

## 微波消解-ICP-MS 测定傣药嘎哩啰树皮中的 11 种无机元素

罗雯<sup>1,2</sup>, 马金晶<sup>1,2</sup>, 张龙旺<sup>1,2</sup>, 陈聪<sup>1,2</sup>, 叶艳青<sup>1,2\*</sup>

1. 云南民族大学化学与生物技术学院民族药资源化学国家民委-教育部重点实验室, 云南昆明 650500
2. 云南民族大学云南省聚乳酸基功能材料工程实验室, 云南昆明 650500

**摘要** 建立快速而简便的微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定傣药嘎哩啰树皮中砷、铅、汞、镉、镍、硒、钙、镁、铁、钾、钠 11 种无机元素的含量。采用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸溶体系对样品进行消解, 以便简化操作, 降低空白值。实验避免采用浓酸, 可省去赶酸或稀释的步骤, 节省时间, 延长仪器使用寿命, 消除样品溶液与标准溶液酸度之间的误差。实验结果表明, 嘎哩啰树皮中富含对人体有利的钾、钙、镁、铁、钠、镍, 其有害元素汞、铅、镉、砷含量均低于国家质量标准, 具有一定的药用价值。在优化的仪器工作条件下, 方法检出限均小于 0.052 1 μg · L<sup>-1</sup>, 加标回收率 90.8%~113.8%, 相对标准偏差均小于等于 5.10%, 表明该方法具有良好的准确度和精密度, 结构比较可靠。能满足嘎哩啰树皮中高含量元素和痕量元素同时检测的需要。

**关键词** 嘎哩啰树皮; ICP-MS; 无机元素; 微波消解

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)09-2562-04

### 引言

嘎哩啰树皮(*Cortex Spondiacis*)为漆树科植物檳榔青 *Spondias pinnata* (Linn. f.) kurz 的干燥树皮, 秋、冬季剥取树皮, 切片, 干燥。别名楠过(傣名), 性状为内卷的块片, 厚 0.5~1 cm, 外表面棕褐色, 粗糙; 内表层色稍浅, 具纵纹或呈纤维状。切面棕褐色, 具有明显粗糙的颗粒状突起, 呈层状分离。质坚硬, 气微, 味苦。具有清热解毒, 消肿止痛, 止咳化痰, 生肌敛疮的功效。用于感冒咳嗽, 痰多喘息, 气短心慌, 百日咳; 疔疮脓肿, 疥癣, 湿疹, 风疹出现的起伏瘙痒; 烫伤等<sup>[1]</sup>。

无机元素是人体必不可少的, 缺少无机元素会引起人体不适。人体内各种重金属元素含量过高也会引发疾病。因此, 对药材中无机元素含量的测定是很有意义的。

ICP-MS 由于可同时测定多种无机元素, 近年来在中药材的无机元素测定方面得到了广泛应用, 2005 版《中国药典》中允许了用这种方法于中药材的重金属分析。但对于用 ICP-MS 测定傣药嘎哩啰树皮尚未见报道, 本工作采用微波消解-

电感耦合等离子体-质谱结合法对嘎哩啰树皮中的 Ca 等 11 种无机元素进行了测定, 以期从无机元素角度为嘎哩啰树皮的作用机理研究提供实验依据。从分析元素含量来看, ICP-AES 适用于高元素含量的分析; 而 ICP-MS 则可以获得更低的检出限, 因此更适合痕量、超痕量重金属元素的分析<sup>[3]</sup>。ICP-MS 可对质量范围为 6~260 的元素进行同时检测, 可同时测定含量差别较大的各种元素, 具有简便、快速、精密度高及准确性好等优点<sup>[4]</sup>, 因而成为中药材中元素的测定的有效手段。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器

ELAN DRC II 型 ICP MaSS(美国 PE 公司); Multiwave 3000 微波消解仪(Anton paar 公司); 循环水泵(PolyScience WhisperCool); 气流烘干机(予华仪器有限公司); WL-200 高速中药粉碎机(瑞安市威力制药机械厂); CENTRA-S200 实验室级超纯水器(ELGA Labwater); 电子分析天平(METTLER TOLEDO)。

收稿日期: 2012-01-13, 修订日期: 2012-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(20961012), 云南省高校科技创新团队支持计划项目, 云南民族大学民族药资源化学国家民族事务委员会-教育部重点实验室开放基金项目(MZY1119), 云南民族大学绿色化学与功能材料研究省创新团队项目(2011HC008)和云南省高校绿色化学新能源与材料科技创新团队项目资助

作者简介: 罗雯, 女, 1987 年生, 云南民族大学化学与生物技术学院硕士研究生 e-mail: luowen911@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: yey-qing@163.com

