

微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定6种蒙药中7种金属元素

张玉芬^{1*}, 韩娜仁花¹, 赵玉英¹, 许良²

1. 内蒙古民族大学 分析测试中心, 内蒙古 通辽 028043

2. 内蒙古民族大学化学化工学院, 内蒙古 通辽 028043

摘要: 目的 建立微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定6种清热解毒类蒙药中汞、铅、镉、砷、铜、锡和铝量的方法。方法 采用硝酸-水体积比5:1为溶样试剂,以微波消解和ICP-AES法同时测定上述7种元素。结果 各元素的平均回收率97.20%~108.96%,RSD 1.05%~3.51%,检出限2.04~14.09 μg/L。结论 该方法简便、迅速、准确,适用于蒙药中7种有害金属元素的同时测定。

关键词: 蒙药;微波消解;电感耦合等离子体原子发射光谱法;元素分析;金属元素

中图分类号: R286.014 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)04-0434-03

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.04.012

Determination of seven harmful metal elements in six kinds of Mongolian drug by microwave digestion ICP-AES

ZHANG Yu-fen¹, HANNA Ren-hua¹, ZHAO Yu-ying¹, XU Liang²

1. Analysis Center of Inner Mongolia University of Nationalities, Tongliao 028043, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Nationalities, Tongliao 028043, China

Key words: Mongolian drug; microwave digestion; ICP-AES; element analysis; metal elements

铅、镉、砷、汞、铜、锡和铝是对人体有害的金属元素,其中铅、镉、砷、汞、铜、锡属于重金属,重金属不能被生物降解,相反却能在食物链的生物放大作用下,成千万倍地富集,最后进入人体,在体内蓄积至一定量时可引起免疫系统障碍和多种功能损害,并影响人体的新陈代谢及正常的生理功能^[1-2]。铝虽然不是重金属,但是对人体的危害也逐渐受到人们的重视,铝量过高,将导致人的早期衰老,铝在脑中蓄积可引起大脑神经的退化,记忆力衰退,智力和性格也会受到影响,甚至呈现老年性痴呆。当体内铝蓄积量超过正常的5~16倍时,可抑制肠道对磷的吸收,干扰体内正常的钙、磷新陈代谢^[3]。因此,对蒙药中有害金属元素的分析鉴定已成为研究的热点。

重金属元素的测定方法主要有原子吸收光谱法^[4-5]、原子荧光法^[6]和等离子体发射光谱法^[7]等,单一的原子发射光谱法干扰大,且对某些元素的灵敏

度不够高,难以满足检测要求;原子荧光光谱法虽灵敏度高,但不能进行多元素分析。蒙药中的微量元素量较低、基体复杂,电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)利用元素发出的特征谱线进行测定,具有灵敏度高,干扰小,可同时或快速测定多种金属元素的优点,目前应用较广泛。本实验采用微波消解-ICP-AES法同时测定了6种清热解毒类蒙药中的汞、铅、镉、砷、铜、锡和铝7种有害金属元素的量,不但可为蒙药材生产中提供质量控制和安全性评价依据,而且可为蒙药临床用药的安全提供参考。

1 仪器与材料

Prodigy XP型高频电感耦合等离子体发射光谱分析仪(美国,俐曼公司);MWS-2型红外测温微波压力消解系统(德国Berghof公司);FA2004N型电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司)。三子散(批号100510)、利德日-7汤(批号080113)、

收稿日期: 2012-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30760299);内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2009MS0310);内蒙古民族大学科学技术研究项目

作者简介: 张玉芬(1977—),内蒙古通辽人,研究方向为光谱学与光谱分析。Tel: (0475)8314293 E-mail: zhyf103078@yahoo.com.cn

网络出版时间: 2013-01-08 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20130108.0927.001.html>

乌兰-3 (批号 90827)、德都古日古木-7 (批号 090525)、乌兰-10 (批号 090928) 和嘎布日-25 (批号 090704), 以上蒙药均购于蒙王大药房。

待测元素对照品储备液 (国家钢铁材料测试中心、钢铁研究院制); 所用硝酸, 水均为优级纯, 所用水为去离子水。

2 方法与结果

2.1 样品处理

用研钵研磨蒙药样品, 过 74 μm 筛子, 60 °C 下烘干 4 h。冷却后, 准确称取样品 0.5 g 放入干净的特氟隆消解罐中, 加入消解液 5 mL (硝酸-水 5 : 1), 按程序升温进行微波消解, 微波消解程序见表 1。消解完毕, 冷却至室温, 将消解液移至 50 mL 量瓶中, 用 1%稀硝酸定容至刻度。按消解样品同样的步骤制备空白溶液 2 份, 供 ICP-AES 测定。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure

