

利用铅同位素比值判断丹参不同产地来源

黄志勇^{1,3} 杨妙峰¹ 庄峙厦¹ 王小如*¹ Frank S C Lee²

¹(厦门大学化学系, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005) ²(香港浸会大学化学系, 香港)

³(集美大学生物工程学院, 厦门 361021)

摘要 建立了用微柱流动注射与电感耦合等离子体质谱联用的铅同位素比值测量方法。利用铅与 5-磺基-8-羟基喹啉的螯合反应在线分离测定丹参样品中的铅同位素比值, 并利用铅同位素比值的分布进行中药丹参产地来源的研究。实验结果表明, 相同地区来源的丹参样品其铅同位素比值分布相对集中, 而不同地区来源的丹参, 铅的同位素比值则有明显的区别。因此, 铅的同位素比值可作为中药材的产地来源判别依据。

关键词 电感耦合等离子体质谱, 流动注射, 铅同位素比值, 丹参, 来源判断

1 引言

铅有 4 种天然的同位素, 即: ^{204}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 。其中 ^{204}Pb 的半衰期为 1.4×10^{17} 年, 半衰期很长, 一般都把它当成稳定的参考同位素处理。而 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 则是 U 和 Th 的衰变产物, 其丰度在不断变化。由于铅的同位素比值变化可以用质谱精确地测量出来, 因此这种变化通常被用于环境污染的标识物^[1-6]。由于各地区在地质结构、地质年龄和矿物质含量上存在差异以及各地区降水分布的不同, 造成了不同地区铅的同位素组成不同。因此, 铅同位素组成具有地区特征。植物体内的金属元素大部分来自于土壤及地表水, 植物中的铅同位素组成也因此具有地区标志。因此, 可以利用质谱精确测定这些比值, 识别判断植物的产地。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

HP4500 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) (美国安捷伦公司); 采用 ICP-MS 附带的综合样品引入系统 (Integrated Sample Introduction System, ISIS) 作为流动注射装置。微柱: 内径为 3 mm、长 50 mm 的聚四氟乙烯 (Teflon) 管, 内填充 C_{18} 键合硅胶, 两端装填有玻璃棉, 再用 Teflon 管 ($\Phi = 0.5 \text{ mm}$) 与流动注射系统相连, 0.5 μs 的流速为 3 mL/min。所有连接的管线应尽可能短, 以减少死体积。

铅同位素标准物质 (SRM981) 和铅同位素浓缩剂 (SRM982) (美国国家标准局): 均经优级纯 HNO_3 溶解后配制而成; 1000 mg/L Tl 标准储备液 GSB G62070-90 (8101) (国家钢铁材料测试中心); 0.1% 的 5-磺基-8-羟基喹啉 (8-HQS) (纯度 98%, 美国 Acros 公司): 直接用超纯水溶解配制; 实验所用的其它试剂均为分析纯以上试剂; 超纯水 ($\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$), 由 Minipore 装置制得。

2.2 ICP-MS 工作条件

以 10 $\mu\text{g/L}$ 的 Li、Y、Ce 和 Tl 的混合标准溶液对仪器条件进行最优化选择, 优化参数见表 1。

2.3 样品前处理

实验材料采自江西、新疆、陕西商洛、河南、山东泰山、安徽、北京、四川中江及峨嵋山和云南的无污染丹参样品。样品用超纯水洗净后置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干至恒重, 研磨过 0.30 mm 孔径筛。称取约 0.5 g 的样品于聚四氟乙烯消化罐中, 加入 5 mL 浓硝酸, 室温下预消解 12 h 后又经微波消解 3 min, 冷却后加入 1 mL 过氧化氢, 再经微波消解 2 min。实验发现铅与 5-磺基-8-羟基喹啉螯合并在微柱上被吸附的适合 pH 范围为 5~ 10, 因此将消化后的溶液用 8 mol/L 氨水调其 pH 为 7 左右, 然后离心取上清液待测。

表 1 ICP-MS 的工作参数

Table 1 Instrumental condition and data acquisition parameters of inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS)

| 参数 Parameters | 数值 Value | 参数 Parameters | 数值 Value |
|---------------------------|------------|--------------------------|-----------------------------|
| 等离子体射频功率 RF power | 1200 W | 进样速率 Sample uptake rate | 1.0 ml/min |
| 采样深度 Sampling depth | 5.9 mm | 分析模式 Acquisition mode | 色谱曲线 Time resolved analysis |
| 等离子体气流速 Plasma gas | 16 l/min | 每质量数采集点数 Points/mass | 1 |
| 辅助气流速 Auxiliary gas | 1.0 l/min | 扫描模式 Scan mode | 跳峰 Jump |
| 载气流速 Carrier gas | 1.05 l/min | 驻留时间 Dwell time | 10 ms |
| 采样锥直径 Diameter of sampler | 1.0 mm | 重复采集次数 No. of replicates | 1 |
| 截取锥直径 Diameter of skimmer | 0.8 mm | 总采集时间 Total acq. time | 300 s |

