

中图分类号: R917; R927 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2023)08-0065-05
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2023.08.015



超级微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定 禹余粮药材中9种元素含量*

冷崇姣¹, 刘清士^{2△}, 揭定华¹, 赵贵琴¹, 侯小梅¹

(1. 重庆市永川食品药品检验所, 重庆 402160; 2. 杭州谱育科技发展有限公司, 浙江 杭州 311300)

摘要:目的 建立同时测定禹余粮药材中9种元素含量的超级微波消解电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法。方法 优选的消解程序为50 mg药材粉末样品中加入超纯水1 mL、硝酸0.5 mL、盐酸1.5 mL及氢氟酸2 mL,在240 °C、3.5 MPa条件下消解30 min。ICP-OES仪射频功率1150 W,雾化气流量0.7 L/min,冷却气流量12 L/min,辅助气流量1.0 L/min,轴向观测,分析泵速30 r/min, PFA同心雾化器, PFA旋流雾化室,重复3次,检测波长分别为396 nm(铝)、259 nm(铁)、257 nm(锰)、251 nm(硅)、193 nm(砷)、220 nm(铅)、194 nm(汞)、214 nm(镉)、327 nm(铜)。结果 铝、铁、锰、硅质量浓度在0~20 μg/mL,砷、铅、汞、铜质量浓度在0~10 μg/mL,镉质量浓度在0~4 μg/mL范围内与信号强度线性关系良好;各元素的检测限为0.1~13.8 μg/L;精密度试验结果的RSD为1.02%~3.85%(n=6),砷、汞、镉未检出;平均提取回收率为96.28%~103.92%,RSD为0.91%~4.98%(n=6)。结论 所建方法可用于测定禹余粮药材中9种元素含量,结果准确,且简单、高效、环保。

关键词:矿物药;禹余粮;重金属元素;超级微波消解;电感耦合等离子体发射光谱法;含量测定

Simultaneous Determination of Nine Elements in Limonitum by Super Microwave Digestion Combined with ICP-OES

LENG Chongjiao¹, LIU Qingshi², JIE Dinghua¹, ZHAO Guiqin¹, HOU Xiaomei¹

(1. Yongchuan District Institute for Food and Drug Control, Chongqing, China 402160; 2. Hangzhou Puyu Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, China 311300)

Abstract: Objective To establish a super microwave digestion combined with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) method for the simultaneous determination of nine elements in limonitum. **Methods** The optimal digestion procedure was as follows: adding 1 mL of ultra-pure water, 0.5 mL of nitric acid, 1.5 mL of hydrochloric acid, and 2 mL of hydrofluoric acid to a 50 mg limonitum powder sample, and digesting for 30 min at 240 °C and 3.5 MPa. The RF power of the ICP-OES instrument was 1150 W, the flow rate of atomization gas was 0.7 L/min, the flow rate of cooling gas was 12 L/min, and the flow rate of auxiliary gas was 1.0 L/min. Axial observation was performed, the analysis pump speed was 30 r/min, the PFA concentric atomizer and the PFA swirling atomization chamber were adopted for three times, the detection wavelength was set at 396 nm (aluminum), 259 nm (iron), 257 nm (manganese), 251 nm (silicon), 193 nm (arsenic), 220 nm (lead), 194 nm (mercury), 214 nm (cadmium), and 327 nm (copper), respectively. **Results** The linear range of aluminum, iron, manganese, and silicon was 0-20 μg/mL, the linear range of arsenic, lead, mercury, and copper was 0-10 μg/mL, and the linear range of cadmium was 0-4 μg/mL. The limit of detection (LOD) of each element was in the range of 0.1-13.8 μg/L. The RSD of the precision tests was in the range of 1.02%-3.85% (n=6), and arsenic, mercury, and cadmium were not detected. The average recovery rate of each element was in the range of 96.28%-103.92%, and the RSD was in the range of 0.91%-4.98% (n=6).

Conclusion The established method is accurate, simple, efficient, and environmentally friendly, which can be used to determine the content of nine elements in limonitum.

