

微波消解-ICP-AES法测定鬼箭羽中微量元素

唐睿[△], 侯翔燕, 孙晨, 杨屹*

北京化工大学理学院, 北京 100029

摘要 鬼箭羽(又称卫矛)中富含铁、钙、镁等多种微量元素。采用微波消解的方法处理鬼箭羽样品,并用原子吸收光谱法(AAS)和等离子体电感耦合-原子发射光谱法(ICP-AES)测定了其中Ca, Mg, Zn和Fe等十种微量元素的含量。考察了消解过程中消解混酸体系的种类、消解液体积和样品质量比、硝酸-其他酸体积比、样品粒度等四个因素对消解结果的影响,利用正交试验法确定了最优的消解条件。在HNO₃-HCl体积比2:1,液固比100:1,样品粒度100~140目的最佳条件下,进行了精密度实验,所得结果的相对标准偏差在0.5%~6.2%之间;回收率在85.8%~105.6%之间。实验结果表明,微波消解-AAS和ICP-AES法能够快速、准确、简便地测量鬼箭羽中Ca, Mg, Zn和Fe等微量元素的含量。

主题词 微波消解; AAS法; ICP-AES法; 鬼箭羽; 微量元素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)08-1543-04

引言

鬼箭羽又名卫矛,在我国大部分地区都有分布。其性寒,味苦、辛,归肝脾经,可破血通经、解毒消肿、杀虫。临床常与其他中药配伍治疗糖尿病、慢性头痛、慢性肾炎、高血脂症、动脉硬化、冠心病、肺心病、心绞痛、胸闷及心率失常等,效果显著^[1]。药理研究表明,鬼箭羽具有抗缺氧、抗心绞痛、抗心率失常、增加心肌营养性血流量并防止心肌缺血等作用^[2]。

近年来,不少学者提出微量元素也是中药的有效成分,认为药物到达归经部位是通过微量元素向病变部位的迁移、富集和亲和运动来实现的。微量元素也参与生物体中酶、激素和维生素的生理活性反应,对有机体的正常代谢有重要作用。此外,对中药所含有的无机元素的安全性评价研究,也成为毒理学、中药药理学、生物无机化学的研究方向^[3,4]。因此,建立对中药材无机元素含量进行便捷准确的分析方法非常必要。

已有报道利用湿法消解-等离子光谱法对生药鬼箭羽中铁、钙、镁等24种微量元素的含量进行了分析^[5]。采用的样品前处理方法是传统的电热板加热方法,有可能存在着消解时间长,样品易被沾污,挥发性元素易损失,有时消解不完全等问题。

微波消解技术是一种新的快速溶样技术,这种方法加热所用的能量是微波能,利用微波与混合酸结合的微波消解法

消化样品,具有消化速度快、消化较彻底、空白值低,且快速、准确、省试剂、省费用等优点^[6],其结果的精密度和回收率均能满足痕量分析的要求^[7],已在植物样品前处理中得到应用^[8-10]。本文利用微波消解技术对生药鬼箭羽进行前处理,建立了ICP-AES法测定鬼箭羽样品中微量元素的分析方法,结果表明样品消解耗时少,消解效果令人满意,方法简单、便捷、可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MSP-100D型微波样品制备系统(北京雷明科技有限公司);IRIS/AP电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国热电集团);Z-8000型偏振塞曼原子吸收分光光度计(日本日立公司);BS124S型电子天平(塞多利斯);KY-600A型多功能食物搅拌机(顺德市奇伟电器厂);标准筛(浙江上虞杜浦联江纱筛厂)60~140目。

鬼箭羽(采自辽宁省);硝酸、硫酸、盐酸(优级纯,北京益利精细化学品有限公司);过氧化氢(优级纯,北京化学试剂公司);Al, As, Ca, Cr, Fe, Mg, Ni, Pb, Si和Zn的100 μg·mL⁻¹标准溶液(北京国家标准物质研究中心);实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

将鬼箭羽枝条洗净烘干,剪切成1~2 cm的小段,放入

收稿日期: 2005-03-28, 修订日期: 2005-08-26

作者简介: 杨屹,女,1964年生,北京化工大学理学院教授 [△]现在的工作单位为广东药学院药科学院(广州510224) * 通讯联系人

©1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

搅拌器中粉碎后过筛, 得到 80~ 100, 100~ 120 和 120~ 140 目的样品粉末。

1.2.2 微波消解

称取约 0.25 g 样品粉末放于消解罐, 加入一定量的混酸, 轻微振荡, 静置 10 min 后拧紧消化罐的盖子, 放于微波样品制备系统内, 按一定的程序进行消解。待消解进行完毕, 消解罐冷却至室温, 倒出消解液, 内罐用去离子水冲洗 3 次, 蒸发浓缩并转移至 10 mL 容量瓶中, 定容, 待测。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

