

ICP-MS 测定西洋参中锰、铜、砷、镉、汞、铅

1 前言

中药无机元素的含量问题越来越引人注目,过量不仅会造成中药的质量下降,还会对人体的新陈代谢和正常生理功能产生明显伤害,西洋参是一种五加科、人参属多年生草本植物,补肺降火,生津液,除烦倦。目前,市场多见西洋参以药材、切片或粉末的形式供消费者直接选用。由于西洋参的种植、生产、加工等环节受地理环境等因素影响较大,特别是环境中的重金属及有害元素污染可能会影响长期服用的安全性。因此,为了保证西洋参的质量和安 全,有必要对其所含的重金属及有害元素进行考察。

目前西洋参中重金属检测主要有火焰原子吸收、石墨炉原子吸收、氢化物发生等方法,主要存以下问题:消解用酸较多,环境友好度差;过程复杂需要多种方法结合;综合耗时多。超级微波具有操作简单、用酸量少、消解时间短、不需赶酸的优势,结合 ICP-MS 检出限低、精密度高、线性范围宽、多元素同时测定等优点,可大大提高中药重金属分析 的效率和准确性。

本文参照《中国药典 2020 版》,及《人参、西洋参药材中高锰酸盐检查项补充检验方法(BJY 202109)》采用超级微波消解和 SUPEC 7000 ICP-MS 对西洋参中的 Mn、Cu、As、Cd、Hg、Pb 等 6 种元素进样分析,通过质量控制,获得了可靠的试验结果。

2 实验部分

仪器

EXPEC 790S 超级微波化学工作站和采用配备标准镍锥、石英进样系统、标配 TEC 制冷模块的 SUPEC 7000 型 ICP-MS (见图 1、2)。



图 1 EXPEC 790S 超级微波工作站



图 2 SUPEC 7000 型 ICP-MS

试剂及标准溶液

试剂：痕量金属硝酸（CNW），优级纯过氧化氢（国药集团）；

超纯水：电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，其余指标满足 GB/T 6682 中的一级标准；

高纯氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ ；

标准溶液：Cu、As、Cd、Hg、Pb、Au、Mn 单元素标准溶液， $1000 \mu\text{g/mL}$ ，国家有色金属研究院。

所有器皿在使用之前均用 5%硝酸浸泡过夜。

实验样品及处理

实验样品：低温烘干磨碎后过 50 目筛的西洋参粉末。

样品处理：准确称取 0.5000 g （精确到 0.0010 g ）西洋参粉末放入 6 位石英消解管中，依次加入 5 mL 硝酸、 1 mL 过氧化氢。静止片刻后放入内衬桶中置于超级微波中按设定程序消解（15 分钟升温至 240°C ，保温 30 分钟）。消解完成后将样品用 2%硝酸转移至 50 mL 塑料容量瓶中，每个样品中加入 100 uL Au 储备液（ 1000 g L^{-1} ），定容至刻度线。样品及消解后状态如下图 3、4。

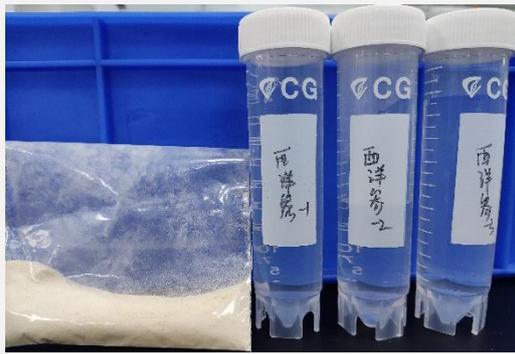


图3 样品及消解后状态

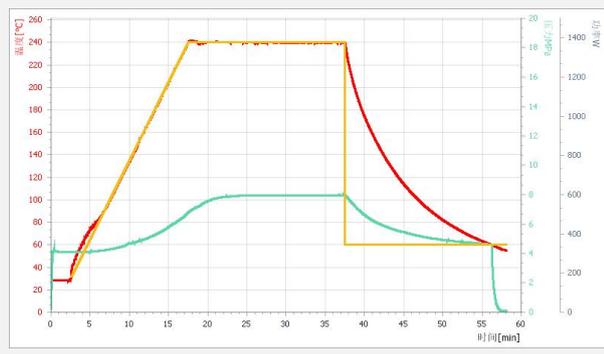


图4 微波升温曲线图

标准曲线

先取适量 6 元素标准溶液，用 2%硝酸稀释至每 1 mL 分别含 Cu 为 0 ng、20 ng、50 ng、100 ng、250 ng、500 ng、每 1 mL 分别含 Mn 为 0 ng、20 ng、50 ng、100 ng、250 ng、500 ng、1000 ng、2000 ng、每 1 mL 分别含 As、Pb 为 0 ng、0.2 ng、0.5 ng、1 ng、2.5 ng、5 ng、10 ng、20 ng、每 1 mL 分别含 Cd 为 0 ng、0.2 ng、0.5 ng、1 ng、2.5 ng、5 ng、10 ng 和每 1 mL 分别含 Hg 为 0 ng、0.2 ng、0.5 ng、1 ng、2.5 ng、5 ng 系列浓度标准品溶液，且加系列浓度标准品溶液中都加 100 μ L Au 储备液 (1000 mg L^{-1}) 并定容，即得到下表的标准溶液梯度：

