

ICP-AES 法测定龟板中常量和微量元素

薛 铮

(天津医科大学附属肿瘤医院 药剂科, 天津 300060)

摘 要:目的 分析中药龟甲中的常量与微量元素。方法 采用湿法消解,利用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定龟甲中 11 种常量与微量元素,并对其中的游离钙做了一定的分析。结果 回收率为 90.9%~109.1%,RSD%为 0.5%~4.0%。结论 该方法简便、快速、准确、可靠。

关键词:龟甲;ICP-AES;湿法消解;常量元素;微量元素

中图分类号:R286.02

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)01-0073-02

龟板为龟科动物乌龟 *Chinemys reevesii* (Gray)的背甲及腹甲,具有滋阴潜阳,益肾强骨,养血补心的功效,归肝、肾、心经。龟板中含有丰富的氨基酸、微量元素和脂肪等药效成分,其中的宏量和微量元素是维持人体新陈代谢的重要元素,是构成酶和蛋白质系统的关键成分,并参与体内某些电子传递系统及激素和维生素的合成,且在自由基的代谢方面起着重要作用^[1]。部分元素的缺失会造成多种疾病的发生,如锌、硒、铁的缺失会导致儿童的免疫缺陷^[2]。本实验采用湿法 HNO₃-HClO₄ 消解法消解,利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法对龟板中的主要常量与微量元素进行研究,为龟板的临床药效学研究提供参考。

1 仪器与材料

Profile 双向观测顺序扫描型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 LEEMAN LABS 公司,波长范围:190~800 nm),进样系统采用 H-G 双铂网雾化器,高频发生器频率 40.68 Hz,功率:1.1 kW,冷却气流量:18 L/min;等离体气流量:0.5 L/min;载气压力:50 PIS;蠕动泵进样速率:2 mL/min,采用水平方向(轴向)观测测量。元素测定的分析线波长(nm):Na 589.5、K 766.4、Mg 285.2、Sr 407.7、Ba 455.4、Mn 257.6、Fe 259.9、Cu 324.7、Zn 213.8、Ca 317.9、P 213.6。

硝酸、高氯酸均为优级纯,水为蒸馏水。

2 方法与结果

2.1 贮备液的制备:光谱纯或高纯试剂配制成含 Na、K、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe、Cu、Zn、Ca、P 1 mg/mL 贮备液,同时稀释各元素为 10 μg/mL。

2.2 样品的预处理:将龟板样品洗净,阴干后放入研钵中研磨粉碎,过 100 目筛,于 105℃ 烘箱中烘干 2 h,放入干燥器中备用。

2.3 样品的消解:准确称取 0.500 0 g 预处理后样品粉末于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸于电热板上加热,待近干时取下,并加入 7 mL 硝酸和 3 mL 高氯酸,放回电热板继续消化,直至烟气冒尽,取下冷却,加入 5 mL 20% HNO₃ 5 mL,微热,残渣溶解后趁热转移至 50 mL 量瓶中,蒸馏水定容,即得。

2.4 测定方法:仪器经汞灯(8296.73 nm)校正后,采用 100 μg/mL 折衷元素 Ni 进行光源最佳化自动调整,在选定分析元素波长后,用高、低标准溶液制成校正曲线,确认后样品测定。测定过程中可随时用高、低标准溶液进行标准曲线的更新,以保证标准曲线的准确性。

2.5 检出限的测定:Na、K、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe、Cu、Zn、Ca、P 的检出限分别为 4.4、8.2、3.5、0.8、1.3、0.6、5.4、2.1、4.7、7.5、18.0 μg/mL。

2.6 精密度试验:对龟甲样品进行了 6 次平行测定,其结果见表 1。

表 1 精密度试验结果(n=6)

Table 1 Results of precision test (n=6)		
元素	平均值/(μg·mL ⁻¹)	RSD/%
Na	15.8070	0.4571
K	1.0173	3.8726
Mg	28.9748	1.0454
Sr	3.2253	1.8731
Ba	1.1876	2.2045
Mn	0.1865	1.9317
Fe	5.9118	3.3570
Cu	0.1544	4.0096
Zn	1.4108	3.3316
Ca	106.6315	1.3745
P	41.8918	1.1200

2.7 回收率试验:准确称取 6 份预处理后龟甲样品各 0.500 0 g 于 50 mL 小烧杯中,加入各元素标准

液,置于电热板上用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法消解后,定容至 50 mL 量瓶中,静至沉淀,测定,结果见表 2。

2.8 样品测定:准确称取 6 份预处理后龟甲样品各 0.500 0 g 于 50 mL 小烧杯中,置于电热板上采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解法消解,定容为 50 mL,静置沉淀后测定,结果见表 3。

表 2 回收率试验结果($n=6$)

Table 2 Results of recovery test ($n=6$)