利用原子吸收法(AAS)测定不同微波消解条件下样品消

解液中的 Ca, Mg, Zn 和 Fe 四种元素, 以该四种元素为代表, 考察微波消解条件。测定条件如表 1 所示。

Table 1 The operational condition of AAS

| 元素 | 波长/nm | 狭缝宽度(带通)/nm | 灯电流/mA | 火焰高度/mm |
|----|-------|-------------|--------|---------|
| Ca | 422.7 | 1.3 | 7.5 | 12.5 |
| Mg | 286.2 | 1.3 | 7.5 | 7.5 |
| Zn | 213.9 | 1.3 | 5.0 | 7.5 |
| Fe | 248.3 | 0.2 | 15 | 7.5 |

在上述条件下, 分别测得 Ca, Mg, Zn 和 Fe 的标准曲线如表 2 所示。

Table 2 The Calibration of elements by AAS

| 元素 | 标准曲线方程 | r | 元素 | 标准曲线方程 | r |
|----|------------------------|--------|----|------------------------|--------|
| Ca | $Y = 0.0123X + 0.0083$ | 0.9931 | Zn | $Y = 0.1325X + 0.0004$ | 0.9901 |
| Mg | $Y = 0.5388X + 0.0108$ | 0.9980 | Fe | $Y = 0.0206X + 0.0032$ | 0.9948 |

硝酸是一种强氧化剂, 广泛用于消解生物和植物样品, 使其中的痕量元素成为可溶性的硝酸盐。在进行消解时, 常采用一些辅助溶剂(如 H_2O_2 , HCl, HF 及 H_2SO_4 等)与硝酸相配合, 以获得理想的消解效果。本文利用正交试验方法考察混合酸种类、配比、用量(固液比)以及样品粒度对微波消解效果的影响。所用四因素三水平的正交试验方案及结果如表 3、表 4 和表 5 所示。

Table 3 The variables and levels of orthogonal array design

| 水平 | A: 混合酸体系 | B: 固液比 /mL · g ⁻¹ | C: 混酸体积比 /(V/V) | D: 样品 粒度/目 |
|----|--|---------------------------------|--------------------|---------------|
| 1 | HNO ₃ -H ₂ O ₂ | 20: 0.25 | 6: 1 | 80~ 100 |
| 2 | HNO ₃ -HCl | 25: 0.25 | 4: 1 | 100~ 120 |
| 3 | HNO ₃ -H ₂ SO ₄ | 30: 0.25 | 2: 1 | 120~ 140 |

Table 4 The orthogonal array design and experimental results

| 编号 | A | B | C | D | 元素含量/(μg · g ⁻¹) | | | |
|----|---|---|---|---|------------------------------|-------|-------|-------|
| | | | | | Ca | Mg | Zn | Fe |
| 一 | 1 | 1 | 1 | 1 | 4.332 | 174.4 | 20.80 | 44.40 |
| 二 | 1 | 2 | 2 | 2 | 4.164 | 143.2 | 41.60 | 41.60 |
| 三 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4.576 | 404.0 | 32.00 | 61.60 |
| 四 | 2 | 1 | 2 | 3 | 8.736 | 428.0 | 72.80 | 115.2 |
| 五 | 2 | 2 | 3 | 1 | 5.288 | 476.0 | 51.60 | 134.0 |
| 六 | 2 | 3 | 1 | 2 | 2.488 | 91.20 | 12.00 | 36.80 |
| 七 | 3 | 1 | 3 | 2 | 896.0 | 204.4 | 6.400 | 18.00 |
| 八 | 3 | 2 | 1 | 3 | 4.656 | 224.8 | 36.80 | 30.00 |
| 九 | 3 | 3 | 2 | 1 | 804.0 | 88.00 | 7.600 | 22.80 |

