

## 微波消解/电感耦合等离子体质谱测定鹿骨粉中微量元素

刘彦明<sup>1</sup>, 陈志勇<sup>1</sup>, 韩金士<sup>1</sup>, 王 辉<sup>1</sup>, 王志文<sup>2</sup>

1. 信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000  
2. 北京大学药学院, 北京 100083

**摘要** 采用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 微波溶样、电感耦合等离子体质谱法测定了鹿骨粉中的微量元素。在优化的实验条件下, 方法的检出限(3σ, n=11)为 0.000 6~1.498 ng·mL<sup>-1</sup>; 标准加入回收率为 91%~109%, 相对标准偏差为 1.7%~6.8%。对国家标准物质样品分析的结果与所给参考值吻合。

**关键词** 鹿骨粉; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 微量元素

**中图分类号**: O657.6 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)05-0947-03

### 引言

许多微量元素在生物体中的含量很低, 但对生物代谢起到了十分重要的作用。研究微量元素与人体健康的关系, 通过对微量元素的检测, 预报和诊断某些疾病, 补充某些微量元素以达到增强体质或治疗某些疾病的目的等, 已成为生命科学、医学和环境科学的重要研究领域<sup>[1, 2]</sup>。快速准确测定生物样品中的微量元素也成为分析化学研究的重点之一。

鹿骨具有“补骨除气、主内虚、续绝伤、安胎下气、养血生容、久服耐老”等功效, 可提高人体免疫能力, 解除腰酸腿痛。但其成份复杂, 微量元素含量低, 因此需要灵敏度高和选择性好的分析方法。电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术是 20 世纪 80 年代发展起来的新的分析测试技术, 具有检出限低、线性范围宽、干扰少、精密度高的特点, 可进行多元素的同时快速分析, 能适应复杂体系的痕量或超痕量元素分析, 已在食品<sup>[3, 4]</sup>、土壤<sup>[5, 6]</sup>、尿样<sup>[7]</sup>、人发<sup>[8]</sup>、陶瓷<sup>[9]</sup>、药物<sup>[10, 11]</sup>及生物和环境样品<sup>[12-14]</sup>中得到了较广泛的应用。但有关鹿骨粉中微量元素的 ICP-MS 分析鲜见报道。本文利用 ICP-MS 对鹿骨粉进行了微量元素的测定, 为解析鹿骨粉对人体的保健作用和营养价值提供了一些基础数据。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要仪器和试剂

HP4500 series 300 等离子体质谱仪(Agilent)。MK-II 型光纤控压密闭微波快速消解系统(上海新科微波技术应用研

究所)。

HNO<sub>3</sub>(G. R., 上海化学试剂一厂), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(G. R. 上海桃浦化学试剂厂)。人发标准 GBW09101 和单元素标准溶液购自国家标准物质研究中心。多元素混合标准溶液由 10 μg·mL<sup>-1</sup>单一元素储备液用 2% HNO<sub>3</sub>(φ) 稀释而成。实验用水为超纯水(UPW-25N 型纯水仪, 北京普析通用仪器公司)。

#### 1.2 样品来源及处理

实验用鹿骨粉购自黑龙江省东宁县养鹿场。

取适量的样品置于电热干燥箱中, 100 °C 下烘 2 h, 冷却后置于干燥器中。采用微波消解法: 准确称取干燥的鹿骨粉 0.2 g 置于消化罐中, 加入 3 mL 浓 HNO<sub>3</sub>, 加盖, 预消解过夜; 第二天, 再加 3 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 并于微波快速消解系统中消解 10 min, 压力设置为第 3 档。消解完全后转移消解液至 50 mL 容量瓶中, 用 2% HNO<sub>3</sub> 洗涤溶样杯 3~4 次, 合并洗涤液并定容、摇匀, 备用。同时做试剂空白。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 ICP-MS 参数的选择

