

ICP-MS 测定两种一枝黄花中 12 种微量元素

杨立业, 王 斌, 于春光, 曲有乐, 童国忠

(浙江海洋学院食品与药学院, 浙江 舟山 316004)

摘要:为确定两种一枝黄花中微量元素的差异,建立了微波消解-ICP-MS法,测定加拿大一枝黄花与一枝黄花中 Ca、Mg、P、Fe、Mn、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、Hg 和 Pb 12 种微量元素。方法的加标回收率为 95.2%~107.1%,相对标准偏差在 2.5%~8.9%之间,检出限在 0.002~0.057 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,该方法具有良好的准确度和精密度。分析结果表明,加拿大一枝黄花与一枝黄花均含有 Ca、Mg、P、Mn 和 Fe 元素,前者中 Ca、Cr、Mn、Zn、Pb、Ni 含量较高,而后者中的 Mg、P、Fe、Cu、Se 含量较高。

关键词:加拿大一枝黄花;一枝黄花;微量元素;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

中图分类号:O 657.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2010)02-0094-04

Determination of 12 Trace Elements in *Solidago canadensis* and *Solidago decurrens* by ICP-MS

YANG Li-ye, WANG Bin, YU Chun-guang, QU You-le, TONG Guo-zhong
(School of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316004, China)

Abstract: A method for determination of the contents of 12 trace elements in *Solidago canadensis* and *Solidago decurrens* was developed by ICP-MS using microwave digestion. The matrix effect and signal drift were compensated by using the internal standard elements (Ge and Bi). The precision of measurement ranges from 2.5% to 8.9% in terms of relative standard deviation. The recoveries and the limits of detection are in the range of 95.2%—107.1% and 0.002—0.057 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectively. It indicated that the proposed method has the advantages of simplicity speediness and sensitivity. The analytical results indicated that there were comparatively rich elements in *Solidago canadensis* and *Solidago decurrens*, such as Ca, Mg, Fe, Mn and P, especially the concentration of Ca, Mg and P. In addition, a comparison of the contents of trace elements between *Solidago canadensis* and *Solidago decurrens* indicated that *Solidago canadensis* was rich in the trace elements such as Ca, Cr, Mn, Zn, Pb and Ni, and *Solidago decurrens* was rich in the trace elements such as Mg, P, Fe, Cu and Se.

Key words: *Solidago canadensis*; *Solidago decurrens*; trace element; inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS)

加拿大一枝黄花 (*Solidago canadensis* L.) 与一枝黄花 (*Solidago decurrens* L.) 均为菊科 (Compositae) 一枝黄花属 (*Solidago*) 植物。在我国, 一枝黄花作为传统中药, 用于急、慢性肾炎、感冒、急性咽喉炎、扁桃体炎、疮疖肿毒的治疗^[1]; 加拿大一枝黄花在欧美也有百年药用历史, 用于慢性肾炎、膀胱炎、尿结石、风湿、糖尿病的治疗^[2-4], 两者药效具有一定的相似性。20 世纪 30 年代中期, 加拿大一枝黄花作为庭院装饰植物引入我国, 现已在野外大量逸生, 在长三角地区造成了极大的生态灾难^[5]。因此, 研究两者的药效物质基础, 探讨加拿大一枝黄花替代一枝黄花药用的可行性, 具有开发资源和保护环境的双重功效。

微量元素是中药药性物质基础的重要组成部分^[6]。长期以来, 人们对中药有效成分的研究偏重于有机成分, 随着对中药成分的深入研究, 无机成分尤其是微量元素, 日益被人们所重视^[7]。目前, 加拿大一枝黄花与一枝黄花微量元素的研究未见报道。因此, 本工作采用微波消

解-电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 对加拿大一枝黄花与一枝黄花中 Ca、Mg、P、Fe、Mn、Ni、Cu、Zn、Se、Cr、Hg 和 Pb 12 种微量元素含量进行测定, 并将二者的含量进行比较。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent ICP-MS 7500 电感耦合等离子质谱仪; 美国 Agilent 公司产品; Milli-Q50 超纯水系统; 美国 Millipore 公司产品; 高压消解罐: 浙江正宏公司产品。玻璃器皿均在体积百分含量为 10% 的 HNO₃ 中浸泡, 再用去离子水及超纯水洗净, 备用。

