

# 微波消解-CTAB增敏-HG-ICP-AES法测定中药黄芪中的痕量铅

刘冬莲<sup>1,2</sup>, 客绍英<sup>1</sup>, 叶 荣<sup>2</sup>, 丁明玉<sup>3</sup>

1. 唐山师范学院化学系, 河北 唐山 063000
2. 中国地质大学地学院, 北京 100083
3. 清华大学化学系, 北京 100084

**摘要** 采用微波消解技术处理样品, 建立了CTAB增敏-氢化物发生-电感耦合等离子体发射光谱法(HG-ICP-AES)测定中药黄芪中痕量铅的分析方法。讨论了微波消解试剂、微波消解参数对消解效果的影响, 系统地研究了氢化物发生的最佳条件。采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 为微波消解最佳试剂, 在选定的最佳氢化物发生条件下, 铅的线性范围为 $0.23 \sim 800 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相关系数为 $0.9999$ , 检出限为 $0.23 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相对标准偏差为 $1.02\%$ , 样品加标回收率为 $98.8\% \sim 100.1\%$ 。结果表明, 微波消解法处理中草药, 具有快速、简便、节省试剂、消解完全等特点, 测定结果的精密度和准确度令人满意。

**关键词** 微波消解; 氢化物发生; ICP-AES; 铅; CTAB; 黄芪

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)11-2337-04

## 引言

中药是世界传统医学的重要组成部分, 近年来绿色中药日益受到青睐, 人们对中药重金属残留问题越来越重视。中药中重金属和砷化物的安全性评价研究, 正成为毒理学、中药药理学、生物无机化学的研究热点<sup>[1]</sup>。重金属对人类乃至所有生物的危害已引起世界各国的重视, 许多国家和地区对进口的中药材、中成药中重金属含量提出了严格要求。因此, 建立对中药中重金属含量进行快捷准确的检测分析方法非常必要。

黄芪为豆科植物蒙古黄芪(*Astragalus membranaceus* Bge var *mongholicus* Hsiao)或膜荚黄芪(*Astragalus membranaceus* Bge.)的干燥根, 是常用的补益药。黄芪中已分离检测出皂甙类、香豆素等多种有机成分, 但重金属Pb的检测尚未见报道。微波消解技术以其快速、分解完全、元素无挥发损失、酸耗量少等优点<sup>[1-5]</sup>, 成为目前测定中药中微量元素的最佳前处理方法。氢化物发生法(HG-ICP-AES)因其选择性好、较高的灵敏度、抗干扰能力强和线性范围宽等优点而得到广泛应用<sup>[6-11]</sup>。

20世纪90年代初, Fernández de la Campa等发现“有序”介质的存在可以促进氢化物的发生<sup>[12]</sup>, 表面活性剂的加入促进了铅生成的动力学和热力学反应<sup>[13]</sup>。本文采用微

波消解-CTAB增敏-HG-ICP-AES法测定了黄芪中的痕量铅。该法具有准确、快速、检出限低、灵敏度高、待测元素不受污染等特点, 适用于植物样品中铅的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

美国热电公司IRIS Intrepid型全谱直读等离子体发射光谱仪和氢化物发生器。意大利Milestone公司的Ethosd系列高压微波消解炉, HPR 1000/10消解转子带10个Teflon-TEM高压消解罐。Branson B52型超声波装置。Pb标准储备液:  $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (国家标准溶液, 购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院)使用时逐级稀释;  $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaBH}_4$ - $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$ (使用时现配): 称取 $\text{NaBH}_4$ ( $>98\%$ ) $1.0 \text{ g}$ 溶于含有 $0.25 \text{ g}$   $\text{NaOH}$ 的水中, 用二次水稀释至 $50 \text{ mL}$ ; CTAB(十六烷基三甲基溴化铵):  $10\%$ (室温超声 $1 \text{ min}$ 溶于水); 盐酸、硝酸、氢氧化钠均为优级纯, 其他试剂为分析纯; 水为Milli-Q水处理系统(法国Milipore公司)处理得到 $18.2 \text{ M} \cdot \text{cm}$ 超纯水; 所用玻璃器具均用 $1:1$ 硝酸浸泡 $12 \text{ h}$ 。

