

ICP-MS 测定中草药狼毒中稀土和微量元素

王松君^{1, 2}, 曹 林³, 常 平⁴, 侯天平⁵, 侯 悦⁶

- 1 苏州科技学院基础实验教学中心, 江苏 苏州 215011
- 2 吉林大学地球科学学院, 吉林 长春 130061
- 3 北京科技大学材料物理系, 北京 100083
- 4 吉林大学地球探测与科学学院, 吉林 长春 130026
- 5 吉林工程技术师范学院 吉林 长春 130052
- 6 浙江大学材料化工学院, 浙江 杭州 310027

摘 要 研究了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定中草药狼毒中稀土和微量元素的方法, 样品处理通过低温灰化方法与硝酸-过氧化氢消解方法比较, 实验确认微量元素采用低温灰化法制备样品, 稀土元素采用酸消化法制备样品, 可以满足该方法检测要求, 具有测试方法准确、快速等优点。方法的准确度在 1.21%~15.15%, 精密度在 0.38%~8.54% 之间。该方法完全可以满足中草药样品中稀土和微量元素检测要求。

主题词 狼毒; 稀土和微量元素; ICP-MS

中图分类号: O657.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)07-1330-04

引 言

文献^[1-3]报道, 稀土和微量元素对中草药药效的影响以及稀土元素在中草药方面的应用前景是药学科学研究的新领域, 将稀土元素用于中草药, 无疑对提高中草药产量与质量, 提高中草药有效成分含量, 最终提高药物疗效开拓新的研究途径。狼毒中含有稀土微量元素 Cu、Mn、Zn 等多种人体必需的微量元素以及 Ca、Fe、P 等多种人体必需的常量元素, 但是狼毒中稀土元素检测数据尚未见公开报道, 目前稀土元素对人体的作用是医学领域探讨的深入点, 尤其是中草药中稀土元素的作用机理尚不明确。本文应用 ICP-MS 法检测研究狼毒中稀土微量元素, 是研究中草药中稀土微量元素比较先进的分析手段之一^[4, 5]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂仪器

ICP 光谱/质谱仪(美国 TJA 公司 POEMS 型), Meirhard 同心雾化器, 旋流雾室, 蠕动泵输样, 仪器工作参数见表 1。

优级纯的硝酸、过氧化氢, 去离子水经 Millipore 超纯水装置处理后, 石英亚沸蒸馏一次, 高温炉、控温电热板、聚

四氟乙烯坩埚。
1.2 标准溶液
混合稀土标准储备溶液(TJA 公司提供)浓度为 10.00 mg·L⁻¹, 各微量元素标准储备溶液(光谱纯)浓度为 1.00 mg·mL⁻¹, 根据测试需要稀释后使用。

Table 1 ICP-MS system and optimized parameters

ICP 系统		MS 系统	
功率/W	1 350	采样锥孔径/mm	1.2
频率/MHz	27.12	截取锥孔径/mm	1.0
冷却气流/(L·min ⁻¹)	15	采样深度/mm	7~8
辅助气流/(L·min ⁻¹)	1.5	四极杆区真空度/Pa	6.7×10 ⁻²
载气流/(L·min ⁻¹)	0.67~0.74	检测器区真空度/Pa	6.7×10 ⁻⁴
蠕动泵转速/(r·min ⁻¹)	90	分辨率/amu	0.8
样品提升率/(mL·min ⁻¹)	1.5	单峰测量时间/s	0.4

1.3 样品制备

狼毒样品经玛瑙乳钵研磨过 200 目筛, 于 105℃ 烘干 2 h, 冷却 0.5 h 后放入干燥器中备用。

1.4 低温灰化法^[6]

称取狼毒样品 0.100 0 g 于石英坩埚中, 置于马弗炉中逐渐升温至 480℃, 4 h 灰化完全, 用 1.00 mL 硝酸溶解灰分, 去离子水定容于 10 mL 容量瓶中, 待测。

1.5 酸消化法^[7]
称取狼毒样品 0.100 0 g 于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 3.00 mL 硝酸, 0.50 mL 过氧化氢, 盖上坩埚盖, 放置一夜; 第二天取下坩埚盖, 于 120 ℃ 恒温电热板加热, 使之完全消解, 溶液蒸至 1 mL 左右取下冷却后定容在 10 mL 容量瓶中待测, 酸度控制在 5% 左右。其检测数据见表 2。

