

研究报告

用 ICP-MS 法测定四个不同地区泽泻中微量元素的含量*

邱招钗, 杨妙峰, 何 鹰, 王小如

(厦门大学现代分析科学教育部重点实验室, 福建, 厦门 361005)

摘 要 本文采用电热板-HNO₃-H₂O₂ 消解体系, 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法对分别产于福建建瓯、福建龙海、江西彭山、四川罐县等四个不同地区的泽泻进行微量元素的定量分析。通过数据处理统计, 对泽泻中微量元素含量测定的结果、方法的准确性及其应用进行初步探讨。

关键词 ICP-MS; 泽泻; 微量元素

Measuring trace elements in *Alisma orientalis* (Sam) juzep from four districts with ICP-MS

Qiu Zhaochai, Yang Miaofeng, He Ying, Wang Xiaoru

(The key Laboratory of Analytical Science of MOE, Xiamen University, Xiamen, Fujian, 361005)

Abstract ICP-MS analytical technique has been used to measure the content of multi-elements in *Alisma orientalis* (Sam). Juzep, samples with the electrothermal plate and HNO₃-H₂O₂ dissolved system. The samples come from four districts: Jian'ou of Fujian province, Longhai of Fujian province, Pengshan of Jianxi province and Guanxian of Sichuan province. According to the data processing, we discuss the different content of trace elements from the selective four districts. evaluate the accuracy of this method and debate the application primarily.

Key words ICP-MS; *Alisma orientalis* (Sam) Juzep; Trace elements

中药泽泻为泽泻科植物泽泻 *Alisma orientalis* (Sam). Juzep. 的块茎, 为利水渗湿之要药, 神农本草列为上品; 2000 版药典收载, 泽泻用于治疗小便不利、水肿胀满、高血脂、痰饮眩晕及淋浊等症。有抑制动脉粥样硬化、降血脂、利尿、降血压、抗脂肪肝等药理作用, 是最常见的中药之一^[1], 主产于福建、四川、江西等地。近年来的大量研究表明, 中药对防治人体疾病有重要作用, 其原因除了有效有机成分外, 多种无机元素, 尤其是微量元素与其疗效密切相关。

用于测定中草药中微量元素的方法很多, 有分光光度法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、荧光分析法、质谱法及毛细管电泳法等^[2]。这些方法大多只能单个元素测定, 每测一种元素均需配一种标准曲线, 分别测定, 操作烦琐, 对灯源的要求较高, 且对于一些痕量元素无法测定。而电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是将 ICP 与质谱相连接, 通过

高速顺序扫描分离测定所有离子, 扫描元素质量数范围从 6 到 260, 并通过高速双通道分离后的离子进行检测, 浓度线性动态范围达 9 个数量级。可同时测定含量差别较大的各组分, 具有简便、快速、精密度高及准确性好等优点; 还可以与其它技术如 HPLC、HPCE、GC 等分离技术联用进行元素的形态、分布、特性等分析, 从而对微量元素的作用机理作进一步的研究, 是目前中药痕量元素分析的一个最强有力的工具。

1 材料与方 法

1.1 样品的来源与处理

泽泻: 分别采于福建建瓯、福建龙海、江西彭山、四川罐县。

样品处理: 将一定干度的块茎泽泻样品于粉碎机中粉碎, 过 60 目筛, 取适量放进烘箱中于 60℃

* 国家自然科学基金重点项目; 福建省中药质量控制重点项目。

下,保持 15 小时,取出后放入干燥器中降温至室温。准确称取干燥后的样品 $0.2000\sim 0.3000\pm 0.002$ g 三份,置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 优级纯 HNO_3 , 盖上表面皿,过夜预消解。再置于电热板上加热消解至近干,取下加 2mL H_2O_2 溶液,继续加热消解至溶液澄清、透明,用超纯水洗涤杯壁及表面皿多次,冷却后定容 50 mL。同时作相应的标准物质及空白平行试验。

1.2 试剂与仪器

实验所用的化学试剂均匀优级纯或分析纯 (HNO_3 , H_2O_2); 水为二次去离子水经 Milli-Q 型净水器制得超纯水,电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega$; 混合标准储备液:每个元素均为 $100\mu\text{g}/\text{mL}$,工作曲线用 2% HNO_3 稀释混合标准储备制备成浓度为: 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 ng/mL 的工作溶液,绘制工作曲线,以国家级标准物质 GBW07603—人发和 GBW07605—茶叶(地矿部物化探研究所)进行方法验证。