### 1.2 仪器分析参数

Pb的分析波长 $220.35 \text{ nm}$ ; RF功率 $1250 \text{ W}$ ; 雾化器压力 $26 \text{ PSI}$ ( $1 \text{ PSI} = 6890 \text{ Pa}$ ), 辅助气流量 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 积

收稿日期: 2006-01-08, 修订日期: 2006-03-28

基金项目: 河北省科技攻关项目(05276416)和唐山市科技局项目(04360701B-12)资助

作者简介: 刘冬莲, 女, 1971年生, 唐山师范学院化学系副教授 e-mail: liudonglian212@126.com

分时间: Vis(可见紫外) 10 s/UV(紫外可见) 20 s; 冲洗时间 60 s; 样品提升量  $1.85 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 观察高度 15 mm, 取 4 次测量平均值。

### 1.3 实验方法

将一系列含有 3.0% 柠檬酸、1.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  和 0.08% CTAB 的样品溶液和 1.5%  $\text{NaBH}_4$ -0.5%  $\text{NaOH}$  溶液分别由蠕动泵的两个通道同时泵入“Y”形反应管中, 反应生成的铅烷由氩气载入 ICP 火焰, 仪器自动记录铅信号强度 ( $\text{cts} \cdot \text{s}^{-1}$ , cts 表示强度, 是仪器上表示的单位, s 是秒)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解条件的选择

#### 2.1.1 微波消解体系的选择

关于微波消解所用试剂的报道很多<sup>[14-16]</sup>。实验设计了三种消解体系 (1)  $\text{HNO}_3$ ; (2)  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ; (3)  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。后两种均能使样品彻底消解成透明溶液, 水的加入能减缓消解反应的剧烈性。消解剂用量实验表明, 5 mL  $\text{HNO}_3 + 2 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ mL } \text{H}_2\text{O}$  即可达到良好的消解效果。

#### 2.1.2 微波消解参数的选择

消解功率过高, 时间太长会使消解罐内部压力增大, 引起自动放气、减压, 使样品挥发, 造成损失; 时间太短, 样品与酸不能充分接触反应, 消解不完全, 回收率低。试验表明, 采用表 1 的消解程序可使试样消解完全。

Table 1 Optimized condition using microwave digestion

步骤	$t/\text{min}^{-1}$	P/W	P/bar	T/
1	5	250	3	150
2	10	500	6	180
3	5	650	6	200

### 2.2 氢化物发生条件的选择

#### 2.2.1 反应介质的选择

反应介质及酸度对铅烷的形成有较大的影响。从灵敏度看, 柠檬酸优于盐酸、硝酸和酒石酸。文献<sup>[13]</sup>报道铅在 CTAB 介质中比在水介质中信号强度均有所增强。本实验采用 CTAB 作为氢化物测 Pb 的增效试剂。实验发现采用 0.10% CTAB 做增效试剂, 柠檬酸浓度在 2.5% ~ 4.0% ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 范围内, 铅信号强度高且趋于平稳(图 1)。本实验选择柠檬酸浓度为 3.0%。CTAB 在 0.06% ~ 0.12% 时铅信号