Table 5 The results of orthogonal array design

| | Mg/(μg · g ⁻¹) | | | | Ca/(μg · g ⁻¹) | | | | Fe/(μg · g ⁻¹) | | | | Zn/(μg · g ⁻¹) | | | |
|----------------|----------------------------|-------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|--------|----------------------------|-------|-------|-------|----------------------------|------|------|-------|
| | A | B | C | D | A | B | C | D | A | B | C | D | A | B | C | D |
| K ₁ | 721.6 | 806.8 | 490.4 | 738.4 | 13.072 | 13.964 | 11.476 | 10.424 | 147.6 | 177.6 | 111.2 | 201.2 | 94.4 | 100 | 69.6 | 80 |
| K ₂ | 995.2 | 844 | 659.2 | 438.8 | 16.512 | 14.108 | 13.704 | 7.548 | 286 | 205.6 | 179.6 | 96.4 | 136.4 | 130 | 122 | 60 |
| K ₃ | 517.2 | 583.2 | 1084.4 | 1056.8 | 6.356 | 7.868 | 10.760 | 17.968 | 70.8 | 121.2 | 213.6 | 206.8 | 50.8 | 51.6 | 90 | 141.6 |
| R | 478 | 260.8 | 594 | 618 | 10.156 | 6.240 | 2.944 | 10.420 | 215.2 | 84.4 | 102.4 | 110.4 | 85.6 | 78.4 | 52.4 | 81.6 |

本实验采用直观分析法进行正交试验结果的分析, 得到微波消解提取鬼箭羽中微量金属元素 Ca, Mg, Zn 和 Fe 的最佳提取条件是 A₂B₂C₃D₃, 即: (1) 消解混酸体系为 HNO₃ 和 HCl, (2) 消解液体积: 鬼箭羽样品质量比为 25: 0.25, (3)

HNO₃-HCl 的体积比为 2: 1, (4) 鬼箭羽样品粒度为 120~ 140 目。

为了在较短时间内达到完全消解, 且干扰后续工作, 本实验采用表 6 所示的消解程序。

Table 6 Microwave digestion program

| 参数 | 总时间 /min | 恒压时间 /min | 恒压 / 9×10^4 Pa | 微波功率 /W |
|----|-------------|--------------|----------------------------|------------|
| 1 | 3 | 3 | 3.0 | 255 |
| 2 | 5 | 5 | 3.0 | 0 |
| 3 | 5 | 5 | 3.0 | 255 |
| 4 | 5 | 5 | 3.0 | 425 |
| 5 | 10 | 10 | 3.0 | 600 |

Table 7 The calibrations and detection limits of the elements by ICP-AES

| 元素 | 波长/nm | 标准曲线方程 | <i>r</i> | 检出限 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 元素 | 波长/nm | 标准曲线方程 | <i>r</i> | 检出限 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) |
|----|---------|----------------------|----------|---|----|---------|-----------------------|----------|---|
| Al | 369.152 | $Y = 179.8X - 2.6$ | 0.9991 | 26 | Mg | 280.270 | $Y = 799.06X - 84.7$ | 0.9990 | 0.6 |
| As | 189.042 | $Y = 168.0X - 0.4$ | 0.9999 | 10 | Ni | 231.604 | $Y = 1279.6X - 1.11$ | 0.9994 | 14 |
| Ca | 318.128 | $Y = 478.22X + 17.3$ | 0.9996 | 28 | Pb | 220.353 | $Y = 1236.2X - 0.358$ | 0.9997 | 9 |
| Cr | 267.716 | $Y = 166.8X + 1.4$ | 0.9998 | 12 | Si | 251.612 | $Y = 321.2X - 3.8$ | 0.9998 | 9 |
| Fe | 239.562 | $Y = 178.17X - 0.8$ | 0.9999 | 6 | Zn | 213.856 | $Y = 546.95X - 9.88$ | 0.9997 | 11 |

2.3 最佳微波消解条件下的消解方法精密度和回收率实验

在最佳微波消解条件下,采用 ICP-AES 方法对 10 种元素检测,得到五次平行消解及测定的精密度。此外对微波消

2.2 ICP-AES 方法建立

使用 ICP-AES 法,测定由 AAS 法确定的最佳微波消解条件下消溶液中的 10 种元素。

仪器工作参数选择:射频功率 1 150 W,载气压力 26.0 psi,辅气流量 0.5 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,蠕动泵速 100 rpm,积分时间 10 s。各元素测定波长、标准曲线及检出限如表 7 所示。

解也进行了回收率的考察,在样品中加入 1 mL 混合标样进行实验,测定各元素的回收率。结果如表 8 所示。

Table 8 The precision and recovery test ($n=5$)

| 样品 | Al | As | Ca | Cr | Fe | Mg | Ni | Si | Zn |
|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| RSD/% | 6.2 | 5.6 | 0.5 | 4.7 | 1.2 | 2.4 | 5.8 | 3.5 | 2.2 |
| 回收率/% | 105.6 | 85.8 | 99.5 | 89.3 | 96.1 | 93.9 | 104.2 | 91.5 | 90.1 |

