

· 中药研究与应用 ·

微波消解 ICP-AES 法测定 澳洲蟾酥中的常量及微量元素*

霍建中

摘要: [目的] 测定澳洲蟾酥中的 Ca、Mg、K、Zn、P、Sr 等常量及微量元素的含量, 为研究澳洲蟾酥的药物功效提供理论依据。[方法] 微波消解 ICP-AES 法。[结果] 该方法相对标准偏差为 0.16%~7.5%, 回收率为 92.5%~105%。[结论] 该方法简便、快速、可靠, 结果令人满意。

关键词: 微波消解; ICP-AES; 蟾酥; 微量元素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-7145(2003)01-0019-02

Constant and microelement in Australia toadfish detected by resolution elimination ICP-AES method

HUO Jian-zhong

(Tianjin Normal University, Tianjin 300074, China)

Abstract: [Objective] To provide the theoretic basis for researching the pharmonic effect of Australia toadfish by detecting the content of Ca, Mg, K, Zn, P and Sr in it. [Method] Microwave resolution ICP-AES method was used. [Result] The relative standard deviation of this method was 0.16%~7.5%. The rate of recovery was 92.5%~105%. [Conclusion] This method is simple, rapid, credible and satisfied.

Key words: microwave resolution; ICP-AES; toadfish; microelement;

蟾蜍为两栖纲无尾目蟾蜍属 (Bufo) 动物, 有 250 多种, 分布于世界各地。中国有该属动物 12 种。早在中国第一部药专著《神农本草经》就载有“虾蟆”(即蟾蜍) 的性味与主治。长期以来作为解毒、消肿、通窍、止痛、强心、麻醉、利尿之中药使用。近年来又作抗肿瘤药物^[1,2]。

在中国把蟾蜍耳后腺及皮肤腺所分泌的白色浆液称为蟾酥, 其成分复杂, 含蟾蜍配基 20 多种。它们是基本骨架相同的甾体化合物。已有人对其进行了部分分离与分析^[3,4], 但对其中的微量元素研究尚少。本文采用微波消解法对澳洲蟾酥进行消解, 酸溶液用量少, 易挥发物损失小, 是 ICP-AES 法测定蟾酥中微量元素的理想消解方法。与其他测定方法相比, 微波消解 ICP-AES 法还具有准确、快速、检出限低、灵敏度高、线性范围宽、待测元素不受污染等特点。该法准确度及精密度均达到满意效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器 CM-MSD-II (西安中马科技有限公司制造) 微波消解系统; 100 mL 聚四氟乙烯消解罐 11 个; 美国利曼公司 (Leeman Labs.) ps-I 型中阶梯光栅光谱仪, 波长范围 190~800 nm; 高频发生器频率 40.68 MHz; 耦合功率 1.0 kW;

冷却水压力 0.27 MPa; 三层同心可拆卸式石英炬管 格网雾化器 (Hidrand Grid); 氩气流量: 冷却气 12 L/min, 载气 0.3 L/min, 进样方式 蠕动泵进样, 样品提升量 1 mL/min。

1.1.2 主要试剂 光谱纯或高纯试剂配成 1 g/L 下列元素 Ca、Mg、Fe、Mn、Zn、Sr、Cu、Ba、K 单标准贮备液, 用时以 5% HCl (V/V) 稀释 Ba、Sr、Cu、Fe 为 10 mg/L; P、K、Ca 为 200 mg/L, Mg 为 100 mg/L, Zn 为 20 mg/L 的溶液作为高标, 5% HCl (V/V) 空白水溶液作为低标, 所用酸均为高纯试剂, 水为去离子水。

1.2 分析步骤

1.2.1 样品的处理方法 准确称取澳洲蟾酥 0.200 0 g 放入聚四氟乙烯消解罐底部, 加入 5 mL HNO₃, 浸泡 2 d, 加 0.5 mL H₂O₂, 1 mL 去离子水, 放置 0.5 h 后, 用 CM-MSD-II 微波消解系统进行消解。压力设定不超过 400 kPa, 按所设定程序 1 进行消解 (见表 1), 消解过程中微波炉排气扇始终排放, 消解结束后冷却 10 min, 在通风橱中打开罐盖, 此时溶液为无色透明溶液, 说明消解完全, 把样品罐放回微波炉旋转盘上赶酸至近干, 取出样品用去离子水稀释定容到 10 mL 比色管中, 样品待测。

表 1 微波消解程序

步骤	1	2	3	4
功率 (W)	100	200	300	400
时间 (s)	720	600	600	600

*基金项目: 天津市教委自然科学基金项目 (94155)

作者单位: 300074 天津师范大学化学与生命科学学院

作者简介: 霍建中 (1963-), 男, 实验师, 研究方向: 分析化学。

1.2.2 样品的测定 仪器经汞灯 (Hg8 296.73 nm)校正后 ,采用折衷元素 Ni(100 ug/mL)进行光源最佳化自动调整 ,在选定分析元素波长后 ,用高、低标准溶液制作校正曲线 ,确认后 进行样品测定。在测定过程中可随时用高、低标准溶液进行更新标准曲线 ,以保证标准曲线准确性。