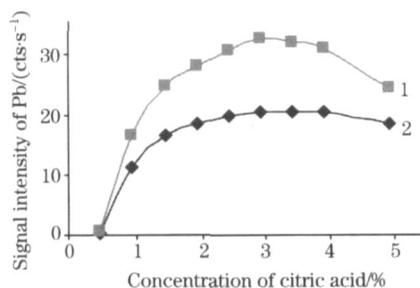


Fig 1 Effect of citric acid media on the Pb signal

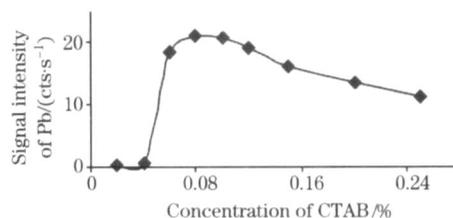


Fig 2 Effect of CTAB media concentration on Pb signal

强度高且趋于平稳(如图 2), 高浓度 CTAB 产生的泡沫会导致 ICP 熄火。选择 CTAB 最佳浓度为 0.08%。

#### 2.2.2 $\text{NaBH}_4$ 浓度的选择

$\text{NaBH}_4$  的浓度过低会使氢化反应不完全, 信号强度和灵敏度降低, 若浓度过高, 会产生大量氢气对铅的氢化物产生稀释作用使灵敏度降低同时增加干扰, 另外大量的氢气进入易导致仪器熄火。实验结果表明,  $\text{NaBH}_4$  浓度在 1.5% ~ 3.0% 时, 获得的铅信号强且稳定。配制的  $\text{NaBH}_4$  溶液须含有一定量的  $\text{NaOH}$  (0.3% ~ 0.5%) 以保证溶液的稳定性, 因此本实验选用 1.5%  $\text{NaBH}_4$ -0.5%  $\text{NaOH}$  (见图 3)。

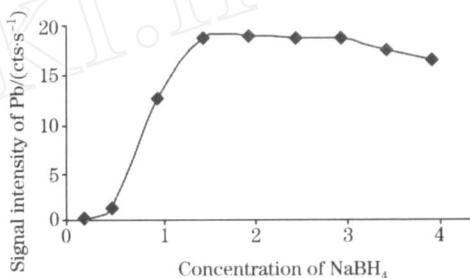


Fig 3 Effect of  $\text{NaBH}_4$  concentration on Pb signal

#### 2.2.3 氧化剂及其浓度的影响

与其他能生成氢化物的元素不同, 铅烷只有在氧化剂或络合剂的存在下才有较高的发生率。 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  体系是众多的氧化剂(或螯合剂)体系中很有效的铅烷发生体系, 并应用于样品中痕量铅的测定<sup>[17, 18]</sup>。由图 4 可知,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  浓度为 0.8% ~ 3.0% 时铅的信号强且稳定, 本试验选用 1.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

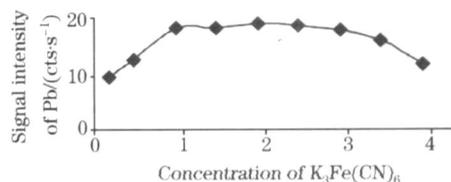


Fig 4 Effect of  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  concentration on Pb signal

### 2.3 共存离子的影响

碱金属、碱土金属对测定基本无干扰, 高浓度的过渡金属元素 Fe, Co 和 Ni 等干扰测定<sup>[19]</sup>。采用氢化物发生装置, 氢化反应产生的气态氢化物由氩气携带进入 ICP 火焰, 大量基体元素则随废液及时排走, 能够起到消除基体干扰的作用。实验表明, 柠檬酸介质可有效抑制共存元素对铅测定的干扰, 络合剂  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  的存在也有助于消除干扰。这些过

渡金属元素在中药材中的含量很低 ( $\ll 10 \text{ ppm} (\text{ppm} \sim \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ ), 实际测定时可不考虑其影响。

#### 2.4 标准曲线及检出限

配制一系列含有 3.0% 柠檬酸、1.5%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、0.08% CTAB 的铅标准溶液, 按 1.3 测定其信号强度 ( $\text{cts} \cdot \text{s}^{-1}$ )。以铅信号强度对浓度做标准曲线。铅浓度 0.23 ~ 800  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 线性关系良好, 线性方程为  $y = 0.042x + 1.63$ , 相关系数  $r$  为 0.9999。按实验方法对空白溶液连续 11 次测定, 以 3 倍的标准偏差 (3 $\sigma$ ) 为其检出限, Pb 的检出限为 0.23  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对 20 ppb (ppb  $\sim \text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 铅标准溶液连续测定 11 次, RSD 为 1.02%。

#### 2.5 样品分析

将黄芪洗净, 晾干, 于 65  $^{\circ}\text{C}$  下烘干至 4 h, 冷却, 粉碎过 100 目筛子。准确称取样品 0.5 g 于消解罐中, 加入 5 mL  $\text{HNO}_3$ , 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 待反应平稳后, 密闭微波消解罐消解 20 min。冷却, 消解液转移到 25 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 15% 柠檬酸、7.5 mL 10%  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  和 0.2 mL 10% CTAB, 用水稀释至刻度, 按 1.3 实验方法测定, 同时做空白实验及采用标准加入法做回收率实验。分析结果见

