀、钍和钷含量都无显著性差异;植物类药与动物类药中铀、钍和钷的含量也无显著性差异。ICP-MS法快速、灵敏、准确,可作为中药中铀、钍和钷含量分析的可靠方法,另一方面本研究结果为临床中药的安全使用和药物开发提供了参考数据。

**关键词** 微波消解;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);中药;铀;钍;钷;中药

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0256-03

## 引言

微量元素尤其是有害元素的监测控制与中药质量密切相关<sup>[1]</sup>。铀、钍和钷为分布在自然界中是对人体有害元素,其中钷金属及其化合物都有剧毒,其毒性大于砷,经口摄入人体的 $\text{Ti}^{+}$ 比 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ 和 $\text{Hg}^{2+}$ 的毒性更大<sup>[2,3]</sup>。钍和铀在辐射防护领域中属于与人体健康密切相关的重要元素<sup>[4]</sup>,铀及其化合物是核工业的重要原料,对DNA有损伤作用<sup>[5,7]</sup>,能诱发细胞膜超微结构改变和细胞氧化损伤,而导致肿瘤的发生<sup>[8,9]</sup>,也可引起急性中毒和皮肤化学性烧伤<sup>[10]</sup>。长期职业暴露于含钍稀土混合粉尘对机体免疫功能和血液系统可能带来一定影响<sup>[11]</sup>,土壤环境中的钍元素与胃癌、食管癌、宫颈癌、肺癌、鼻咽癌的发生和发展有关<sup>[12]</sup>。因此对铀、钍和钷含量的监测有重要意义,而中药中铀、钍和钷的检测还未见报道,另一方面,铀、钍和钷为痕量元素,20世纪90年代兴起的电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检出限低,动态范围宽,基体效应小,准确度和精密度好,可同时多元素分析等优点<sup>[13-17]</sup>,很适合铀、钍等超痕量元素的分析<sup>[18]</sup>。本研究采用ICP-MS法检测了14种中药中铀、钍和钷的含量,可作为中药的用药安全和评价的参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

惠普公司 Hp4500 等离子体质谱仪,意大利 Milestone 公司 MIs1200mega 微波消解仪,美国 Millipore 公司 Milli-Q 超纯水处理装置。

### 1.2 仪器工作条件

Babington 雾化器,石英双通道,雾化室温度  $2^\circ\text{C}$ , 炬管为石英一体化,2.5 mm 中心通道,取样锥/截取锥为 1.0/0.4 Ni 锥,载气流速  $1.20\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ,样品提升速率  $0.4\ \text{r} \cdot \text{s}^{-1}$ ,样品提升时间 45 s,稳定时间 45 s,RF 功率 1 200 W,采样深度 7.6 mm。

### 1.3 标准物质与试剂

铀、钍和钷混合标准溶液为  $10\ \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  (Agilent 公司, part # 5183-4688);内标溶液为  $1.0\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , Li, Y, Sc, In, Ge, Bi 混合内标储备液 (Agilent 公司, part # 5183-4680)。

### 1.4 样品来源

白英、鱼腥草、败酱草、肿节风、半枝莲、千金子、马钱子、鸦胆子、雷公藤、蜈蚣、斑蝥、蟾酥、全蝎和壁虎等14味中药购于某中医院,烘干至恒重,制成粉末备用。

收稿日期: 2007-09-28, 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校科学研究项目(990221063)资助

作者简介: 孙卫民, 1977年生, 大连医科大学检验医学院硕士研究生

\*通讯联系人 e-mail: tengwenfeng1234@163.com

### 1.5 样品处理<sup>[14]</sup>

微波消解法,准确称取 0.1 g 样品,加入 5 mL 浓硝酸,静置 1 h;于微波消解仪中消解完全后,转移至 50 mL 容量瓶中,用 2% HNO<sub>3</sub> 定容。

### 1.6 同位素及内标元素选择

测定时选取各元素合适的同位素质量数及内标元素,见表 1。

Table 1 Selection of internal standard elements

| 元素 | U   | Th  | Tl  |
|----|-----|-----|-----|
| 质量 | 238 | 232 | 205 |
| 内标 | Bi  | Bi  | Bi  |

## 2 检测结果与分析

### 2.1 标准曲线及检出限

用元素储备液以 2% HNO<sub>3</sub> 稀释成一系列不同浓度的标准溶液,绘制标准曲线。U, Th, Tl 混合标准溶液系列为 0, 0.10, 0.50, 1.00, 2.00, 5.00, 10.00, 50.00 μg · L<sup>-1</sup>。