可见微波消解鬼箭羽平行性较好,方法的回收率在 85.8%~105.6% 之间。此外,用 ICP-AES 法可以测得 AAS 法不易测定的 Al, Si 和 As 等元素的含量。

2.4 AAS 与 ICP-AES 方法比较

对同一个样品中的 Ca, Mg, Zn 和 Fe 四种元素分别用 AAS 和 ICP-AES 方法进行测定,结果见表 9。

Table 9 Comparison of AAS and ICP-AES

| | Fe/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | Zn/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | Ca/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | Mg/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|--------------------------------------|--|--|--|--|
| AAS ($n=4$) | 141.5 | 73.1 | 8.789 | 448.0 |
| ICP-AES ($n=4$) | 145.9 | 73.9 | 8.446 | 439.8 |
| 两组数据标准偏差/% | 0.0870 | 0.0561 | 4.784 | 0.2971 |
| <i>t</i> | 1.81 | 0.38 | 2.43 | 1.40 |
| $t_{\alpha, f}$ (置信度 95%, 自由度 6, 双边) | 2.45 | | | |

从表中结果可知,两种检测方法在测定这四种元素时并不存在显著性差异。

微波消解法在消解鬼箭羽样品中充分表现出快捷、节省能量、对环境无污染以及工作人员劳动强度小等优点,这是传统湿法消解不能比拟的。此外,该方法也有较好的精密

度和回收率,配合 ICP-AES 可一次测定样品中多种元素,分析方法简便可靠。可以考虑作为鬼箭羽药材中微量元素消解测定的常规方法,并且有可能应用于其他中药材微量元素分析。

参 考 文 献

- [1] YAO Zu-pei, CHEN Jian-xin, LI Fu-ru(姚祖培, 陈建新, 李福如). Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine(中国中医药信息杂志), 2000, 7(12): 31.
- [2] PENG Xue-zhu(彭学著). Hunan Guiding Journal of Traditional Chinese Medicine(湖南中医药导报), 2003, 9(12): 54.
- [3] ZHANG Yu(张瑜). Chinese Journal of Basic Medicine in Traditional Chinese Medicine(中国中医基础医学杂志), 2004, 10(8): 67.
- [4] WANG Gang, CHEN Rong-da, LIN Bing-cheng(王刚, 陈荣达, 林炳承). Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志), 2002, 22(2): 151.
- [5] DONG Lu-lu, SHEN Feng-yu, PU Xian-geng, et al(董陆陆, 申凤玉, 卜宪庚, 等). Information on Traditional Chinese Medicine(中医药信息), 2000, (2): 16.
- [6] GUO Man-dong, MA Shu-juan, WANG Xiao-hua, et al(郭满栋, 马淑娟, 王晓华, 等). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B: Chemical Analysis)(理化检验-化学分册), 2002, 38(3): 158.
- [7] ZHANG Jin-sheng, LI Li-hua, ZHANG Jin-ping, et al(张金生, 李丽华, 张金平, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25(7): 1248.
- [8] ZHU Jia-ye, YI Xiao-juan, DING Xiao-feng(朱加叶, 乙小娟, 丁晓峰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 380.
- [9] YI Xin-ping, LIU Jian-ping, LI Ge(易新萍, 刘建平, 李革). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 890.
- [10] YANG Yi, HOU Xiang-yan, WANG Shu-jun, et al(杨屹, 侯翔燕, 王书俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1672.

Determination of Elements in *Euonymus Alatus* by Microwave Digestion-ICP-AES

TANG Rui, HOU Xiang-yan, SUN Chen, YANG Yi*
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract The determination of elements in *Euonymus alatus* by ICP-AES was carried out in the present paper. The *Euonymus alatus* samples were digested by microwave digestion technique. The optimized conditions of microwave digestion procedure obtained by orthogonal array design were as follows: the volume ratio of HNO₃-HCl is 2: 1; the ratio of liquid/ solid is 100: 1; the sample particle size is 100-140 mesh. ICP-AES method was applied to the determination of ten trace elements in the sample, and was compared with AAS. The results showed that the method was rapid and simple with the relative standard deviations between 0.5%-6.2%, and the recovery between 85.5% and 105.6%.

Keywords Microwave digestion; AAS; ICP-AES; *Euonymus alatus*; Trace elements

(Received Mar. 28, 2005; accepted Aug. 26, 2005)

* Corresponding author