表 2。

Table 2 Determination results of Pb in astragalus samples

样品	测定值	加入量 / ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	测得总量	回收率 / %
山西黄芪	0.236	0.50	0.730	98.8
内蒙古黄芪	1.569	0.50	2.067	99.6
陕西黄芪	4.552	0.50	5.053	100.1
黑龙江黄芪	0.732	0.50	1.231	99.8
山东黄芪	5.070	0.50	5.570	100.0
甘肃黄芪	1.425	0.50	1.924	99.8

黄芪是我国盛名的大宗传统中药材, 也是常用的中药及食疗药膳品, 以山西、内蒙古黄芪为地道药材。分析结果表明, 不同产地的黄芪中重金属铅含量相差较大。长期以来, 人们一直重视对中草药有机成分的研究。近些年, 微量元素与人体健康的关系日益受到普遍的关注。许多微量元素的生理活性或毒性在很大程度上取决于它的存在形态, 对中草药中的微量元素进行研究, 仅研究元素总量显然不能满足临床需要, 甚至起误导作用, 因此, 更需加强中草药中微量元素的化学形态研究。

#### 参 考 文 献

- [1] LIU Qing, WANG Zr-jian, TANG Hong-xiao (刘清, 王子健, 汤鸿宵). Environmental Science (环境科学), 1996, 17(1): 89.
- [2] FAN Hua-jun, LI Wei-bo (范华均, 黎蔚波). Physical Testing and Chemical Analysis (Chemical Analysis) (理化检验-化学分册), 2005, 41(9): 639.
- [3] SHI Yur-ping, WANG Yong-ning, LI Ji-dong (石玉平, 王永宁, 李继东). Chemical Reagents (化学试剂), 2005, 27(10): 601.
- [4] XIAO Tian-mei, XI Hai-shan, YANG Xian-li, et al (肖田梅, 席海山, 杨宪立, 等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory (光谱实验室), 2005, 22(4): 865.
- [5] WENG Di, ZHAI Guo-qing (翁棣, 翟国庆). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 567.
- [6] XU Fang, GAO Liang-cai, CHEN Wan-rong, et al (徐芳, 高良才, 陈婉荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1163.
- [7] YANG Yuan, ZHAN Bin-zong, GAO Ling, et al (杨元, 詹斌宗, 高玲, 等). Physical Testing and Chemical Analysis (Chemical Analysis) (理化检验-化学分册), 2000, 36(9): 404.
- [8] CHEN Jian-guo, ZHU Li-hui, DU Xuan-wen (陈建国, 朱丽辉, 杜选文). Physical Testing and Chemical Analysis Part B Chemical Analysis (理化检验-化学分册), 2005, 41(2): 109.
- [9] MENG Jun, XIE Jian-xin, DENG Bi-yang, et al (孟君, 谢建新, 邓必阳, 等). Journal of Guangxi Normal University - Natural Science (广西师范大学学报-自然科学版), 2005, 23(2): 71.
- [10] XU Li-min, LUO Wei (徐理民, 罗炜). Journal of Beijing Institute of Petrochemical Technology (北京石油化工学院学报), 2005, 13(1): 45.
- [11] SONG Wu-yuan, ZHENG Jian-guo, LI Yan (宋武元, 郑建国, 李岩). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2005, 33(3): 338.
- [12] Fern ández de la Campa M R, Garcia Ortiz C, Diaz Garcia M E, et al. Conferenc Presentation, National Congress of Spectroscopy, Barcelona (Spain), 1990.
- [13] Vald é Heviay Temprano M C, Aizp ún Fern ández B, Fern ández de la Campa M R, et al. Anal. Chim. Acta, 1993, 283(1): 175.
- [14] ZHANG Xue-jun, ZHANG Sheng-bang (张学俊, 张胜帮). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2001, 29(6): 739.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] ZHANG Pei-yu, HU Zhi-yong (张佩瑜, 胡志勇). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 1987, 15(5): 404.
- [18] ZHAI Yu-xiu, HAO Lin-hua (翟毓秀, 郝林华). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2000, 28(2): 176.
- [19] Thompson M, Pahlavnpour B, Waltons J, et al. Analyst, 1978, 103(5): 705.