ICP-MS 按 1.2 节的实验条件进行测定。各元素检出限见表 2。

Table 2 Detection limits(ng · L<sup>-1</sup>)

| 元素  | U | Th | Tl |
|-----|---|----|----|
| 检出限 | 3 | 4  | 4  |

### 2.2 样品的测定结果

样品分析结果见表 3。

### 2.3 结果分析

白英、鱼腥草、败酱草、肿节风、半枝莲、千金子、马钱子、鸦胆子、雷公藤、蜈蚣、斑蝥、蟾酥、全蝎和壁虎为治疗肿瘤的常用中药,其中白英、鱼腥草、败酱草、肿节风、半枝莲为清热解毒的方药,千金子、马钱子、鸦胆子、雷公藤、蜈蚣、斑蝥、蟾酥、全蝎和壁虎为有毒中药,作为以毒攻毒的方药<sup>[19]</sup>;白英、鱼腥草、败酱草、肿节风、半枝莲、千金子、马钱子、鸦胆子、雷公藤为植物类药,蜈蚣、斑蝥、蟾酥、全蝎和壁虎为动物类药。用统计软件 SPSS11.5 对清热解毒类中药与以毒攻毒类中药以及植物类药与动物类药进行均数比较,具体结果见表 4 和表 5。

Table 3 Analytical results of U, Th and Tl in fourteen sorts of Chinese traditional medicines(μg · g<sup>-1</sup>)

|    | 白英        | 鱼腥草      | 败酱草      | 肿节风      | 半枝莲      | 千金子       | 马钱子       | 鸦胆子       | 雷公藤       | 蜈蚣       | 斑蝥       | 蟾酥        | 全蝎       | 壁虎        |
|----|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|
| U  | 0.009 210 | 0.089 57 | 0.047 35 | 0.067 60 | 0.060 15 | 0.011 64  | 0.153 4   | 0.005 833 | 0.005 153 | 0.014 81 | 0.182 5  | 0.006 192 | 0.066 58 | 0.020 21  |
| Th | 0.050 80  | 0.462 8  | 0.187 4  | 0.123 4  | 0.313 2  | 0.035 01  | 0.065 33  | 0.314 7   | 0.044 16  | 0.099 90 | 0.160 4  | 0.104 8   | 0.087 41 | 0.1091    |
| Tl | 0.054 10  | 0.058 27 | 0.093 21 | 0.087 21 | 0.078 13 | 0.004 161 | 0.001 432 | 1.600     | 0.008 778 | 0.014 50 | 0.013 39 | 0.009 409 | 0.040 36 | 0.006 955 |

Table 4 Comparison of the mean between the medicine of treating the toxifying disease with poisonous agents and the medicines of heat-clearing and detoxifyin ( $\bar{X} \pm s$  μg · g<sup>-1</sup>)

|    | 清热解毒(n=5)         | 以毒攻毒(n=9)         | t       | p     |
|----|-------------------|-------------------|---------|-------|
| U  | 0.054 8 ± 0.029 7 | 0.051 8 ± 0.068 9 | 0.112   | 0.913 |
| Th | 0.227 5 ± 0.163 1 | 0.113 4 ± 0.084 4 | 1.460   | 0.202 |
| Tl | 0.074 2 ± 0.017 3 | 0.188 8 ± 0.529 3 | - 0.649 | 0.535 |

Table 5 Comparison of the mean between the botanic medicines and creatural medicines( $\bar{X} \pm s$  μg · g<sup>-1</sup>)

|    | 植物类药(n=9)         | 动物类药(n=5)         | t       | p     |
|----|-------------------|-------------------|---------|-------|
| U  | 0.049 9 ± 0.049 7 | 0.058 0 ± 0.073 4 | - 0.219 | 0.833 |
| Th | 0.177 4 ± 0.153 4 | 0.112 3 ± 0.028 1 | 0.924   | 0.374 |
| Tl | 0.221 0 ± 0.518 5 | 0.016 9 ± 0.013 4 | 1.178   | 0.273 |

由表 4 和表 5 知 14 种中药中铀、钍和铊含量均较低,清热解毒类药和以毒攻毒类药三种元素的含量没有显著性差异( $p > 0.05$ ),植物类药物和动物类药物中铀、钍和铊的含量也无显著性差异( $p > 0.05$ )。另外千金子、马钱子、斑蝥、蟾酥等本身为大毒药物<sup>[20]</sup>,使用不当会对人体造成伤害,更要注意有毒害元素的监测,本研究发现此类中药中铀、钍和铊含量较低,推测此类大毒中药中上述三种元素不会对中药各自原有的特征毒素产生累加作用。

## 3 结 论

本研究通过微波消解中药样品,采用 ICP-MS 法检测 14 种中药中铀、钍和铊的含量,方法快速、灵敏、准确,可作为检测中药铀、钍和铊含量的方法,本研究结果可作为临床中药的安全使用和药物开发的参考。

## 参 考 文 献

- [1] WU Zhong, SU Wei-wei, LIN Jing-ming(吴 忠, 苏薇薇, 林敬明). Journal of Chinese Medicinal Materials(中药材), 2001, 24(1): 57.
- [2] Marcela Sivillaverde, Sandra V Verstraeten. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2003, 417(2): 235.
- [3] Hsieh C Y, Tsai M H, Ryan D K, et al. The Science of the Total Environment, 2004, 320: 37.
- [4] WANG Jing-yu, ZHU Hong-da, OU YANG Li(王京宇, 诸洪达, 欧阳荔). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1117.
- [5] Prabhavathi P A, Fatima S K, Rao M S, et al. Mutation Research, 2000, 466: 37.

