

ICPMS-2030 测定明胶空心胶囊中的多种重金属元素

ICPMS-026

摘要：参考 2015《中国药典》采用微波消解明胶空心胶囊，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了明胶空心胶囊样品中的 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 和 V 10 种重金属元素。结果表明，各元素线性关系良好，相关系数均大于 0.9996，样品测定精密度 (RSD, n=6) 小于 7%，样品回收率为 92.6~104%，该方法各元素检出限为 0.04~0.0002 mg/kg。该方法操作简单快速，精密度好，准确度高，可用于明胶空心胶囊中多种痕量元素的测定。

关键词：胶囊 铬 重金属 2015 药典 ICPMS-2030

2012 年 4 月发生的胶囊壳铬超标事件，令民众对明胶空心胶囊的质量产生了很大的质疑。明胶空心胶囊中重金属元素 (主要包括铬、铜、砷、镉、铅等有毒有害元素) 的含量不仅影响所承载药品的质量，还直接危及和影响患者的用药安全性和疗效。《中国药典》2015 年版四部规定采用原子吸收分光光度法对明胶空心胶囊中的铬含

量进行检测。为了能快速、准确、全面地反映明胶空心胶囊的质量，本文参考 2015《中国药典》，采用微波消解对样品进行处理，建立了微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定明胶空心胶囊中 Cr、As、Cd、Co、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 和 V 等 10 种重金属元素含量的分析方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验用硝酸为优级纯硝酸；实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品处理

称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 4 mL HNO₃ 和 1 mL H₂O₂，盖上消解罐盖，放入微波消解仪消解。消解结束后冷却至室温，打开密闭消解罐，将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。同法制取空白。(为保持 Hg 元素的稳定性，样品中添加有浓度为 1 mg/L 的 Au 元素)

1.4 仪器参数

等离子体参数：

高频功率：1.2 kW

辅助气流速：1.1 L/min

炬管类型：Mini

雾化室：旋流

采样深度：5.0 mm

等离子体气流速：8.0 L/min

载气流速：0.7 L/min

雾化器类型：同心

雾室温度：5℃

高频频率：27.12 MHz

碰撞池参数：

碰撞气种类：He

池电压：-21 V

碰撞气流速：6.0 mL/min

能量过滤器电压：7.0 V

结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 1% 硝酸配制 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 和 V 的混合标准溶液，标准溶液浓度见表 1。为保持 Hg 元素的稳定性，标准溶液中添加有浓度为 1 mg/L 的 Au 元素。使用在线内标组件，内标元素为 Ge、Y、Sc、Bi、Ho，浓度均为 500 μg/L。

表1 标准溶液浓度及分析元素质量数

分析元素	标准曲线浓度(μg/L)				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
⁷⁵ As	0	1	3	5	20
¹¹¹ Cd	0	1	5	10	20
⁵⁹ Co	0	1	3	5	20
⁵² Cr	0	1	3	5	20
⁶³ Cu	0	1	3	5	20
²⁰² Hg	0	3	5	10	20
⁵⁵ Mn	0	1	3	5	20
⁵⁸ Ni	0	1	3	5	20
²⁰⁸ Pb	0	1	3	5	20
⁵¹ V	0	1	3	5	20

