iCAP 6000 Series ICP-OES法测定中药材样品中重金属和多种微量元素含量

赛默飞世尔科技（中国）客户体验中心，痕量元素分析

简介

我国植物类中药材资源极其丰富，在《中国药典2010版》其中一部（中药）就收载2136种，中药材植物除了在长生过程中受到地域性重金属本底的影响，近年来还受到污水、污泥、肥料、采矿以及工业废弃物的肆意排放等影响，使用一些地区中药中重金属污染日益严重。

重金属的过量摄入将对人体的新陈代谢及正常的生理作用具用明显的伤害并导致各种疾病的发生，如汞中毒会严重影响人的中枢神经系统，造成听力、语言、动作控制功能的丧失，而铅中毒除损伤神经系统的同时，还会对消化系统和骨骼造血功能造成严重危害，因此，人们对中药中重金属的残留问题越来越重视，许多国家和地区均对中药材中重金属含量具有严格法规性的限量标准，如中国药典2010版、美国药典USP232等，这都将着力解决制约中药药品质量与安全的突出问题，大大提高中药药品标准质量控制水平。

本文采用iCAP 6000 ICP光谱仪，通过对仪器条件和分析方法优化，实现了对植物类中药材中多种低量重金属和微量元素含量的准确测定。



实验部分

仪器介绍



Thermo Scientific iCAP 6000系列ICP等离子体发射光谱仪

iCAP 6000系列是Thermo Fisher最新开发的ICP光谱仪，从2006年全球发布以来，以其优异的性能、独特的设计、人性化易使用和多用途高效率等特点获得了市场的广泛认可。 iCAP 6000具有双向和垂直两种观测方式，可以适用于要求低检出限和耐复杂基体各种应用的需求。

直观的、功能强大的iTEVA操作软件，提供对仪器所有功能的全自动控制和异常情况下的联锁保护，独具特色的FullFrame全谱摄谱研究模式可以拍摄“指纹”谱图，进行快速的材料杂质元素识别，全谱图比对和基体谱图差减，方便多种未知元素定性和半定量测定；SQL服务器数据库兼容性好，加配的Validator校验包和iTEVA Security软件以满足IQ/OQ认证要求，并符合FDA 21CFR Part 11规范。

- 优异的检出限，15秒积分时间可以获得亚ppb级的检出限；
- RACID86检测器紫外量子化效率高，确保<190 nm以下波长具有极佳的灵敏度，如Al 167、P 178、S180等；
- 新型固态RF发生器采用变频快速匹配，适合于有机、高基体等样品直接进样；
- 高分辨率，200 nm处光学分辨率为0.007 nm，P213.618、Cu213.598 nm谱线可完全分开；
- 高效快速分析，以及实时的背景校正技术，可在1分钟内完成多达60个元素的测定；
- EMT炬管适合于包括30％盐水等高基体样品分析，延长使用寿命，方便更换清洗；

方法提要

试样采用硝酸溶解后，并在硝酸介质中，按照优化后的仪器参数条件及筛选后的分析谱线，对于重金属As、Hg采用在线混合-无雾化-氢化物发生法测量，而对于Pb、Cd以及其它多种微量元素则采用常规标准曲线法进行测量。

试剂

- 高纯硝酸，65% v/v（Fisher Scientific）；
- Cu、Ni、Ca、Ba、Mn、Fe、Cr、V多种微量元素混合标准溶液，1000 μg/mL（SPEX CertiPrep）；
- As、Hg、Pb、Cd标准溶液，1000 μg/mL（国家标准物质研究中心）；
- 硼氢化钾（优级纯，天津津科）；
- 氢氧化钠（分析纯，国药集团）；

ThermoFisher SCIENTIFIC

实验设备及器皿

- 超纯水机（Trace Metal Grade，Fisher Scientific）；
- 20~100 µL、200~1000 µL微量移液器（Fisher Scientific）；
- 50、100 mL HPDE容量瓶（NALGENE）；
- 30 mL HPDE样品瓶（NALGENE）；
- 烘箱