升温步骤	功率 / W	时间 / min	温度 / °C
1	750	5	145
2	900	10	180
3	400	10	100

表 2 7 种元素的回归方程和检出限

Table 2 Linear regression equations and detection limits of seven elements

元素	特征谱线 / nm	回归方程	线性范围 / (mg·L ⁻¹)	检出限 / (μg·L ⁻¹)	相关性
汞	194.227	$Y=9.2098 \times 10^{-5} X + 1.1136 \times 10^{-3}$	0.0025~0.25	3.54	0.9996
铅	220.353	$Y=8.0667 \times 10^{-5} X + 0.064362$	0.0025~0.25	4.62	0.9999
镉	214.441	$Y=2.2160 \times 10^{-6} X - 9.6650 \times 10^{-4}$	0.0025~0.25	6.41	0.9999
砷	197.262	$Y=6.5422 \times 10^{-4} X - 1.8894 \times 10^{-4}$	0.0005~0.25	11.50	0.9992
铜	327.396	$Y=3.8332 \times 10^{-6} X + 0.066534$	0.1000~10.00	2.04	0.9999
锡	189.991	$Y=3.6494 \times 10^{-4} X + 0.31620$	0.1000~10.00	14.09	0.9993
铝	396.152	$Y=1.7817 \times 10^{-6} X + 0.038784$	0.1000~10.00	1.22	0.9999

1.29%、1.18%、1.16%、2.85%、1.94%

2.3.4 稳定性试验 取三子散消化供试液, 室温放置, 分别于 0、2、4、8、16、24 h 进样测定, 结果三子散的 RSD 分别为 1.03%、1.12%、1.23%、1.16%、1.17%、1.16%、1.13%。

2.3.5 重复性试验 取三子散消化供试液, 平行测定 5 次, 计算 RSD 分别为 1.17%、1.08%、1.05%、1.14%、1.09%、1.13%、1.16%。

2.3.6 回收率试验 取三子散消化供试液, 加入混合对照品溶液 (汞、铅、镉、砷、铜各 0.5 μg/mL, 锡 5 μg/mL, 铝 50 μg/mL), 计算各元素的回收率,

2.2 测试条件

射频功率 1.2 kW; 高频频率 27.02 MHz; 载气雾化器压力 220.64 kPa, 冷却气流量 20 L/min, 溶液提升量 1.2 L/min; 观察高度 15 mm; 光室温度 34 °C; 检测器温度 -15 °C; 积分时间 10 s, 3 次; 等离子观测方式: 水平观测, 绘制工作曲线并计算各元素的量。

2.3 方法学考察

2.3.1 测定元素的选择 在所测定蒙药样品中共存的元素较多, 量的差异较大, 所以选择信噪比高, 互相干扰小的谱线为特征分析线, 各金属元素及其特征谱线见表 2。

2.3.2 回归方程的建立及检出限的确定 将质量浓度为 1.0 g/L 的标准溶液稀释成各种质量浓度的对照品溶液, 在“2.2”项的条件下, 测量标准系列溶液, 绘制标准曲线。将“2.1”项处理过的空白溶液, 按与样品相同的方法测定 10 次, 得出 7 种元素的检出限。各元素的回归方程和检出限见表 2。

2.3.3 精密度试验 将混合对照品溶液 (汞、铅、镉、砷、铜各 0.5 μg/mL, 锡 5 μg/mL, 铝 50 μg/mL) 连续进样 5 次, 计算 RSD 分别为 3.39%、1.31%、

结果汞、铅、镉、砷、铜、锡、铝的平均回收率分别为 108.96%、101.58%、98.15%、103.17%、99.69%、97.20%、98.18%, RSD 分别为 3.51%、1.24%、1.45%、1.08%、1.05%、3.01%、2.07%。

2.4 样品测定

将微波消解处理好的不同清热类蒙药样品消化供试液用 ICP-AES 在“2.2”项的条件下进行检测, 结果见表 3。

检测结果表明, 6 种清热类蒙药中德都古日古木-7 和乌兰-10 中的汞量, 德都古日古木-7、乌兰-3 和乌兰-10 中铅量, 乌兰-3 中镉量均高于《中国药典》