Key words: mineral medicine; limonitum; heavy metal elements; super microwave digestion; ICP-OES; content determination

禹余粮始载于《神农本草经》^[1],为我国应用较早且常用的矿物药。其属氢氧化物类矿物褐铁矿,主要成分为碱式氧化铁[FeO(OH)]^[2],色黄,味甘,有固下止泻、止带止血功效,主治久泻久痢、便血崩漏、赤白带下等症^[3-4]。由于禹余粮原矿物的成因复杂,通常由多种

矿物沉积、淋滤浸染或风化蚀变后形成,导致不同产地、不同成因的禹余粮成分比例不一,其主要成分含量差异较大,且形成过程中重金属还可能因沉积含量超标^[4-5]。2020年版《中国药典(一部)》记载的鉴别方法为药材样品中加入盐酸后滤液显铁盐^[6],但并未对禹余

*基金项目:重庆市永川区自然科学基金[2022yc-lhzz10003]。

第一作者:冷崇姣,女,大学本科,高级工程师,研究方向为药物质量控制,(电子信箱)604033643@qq.com。

△通信作者:刘清士,女,硕士研究生,工程师,研究方向为光谱仪器应用方法开发,(电子信箱)18846133538@163.com。

粮药材中铁等重金属含量作限量要求,导致市场上该药材品种来源较混乱,质量参差不齐,真假难辨^[7]。获得药用禹余粮中铁等重金属的含量信息,将对建立有效的矿物药质量安全管控标准提供参考。为此,本研究中建立了同时测定矿物药禹余粮中多种元素含量的超级微波消解电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法,并先对超级微波消解的关键条件进行优化,缩短药材样品前处理时间,且有效避免硅、汞等易损失元素在前处理过程中的挥发损失。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

EXPEC 6500型电感耦合等离子体发射光谱仪、EXPEC 790S型超级微波消解仪(配备8位消解管),均购自杭州谱育科技发展有限公司。

1.2 试剂

铁(Fe, GSB04-1726-2004),铝(Al, GSB04-1713-2004),硅[Si, GSB04-1752-2004(a)],锰(Mn, GSB04-1736-2004),砷(As, GSB04-1714-2004),铅(Pb, GSB04-1724-2004),汞(Hg, GSB04-1729-2004),镉(Cd, GSB04-1721-2004),铜(Cu, GSB04-1725-2004)等元素标准溶液,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,质量浓度均为1 000 mg/L;盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、硼酸均为分析纯,水为超纯水。禹余粮块状药材(购于四川荷花池中药材市场,3批,其中禹余粮-1,2,3分别为沉积型、蚀变残留型、淋滤浸染型),经我所药品室揭定华主任鉴定为正品。

2 方法与结果

2.1 试验条件及优化

试验条件:射频功率1 150 W;雾化气流量0.7 L/min;冷却气流量12 L/min;辅助气流量1.0 L/min;轴向观测;分析泵速30 r/min;PFA同心雾化器;PFA旋流雾化室;重复3次;检测波长分别为396 nm(Al)、259 nm(Fe)、257 nm(Mn)、251 nm(Si)、193 nm(As)、220 nm(Pb)、194 nm(Hg)、214 nm(Cd)、327 nm(Cu)。

消解试剂体系的选择与优化:HCl和HNO₃可消解药材样品中的无机物,配合HF消解矿石中的硅酸盐,可实现对药材样品的完全消解^[8-9]。样品前处理过程中在保证超级微波消解试验条件(预加压4.0 MPa,温度240℃等)不变的前提下,选择HCl-HNO₃-HF消解体系,并对试剂用量配比进行优化(表1)。结果表明,使用HNO₃ 0.5 mL、HCl 1.5 mL、HF 2 mL消解样品,并加入饱和硼酸溶液2 mL后,消解液呈澄清状态,试剂消耗最少,供试品溶液酸度最低。

超级微波消解条件优化:固定保持时间为30 min,

表1 酸试剂体积及配比优化

Tab. 1 Optimization of acid reagent volume and proportion

序号	样品量 (mg)	酸加入量(mL)			消解液状态
		HCl	HNO ₃	HF	
1	50	3.0	1.0	4.0	澄清
2	50	1.5	0.5	4.0	澄清
3	50	1.5	0.5	2.0	澄清
4	50	0.9	0.3	2.0	微浊