标准溶液制备

As、Hg、Pb、Cd混合标准溶液：分别移取4种1000 µg/mL重金属标准溶液1 mL、0.2 mL、1 mL、1 mL于100 mL HPDE容量瓶中，加入2 mL硝酸后定容至100 mL，摇匀，此溶液即为As、Pb、Cd 10 µg/mL和Hg 2 µg/mL的混合标准溶液。

As、Hg、Pb、Cd标准曲线：分别移取上述已配好的混合标准溶液0 µL、25 µL、100 µL、250 µL、500 µL、1000 µL于100 mL HPDE容量瓶中，加入10 mL硝酸后定容至100 mL，摇匀，此系列溶液即为含Hg 0.00 ng/mL、0.50 ng/mL、2.0 ng/mL、5.0 ng/mL、10 ng/mL、20 ng/mL，含As、Pb、Cd 0.00 ng/mL、2.5 ng/mL、10 ng/mL、25 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL。

多种微量元素标准曲线：分别移取1000 µg/mL（SPEX CertiPrep）多种微量元素混合标准溶液0 mL、0.01 mL、0.1 mL、1 mL、10 mL于100 mL HPDE容量瓶中，加入5 mL硝酸后定容至100 mL，摇匀，此系列溶液浓度即为0.00 µg/mL、0.1 µg/mL、1.0 µg/mL、10 µg/mL、100 µg/mL。

样品前处理

准确平行称取每份样品各0.5000 g，置于聚四氟乙烯高压消解罐内，加少量水润湿样品及硝酸2 mL，混匀，浸泡4小时进行冷消解，冷消解完成后盖好内盖并旋紧外套，放置于180度的烘箱中进行消解，消解完全后取出冷却，将各平行消解的两份样品同时转入同一30 mL HPDE瓶中，以高纯水稀释至30 g，摇匀即得待测溶液；同法同时制备试剂空白溶液。

样品溶液稀释

取定容后的样品溶液5 mL于50 mL HPDE容量瓶中，加入5 mL硝酸后定容至50 mL，摇匀用于高含量元素的测量。

硼氢化钾还原剂

称取2 g优级纯硼氢化钾于100 mL HPDE容量瓶中，之后加入0.2 g氢氧化钠，定容至100 mL，摇匀用于重金属As、Hg氢化物发生法的测量。

方法优化

仪器参数（见表1.）

表1 仪器参数

仪器条件	设置条件	部件号
进样泵管	聚氯乙烯，橙/白，ID=0.64	8423 120 51511
排液泵管	聚氯乙烯，白/白，ID=1.02	8423 120 51551
还原剂管	聚氯乙烯，白/蓝	
泵速	50 rpm	
雾化器①	石英，同心雾化器	8423 120 51431
雾化器②	石英，V-G雾化器	8423 120 51321
载气流量①	0.6 LPM	
载气流量②	0.4 LPM	
雾化室	石英，高效旋流雾化室	8423 120 51411
炬管中心管	石英，2.0mm中心管	8423 120 51971
观测方式	水平	8423 120 51741
RF功率①	1150 W	
RF功率②	1200 W	
冷却气流量	12 LPM	
辅助气流量	0.5 LPM	
积分时间	15 秒	
重复次数	3	

① 为多种微量元素分析条件和进样系统配置；

② 为As、Hg氢化物发生法分析条件和进样系统配置；

在线混合---无雾化---氢化物发生法进样系统结构图

实验中对V-Groove雾化器进行了改进用于As、Hg氢化物发生法的测量，即将拉伸后的进样毛细管穿通V-G雾化器的样品溶液通道并延长于出口处1 cm以外，这完全避免了在载气作用下生成的气溶胶雾滴进入等离子体，同时通过雾化室的缓冲作用，克服了由于氢化反应产生的气体脉冲影响，这对于提高分析精密度、改善光谱背景结构和提高信背比具有重要意义。