Table 2 Detection limits and detecting results

元素	同位素	仪器检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	样品平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	元素	波长/nm	仪器检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	样品平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
La	139	0.003 3	0.107 8	Al	237.3	0.030 1	149.21
Ce	140	0.005 9	0.132 9	Fe	322.78	0.003 1	191.73
Pr	141	0.002 6	0.258 8	Ca	315.89	0.032 2	8 771.1
Nd	146	0.013 2	0.280 8	Mg	279.029	0.031 3	3 230.3
Sm	152	0.003 4	0.191 5	B	249.7	0.001 2	19.830
Eu	153	0.004 1	0.320 3	Ba	455.4	0.002 3	9 422.0
Gd	158	0.005 7	0.221 6	Be	234.8	0.000 3	0.010 1
Tb	159	0.001 2	0.000 0	Cr	267.7	0.006 1	0.278 6
Dy	164	0.004 8	0.000 0	Cu	324.7	0.005 4	19.200
Ho	165	0.001 4	0.010 4	Mn	257.6	0.001 4	21.310
Er	166	0.003 2	0.091 2	Mo	202.03	0.007 9	0.379 5
Tm	169	0.002 1	0.000 0	Ni	231.604	0.001 0	3.275 7
Yb	174	0.000 3	0.213 0	P	214.914	0.075 7	6571.2
Lu	175	0.002 2	0.000 0	Sr	220.353	0.004 2	19.352
Y	89	0.003 9	0.010 4	Ti	407.7	0.003 8	6 342.4
Cd	114	0.022 4	0.422 3	V	334.941	0.001 6	8 751.5
Co	59	0.013 2	0.241 2	Zn	231.8	0.001 2	51.373
Pb	208	0.036 4	1.730 2	-	-	-	-

2 结果与讨论

2.1 方法准确度和精密度实验

分别称取 GBW 07603 标准物质 0.100 0 g 以及狼毒样品 0.100 0 g(各平行 8 份), 用 1.4 节和 1.5 节的方法分别处理样品, 测定稀土元素和微量元素。测得方法准确度和精密度

数据见表 3。
2.2 背景干扰校正

ICP 放电中的连续背景, 在实验中采用光谱移位器背景系数校正法进行背景校正。在 ICP-750 实时分析系统配备背景系数测试程序, 可自动将实验测得背景干扰系数存入分析文件中应用, 背景校正系数见表 4。

Table 3 Data of accuracy and precision($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

元素	狼毒平均值	RSD/%	标样推荐值	标样测量值	RE/%	元素	狼毒平均值	RSD/%	标样推荐值	标样测量值	RE/%
La	0.107 8	6.30	1.25	1.36	8.80	Al	149.21	5.62	2 000	188.5	5.75
Ce	0.132 9	5.41	2.2	2.4	9.09	Fe	191.73	4.58	107.0	995	7.01
Pr	0.258 8	6.81	0.24	0.22	8.33	Ca	8 771.1	5.59	16 800	17 404	3.60
Nd	0.280 8	4.21	1.0	0.96	4.00	Mg	3 230.3	3.36	4 800	4 974	3.63
Sm	0.191 5	3.68	0.19	0.20	5.26	B	19.830	1.68	38	39	2.63
Eu	0.320 3	8.25	0.039	0.044	12.80	Ba	9 422.0	0.38	18	19	5.56
Gd	0.221 6	7.95	0.19	0.21	10.50	Be	0.010 1	8.11	0.051	0.055	7.84
Tb	0.000 0	-	0.025	0.022	12.00	Cr	0.278 6	4.46	2.6	2.7	3.85
Dy	0.000 0	-	0.13	0.14	7.69	Cu	19.200	1.16	6.6	7.0	6.06
Ho	0.010 4	7.00	0.033	0.028	15.15	Mn	21.310	0.55	61	57	6.56
Er	0.091 2	8.11	-	-	-	Mo	0.379 5	7.87	0.28	0.26	7.14
Tm	0.000 0	-	-	-	-	Ni	3.275 7	4.39	1.7	1.8	5.88
Yb	0.213 0	6.67	0.063	0.070	11.10	P	6 571.2	3.18	1 000	1 074	7.40
Lu	0.000 0	-	-	-	-	Sr	19.352	0.62	246	243	1.21
Y	0.010 4	5.00	0.68	0.73	7.35	Ti	6 342.4	1.36	95	88	7.37
Cd	0.422 3	7.40	0.38	0.41	7.89	V	8 751.5	1.48	2.4	2.5	4.17
Co	0.241 2	3.63	0.41	0.43	4.88	Zn	51.373	2.06	55	58	5.45
Pb	1.730 2	8.54	47	51	8.51	-	-	-	-	-	-