## 1.2 试剂和标准溶液

多元素标准储备液: As, Cd, Pb, Ni, Se, Hg, K, Na, Ca, Mg 和 Fe, 质量浓度为  $1\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (美国 PE 公司), 65%~68% 的硝酸 (AR), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (AR), 实验室用水为超纯水。嘎哩啰树皮原药 (购于云南省西双版纳傣族自治州民族医药研究所), 用超纯水洗净, 干燥, 粉碎后密封保存于干燥器中备用。

## 1.3 微波消解仪工作条件

在消解时针对不同个数的消解罐使用不同的功率和时间, 本实验使用的是 8 个消解罐, 消解条件如表 1 所示。

Table 1 The working conditions for microwave digestion system

步骤	功率/W	升温时间/min	保持时间/min	风扇强度
1	500	5	10	1
2	800	2	30	1
3	0		15	3

## 1.4 试验方法

### 1.4.1 样品处理

嘎哩啰树皮原药用自来水快速冲洗干净后, 再用超纯水洗 2~3 次, 置于烘箱中, 于  $60\sim 65\ ^\circ\text{C}$  烘 5 h, 取出后粉碎, 过 80 目的筛, 将筛好的粉末置于干燥器中备用。

称取粉碎的嘎哩啰树皮样品  $0.2\ \text{g}$  (精确至  $0.000\ 1\ \text{g}$ ), 置耐压耐高温微波消解罐中, 加  $5.00\ \text{mL}$  浓硝酸和  $2.00\ \text{mL}$   $30\%\ \text{H}_2\text{O}_2$ , 加盖密封于微波消解仪的转盘上, 连接好压力-温度传感器, 按设定的微波消解程序 (见表 1) 进行消解反应。待消解完全冷却后, 取出消解罐。取  $50\ \text{mL}$  PET 塑料瓶, 精密称重, 将消解液移入 PET 瓶中, 用少量超纯水洗涤消解罐至少三次, 合并至 PET 塑料瓶中, 定重至  $50\ \text{g}$  (精确至  $0.000\ 1\ \text{g}$ ), 摇匀, 即可。同法制备样品空白溶液, 上机测

定。

### 1.4.2 标准曲线的测定

精密吸取各标准储备溶液, 用 5% 硝酸稀释, 配制相应元素质量浓度的混合系列溶液。分别为: 混标 As, Cd, Pb, Ni, Se 为  $0.25, 1.0, 2.0, 10.0, 20.0\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 混标 K, Na, Ca, Mg, Fe 为  $1\ 000, 5\ 000$  和  $10\ 000\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 单标 Hg 为  $0.1, 0.5$  和  $1.0\ \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以 5% 硝酸作为空白, 在优化的实验条件下, 使用 ICP-MS 采集空白及标准溶液系列, 仪器自动绘制标准曲线。

## 1.5 ICP-MS 工作条件

经优化的 ICP-MS 工作条件如表 2。

Table 2

参数	设定值
雾化器流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	0.82
等离子体流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	11.00
射频功率/W	1 100.00
脉冲电压/V	950.00
单道杆的补偿标准	-17.00
单道路径电压标准	-21.00
助燃气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	1.20
透镜电压/V	6.75
模式电压/V	-1 850.00
四级杆的补偿标准	0.00
鉴别阈	15.00

## 2 结果与分析

### 2.1 线性关系考察

线性回归方程及相关系数如表 3。

Table 3 Linear regression equation and the correlation coefficient

元素	线性回归方程( $c$ )	相关系数( $r$ )	线性范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}; n=11)$
$^{202}\text{Hg}$	$Y=159.1X$	0.999 8	0~1	0.037 6
$^{78}\text{Se}$	$Y=0.787\ 9X$	1.000 0	0~20	0.052 1
$^{111}\text{Cd}$	$Y=18.41X$	0.999 9	0~20	0.009 8
$^{75}\text{As}$	$Y=14.65X$	0.999 9	0~20	0.015 1
$^{208}\text{Pb}$	$Y=155.1X$	0.999 9	0~20	0.012 6
$^{60}\text{Ni}$	$Y=22.27X$	1.000 0	0~20	0.030 7
$^{23}\text{Na}$	$Y=1.208X$	0.999 8	0~10 000	0.015 4
$^{57}\text{Fe}$	$Y=0.534\ 6X$	0.999 9	0~10 000	0.036 9
$^{24}\text{Mg}$	$Y=2.719X$	0.999 6	0~10 000	0.042 3
$^{43}\text{Ca}$	$Y=0.826\ 6X$	0.999 4	0~10 000	0.025 4
$^{39}\text{K}$	$Y=1.609X$	0.999 6	0~10 000	0.034 2