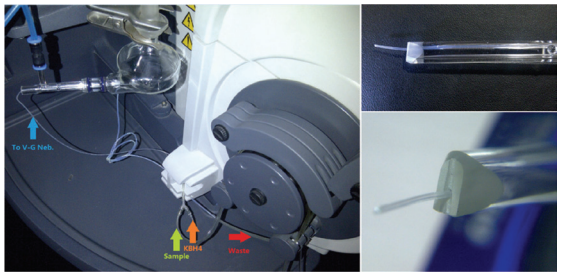


图1 在线混合氢化物发生法进样系统结构图

在线混合---无雾化---氢化物发生法对灵敏度与信背比的影响

实验通过标准配置和氢化物发生法进样系统对相同溶液进行了比较测试，当As元素采用了氢化物发生法其灵敏度提高约12倍，Hg元素采用氢化物发生法后其灵敏度提高约26倍，其数据信息如表2.所示：

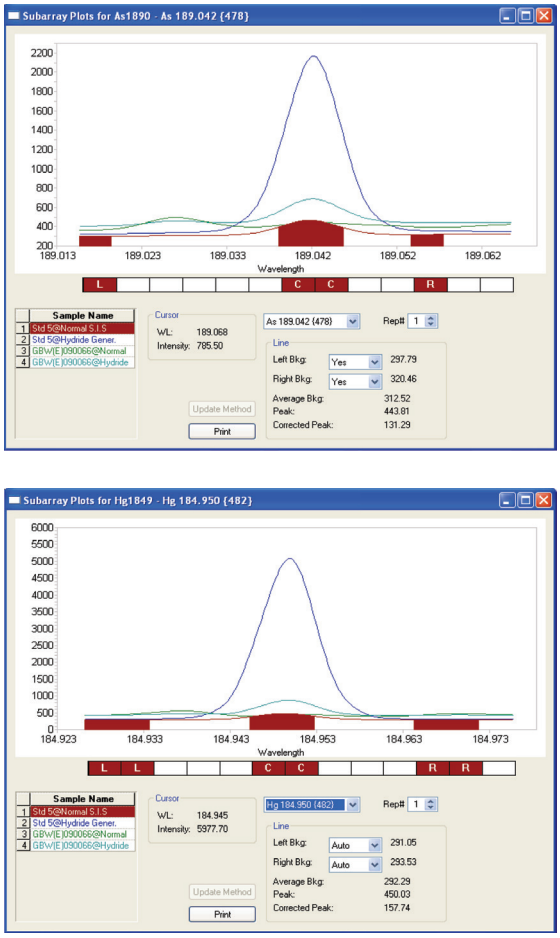


图2 在线混合氢化物发生法进样系统
与标准进样系统灵敏度对比图

表2 标准进系统与氢化物发生法进样系统灵敏度对比表

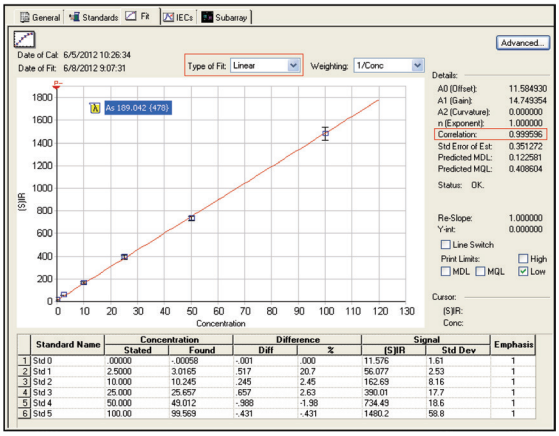
测量方法	元素	净强度	原始强度	背景强度	信背比	净强度比（灵敏度提高）
标准进样系统	As	131.3	443.8	312.5	1.42	11.7
氢化物发生法		1531.2	1882.8	351.6	5.35	
标准进样系统	Hg	157.7	450.0	292.3	1.54	26.0
氢化物发生法		4106.3	4420.1	313.8	14.1	

表3 分析元素波长选择列表

元素	波长（nm）	元素	波长（nm）	元素	波长（nm）	元素	波长（nm）
As*	189.042	Hg*	184.950	Pb	220.353	Cd	214.438
Cu	324.754	Ni	231.604	Ca	181.450	Ba	233.527
Mn	257.610	Fe	259.940	Cr	267.716	V	292.402