元素	加入量 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	原样测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	测定值 ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%
Na	20	15.8070	37.6303	109.1431
K	2	1.0173	3.0803	103.1676
Mg	20	28.5465	46.8865	91.6429
Sr	4	3.2253	7.0172	94.7905
Ba	2	1.1523	2.9703	90.9000
Mn	1	0.1865	1.1195	93.2983
Fe	1	5.9118	6.8653	95.3106
Cu	1	0.1544	1.1528	99.8356
Zn	1	1.4108	2.3533	94.2406
Ca	100	106.6315	200.6148	93.9833
P	50	41.8918	93.8585	103.9334

表 3 龟甲中各元素的结果($n=6$)

Table 3 Determination every element in samples ($n=6$)

元素	质量分数/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	元素	质量分数/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Na	7 879.837 5	Fe	590.822 2
K	507.121 5	Cu	15.434 4
Mg	2 895.745 9	Zn	140.998 7
Sr	322.338 3	Ca	214 880.952 4
Ba	118.692 1	P	83 280.4233
Mn	18.640 5		

2.9 龟板中磷酸钙及游离态钙的研究:准确称量 0.200 0 g 预处理后龟甲样品于 250 mL 广口烧瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,盖上小烧杯以防水分过度蒸发,开始计时,室温(20)放置(每 15 min 摇一次),1 h 后取 1 mL 到预先加入 2 滴 HNO_3 的 10 mL 比色管中,蒸馏水定容,补加 1 mL 蒸馏水于广口烧瓶中,放到电炉上加热至 50 ,后放入预先设置好 50 的烘箱中继续加热 1 h,到时取出同上述步骤取样液,并继续重复 80 及 95 过程,测定结果见表 4。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 微溶于水,测得 P 的浓度即为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中 Ca 的浓度,所以龟板中游离态 Ca 的浓度为 Ca 的测定值与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 中 Ca 浓度之差。

3 讨论

由于龟板中的含 Ca、P、Na、K 较高,在实验初

表 4 游离态钙的测定

Table 4 Determination of Ca^{2+}

温度/ ($^{\circ}\text{C}$)	Ca 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	P 测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	游离态 Ca/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	平均游离态 Ca ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)
20	2.6209	0.9376	0.7457	
50	1.4770	0.3446	0.7878	3837.6250
80	1.3352	0.2716	0.7920	
95	1.2532	0.2543	0.7446	

期发现若这 4 种元素与其他元素一起稀释到 50 mL 量瓶中测定时,结果读数很高,平行性不好,误差很大,因此考虑稀释样液或减少称量量的方法来避免,最后筛选出的方法为:测量 Na、K 时称取 0.100 0 g 样品,最终定容至 50 mL 量瓶;测量 Ca、P 时称取 0.050 0 g 样品,最终定容至 100 mL 量瓶。

化学干扰一般来自基体的酸度和共存元素。过强的酸度会抑制响应灵敏度,研究表明在 0.5%~20% HNO_3 的酸度条件下测定结果相差不大,本实验选择 2% HNO_3 介质,以保持标准溶液与样品溶液酸度和介质的一致性,从而消除空白溶液对测定样品的影响。由于龟板中富含多种元素,因此对测定有一定影响,在测定前经过波长扫描,发现样液曲线基线较高,以基线平缓处为背景测定样品,可获得满意的结果。

龟甲为乌龟的背腹甲,成骨骼形态,因此其中的 Ca、P 含量较丰富,而 Ca、P 以 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 形态存在,分析 Ca/P 物质的量比为 2。但是实验中发现无论是各浓度酸溶解样品还是水溶解样品,元素 Ca/P 测定值均大于 2,比值为 3 左右,因此可以初步判断在龟甲中,Ca 的存在形式不仅是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,应该还有游离态 Ca 的形态,而游离态 Ca 则是人体易于吸收的有益成分。从数据可以看出 Ca 与 P 的浓度随着温度升高而降低,这与磷酸钙的溶解性与温度呈负相关一致^[3],而游离态钙的浓度变化不大,微小的变化可以解释为结合钙与游离钙之间存在一定的动态平衡^[4]。由结果可见游离态钙在龟甲中含量较高。

参考文献:

- [1] 田柱萍,何邦平.中药材的药效与其所含微量元素关系的研究进展.微量元素与健康研究,2005,4(22):54-56.
- [2] Cunningham-Rundles S, McNeeley D F, Moon A. Mechanisms of nutrient modulation of the immune response. [J]. Allerg Clin Immunol, 2005,115(6):1119-1128.
- [3] 于兰塘,郝志华.乳品加工中热交换器结垢的形成与影响因素[J].中国乳品工业,2001,29(4):26-29.
- [4] 徐燕,程伟.清开灵注射液和珍珠母水解液中钙的测定及形态初探[J].中成药,2003,2(25):106-109.