预加压4.0 MPa,改变消解温度,结果消解温度为180, 200℃,220℃,240,260℃时,消解液分别呈浑浊、微浊、澄清状态;再固定消解温度为240℃,预加压4.0 MPa,改变保持时间,结果保持时间为20 min,25 min及30, 35 min时,消解液分别呈浑浊、微浊、澄清状态;最后固定保持时间为30 min,消解温度为240℃,改变预加压,结果预加压为1.0,2.0 MPa,3.0 MPa,3.5,4.0 MPa时,消解液分别呈浑浊、微浊、澄清状态。故本研究中选择消解温度240℃,保持30 min,预加压3.5 MPa。实时温度、压力见图1。

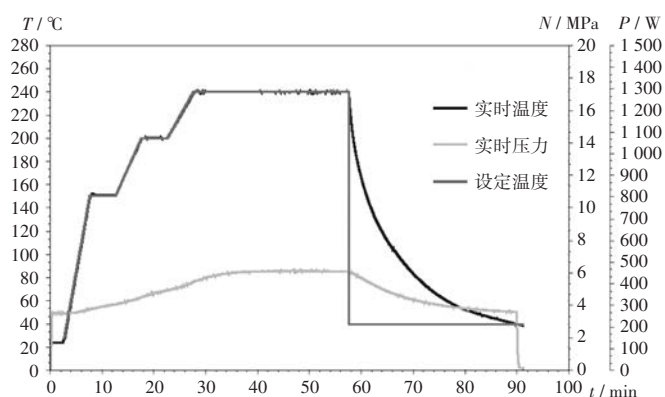


图1 超级微波消解实时温度、压力示意图

Fig. 1 Schematic diagram of real-time temperature and pressure of super microwave digestion

2.2 溶液制备

混合对照品溶液:移取Al, Fe, Si, Mn标准溶液各2.5 mL, As, Pb, Hg, Cu标准溶液各1.25 mL, Cd标准溶液0.5 mL,置同一50 mL容量瓶,加水定容,即得。

供试品溶液:取药材样品适量,磨碎,过100目筛,混匀,置恒温50℃烘箱,24 h烘干。准确称量粉末样品50.0 mg,置超级微波消解仪的消解管,加水1 mL,润湿后加入HNO₃ 0.5 mL、HCl 1.5 mL、HF 2 mL,加盖静置30 min,待反应平稳后,置装有载液(水150 mL + HNO₃ 5 mL)的内衬桶,内衬桶置消解仪的反应釜中,加盖。按表2中程序预加压升温密闭消解,设置消解终点温度为240℃,结束后向消解液中加入饱和硼酸2 mL,消解液澄清后置50 mL容量瓶加水定容,即得。

空白对照溶液:不加药材样品,其余步骤按供试品溶液制备方法操作,即得。

表2 超级微波消解升温程序

升温时间(min)	目标温度(°C)	保持时间(min)	预加压(MPa)
5.0	150.0	3.0	3.5
5.0	200.0	3.0	3.5
8.0	240.0	30.0	3.5