标准曲线

按参数②项设置仪器工作条件和连接图片中进样系统，进行As、Hg氢化物发生法的测量，其曲线信息如下：



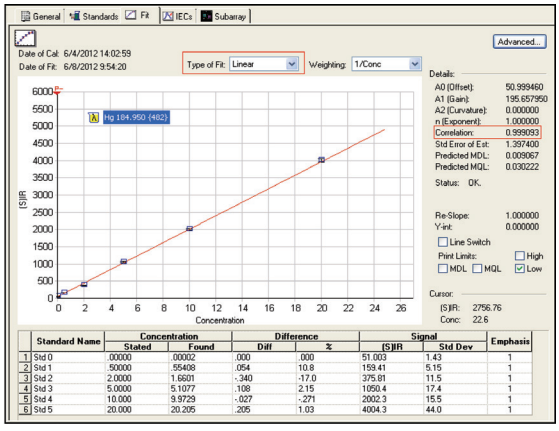
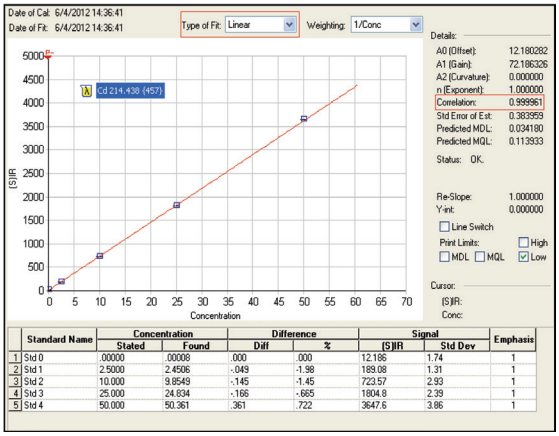


图3 As & Hg 氢化物发生法标准曲线

根据参数①项设置仪器的工作条件和进样系统配置，进行Pb、Cd和其它多种微量元素工作曲线的测量，其标准曲线信息如下：



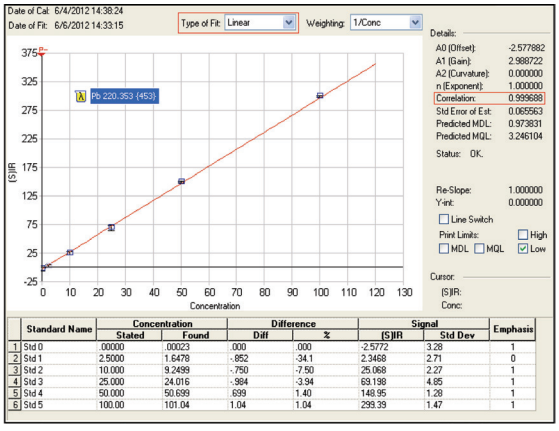


图4 Pb & Cd 标准曲线法标准曲线

测量结果

重金属As、Hg、Pb、Cd的检出限及方法定量限

实验分别通过在线混合---无雾化---氢化物发生法和标准配置进样系统两种方法对空白溶液（10% HNO_3）进行连续11次的测量，以11次空白溶液的3倍标准偏差做为该条件下的检出限（μg/mL），其中方法定量限采用3倍检出限乘以稀释因子30（0.5g+0.5g→30g）即得（见表4.）：

重金属及多种微量元素的测量结果

实验选取了丹参GBW(E)090066和赤芍GBW(E)090067两种中药材中重金属及微量元素成分分析标准物质进行了测量，其标准物质推荐值、实际测量值、分析精密度信息如下（见表5.和表6.）：