实验使用的玻璃器皿都用 10% HNO_3 溶液浸泡 48 小时以上;用 SC404 型可调温电热板(电功率为 1200~3800W)作为消解装置;以美国 Aglient 公司提供 HP4500 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析仪(选择一定优化后的工作参数)作为分析技术。

表 1 ICP-MS 测量条件与参数

参数	设定值	参数	设定值
正向功率	1200 W	样品提升速率	1.0 mL/min
采样深度	6.8 mm	分析模式	定量方式
等离子体气流速	16 L/min	单位质量数采集点数	3
辅助气流量	1.0 L/min	数据采集模式	跳峰
载气流速	1.05 L/min	驻留时间	30 ms
采样锥孔径	1.0 mm	数据采集重复次数	3
截取锥孔径 r	0.8 mm	积分时间	0.1000 s

注:测定的元素包括:K, Ca, Mg, Fe, Co, Ni, Zr, Cu, Sr, Se, V, Cr, Cd, Pb, Mn, As, Mo。

2 结果与讨论

2.1 工作曲线的制作

用标准储备液制备浓度为: 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 ng/mL 的工作溶液,绘制工作曲线,其回归系数均 ≥ 0.999 ,每次使用前配制。

2.2 四个地区泽泻微量元素测定结果

在选择仪器条件下,用 ICP-MS 法测定中药泽泻中多种微量元素含量,每个样品平行消解 3 份;每份样品平行测定 3 次,计算其平均值和相对标准偏差 (RSD%),结果如表 2 所示。

表 2 四个产地泽泻中微量元素含量的 ICP-MS 测定结果 (单位: $\mu\text{g}/\text{g}$)

元素	福建建瓯	RSD%	福建龙海	RSD%	江西彭山	RSD%	四川灌县	RSD%
K	4139	7.1	3432	6.2	3974	2.4	3580	6.8
Mg	2324	0.7	2156	1.6	1581	0.4	1630	0.6
Ca	1190	1.9	994.1	3.1	850.6	3.5	961.0	3.7
V	0.025	6.0	0.015	2.2	0.027	2.7	0.038	2.0
Cr	0.359	5.0	0.331	2.2	0.386	0.9	0.367	0.3
Mn	160.8	0.8	238.6	1.4	66.3	0.3	67.2	1.1
Fe	70.0	1.0	42.6	0.6	33.0	0.6	38.1	2.2
Co	0.247	3.3	0.179	1.8	0.051	0.6	0.066	0.5
Ni	1.22	1.9	1.24	3.3	0.550	7.0	1.06	3.1
Cu	12.0	1.2	8.33	1.0	10.1	1.0	13.1	1.0
Zn	53.5	2.2	52.9	0.2	36.8	6.2	49.6	3.7
As	0.160	0.3	0.131	7.3	0.347	2.3	0.137	6.2
Se	0.018	5.2	0.026	4.4	0.037	3.4	0.025	3.4
Sr	9.17	0.9	8.74	1.2	5.37	0.9	4.37	1.8
Mo	0.096	3.1	0.060	5.1	0.092	3.0	0.098	1.3
Cd	0.090	2.4	0.130	4.0	0.126	0.4	0.291	3.3
Pb	0.300	1.3	0.413	4.6	0.192	4.1	0.269	1.2

从表 2 结果可看出, 泽泻中含有的元素种类非常丰富, 各元素之间含量的大小差别极大, 约 4139~0.018 $\mu\text{g/g}$, 而 ICP-MS 分析技术恰能满足这一需要; 各元素测定结果的 RSD% 均在 0.3~7.3 范围, 精密度满足微量元素的分析, 说明泽泻中微量元素的测定结果准确可靠。为保证所有被测定元素含量都在工作曲线范围内, 在测定含量较高的元素时, 待测溶液要适当稀释。

2.3 营养元素含量的比较

中草药中各种微量元素的含量各不相同, 影响中草药微量元素含量的因素众多; 有中药的品种、产地、天然和人工栽培品、采收期、药用部位及炮制方法等^[3]。在其他条件相似的情况下, 四个不同产地的样品中, 其中 K、Ca、Mg、Fe、Cr、Sr、Mn 等营养元素的含量差别较大, 但每个样品中各元素含量大小基本符合 $\text{K} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Sr}$ 。说明虽然产地、土壤及环境不同, 可泽泻对各元素的吸收、富集具有一定的平衡关系。