在每个待测样品管中加入 50 μL 的 500 mg/L 铊同位素标准溶液, 混匀, 用以补偿仪器信号的漂移和对质量歧视进行校正。

2.4 实验方法

联用系统各部分的管线如图 1 所示。由于 ISIS 系统只提供双泵两个六通阀的装置, 为完成富集、淋洗、洗脱和冲洗步骤, 实验利用了 ICP-MS 本身的蠕动泵作为第 3 个泵。流动注射系统的操作程序和参数如表 2 所示。系统操作过程由 4 个步骤组成: (1) 由泵 1 将样品、5-磺基-8-羟基喹啉和酸度调节剂泵入混合器中混合, 再进入微柱进行富集; (2) 泵 2 将淋洗液水泵入柱中进行淋洗, 去除基体物质; (3) 用泵 3 将酸洗脱液泵入洗脱吸附在柱中的铅螯合物并导入 ICP-MS 中进行铅的分析; (4) 泵 2 将淋洗液水泵入柱中将残留在柱中的酸洗脱液冲洗至微柱呈中性。

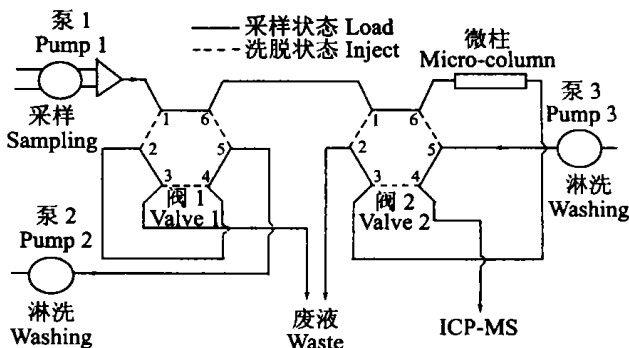


图 1 流动注射连接装置
Fig. 1 Sketch of flow injection system

表 2 流动注射程序

Table 2 Flow injection programs

| 步骤 Steps | 时间 Time (s) | 泵 1 Pump 1 (v/s) | 泵 2 Pump 2 (v/s) | 阀 1 状态 Valve 1 | 阀 2 状态 Valve 2 | 说明 Description |
|----------|-------------|------------------|------------------|----------------|----------------|--|
| 1 | 60 | 0.5 | 0 | 载样 Load | 载样 Load | 样品在柱中进行富集 Loading sample in column |
| 2 | 80 | 0 | 0.5 | 洗脱 Inject | 载样 Load | 淋洗液除去柱中基体物质 Wash to remove the matrices of column |
| 3 | 200 | 0 | 0 | 洗脱 Inject | 洗脱 Inject | 洗脱液将样品洗脱并导入 ICP-MS 中测定 Eluting the sample out of column and introducing it to ICP-MS |
| 4 | 30 | 0 | 0.5 | 洗脱 Inject | 载样 Load | 淋洗液冲洗柱中的残留酸 Wash column to neutrality |

取一定量的样品溶液, 按表 2 设定的分析程序测定铅 208、207 和 206 同位素的峰面积。

3 结果与讨论

3.1 同位素比值的测量方法

虽然铅的 4 个同位素中 ²⁰⁸Pb、²⁰⁷Pb 和 ²⁰⁶Pb 不受同量异位素离子和分子离子峰的干扰, 但丹参作为一种天然植物, 其铅的含量低且存在介质复杂, 特别是基体中大量存在的可溶性盐类, 如果直接用 ICP-MS 测定经消解后的铅同位素比值, 将产生严重的基体抑制现象, 使测量准确度和精密性受到干扰, 因此需要在测定前除去溶液中的基体物质。用微柱 FI-ICP-MS 联用方法能在线除去介质的干扰而准确测定铅的同位素比值, 通过记录铅的不同同位素随时间变化的信号强度(峰面积)即可得到铅同位素比

$$(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \text{ 和 } ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}), \text{ 即: } R = \frac{A(^{208}\text{Pb})}{A(^{206}\text{Pb})} \text{ 及 } \frac{A(^{207}\text{Pb})}{A(^{206}\text{Pb})}$$