# Determination of Trace Lead in Traditional Chinese Herbal Medicine Astragalus by Microwave Digestion-CTAB Enhancing-Continual Flow Injection Hydride Generation-ICP-AES

LIU Dong-lian<sup>1,2</sup>, KE Shao-ying<sup>1</sup>, YE Rong<sup>2</sup>, DING Ming-yu<sup>3</sup>

1. Department of Chemistry, Tangshan Teachers College, Tangshan 063000, China

2. Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

3. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

**Abstract** A new method using microwave digestion technique was developed for the determination of lead in Astragalus by CTAB enhancing-continual flow hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (HG-ICP-AES). The experimental conditions of microwave digestion and hydride generation were optimized. This method shows a linear range of 0.23-800  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and the correlation coefficient is 0.9999. It is satisfactory to apply the microwave digestion procedure to the determination of Pb under the optimized conditions. The detection limit of the method is 0.23  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  and the RSD is 1.02%. The recovery obtained is 98.8%-100.1%. The results show that this method is rapid and simple with low environmental contamination and complete digestion of samples.

**Keywords** Microwave digestion; Hydride generation; ICP-AES; Lead; CTAB; Astragalus

(Received Jan. 8, 2006; accepted Mar. 28, 2006)

(上接 2306 页)

3. Fluorescent proteins and their biomedical application.
4. Development and biomedical application of quantum dots and other inorganic fluorescent materials.
5. Bioluminescence, chemiluminescence and fluorescence imaging.
6. Environmental, evolutionary and ecological aspects of bioluminescence.
7. Bioluminescence, chemiluminescence and fluorescence-based instrumentation and high throughput screening.
8. Other related aspects of bioluminescence, chemiluminescence, fluorescence and phosphorescence.

六、会议语言: 英语

七、论文摘要:

论文摘要要求: 摘要包括题目、作者姓名、工作单位、邮编、email 地址、正文。正文为 200 个字以内(1 000~1 200 字符), 正文首行段前 12 磅, 两端对齐, 1.0 倍行距。标题为 12 号黑体, 第一个字母大写; 作者姓名为 12 号字, 单位、邮编及地址为 10 号斜体 Times New Roman, 正文用 12 号 Times New Roman。为了减少打印错误, 请将摘要用 Word 文件格式编排, 并于 2008 年 1 月 10 日前将论文摘要用电子邮件附件形式发送至下面 E-mail 地址(注明 ISBC 摘要)。

魏舜仪: 100101, 北京朝阳区大屯路 15 号中国科学院生物物理研究所

电 话: +86-10-64889894, Email: wsy@moon.ibp.ac.cn

\*会议摘要将刊登在 John Wiley & Sons, Ltd 出版社发行的国际杂志 Luminescence。根据该杂志要求, 需要在会议摘要集刊登摘要的与会代表需事先与该杂志签定版权协议, 该协议可在会议网站上下载。因此, 请大家提交摘要时, 一并邮寄有本人签名的版权协议给中方会议秘书处(见后)。

八、会议地点及中宾住宿安排

1. 会议地点: 上海银河宾馆
2. 中宾住宿酒店: 绿洲大厦(\*\*\* )和上服宾馆(仅限学生)

九、会议将欢迎相关公司赞助及参展, 具体请联系魏舜仪、王悦女士

十、重要时间: 1) 论文摘要截止日期: 2008 年 1 月 10 日

2) 会前注册: 2008 年 3 月 15 日

3) 发论文接受函: 2008 年 3 月 1 日左右

有关会议的信息请详见会议英文通知, 或登陆会议网址: <http://www.sino-meetings.com/isbc/>

十一、会议联系人: 有关摘要, 注册及住宿等参会信息, 请联系:

1) 会议摘要及参展等: 魏舜仪: 电话: +86-10-64889894, 传真: +86-10-64889892, Email: wsy@moon.ibp.ac.cn

2) 会议注册, 住宿: 王悦: 电话: +86-10-64889894, 传真: +86-1064889892, Email: wangyue@sun5.ibp.ac.cn

15th ISBC 组委会

2007 年 10 月 17 日