HNO₃、H₂O₂: Merke 公司提供; 实验用水均为超纯水 (18.2 MΩ·cm); 待测元素标准使用液 (浓度均为 1 g·L⁻¹); 国家标准物质研究中心提供。

ICP-MS 仪器的操作条件和数据采集参数列于表 1。

表 1 ICP-MS 仪器的操作条件和数据

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

ICP 系统		MS 系统	
功率/W	1 350	采样锥孔径/mm	1.0
频率/MHz	27.1	截取锥孔径/mm	0.8
冷却气流/(L·min ⁻¹)	15	采样深度/mm	8.0
辅助气流/(L·min ⁻¹)	1.0	四极杆区真空度/Pa	6.7×10 ⁻²
载气流/(L·min ⁻¹)	1.2	检测器区真空度/Pa	6.7×10 ⁻⁴
蠕动泵转速/(r·min ⁻¹)	90	分辨率/u	0.8
样品提升率/(mL·min ⁻¹)	1.5	单峰测量时间/s	0.4

1.2 样品采集

实验用加拿大一枝黄花于 2008 年 10 月盛花期采自浙江省舟山市定海区郊区, 一枝黄花购于福建省莆田市, 种属由山东中医药大学周凤琴教授鉴定。标本存放于浙江海洋学院食品与药学院生药学实验室。

1.3 样品处理^[7]

样品阴干后放入烘箱中保持 70~80 °C 干燥约 4 h, 取出粉碎过 60 目筛。准确称取 0.500 0 g 加拿大一枝黄花与一枝黄花样品粉末于干净的聚四氟乙烯消解罐中, 加入 10 mL HNO₃ 和 2 mL H₂O₂, 盖上聚四氟乙烯盖子, 放置过夜。

次日控制温度 150 °C 进行消解 6 h, 冷却后将消解液转移至 25 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度待测, 同时做样品空白。

2 结果和讨论

2.1 内标元素的选择^[9-10]

ICP-MS 分析过程中, 分析信号会随时间而发生漂移, 而且分析样品时基体效应明显, 被测物信号会出现抑制或增强效应, 这些问题的解决可通过选用适当的内标元素来实现。实验根据质量数相近、电离电位相近和沸点相近的内标元

素选择的原则,选择 Ge 和 Bi 作为待测元素的内标。

2.2 标准曲线

根据实验,配制的元素标准工作溶液分为 3 组:1)Ca、Mg、P、Mn、Fe 元素的标准浓度分别为 100.0, 500.0, 1 000.0, 2 500.0, 5 000.0, 10 000 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;2)Cr、Cu、Zn 元素的标准浓度分别为 5.0, 15.0, 25.0, 35.0, 45.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;3)Pb、Ni、Se、Hg 元素的标准浓度分别为 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在选定的仪器操作条件下测定标液,绘制元素的标准曲线。结果表明,所测元素在标准工作溶液浓度范围内呈线性关系,相关系数在 0.999 0~1.000 0 之间,测定结果列于表 2。

表 2 测定元素的线性方程与相关系数

Table 2 Regression equations and correlation coefficients of calibration curves

被测元素	回归方程	相关系数
Mg	$y=2.435 \times 10^3 x - 2.081 \times 10^3$	1.000 0
P	$y=5.173 \times 10^3 x + 3.109 \times 10^3$	0.999 6
Ca	$y=4.324 \times 10^3 x + 1.243 \times 10^3$	0.999 6
Cr	$y=3.453 \times 10^3 x - 1.082 \times 10^3$	1.000 0
Mn	$y=3.506 \times 10^5 x - 7.978 \times 10^5$	0.999 6
Fe	$y=2.229 \times 10^3 x + 1.301 \times 10^3$	1.000 0
Cu	$y=1.565 \times 10^4 x + 1.991 \times 10^4$	0.999 3
Zn	$y=5.367 \times 10^3 x + 6.458 \times 10^3$	0.999 9
Hg	$y=2.513 \times 10^3 x - 1.186 \times 10^3$	0.999 5
Pb	$y=1.510 \times 10^4 x + 4.238 \times 10^4$	0.999 8
Se	$y=1.277 \times 10^4 x - 5.252 \times 10^4$	1.000 0
Ni	$y=2.610 \times 10^3 x + 9.599 \times 10^3$	1.000 0

2.3 方法检出限、精密度和加标回收率测定实验

按实验方法制备样品空白溶液,重复测定 6 次,取 3 倍标准偏差所对应的浓度为各元素的检出限,并进行相对标准偏差分析,结果列于表 3。

结果表明,12 种元素检出限在 0.002 ~ 0.057 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,能很好的满足分析要求。