- [ 6 ] Miller A C, Brooks K, Stewart M, et al. Journal of Environmental Radioactivity, 2003, 64: 247.
- [ 7 ] Hayata I, Wang C, Zhang W, et al. Genome Res, 2004, 104(124): 237.
- [ 8 ] WANG Yong, FAN Fei-yue, YANG She-hua(王 勇, 樊飞跃, 杨陟华, 等). Chinese Journal of Stereology and Image Analysis(中国电视学与图像分析), 2006, 11(2): 152.
- [ 9 ] Dublineau I, Grison S, Linard C, et al. J. Toxicol Environ Health A, 2006, 69(17): 1613.
- [ 10 ] HE Feng-sheng, WANG Shi-jun, REN Yin-jin, et al(何凤生, 王世俊, 任引津, 等). China Occupational Medicine(中华职业医学). Beijing: People's Medical Publishing House(北京: 人民卫生出版社), 2002. 321.
- [ 11 ] L Ü Hui-min, JIA Ke-jun, ZHENG Hui(吕慧敏, 贾柯君, 郑 辉, 等). Chinese Journal of Radiological Medicine and Protection(中华放射医学与防护杂志), 2007, 27(3): 260.
- [ 12 ] ZENG Shao-hua, ZENG Xue-ping(曾昭华, 曾雪萍). Hunan Geology(湖南地质), 1999, 18(4): 245.
- [ 13 ] KOU Xing-ming, XU Min, GU Yong-zuo(寇兴明, 徐 敏, 顾永祚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1197.
- [ 14 ] SHI Li-fei, XUE Da-fang, XU Heng-gui, et al(施丽飞, 薛大方, 徐恒瑰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 1036.
- [ 15 ] RUI Yu-kui, GUO Jing, HUANG Kun-lun, et al(芮玉奎, 郭 晶, 黄昆仑, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 796.
- [ 16 ] HU Qing-yuan, LI Li, SHI Jie, et al(胡清源, 李 力, 石 杰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1210.
- [ 17 ] WANG Yan-ze, WANG Ying-feng, SHI Yan-zhi, et al(王艳泽, 王英锋, 施燕支, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2327.
- [ 18 ] LIU Ya-qiong, WANG Xiao-yan, WANG Jing-yu(刘雅琼, 王小燕, 王京宇). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2003, 24(4): 491.
- [ 19 ] TANG Xian-ping, GAO Feng-ling, WANG Zhen-qing(唐先平, 高凤玲, 王振卿). Tumor Clinic Common Chinese Traditional Medicine Manual(肿瘤临床常用中药指南). Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House(北京: 科学技术文献出版社), 2005. 25
- [ 20 ] MA Li(马 丽). Modern Journal of Integrated Traditional Chinese and Western(现代中西医结合杂志), 2001, 10(23): 2324.

## Determination of U, Th and Tl in Fourteen Chinese Traditional Medicines by Microwave Digestion- ICP-MS

SUN Wei-min<sup>1</sup>, XUE Da-fang<sup>2</sup>, LI Hong<sup>1</sup>, LIU Hui<sup>1</sup>, TENG Wen-feng<sup>1\*</sup>

1. The Laboratory Medical College, Dalian Medical University, Dalian 116044, China

2. Technical Center, Liaoning Administration for Entry Exit Inspection and Quarantine, Dalian 116000, China

**Abstract** Fourteen Chinese traditional medicines were digested by microwave digestion, which are generally applied to treat tumor in clinic, and the contents of U, Th and Tl in the fourteen Chinese traditional medicines were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the results show that the change ranges of the elements contents were: 0.005 153-0.153 4  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  for U; 0.035 01-0.462 8  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  for Th; 0.001 43-1.600  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  for Tl. The contents of U, Th and Tl in the fourteen Chinese traditional medicines were low, and not with one accord. The determination results of the fourteen Chinese traditional medicines were analyzed by SPSS 11.5, and the results show that there were not significant deviations ( $p > 0.05$ ) of the contents of U, Th and Tl between the medicine of treating the toxifying disease with poisonous agents and the medicines of heat-clearing. The study indicates that inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a quick, accurate, sensitive method to determine the contents of U, Th and Tl in Chinese traditional medicine, and the results of this study provide reference data for using Chinese traditional medicine safely in clinic and developing Chinese traditional medicine.

**Keywords** Inductively coupled plasma mass spectrometry; Chinese traditional medicine; U; Th; Tl

\* Corresponding author

(Received Sep. 28, 2007; accepted Dec. 29, 2007)