2.3 方法学考察

专属性考察:取2.2项下对照品溶液适量,按2.1.1项下试验条件进样测定,记录色谱图。结果各元素在各自选定波长处出峰良好,表明方法专属性好。详见图2。

线性关系考察:取不同体积混合对照品溶液,加HNO₃ 0.5 mL、HCl 1.5 mL、HF 2 mL,及饱和硼酸(与样

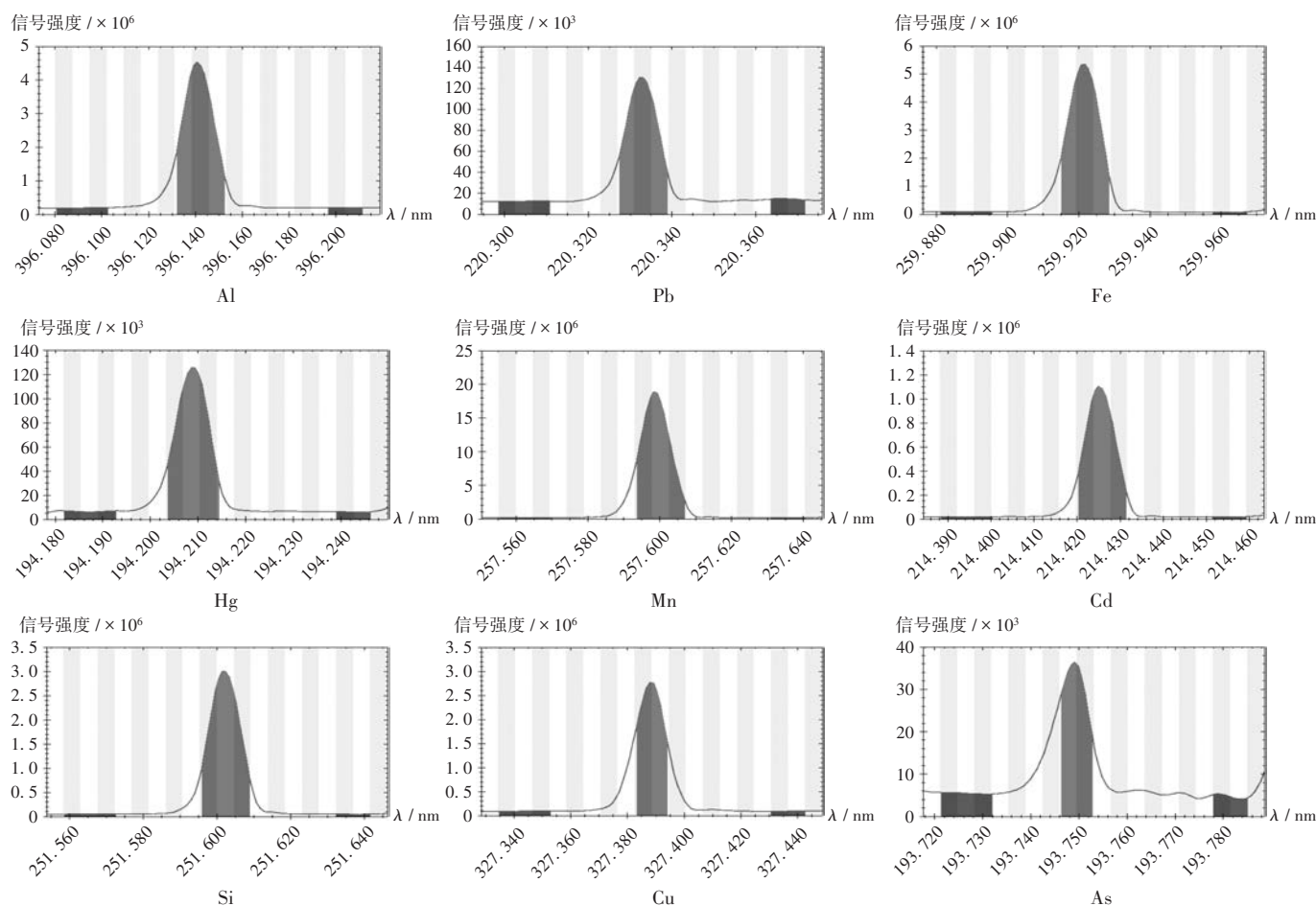


图2 离子色谱图

Fig. 2 Ion chromatograms

品酸度匹配)2 mL,置50 mL容量瓶,用水定容,得系列单一对照品溶液。按2.1.1项下试验条件进样测定,以各待测元素质量浓度($X, \mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标,以信号强度(Y)为纵坐标进行线性回归,回归方程与线性范围见表3。

检测限考察:取2.2项下空白对照溶液适量,按2.1.1项下试验条件重复进样测定11次,记录信号强度,并计算其标准偏差,以3倍标准偏差对应的各元素质量浓度为检测限。结果各元素的检测限在0.1~13.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内,详见表3。