射频功率、载气流量和采样深度是 ICP-MS 重要的工作参数。通过仪器设置的 Tuning 程序, 用 10 ng·mL<sup>-1</sup> 的 Li, Y, Ce, Ti 的混合标准溶液对仪器条件进行优化, 仪器参数见表 1。

#### 2.2 微波消解试剂和用量

常用的消解试剂有 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 等。但 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HClO<sub>4</sub> 在 ICP-MS 测定中对多原子离子有较大的干扰<sup>[7]</sup>, 因此本实验选用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系。

收稿日期: 2005-02-28, 修订日期: 2005-07-08

基金项目: 河南省杰出青年科学基金(04120001300)和河南省高等学校创新人才培养工程(200516)资助项目

作者简介: 刘彦明, 1964 年生, 信阳师范学院教授, 博士

对试剂用量的考察结果表明, 选用 3 : 1 的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  消化效果较好。

**Table 1 Instrumental conditions and data acquisition parameters of ICP-MS**

Parameters	Values
RF power/W	1 200
Coolant gas flow rate/(L · min <sup>-1</sup> )	16
Auxiliary gas flow rate/(L · min <sup>-1</sup> )	1.0
Nebulizer gas flow rate/(L · min <sup>-1</sup> )	1.04
Nebulizer	Babington
Sample uptake/(mL · min <sup>-1</sup> )	1.0
Diagram of sample/mm	0.8
Diagram of skimmer/mm	0.4
Sampling depth/mm	6.2
Ion collection	Peak hopping
Points per peak	3
No. of replicates	3
Resolution/amu	0.8

### 2.3 方法的检出限和精密度

在优化的实验条件下, 用 2%  $\text{HNO}_3$  ( $\varphi$ ) 空白溶液连续测定 11 次, 以其结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为检出限, 结果见表 2。对方法的精密度 ( $c=1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,  $n=5$ ) 也进行了统计, 各元素测定的相对标准偏差 (RSD%) 在 1.7%~6.8% 之间, 见表 2。

**Table 2 The detection limits (DL,  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) and precision**

Elements	DL/( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) (2% $\text{HNO}_3$ , $3\sigma$ , $n=11$ )	Precision/% ( $c=1 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )
Al	0.088	3.3
As	0.040 2	2.6
Ba	0.000 6	1.8
Co	0.001 9	1.7
Cr	0.030 1	2.8
Cu	0.023 7	1.8
Fe	0.211	1.6
K	1.22	2.4
Mg	0.002 3	1.7
Mn	0.004 0	2.1
Na	0.016 3	4.0
Ni	0.100	3.5
P	0.562	3.4
Se	1.498	2.1
Ti	0.031 8	6.8
Zn	0.016 9	5.2

### 2.4 方法的准确度和样品分析

对鹿骨粉样品进行了测定和加标回收试验, 结果见表 3。

从表 3 可见, 回收率在 91%~109% 之间, 令人满意。为了进一步考察方法的准确度, 在相同条件下分析了国家一级标准物质人发 (GBW09101), 获得的结果见表 4。从表中可见, 分析结果与参考值相吻合, 表明方法准确可靠。

**Table 3 Analytical results and recovery for sika bone powder**

元素	样品含量 /( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	加入标准值 /( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	加标测得值 /( $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	回收率 /%
Al	37.7	500	491	98
As	0.03	500	482	96
Ba	58.1	500	515	103
Ca	11.2%	1 000	982	98
Co	0.3	500	522	104
Cr	18.6	500	456	91
Cu	0.42	500	495	99
Fe	148.6	500	520	104
K	293.2	500	489	98
Mg	0.2%	1 000	1 056	106
Mn	1.4	500	490	98
Mo	32	500	477	95
Na	374	500	505	101
Ni	1.2	500	508	102
P	6.6%	1 000	1 086	109
Pb	0.89	500	530	106
Sr	123	500	485	97
Ti	1.6	500	513	103
Y	0.02	500	482	96
Zn	48.8	500	479	96