### 2.2 精密度试验

取空白样品, 按上述样品处理方法制备样品溶液, 注入 ICP-MS, 测定 11 种元素的含量, 计算 RSD 值。结果 (见表 3) 表明该方法精密度较好。

### 2.3 测定结果及重复性试验

对样品中的 11 种无机元素进行了分析测定, 对样品处

理 4 份平行样, 测定平行样中各元素的含量值, 计算得到 RSD 值在  $0.20\%\sim 4.59\%$  之间, 分析结果见表 4。

由测定结果可以看出, 嘎哩啰树皮中含有丰富的 K, Ca, Fe, Mg, Na。

### 2.4 回收率试验

为了考察方法的可靠性, 对微量元素做了加标回收率试

验。精密称取已知含量的嘎哩啰树皮药材粉 0.200 0 g, 共 4 份, 分别精密加入各测定元素相应的标液适量, 测定并计算各测定元素的回收率及 RSD 值, 结果见表 5。

**Table 4 The determination results of samples and precision ( $n=4$ )**

元素	平行样 ( $n=4$ )				平均值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD /%
<sup>202</sup> Hg	0.013 3	0.013 9	0.014 9	0.014 4	0.014 1	4.17
<sup>78</sup> Se	0.016 7	0.016 4	0.017 9	0.016 8	0.016 9	3.34
<sup>111</sup> Cd	0.021 4	0.021 6	0.022 1	0.021 6	0.021 7	1.18
<sup>75</sup> As	0.067 6	0.068 6	0.067 4	0.070 1	0.068 4	1.55
<sup>208</sup> Pb	0.455 9	0.485 3	0.463 2	0.468 1	0.468 1	2.31
<sup>60</sup> Ni	2.887	2.868	2.892 2	2.892 2	2.885	0.35
<sup>23</sup> Na	124.0	123.3	112.0	113.7	118.3	4.59
<sup>57</sup> Fe	551.5	561.3	568.6	585.8	566.8	2.21
<sup>24</sup> Mg	8 848	8 873	8 824	8 848	8 848	0.20
<sup>43</sup> Ca	11 324	11 495	11 961	12 181	11 740	2.94
<sup>39</sup> K	20 245	21 176	19 755	20 024	20 300	2.63

**Table 5 The recovery test results ( $n=4$ )**

元素	原底值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标值 / $\mu\text{g}$	加标后测得值 / $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率 /%	RSD /%
<sup>202</sup> Hg	0.014 1	0.01	0.071 0	113.8	1.88
<sup>78</sup> Se	0.016 9	0.01	0.069 3	104.8	4.49
<sup>111</sup> Cd	0.021 7	0.2	0.929 4	90.8	0.61
<sup>75</sup> As	0.068 4	0.2	1.204	113.6	2.85
<sup>208</sup> Pb	0.468 1	0.2	1.426	95.8	5.10
<sup>60</sup> Ni	2.885	0.6	6.153	108.9	1.15

结果表明, 用本方法测定嘎哩啰树皮中六种微量元素均具有较好的回收率。

## References

- [1] Yunnan Food and Drug Administration(云南省食品药品监督管理局). Yunnan Province Chinese Materia Medica Standards(Volume 5, Dais medicine)(云南省中药材质量控制标准(第5册·傣族药)). Kunming: Yunnan Science & Technology Press(昆明: 云南科学技术出版社), 2009.
- [2] DOU De-qiang, LIU Feng-yun(窦德强, 刘凤云). Liaoning Journal of Traditional Chinese Medicine(辽宁中医杂志), 2010, 37(3): 517.
- [3] LI Xiao-bo(李小波). Analysis & Test China Food Safety(分析与检测食品安全导刊), 2010, 1: 34.
- [4] Jarvis K E. Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(电感耦合等离子体质谱手册). Translated by YIN Ming(尹明, 译). Beijing: Nuclear Energy Press(北京: 原子能出版社), 1997.
- [5] Green Trade Standards of Importing and Exporting Medicinal Plants and Preparations(药用植物及制剂进出口绿色行业标准), 2001. 121.
- [6] YE Yan-qing, NIAN Xiao, LIU Xiao-fang, et al(叶艳青, 念晓, 刘晓芳, 等). Journal of Anhui Agricultural Sciences(安徽农业科学), 2008, 23(36): 10024.
- [7] SUN Yong, ZHANG Jin-ping, YANG Gang, et al(孙勇, 张金平, 杨刚, 等). Food Science(食品科学), 2007, 28(2): 236.
- [8] SONG Yang, ZHU Qing, ZHAI Yan-jun, et al(宋杨, 祝青, 翟延君, 等). Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine(中华中医药学刊), 2010, 8(28): 1599.
- [9] WANG Kui, XU Hui-bi, TANG Ren-huan, et al(王夔, 徐辉碧, 唐任寰, 等). Trace Elements in the Life Sciences(生命科学中的微量元素). Beijing: China Metrology Press(北京: 中国计量出版社), 1992. 489.
- [10] ZHANG Qun-fang, SONG Shuang, GUO Jun-ming, et al(张群芳, 宋爽, 郭俊明, 等). Journal of Yunnan Nationalities University: Natural Sciences Edition(云南民族大学学报·自然科学版), 2010, 19(2): 119.