精密度试验:称取3种药材样品各适量,各平行6份,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1.1项下试验条件连续进样测定,记录峰面积。结果各元素的RSD为1.02%~3.85% ($n = 6$),表明方法精密度较好。

详见表4。

提取回收试验:取3种药材样品各适量,各平行6份,

表3 各元素线性关系考察结果及检测限

Tab. 3 Results of the linear relation test and LOD of each element

待测元素	回归方程	R^2	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	检测限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Fe	$Y_1 = 1.88 \times 10^5 X_1 + 1.31 \times 10^4$	0.999 8	0~20	6.2
Al	$Y_2 = 1.29 \times 10^5 X_2 - 1.38 \times 10^4$	0.999 9	0~20	6.5
Si	$Y_3 = 1.00 \times 10^5 X_3 - 4.98 \times 10^4$	0.999 5	0~20	13.8
Mn	$Y_4 = 1.33 \times 10^6 X_4 - 9.73 \times 10^3$	0.999 9	0~20	0.1
Cu	$Y_5 = 4.12 \times 10^4 X_5 - 1.08 \times 10^3$	0.999 9	0~10	0.2
Pb	$Y_6 = 9.53 \times 10^3 X_6 - 479$	0.999 8	0~10	1.0
As	$Y_7 = 2.30 \times 10^3 X_7 + 616$	0.999 8	0~10	2.0
Hg	$Y_8 = 9.44 \times 10^3 X_8 + 23$	0.999 9	0~10	3.5
Cd	$Y_9 = 1.85 \times 10^5 X_9 + 3.67 \times 10^3$	0.999 8	0~4	0.5

表4 3种药材样品精密度试验结果的RSD(%)

Tab. 4 RSDs of the precision test of three limonitum samples (%)

药材样品	Fe	Al	Si	Mn	Cu	Pb	As	Hg	Cd
禹余粮-1	2.10	2.25	2.27	2.33	-	-	-	-	-
禹余粮-2	1.37	2.96	1.35	2.37	-	3.85	-	-	-
禹余粮-3	3.11	2.81	1.02	1.24	2.32	-	-	-	-

注: - 表示该元素未检出。表6同。

Note: - indicates that the element is not detected (for Tab. 4 and 6).

分别精密加入混合对照品溶液适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1.1项下试验条件进样测定,记录信号强度,计算提取回收率,结果均在90%~110%范围内。详见表5。

表5 提取回收试验结果(%,n=6)

Tab. 5 Results of the extraction recovery test (%,n=6)

药材样品	Fe	Al	Si	Mn	Cu	Pb	As	Hg	Cd
禹余粮-1	101.60	101.20	102.00	98.88	102.00	106.00	94.00	91.00	97.00
	105.59	97.77	98.01	98.69	93.00	103.03	97.00	107.00	101.00
	101.78	101.75	101.95	99.47	95.69	92.00	105.00	105.00	94.00
	101.73	98.32	104.52	99.29	92.00	105.00	91.00	97.00	94.00
	101.13	99.15	96.17	101.35	103.00	109.00	98.00	101.00	106.00
	102.33	101.75	102.02	98.71	92.00	104.00	95.00	94.00	107.00
\bar{X}	102.36	99.99	100.78	99.40	96.28	103.17	96.67	99.17	99.83
RSD	1.59	1.79	3.05	1.01	4.84	4.91	4.93	4.97	4.69
禹余粮-2	101.75	98.31	99.33	90.48	103.00	97.48	95.00	93.00	98.00
	98.54	97.44	98.40	109.09	94.00	103.39	95.00	105.00	103.00
	102.62	105.04	100.67	95.45	107.00	106.67	104.00	104.00	96.00
	97.98	106.78	99.46	104.54	97.00	105.04	95.00	92.00	94.00
	98.54	105.88	100.67	107.39	103.00	105.04	94.00	103.00	105.00
	98.54	104.24	100.40	103.64	97.00	105.88	96.00	94.00	103.00
\bar{X}	99.66	102.95	99.82	101.76	100.17	103.92	96.50	98.50	99.83
RSD	1.99	3.91	0.91	4.08	4.91	3.21	3.86	4.97	4.45
禹余粮-3	101.36	101.32	103.47	97.58	104.00	104.00	96.00	92.00	98.00
	101.44	101.70	105.45	97.34	94.00	107.00	98.00	103.00	105.00
	101.69	98.43	98.51	104.33	107.00	103.00	105.00	101.00	98.00
	101.56	97.59	101.97	100.76	97.00	98.00	108.00	97.00	93.00
	103.73	101.60	100.99	104.95	103.00	92.00	106.00	106.00	104.00
	98.97	102.47	104.46	95.14	97.00	96.00	104.00	97.00	106.00
\bar{X}	101.46	100.52	102.48	100.02	100.33	100.00	102.83	99.33	100.67
RSD	1.49	1.99	2.47	4.01	4.78	4.71	4.62	4.80	4.98