Table 4 Background revision coefficient

元素	背景	元素	背景	元素	背景	元素	背景
Al	0	Cd	1	Mo	0.75	Sr	1
Fe	1	Co	0.9	Nb	1	Th	1
Ca	1	Cr	1	Ni	1	Ti	0
Mg	1	Cu	1	P	1	V	0.3
B	1	In	1	Pb	1	Y	1
Ba	1	La	1	Pd	1	Zn	1.4
Be	0.3	Mn	1	Si	1	Zr	1

2.3 元素干扰

本实验采用干扰系数校正法减少元素间相互干扰,取得较满意的测试数据。其方法是喷入一定浓度的各干扰元素溶液,对其在待测元素分析通道上所测得的表观浓度,由分析软件包元素干扰校正程序自动进行干扰系数测量计算,测试数据自动存储在该方法分析测量文件中就可以进行元素干扰校正。干扰系数计算以 Fe 对 Mo 的干扰为例。

$$K_{Mo} = \frac{\text{纯 Fe 溶液中测得 Mo 的含量}}{\text{纯 Fe 溶液中 Fe 的}}$$

含量

中草药狼毒具有健身和防治多种疾病的作用,在许多文章中多有报道^[8-10],但因其药用化学成份的复杂性(这是中草药共性),涉及到药学、药用化学、生物化学及临床医学等多学科的相互渗透、相互交叉的研究领域,通过测定中草药中稀土和微量元素的含量虽然能揭示植物内部部分信息,但要揭开其内在治病机理,还需要结合其它科技手段更进一步研究探讨。

参 考 文 献

[1] CHEN Hao, LIU Hanlan, DONG Yuanyan(陈浩, 刘汉兰, 董元彦). Guangdong Trace Elements Science(广东微量元素科学), 2001, 8(3): 1.

[2] QI Jursheng(祁俊生). Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 2000, 17(2): 181.

[3] CHEN Hao(陈浩). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2002, 18(4): 333.

[4] CHEN Hangting, CAO Shuqin, ZENG Xiarrjin(陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津). Analytical Chemistry(分析化学), 1999, 27(6): 621.

[5] LIANG Pie, CHEN Hao, HU Bin(梁沛, 陈浩, 胡斌). Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2002, 18(3): 233.

[6] CHANG Ping, WANG Songjun, WANG Fei, et al(常平, 王松君, 王飞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 556.

[7] WANG Songjun, CHANG Ping, SU Weirna, et al(王松君, 常平, 苏维娜, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1113.

[8] LIU Guifang, FU Yurqin, HOU Fengfei, et al(刘桂芳, 付玉芹, 侯风飞, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 1996, 27(2): 67.

[9] FENG Baomin, PIE Yuehu, HAN Bing(冯宝民, 裴月湖, 韩冰). Journal of Shenyang Pharmaceutical University(沈阳药科大学学报), 2000, 17(4): 258, 288.

[10] WANG Wexiang, DING Xingbao(王文祥, 丁杏苞). World Phytomedicines(国外医药·植物药分册), 1996, 11(6): 252.

Determination of Rare Earth and Microelements in Chinese Herbal Medicine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Songjun^{1,2}, CAO Lin³, CHANG Ping⁴, HOU Tianping⁵, HOU Yue⁶

1. Center of Basic Experiment University of Science and Technology of Suzhou, Suzhou 215011, China
2. College of Earth Science, Jilin University, Changchun 130061, China
3. Department of Material Physics, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China
4. College of Geo Exploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China
5. Jilin Teachers Institute of Engineeing and Technology, Changchun 130052, China
6. College of Material and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract In this article, through the condition experiment of simultaneous determination of rare earth and trace elements in wolfsbane by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), the methods of low temperature ashing and nitric acid

overoxidation hydrogen($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$) were compared. It was proved that the sample disposed with low temperature ashing for microelements and the sample disposed with acid digestion for rare earth satisfied the request for the method of determination. The accuracy is between 1.21% and 15.15%, and the precision is between 0.38% and 8.54%. The data of the experiment proved that the method completely satisfied the request for the determination of rare earth and microelements in the sample of Chinese herbal medicine.

Keywords Wolfsbane; Rare earth and trace elements; Inductively coupled plasma mass spectrometry

(Received May 8, 2005; accepted Jul. 26, 2005)