表 1 5 种元素标准溶液梯度

溶液编号	元素	标准溶液浓度($\mu\text{g/L}$)
1	Mn	0/20/50/100/250/500/1000/2000
2	Cu	0/20/50/100/250/500
3	Cd	0/0.2/0.5/1.0/2.5/5.0/10
4	Pb、As	0/0.2/0.5/1.0/2.5/5.0/10/20
5	Hg	0/0.2/0.5/1.0/2.5/5.0

仪器工作条件

表 2 ICP-MS 工作参数

参数	设定值
射频功率	1600 W
冷却气流量	$14 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
辅助气	$1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
碰撞气 (He)	$1.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$

雾化气流量	1.2 L·min ⁻¹
进样泵速	15 r·min ⁻¹
采样锥	镍锥
采样深度	2.7 mm
雾化室温度	2 °C
驻留时间	50 ms

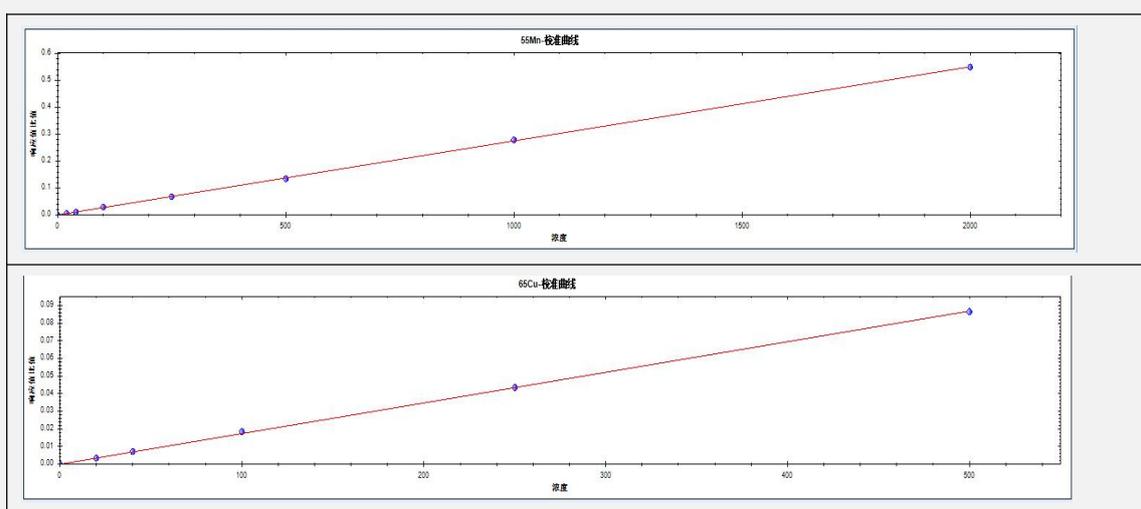
3 结果与讨论

校准曲线及检测限

通过消解空白进样 10 次的结果 $SD \cdot 3 \cdot \text{稀释倍数}$ ，计算得到 6 种元素的方法检出限(MDL)，如表 3 所示。各种元素的质量数、校准曲线线性（以相关系数 R^2 来衡量）也列于表 3 中，典型校准曲线如图 5 所示。

表 3 各元素检测限及校准曲线线性

元素	方法检出限/ mg L ⁻¹	标准曲线线性/ R^2
55Mn	0.0064	0.9999
65Cu	0.0062	0.9999
75As	0.0086	1.0000
114Cd	0.0005	0.9999
202Hg	0.0006	0.9999
208Pb	0.0007	0.9997