为校正仪器信号漂移和质量歧视带来的影响, 用 ²⁰⁵Tl、²⁰⁸Tl 作为校正因子^[7,8], 因此, 在每份样品中都

加入相同量的标准铊溶液。

3.2 测量精密度

由于母同位素放射性衰变的影响,自然界中铅的 3 个同位素(^{208}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{206}Pb) 丰度不断在变化,但多数情况下其变化范围不大。表 3 列出了自然界中铅各同位素比值的变化范围。

表 3 天然铅同位素比值变化范围及仪器测量的 RSD% 要求

Table 3 Variation of Pb isotope ratios in nature and the RSD% required of the measurement

| 同位素比 Isotope ratios | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 比值范围 Ranges | 1.95~ 2.15 | 0.78~ 0.86 | 0.05~ 0.06 |
| 比值变化范围 Variation ranges of ratios (%) | ±4.8 | ±4.8 | ±9.1 |
| 仪器测量的精密度要求 RSD required (%) | 0.5 | 0.5 | 1 |

如 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的变化范围一般为 1.95~ 2.15, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的变化范围分别为 0.78~ 0.86 和 0.05~ 0.06, 由于铅的各同位素比值的变化范围很小,其测量精密度必须小于表中相应的 RSD% 要求才能准确区分样品的铅同位素比值变化^[9]。为考察本系统测量的精密度,实验用 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ SRM 982 Pb 为标准实验不同的连续测量次数下精密度变化,结果见表 4。6 次重复测量的精密度结果对 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分别为 0.26% 和 0.21%, 而当重复测量次数为 3 次时, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的测量精密度变得稍差一些,但仍然小于精密度要求(即 RSD% < 0.5)。测量精密度的大小受到 ICP-MS 仪器和流动注射系统稳定性的影响,必须分别对实验条件进行优化,如本实验对 ICP-MS 的驻留时间(dwelling time)、载气流速(carrier gas) 等和流动注射系统参数如螯合剂(8-HQS) 浓度、淋洗及洗脱时间和流速等进行优化。

表 4 用 FI-ICP-MS 测量铅同位素比值的精密度

Table 4 Precision of Pb isotope ratios with flow injection-ICP-MS

| 重复测量次数 Measuring times (n) | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | |
|----------------------------------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|
| | 平均值 Average* | RSD (%) | 平均值 Average* | RSD (%) |
| 12 | 1.0945 | 0.22 | 0.4987 | 0.25 |
| 6 | 1.0954 | 0.26 | 0.4993 | 0.21 |
| 3 | 1.0964 | 0.33 | 0.4995 | 0.20 |

* 该数据未进行质量歧视校正(the data was not corrected with mass bias)

3.3 铅同位素比值分析结果

采自全国 10 个地区的丹参样品,用前述的样品处理方法,对测定的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位素比值作图以判断其分布情况,结果如图 2 所示。 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 同位素比值的相关线性系数 $r^2 = 0.824$, 表明丹参样品来源于不同的地区,如北京和安徽两个不同地区的样品,北京丹参的同位素比值 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的平均值分别是 2.1193 和 0.8554; 而安徽丹参的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的平均值分别是 2.0921 和 0.8433, 两个地区的同位素比值($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 均有显著性差异($P < 0.05$, $n = 6$)。同大多数地区相比,云南丹参的铅同位素比(图 2 中未标出)有明显的不同, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 和 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 分别为 2.0053 和 0.8085, 同位素比值均低于其它地区。丹参铅的同位素比分布反映出了该地区地质的铅同位素组成特征。

即使同一省份的丹参样品,如四川的峨眉山丹参和中江丹参,其同位素比值在图 2 中也分布在不同的位置。实验对分别从同一地区的几个村落采集的包括四川中江和峨眉山丹参样品进行铅同位素比值分布研究,结果如图 3 所示。对相同地区来源的丹参样品,铅的同位素比值分布相对集中,如中江丹参和峨眉山丹参各自的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 或 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 均没有显著性差异($P < 0.05$), 而这两个地区的铅同位素比($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 或 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) 均表现出显著性差异($P < 0.05$)。

值得注意的是,由于人为的 Pb 污染和仪器分辨率的影响,对铅同位素差别很小的样品仅靠同位素比分布鉴别仍有困难,如图 2 中的峨眉山丹参和新疆丹参,其 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的差别极小,分别为 0.8367 和 0.8370, 此时只用铅同位素比无法判断出丹参产地,而需要综合参考其它如红外、核磁共振等检测信息才能做出正确的判断。