**Table 4 Analytical results of national certified reference material ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )**

Elements	Certified	Found
Al	13.3	12.6
As	0.59	0.57
Ba	5.41	5.21
Cd	0.095	0.100
Co	0.135	0.136
Cr	4.77	4.89
Cu	23.0	23.4
Fe	71.2	70.8
K	11.8	12.3
Mg	105	109
Mn	2.94	2.85
Na	226	239
Ni	3.17	3.12
P	184	192
Se	0.58	0.69
Zn	189	219

## 参 考 文 献

- [1] CHEN Hang-ting, CAO Shu-qin, ZENG Xian-jin(陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(5): 592.
- [2] LIU Yan-ming, WANG Hui, LIU Yan-fu, et al(刘彦明, 王 辉, 刘彦富, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1454.
- [3] LIU Jiang-hui, ZHOU Hua(刘江晖, 周 华). Chinese Journal of Health Laboratory Technology(中国卫生检验杂志), 2004, 14(1): 3.
- [4] LUO Hui-ming, LIANG Xi-yang, CHEN Yan-qin, et al(罗惠明, 梁希扬, 陈燕勤, 等). Occupation and Health(职业与健康), 2003, 19(9): 46.
- [5] CAO Xin-de, YIN Ming, WANG Xiao-rong, et al.(曹心德, 尹 明, 王晓蓉, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1999, 27(6): 679.
- [6] MA Xin-rong, LI Bing, HAN Li-rong(马新荣, 李 冰, 韩丽荣). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2003, 22(3): 174.
- [7] YANG Zhong-qiao, YU Ai-xu(杨忠乔, 虞爱旭). Analysis and Testing Technology and Instruments(分析测试技术与仪器), 2003, 9(2): 98.
- [8] YANG Chao-yong, HUANG Zhi-yong, ZHAO Li, et al(杨朝勇, 黄志勇, 赵 丽, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 23(9): 1688.
- [9] LI Bao-ping, ZHAO Jian-xin, Kenneth D(李宝平, 赵建新, Kenneth D). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2003, 48(7): 659.
- [10] WANG Xiao-ru, ZHUANG Zhi-xia, SUN Da-hai. Atomic Spectroscopy, 1999, 20(3): 86.
- [11] WU Xi-hong, SUN Da-hai, YANG Chao-yong, et al(吴熙鸿, 孙大海, 杨朝勇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 75.
- [12] Buckley B, Johnson W, Fischer E, et al. J. Environ. Occup. Med. (环境与职业医学), 2003, 20(6): 418.
- [13] HUANG Zhi-yong, SHEN Jin-chan, YANG Chao-yong(黄志勇, 沈金灿, 杨朝勇). Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报), 2003, 24(3): 441.
- [14] LIU Ming, LIU Hu-sheng, WANG Nai-fen, et al(刘 明, 刘虎生, 王耐芬, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(5): 583.

## Determination of Trace Elements in Sika Bone Powder by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Digestion

LIU Yan-ming<sup>1</sup>, CHEN Zhi-yong<sup>1</sup>, HAN Jin-tu<sup>1</sup>, WANG Hui<sup>1</sup>, WANG Zhi-wen<sup>2</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China

2. School of Pharmacy, Peking University, Beijing 100083, China

**Abstract** Contents of trace elements in sika bone powder were determined with microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry. Under the optimum conditions, the detection limits ( $3\sigma$ ,  $n=11$ ) are in the range of 0.000 6-1.498 ng  $\cdot$  mL<sup>-1</sup> with relative standard deviations of 1.7%-6.8%. The recoveries are between 91% and 109%. The analytical results of national certified reference demonstrated the applicability of the proposed method.

**Keywords** Sika bone powder; Microwave digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Trace elements

(Received Feb. 28, 2005; accepted Jul. 8, 2005)