表3 不同蒙药中有害金属元素量

Table 3 Contents of harmful metal elements in different Mongolian drugs

蒙药	质量分数 / (mg·kg ⁻¹)						
	汞	铅	镉	砷	铜	锡	铝
三子散	0.17	1.40	0.04	0.13	6.01	—	16.42
利德日-7汤	0.18	4.23	0.08	0.09	11.59	—	49.73
乌兰-3	0.15	28.56	0.40	0.12	10.43	—	281.39
德都古日古木-7	0.75	5.76	0.20	0.04	6.49	0.08	152.71
乌兰-10	0.18	1.58	0.12	0.09	7.21	—	51.34
嘎布日-25	0.69	6.48	0.16	—	8.99	0.43	73.35

2010年版一部对药材中重金属汞、铅、镉量的规定(汞 ≤ 0.2 mg/kg、铅 ≤ 5.0 mg/kg、镉 ≤ 0.3 mg/kg^[7]), 6种清热类蒙药中砷、铜量均低于《中国药典》2010年版一部中对药材中重金属砷、铜量的规定(砷 ≤ 2.0 mg/kg、铜 ≤ 20.0 mg/kg^[8]), 6种清热类蒙药中铝的量均很高, 德都古日古木-7和嘎布日-25中检出了锡, 但量很低, 目前铝、锡尚未建立限量规定。

3 讨论

蒙药是内蒙古卫生事业的特色和优势, 符合当今世界的“回归自然、崇尚绿色”的时尚, 现在蒙药已走向国内其他省市, 并且在服用蒙药传统的国家, 蒙古、俄罗斯、东欧等拥有一定市场。但是由于环境的污染以及药材种类的自身特点, 某些蒙药中可能含有镉、汞、铅、铜、砷、锡等有害元素, 蒙药中有害元素的污染已严重影响了蒙药的发展。

微波消解是一种新的快速溶样技术, 具有自动化程度高、精确控温度、消化彻底、空白值低、节省时间和溶剂、安全性高、密闭性好等优点, 已在样品前处理中得到广泛应用。特别适用于含有易挥发元素(如砷、汞等)样品的消化。ICP-AES是近年来发展迅速的一种新兴元素分析手段, 具有快速、灵敏、相对干扰小、可同时测定多种元素等优点。

样品的消化, 曾采用HNO₃-H₂O₂体积比2:3和硝酸-水体积比5:1为溶样试剂, 2种溶样试剂, 均能将样品消化彻底, 但是考虑到节省成本, 本试验采用硝酸-水体积比5:1为溶样试剂。

本实验采用微波消解技术, ICP-AES法测定了6

种清热类蒙药德都古日古木-7、乌兰-3、三子散、利德日-7汤、嘎布日-25和乌兰-10中的汞、铅、镉、砷、铜、锡和铝中7种有害元素的量。在仪器最佳工作条件下, 各金属元素的加样回收率97.20%~108.96%, RSD在1.05%~3.51%, 检出限2.04~14.09 μ g/L。该方法简便快速, 精密度好, 准确率高, 节省试剂, 缩短检测周期, 工作效率高, 可用于蒙药中重金属元素的分析。

参考文献

- [1] 骆新峥. 食品中常见的重金属污染及检测技术研究进展 [J]. 质量技术监督研究, 2010(6): 39-43.
- [2] 李玉, 冯志华, 李谷祺, 等. 海产品中重金属汞、镉、铅对人体健康的潜在风险评价 [J]. 食品科学, 2010, 31(21): 390-393.
- [3] 黄作明, 黄珣. 微量元素与人体健康 [J]. 微量元素与健康研究, 2010, 27(6): 58-62.
- [4] 李春丽, 周国英, 胡凤祖, 等. 原子吸收光谱法测定不同采收时间栽培与野生羌活药材中微量元素的含量 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 1122-1125.
- [5] 孙艳, 赵余庆. 药食同源品中重金属的检测方法与思考 [J]. 中草药, 2011, 42(11): 2351-2359.
- [6] 李银保, 张道英, 彭湘君, 等. 原子吸收光谱法及原子荧光光谱法测定中药丹参中五种金属元素 [J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(1): 20-24.
- [7] 闫清华, 杨理, 杨利娟. 微波消解 ICP-AES 检测 6 种清热解毒类中草药中 14 种常微量元素 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(7): 1393-1396.
- [8] 中国药典 [S]. 一部. 2010.