2 结果

2.1 微波消化试剂的选择与用量

关于微波消化所用试剂的报道很多^[2~4]。通过试验发现仅用 HNO₃-H₂O₂-H₂O 这一消化体系浸泡试样两夜 ,再按表 1

程序进行消解 ,就能得到消解完全的透明试样溶液。进一步研究表明 5 mL HNO₃+0.5 mL H₂O₂+1 mL H₂O 即可得到良好效果。

2.2 介质的影响

ICP-AES 法测定中 ,样品溶液为 5%HCl 的酸性去离子水介质 ,实验中要注意保持高标、低标溶液与样品溶液酸度和介质的一致性 ,从而消除空白溶剂对测定样品的影响。

2.3 元素分析线与检出限

结果见表 2。

表 2 元素分析线与检出限

元素	波长 (nm)	级次	检出限 (μg/L)	元素	波长 (nm)	级次	检出限 (μg/L)
Ca	315.97	71	30.00	Sr	407.77	55	0.42
Mg	327.55	81	0.15	Cu	324.75	68	5.00
Mn	257.61	88	1.40	Ba	455.40	49	1.30
Fe	238.20	95	5.00	K	766.49	29	60.00
Zn	213.86	105	1.80				
P	214.91	104	76.00				

2.4 精密度与准确度

实验中对澳洲蟾酥进行了 7 次平行测定 ,其结果见表 3 ,相对标准偏差在 0.16%~7.5%之间。

表 3 澳洲蟾酥精密度测定

(n=7)

元素	Ca	Mg	P	Mn	Fe	Zn	Sr	Cu	Ba	K
平均值 (μg/g)	336.00	258.00	1 628.00	7.73	2 003.00	196.00	1.03	7.20	12.75	6 002.00
相对标准偏差 (%)	5.25	0.45	0.63	5.69	6.94	2.81	7.50	0.16	6.86	0.25

取澳洲蟾酥 0.200 0 g 7 份 ,加入上述 10 种元素 ,加入量见表 4 ,消化方法同 1.2.1 中的实验方法 ,定容到 10 mL ,测定

溶液中各元素的含量 ,进行回收实验 ,结果见表 4 ,回收率在 92.5%~105%之间。

表 4 澳洲蟾酥回收率的测定

(n=7)

测定元素	Ca	Mg	P	Mn	Fe	Zn	Sr	Cu	Ba	K
原含量 (μg/mL)	6.72	5.16	32.56	0.16	40.06	3.92	0.02	0.14	0.26	120.04
加入量 (μg/mL)	10.00	10.00	10.00	2.00	5.00	2.00	1.00	1.00	1.00	10.00
测得量 (μg/mL)	16.37	14.86	42.66	2.01	45.31	5.97	0.98	1.12	1.20	130.44
回收率 (%)	96.50	97.00	101.00	92.50	105.00	102.00	96.00	98.00	94.00	104.00

由表 3、表 4 可知 ,微波消解和 ICP-AES 法测澳洲蟾酥中的微量元素有较高的精密度和准确度 ,此法适合澳洲蟾酥中多种微量元素的同时测定。

3 讨论

微波消解对于处理含有大量有机质的澳洲蟾酥是比较理想的方法 ,可使溶样周期缩短 ,但这一过程必须缓慢升温 ,否则易使挥发性物质损失。ICP-AES 法测定高含量元素时 ,为减少多次稀释可能引起的误差 ,可使用光电倍增管的选择开关。笔者测定 Fe、K、P 时 ,由于样品含量高 ,使用中档开关则可免除样品的稀释。光谱干扰包括谱线重叠干扰和背景干扰 ,由于采用顺序扫描仪 ,仪器自动选择无干扰谱线 ,采用离子峰扣除干扰。由测定结果的精密度和准确度可知 ,此法稳

定、可靠 ,且 K、Fe、P 含量最高 ,Ca、Mg、Zn 次之 ,Ba、Mn、Cu、Sr 含量最低。测定结果为澳洲蟾酥科学利用提供了可靠而有价值的实验数据。

参考文献 :

[1] 金向群 ,张 薇 ,张豁中.蟾蜍化学及药理研究的进展[J].沈阳药学院学报 ,1989 ,6 (10) 204.
[2] 周凤梧.中药学[M].济南 :山东科学技术出版社 ,1990.734.
[3] 高宝岩 ,孙云霞 ,金慧铃 ,等.蟾蜍的分离与分析[R].中国化学会.第四届分析化学年会论文集 ,天津 :南开大学 ,1991.F-017.
[4] 霍建中 ,孙云霞.蟾蜍的分离及微量组分分析 [J]. 天津化工 ,1997 ,(1) 39.

(收稿日期 :2002-10-05)