2.4 样品含量测定

取3种药材样品各适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1.1项下试验条件进样测定。结果见表6,可见,3种药材样品中均含Fe,Al,Mn,Si,禹余粮-1,3药材样品中未检测到As,Cd,Hg,Pb,禹余粮-2药材中含Pb约0.27%,禹余粮-3药材中含Cu约0.003%。可

表6 药材样品含量测定结果(%)

Tab. 6 Results of the content determination of nine elements in limonitum samples (%)

药材样品	Fe	Al	Si	Mn	Cu	Pb	As	Hg	Cd
禹余粮-1	43.13	5.72	49.78	1.37	-	-	-	-	-
禹余粮-2	81.80	0.30	17.58	0.05	-	0.27	-	-	-
禹余粮-3	28.19	9.79	61.55	0.43	0.003	-	-	-	-

见,不同药材样品中各元素种类构成不同,成分复杂。

3 讨论

目前,对于禹余粮药材质量控制的分析检测技术较多,包括傅里叶变换红外光谱法(FTIR)^[5]、化学滴定法^[10]、ICP-OES^[7]法等。ICP-OES法具有样品消耗量小、分析速度快、动态范围宽、可多元素同时测定等优点^[11]。刘圣金等^[7]使用微波消解结合ICP-原子光谱(AES)法测定禹余粮药材中无机元素含量,但其微波消解中无机酸用量较大、消解时间长且样品消解完全后需赶酸,对环境污染较大,还会导致Si,Hg等易损失元素的挥发。其检测方法需进一步改进。

本试验从禹余粮药材主要成分、易伴生矿物成分及目前公认危害较大重金属方面考虑选取研究对象。测试结果均含Fe,与药典相符,其他元素可能为矿物形成过程中多种矿物伴生导致。Al,Mn等为人體所需微量元素,可能与禹余粮药材治疗久泻久痢、便血崩漏等有关,应避免人体内必需元素的大量流失^[7]。Pb虽非人体必需微量元素,但对人体危害较大。因此,对矿物药禹余粮药材中主成分Fe等重金属含量作明确限量要求十分必要,有利于维护公众用药安全与健康。

而随着2002年以来金属组学研究的兴起,现代研究发现,金属元素的含量、分布、化学种态、结构特征、功能等跟生命体各项机能密切相关^[12]。矿物药含有的元素及其赋存状态是其药性、毒性和临床效用物质基础的研究方向^[13],所以矿物药中的各种元素,主成分元素及微量成分元素均有可能单一或相互作用后与人体产生反应,因此,若要更全面地了解禹余粮药材成分信息,开展更多元素的检测很有必要。

矿物药受地质成因的影响,其成分差异较大。为保证用药安全有效,建立禹余粮药材质量控制方法,形成不同产地和成因的禹余粮药材各元素含量数据库,对后续建立有效的矿物药质量安全管控意义重大。矿物成因主要分沉积型、淋滤浸染型和蚀变残留型3类^[2]。故本研究中采用这3种类型的样品进行研究。

综上所述,本研究中建立了测定禹余粮药材中多种元素含量的超级微波消解ICP-OES法,所建方法专属性好、检测限低、精密度好、准确度高,既符合2020年版《中国药典》要求,也满足了简单、高效、准确、环保测定禹余粮药材中多元素含量的需求,可充分用于大批