注：使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

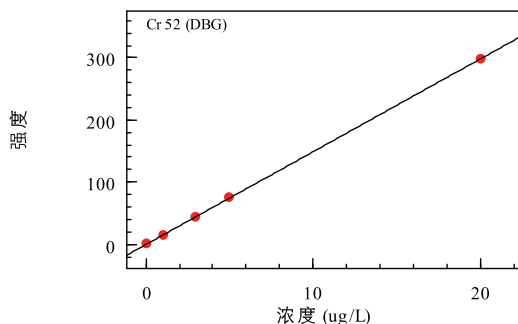


图1 Cr元素的标准曲线 r=1.00000

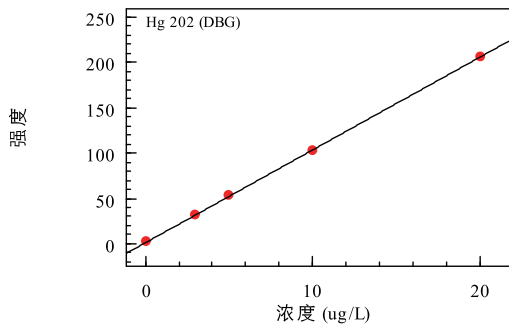


图2 Hg元素的标准曲线 r=0.99997

2.3 元素质量轮廓图

下图为元素的质谱峰轮廓图。

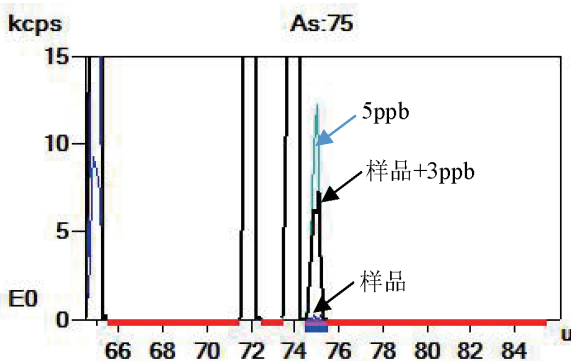


图3 As元素谱峰轮廓

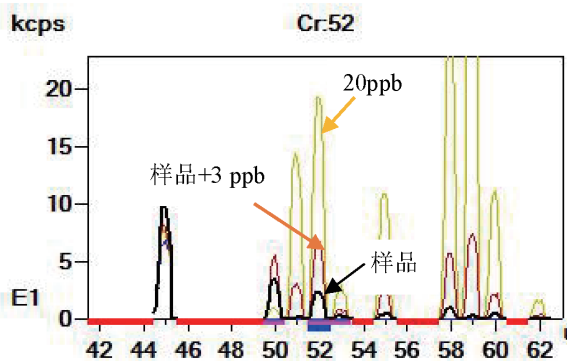


图4 Cr元素谱峰轮廓

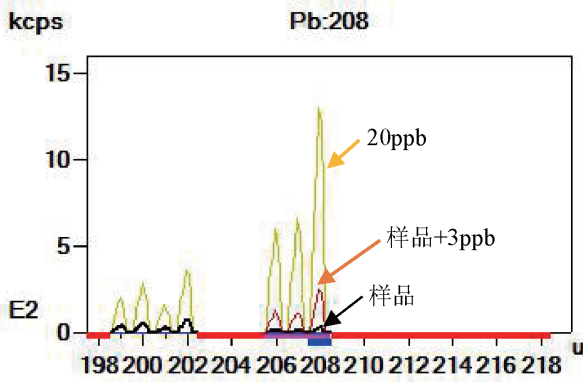


图5 Pb元素谱峰轮廓

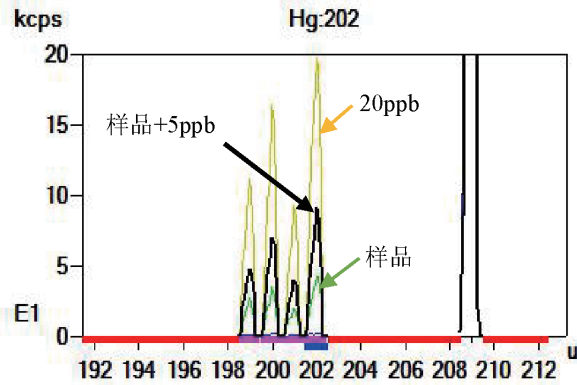


图6 Hg元素谱峰轮廓

2.4 方法检出限

按照实验方法对标准曲线空白的分析元素进行 11 次测定，以结果的 3 倍标准偏差所对应的浓度值作为仪器检出限，并根据样品处理方法计算方法检出限，结果列于表 2。

表2 仪器检出限和方法定量限

元素	仪器检出限($\mu\text{g/L}$)	方法检出限(mg/kg)
As	0.007	0.002
Cd	0.0008	0.0002
Co	0.008	0.002
Cr	0.05	0.01
Cu	0.1	0.03
Hg	0.16	0.04
Mn	0.009	0.002
Ni	0.03	0.008
Pb	0.004	0.001
V	0.003	0.0008

2.5 样品分析结果

使用 ICPMS-2030 测定了市售明胶空心胶囊样品中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 和 V 的含量，并进行加标回收实验以验证方法的准确性。实验结果表明，该方法精密度 RSD 小于 7%，各元素加标回收率为 92.6~104%，分析结果见表 4。

表4 明胶空心胶囊样品分析结果

元素	校正内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	样品含量 (mg/Kg)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	加标回收率 (%)
^{75}As	^{74}Ge	0.03	6.06	0.009	3.0	2.93	96.7
^{111}Cd	^{89}Y	ND	--	<0.0006	3.0	2.78	92.6
^{59}Co	^{45}Sc	0.11	3.51	0.03	3.0	3.11	100
^{52}Cr	^{45}Sc	1.51	2.49	0.57	3.0	4.42	97
^{63}Cu	^{74}Ge	2.14	2.65	0.54	3.0	5.27	104
^{202}Hg	^{209}Bi	4.22	0.88	1.05	5.0	9.04	96.4
^{55}Mn	^{45}Sc	0.68	2.93	0.17	3.0	3.72	101.4
^{58}Ni	^{74}Ge	0.46	2.51	0.2	3.0	3.51	101.6
^{208}Pb	^{165}Ho	0.22	3.15	0.05	3.0	3.28	102.1
^{51}V	^{45}Sc	0.14	5.43	0.04	3.0	3.19	101.7

ND: 未检出

结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，测定了明胶空心胶囊中 As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb 和 V 的含量。实验结果表明，各种金属元素的方法检出限范围为 0.04~0.0002 mg/kg，线性关系良好 ($r > 0.9996$)，方法的回收率为 92.6~104%，RSD 值均小于 7%。该方法具有灵敏度高，检出限低，分析速度快，操作简单，准确度高等特点，可满足明胶空心胶囊中痕量元素分析的要求。