## 3 讨论与结论

(1)嘎哩啰树皮中下列元素测定结果为: As 为 0.067 4~0.070 1  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Cd 为 0.021 4~0.022 1  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Hg 为 0.013 3~0.014 9  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , Pb 为 0.455 9~0.485 3  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  均符合药典和国家对外贸易经济合作部出台实施的我国现行《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量标准(重金属总量 $\leq 20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 砷 $\leq 2.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 镉 $\leq 0.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 汞 $\leq 0.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , 铅 $\leq 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>。

(2)采用微波消解技术和 ICP-MS 相结合测定元素含量具有省时省力、环境污染小、基体效应小、稳定性好、灵敏度高、分析速度快、样品处理量大、准确可靠及实现多元素同时分析等优点<sup>[6,7]</sup>。同时在密闭容器中进行样品消解, 避免了样品中有害元素(尤其是高温下易挥发的汞、砷)的损失, 是理想的样品处理方法<sup>[8]</sup>。

(3)嘎哩啰树皮中含有丰富的钾、钙、镁、铁、钠、镍、铅、砷、镉, 这些微量元素是人体生命活动不可缺少的, 有着重要的生理功能、营养作用和临床诊断意义<sup>[9]</sup>。检出了有害元素铅, 这可能与此样品生长环境有关, 有可能影响此药功效<sup>[10]</sup>。

(4)实验结果表明: 不同元素含量差异比较大, 尤其常量和微量元素含量差别较大, 元素在嘎哩啰树皮中的分配除了受不同元素性质的影响, 还可能是由于同种类植物不同部位对重金属元素的生物富集能力不同及药用部位不同等原因造成, 有待进一步研究<sup>[11]</sup>。

(5)通过本次试验得出的数据表明实验精密度和准确度良好, 结果令人满意。研究结果不仅为嘎哩啰树皮中无机元素的测定提供了科学的方法, 也为其质量控制、药材功效研究、新药研制等提供了数据支持。

- [11] JIA Wei, JIANG Bin(贾 薇, 江 滨). Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology(中药新药与临床药理), 2009, 2(20): 150.

## Determination of 11 Kinds of Inorganic Elements in *Cortex Spondiacis* by Microwave Digestion/ICP-MS Method

LUO Wen<sup>1,2</sup>, MA Jin-jing<sup>1,2</sup>, ZHANG Long-wang<sup>1,2</sup>, CHEN Cong<sup>1,2</sup>, YE Yan-qing<sup>1,2\*</sup>

1. Key Laboratory of Chemistry in Ethnic Medicine Resources, State Ethnic Affairs Commission & Ministry of Education, School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650500, China
2. The Engineering Laboratory of Polylactic Acid-Based Functional Materials of Yunnan, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650500, China

**Abstract** The present research aimed to establish a kind of simple and rapid method to detect metal elements in *Cortex Spondiacis* were determined by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The sample was digested with HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acids system. The operation would be simplified and the blank value would be decreased with the above acids systems. Instead of using concent rated acid, this experiment not only can leave out the process of drying or dilution and save time, and extend the life of the instrument, but also eliminates the errors of the inconsistency between digestion solutions and standard solutions. The experimental results showed that *Cortex Spondiacis* is rich in beneficial elements such as potassium, calcium, magnesium, iron, sodium, and nickel. And the content of harmful elements of the drug, such as mercury, lead, cadmium and arsenic, is under the national rule, which have some medicinal value. Under the optimum working conditions of the instrument, the detection limits were all smaller than 0.052 1 μg • L<sup>-1</sup>, the recovery ratios by standard addition were in the range of 90.8%~113.8% and the RSD was smaller than 5.10% for all elements. Precision and accuracy of determining results are satisfactory. This results are reliable. These results are reliable. The method can meet the need for simultaneity determination of high content element and trace element in *Cortex Spondiacis*.

**Keywords** *Cortex Spondiacis*; ICP-MS; Inorganic elements; Microwave digestion

(Received Jan. 13, 2012; accepted Apr. 1, 2012)

\* Corresponding author