为考察方法的可靠性,对实验结果进行回收率考察,结果列于表 4。结果表明,12 种元素平均回收率在 95.2%~107.1% 之间,可满足实验要求。

2.4 样品测定结果

按上述标准物质的测定方法,采用 ICP-MS 分别测定加拿大一枝黄花与一枝黄花试样中 12 种微量元素的含量,测定结果列于表 5。

结果表明,加拿大一枝黄花与一枝黄花均含有 Ca、Mg、Fe、Mn 和 P 等元素。其中 Ca、Zn、Fe 和 Cu 具有消炎、消肿和解毒作用,这与两种一枝黄花抗炎的功效相一致。Mn 是体内多酶体系中重要的构成元素,对于胰岛素的合成是必不可少的,这与加拿大一枝黄花运用于糖尿病的治疗相一致;Fe 是构成血红蛋白、过氧化氢酶的重要成分,也是很多酶的活性部分,其缺乏可造成各种器官的生理异常及生理变异;Zn 是人体中 70 多个不同种属的酶的组成成分,参与糖类、脂类、蛋白质、核酸的合成与降解,可提高机体免疫力。对微量元素的含量比较发现,加拿大一枝黄花中的 Ca、Cr、Mn、Zn、Pb、Ni 含量较高,而一枝黄花中的 Mg、P、Fe、Cu、Se 含量较高。

2.5 讨论

中药微量元素是临床用药的重要物质基础之一,其含量不仅为中药材质量控制提供理论依据,也为进一步研究中药作用机理、开发新药资源提供数据支持。实验结果表明,加拿大一枝黄花与一枝黄花中的 12 种微量元素与其药效存在一定的联系,但是两者在微量元素含量上存在一定的差异,而且本实验选取的样品采自不同产地,对于测试结果也有一定影响。因此,后续研究将对同一产地的两种一枝黄花及不同产地的同一种一枝黄花进行分析,为加拿大一枝黄花资源替代一枝黄花资源的可行性提供更全面的数据支持。

表 3 样品的检出限

Table 3 Determination limits of detection

被测元素	Mg	P	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Hg	Pb	Se	Ni
检出限/ ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.003	0.005	0.004	0.016	0.008	0.002	0.024	0.017	0.038	0.057	0.021	0.032

表 4 样品回收率和相对标准偏差 ($n=6$)Table 4 Results of recovery and RSD ($n=6$)

被测元素	加入量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率/%	RSD/%
Mg	2.500	2.530	101.2	4.3
P	5.000	4.915	98.3	5.1
Ca	5.000	4.885	97.7	2.7
Cr	2.500	2.395	95.8	7.5
Mn	5.000	4.920	98.4	8.3
Fe	5.000	4.760	95.2	2.7
Cu	2.000	2.094	104.7	3.3
Zn	5.000	4.955	99.1	4.7
Hg	0.050	0.0524	104.7	8.9
Pb	0.050	0.536	107.1	7.6
Se	0.200	0.194	98.2	2.5
Ni	1.000	1.006	100.6	3.1

表 5 加拿大一枝黄花与一枝黄花试样中 12 种微量元素的含量

Table 5 Contents of trace elements in samples by ICP-MS

元素	测量同位素	内标元素	加拿大一枝黄花元素含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	一枝黄花元素含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Mg	24	^{72}Ge	3 975.30	4 107.08
P	31	^{72}Ge	687.55	765.21
Ca	43	^{72}Ge	7 984.05	7 178.67
Cr	53	^{72}Ge	17.36	7.63
Mn	55	^{72}Ge	155.42	121.31
Fe	57	^{72}Ge	137.58	169.37
Cu	63	^{72}Ge	9.43	21.46
Zn	66	^{72}Ge	33.51	15.77
Hg	202	^{209}Bi	<0.00	<0.00
Pb	208	^{209}Bi	2.55	1.73
Se	82	^{72}Ge	0.32	0.76
Ni	60	^{72}Ge	3.72	2.38

参考文献:

- [1] 中国植物志委员会编. 中国植物志 74 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 72.
- [2] APATI P, SZENTMIHALYI K, KRISTO S T, et al. Herbal remedies of Solidago- correlation of

phytochemical characteristics and antioxidative properties[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003, 32 (4/5): 1 045-1 053.

(下转第 102 页)