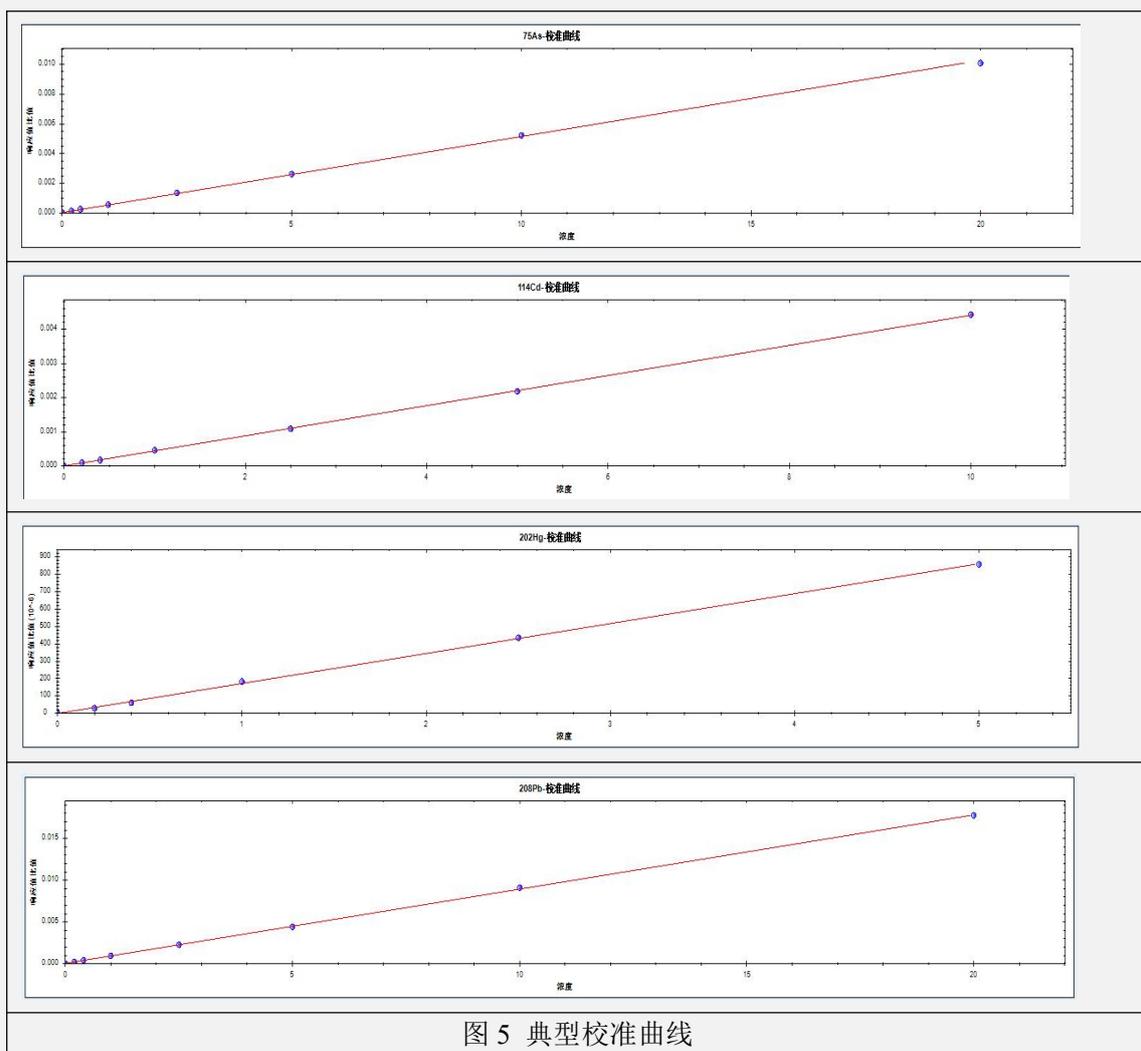


图 5 典型校准曲线

样品测定结果及质量控制

对消解后的样品进行检测,每个样品重复测定 3 次,并计算测定值的平均值,在样品中加入标准溶液,加标量为样品结果的约 0.5 倍~2 倍,对加标后的样品进行测定,并计算加标回收率;

表 6 西洋参样品测定结果及质量控制 (mg/Kg)

元素	55Mn	65Cu	75As	114Cd	202Hg	208Pb
平行样 1	30.62	5.85	0.025	0.050	0.010	0.041
平行样 2	30.4	6.06	0.025	0.052	0.011	0.041
平行样 3	30.6	5.99	0.026	0.049	0.010	0.036
平均值	30.54	5.97	0.025	0.051	0.010	0.039
RSD%	0.39	1.83	1.99	2.59	5.6	2.6
回收率%	105	94	90.5	100	103	105

测试精密度

为考察仪器测定样品时的稳定性，连续进样分析 10 次，检验系统的精密度，所有元素的测定值的 RSD 值均在 10%以内：

表 7 样品精密度 (n=10)

元素	精密度 RSD/%
55Mn	0.69
65Cu	0.44
75As	2.42
111Cd	2.82
204Hg	3.26
206Pb	1.31

结论

上述实验结果表明，本文采用超级微波消解能够高效处理西洋参样品，结合 SUPEC 7000 ICP-MS 测定，操作简便、具有较高的灵敏度、精密度与准确度，能够满足药典对西洋参中锰铜砷镉汞铅等 6 种重金属元素的快速准确测定，同时该法测试的西洋参样品均符合《中国药典 2020 版》中限值要求。