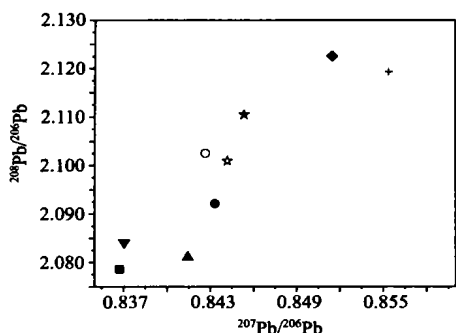


图2 不同产地丹参铅同位素比值分布图

Fig. 2 Distribution of Pb isotope ratios of different sources of Danshen

■峨眉山 (Emei mountain); ●安徽 (Anhui); ▲河南东部 (East of Henan); ▼新疆 (Xinjiang); ◆陕西 (Shanxi); ☆山东 (Shandong); ○江西 (Jiangxi); + 北京 (Beijing); ★四川中江 (Zhongjiang in Sichuan)

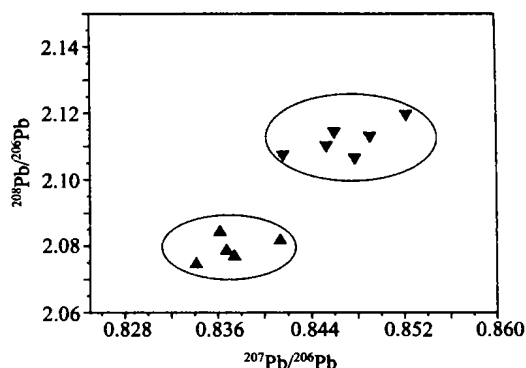


图3 中江和峨眉山两个地区丹参铅同位素比值分布图

Fig. 3 Distribution of Pb isotope ratios in two areas of Danshen

▼四川中江丹参 (Zhongjiang, Sichuan); ▲四川峨眉山丹参 (Emei Mountain, Sichuan).

References

- 1 Spencer K, Shafer D J, Gaudie R W, DeCarlo E H. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A*, **2000**, 127: 273~ 284
- 2 Munksgaard N C, Batterham G J, Parry D L. *Mar. Pollut. Bull.*, **1998**, 36: 527~ 534
- 3 Viron A, Flament P, Bertho M L, Alleman L, Flegat R, Hamelin B. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33: 3377~ 3388
- 4 Getty S R, Gutzler D S, Asmerom Y, Shearer C K, Free S J. *Atmos. Environ.*, **1999**, 33: 5095~ 5104
- 5 Munksgaard N C, Parry D L. *The Science of the Total Environment*, **1998**, 217: 113~ 125
- 6 Bindler R, Renberg I, Anderson N J, Appleby P G, Emteryd O, Boyle J. *Atmos. Environ.*, **2001**, 35 (27): 4675~ 4685
- 7 Almeida C M R, Vasconcelos M T S D. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 396: 45~ 53
- 8 Yang Chaoyong (杨朝勇), Zhuang Zhixia (庄峙厦), Gu Sheng (谷胜), Wang Xiaoru (王小如). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), **2001**, 20 (2): 87~ 92
- 9 Viczian M, Laszity A, Barnes R M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1990**, 5: 293~ 300

Source Identification of *Salvia Miltiorrhiza* BUNGE (Danshen) by Lead Isotope Ratios

Huang Zhiyong^{1,3}, Yang Miaofeng¹, Zhuang Zhixia¹, Wang Xiaoru^{*1}, Frank S C Lee²

¹(The Key Laboratory of Analytical Science of Ministry of Education of China, Xiamen University, Xiamen 361005)

²(Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Hong Kong)

³(College of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021)

Abstract The hyphenated technique of flow injection and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) system with micro-column was established. Based on the analytical method, lead isotope ratios of Danshen could be accurately measured. The trace lead in the sample was concentrated and the matrix was removed on-line. Precision of the measurement was tested. The results show that the relative standard deviations (RSD%) meet the analytical requirement. For Danshen of the same area the lead isotope ratios are similar, but they are different for the samples from different sources. So the isotope ratios can be used to identify the sources of the Chinese medicines.

Keywords Inductively coupled plasma mass spectrometry, flow injection, lead isotope ratios, *Salvia Miltiorrhiza* BUNGE (Danshen), source identification

(Received 6 November 2002; accepted 17 April 2003)