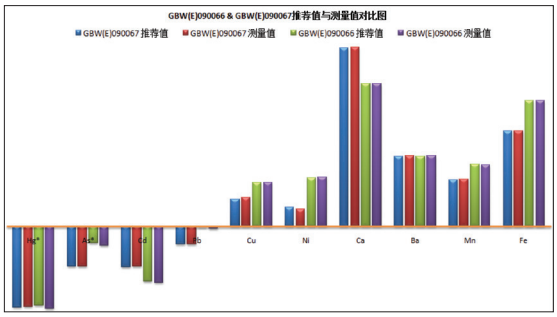


图5 GBW(E)090066&GBW(E)090067推荐值与测量值对比图

表4 重金属元素的检出限与方法定量限

元素	波长（nm）	检出限（μg/mL）	方法定量限（μg/g）	元素	波长（nm）	检出限（μg/mL）	方法定量限（μg/g）
As*	189.042	0.0003479	0.0313	Hg*	184.950	0.0000501	0.0045
Pb	220.353	0.0009863	0.0888	Cd	214.438	0.0000784	0.0071

注：As*、Hg*为氢化物发生法指标；

表5 丹参GBW(E)090066标准物质测量结果及精密度（n=3）

元素	波长(nm)	推荐值(μg/g)	测量值(μg/g)	精密度(RSD,%)	元素	波长(nm)	推荐值(μg/g)	测量值(μg/g)	精密度(RSD,%)
As*	189.042	0.40 ± 0.06	0.34	2.599	Hg*	184.950	0.012 ± 0.001	0.010	13.53
Pb	220.353	0.93 ± 0.04	0.89	2.119	Cd	214.438	0.047 ± 0.004	0.043	2.317
Cu	324.754	11.6 ± 1.1	11.83	0.993	Ni	231.604	15.1 ± 2.1	15.34	1.028
Mn	257.610	31.7 ± 2.5	30.95	0.853	Fe	259.940	1131 ± 16	1138	1.065
Ca	181.450	2941 ± 62	2890	0.706	Ba	233.527	50.5 ± 1.8	52.05	0.44
Cr	267.716	---	27.03	1.265	V	292.402	---	3.213	1.22

表6 赤芍GBW(E)090067标准物质测量结果及精密度（n=3）

元素	波长(nm)	推荐值(μg/g)	测量值(μg/g)	精密度(RSD,%)	元素	波长(nm)	推荐值(μg/g)	测量值(μg/g)	精密度(RSD,%)
As*	189.042	0.108 ± 0.009	0.107	1.543	Hg*	184.950	0.011 ± 0.001	0.011	8.669
Pb	220.353	0.37 ± 0.03	0.362	1.675	Cd	214.438	0.102 ± 0.007	0.106	0.334
Cu	324.754	4.6 ± 0.4	5.026	0.587	Ni	231.604	2.9 ± 0.5	2.667	2.204
Mn	257.610	13.4 ± 1.2	14.02	1.001	Fe	259.940	205 ± 9	208	1.141
Ca	181.450	21890 ± 910	22614	0.663	Ba	233.527	50.5 ± 3.4	51.63	0.567
Cr	267.716	---	2.184	1.376	V	292.402	---	0.51	0.363

注：As*、Hg*为氢化物发生法测量结果；

结论

目前中国药典（2010版）对植物药中重金属限量要求如下，通过两种中药材标准物质的实验数据表明，实际测量值与标准物质推荐值较为吻合同时具有较高的精密度，特别是使用氢化物发生法后明显改善了重金属砷和汞的灵敏度，进而提高了方法的定量限，拓宽了应用检测范围；iCAP 6000系列光谱仪具有更佳的灵敏度、稳定性好、分析速度快、谱线可选择性强、运行成本低等技术优势，完全适用并能够更好的满足和完成中药材中重金属和多种微量元素的测量需求。

中国药典（2010版）对植物药中重金属限量要求（$\times 10^{-6}$）

名称	重金属限量指标			
	Pb	Cd	As	Hg
丹参	5	0.3	2	0.2
白芍	5	0.3	2	0.2
金银花	5	0.3	2	0.2
黄芪	5	0.3	2	0.2
甘草	5	0.3	2	0.2

ISO 9001 REGISTERED COMPANY Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA USA is ISO Certified.

thermoscientific.com

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编：201206
电话：021-68654588
传真：021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编：100007
电话：010-84193588
传真：010-88370548

免费服务热线：
800 810 5118
400 650 5118

ThermoFisher SCIENTIFIC