2.4 重金属含量的比较

中药材重金属含量超标是影响中药出口、中药进入国际市场的中药制约因素之一。重金属通常是指比重在 5 以上的金属, 从食品卫生角度主要限制的是铬、镉、铜、铅、汞等 5 种金属元素, 中药材重金属主要来源于生长的土壤^[4]。从表 2 的结果可以看出, 四个地区泽泻样品的各个重金属元素的含量大小有所差别, 但均未超过自 2001 年 7 月 1 日起实施的《药用植物及制品进出口绿色行业标准》(WM2-2001) 中规定的重金属及砷盐含量标准。

2.5 四个地区泽泻中主要元素含量的比较

上述测定结果表明, 在四个不同产地的泽泻样品中, 钾、镁两种元素含量均较高, 但各地区之间有所差别, 其中福建瓯地区样品中这两种元素的含量最高。以镁元素为例, 各地区的含量大小为: 福建建瓯 > 福建龙海 > 四川潼县 > 江西彭山。医学研究表明: 镁缺乏是高血压、心脏病、动脉粥样硬化形成的因素之一。由于镁缺乏使血胆固醇水平升高, 中小动脉内膜及内膜下弹力层受损, 并促使血管壁内钙离子聚集, 从而导致或加重动脉粥样硬化斑块的形成, 增加镁含量则能够降低血浆中 β -脂蛋白及胆固醇的含量, 抑制动脉粥样硬化的发生。同时镁能预防高血压和降低高血压; 还能维持心肌生物电平衡^[5]。这些作用与泽泻的临床药理作用相符。此

外, 泽泻中还含有的大量钾盐与泽泻的利尿、消肿的另一功能又有一定的相符^[6]。而中药材的临床药效与其地道性有着密切的联系。

3 结 语

现代研究表明, 中草药微量元素对人体健康有重要意义, 其药理作用是有机有效成分与微量元素共同或协同作用的结果^[7]。同时中医药产品要走向国际市场, 产品的质量控制理论上必须提供和世界检测水平相符的可靠数据。因此, 建立准确、简便、快速的中药微量元素的含量测定方法及其相应的元素化学形态的表征方法, 对中药产业的发展起重要作用^[8]。本文采用电热板及 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 酸体系消解方法, 用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析技术同时测定中草药泽泻中十几种微量元素的含量, 以国家级标准物质 GBW07603-人发和 GBW07605-茶叶 (地矿部物化探研究所) 进行方法验证。从测定结果的 RSD% 表明, 该法具有测量准确度高, 数据可靠的优点, 且操作简便、快速, 可用于大批量样品中多种微量元素的含量的同时测定, 是当前检测水平较高的元素分析技术之一。本实验室已将此法应用于测定甘草、丹参、佛手、穿心莲及广藿香等中草药中微量元素的测定, 为中草药的质量控制和 GAP 的实施提供理想的理论依据。

参 考 文 献

- [1] 张桥, 吴启南. 中药泽泻现代研究展望. 基层中药杂志, 2002, 16 (1).
- [2] 王刚, 陈荣达, 林炳承等. 中药中微量元素测定的研究进展. 药物分析杂志, 2002, 22 (2): 151.
- [3] 周祖文. 影响中药微量元素的相关因素研究概论. 微量元素与健康研究, 2002, 19 (1).
- [4] 陈兴福, 刘玲. 解决中药材重金属含量超标的栽培措施. 中药研究与信息, 2002, 5 (4).
- [5] 刘金香. 生命元素镁保护心脏的功能及其机理. 微量元素与健康研究, 2001, 18 (4) 75-76.
- [6] 彭贤, 黄舒, 邱香秀等. 泽泻属植物化学成分与药理活性. 国外医学·植物学分册, 2002, 15 (5).
- [7] 强玲, 王春艳. 甘草中微量元素与药理作用的关系. 中医药信息, 2002, 19 (1).
- [8] 惠寿年, 董阿玲. 国内对甘草化学成分的研究进展. 中草药, 1999, 30 (4): 217.