

ICPMS-2030 测定动物药中重金属元素的残留量

ICPMS-062

摘要：本文采用了岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了 3 种动物药样品中的 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Sb 等 6 种金属元素，为相关品种重金属及有害元素的风险评估、标准完善和质量监督提供依据。实验结果表明，该方法具有灵敏度高，检出限低 (0.019~0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)，精密度高 (RSD<3.50%)，线性相关良好 $r > 0.999$ ，分析速度快，操作简单，加标回收率在 92.1~105.0%，该方法可适于动物药样品的重金属元素残留量的分析和测定。

关键词：ICPMS-2030 动物药 重金属

动物药是指动物的整体或某一部分、动物体的生理或病理产物、动物体的加工品等供药用的一类中药，具有十分悠久的药用历史。动物药具有来源广、活性强、疗效高等特点，具有很大的药用价值及不可替代性。

近年来随着环境污染日益严重，未经处理的工业“三废”的排放，农药，化肥的不规范使用，在生产加工及储藏运输中不可避免产生污染，均会造成动物药重金属污染加重。目前，中国药典 2015 版仅对动物药中水蛭、蜂胶、牡蛎、珍珠、昆布、海藻等作出重金属及有害元

素限量检测标准。

目前针对动物药重金属的测定方法主要包括原子吸收光谱法、原子荧光光度法和原子发射光谱法等，大多只能用于单个元素的测定。ICP-MS 法可同时对多元素进行分析测定，并且具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽等优点。

本研究收集 3 种常见动物药土鳖虫、蛤蚧和海马，采用 ICP-MS 法，测定了铅、镉、汞、砷等重金属，为进一步提高动物药的质量，保证其用药安全提供了依据。

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；实验所用试剂为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

将样品粉碎，精密称取待测样品 0.2 g，分别置微波消解罐中，加硝酸 5.0 mL，按操作规程安装好装置，消解 (10 min 升温至 120°C 保持 10 min，10 min 升温至 150°C 保持 10 min，10 min 升温至 200°C 保持 20 min)，消解结束后，冷却至 60°C 以下，去除消解罐，放冷，将消解液转入至 25 mL 容量瓶，用少量水洗涤消解罐 3 次，洗液合并至容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，即得供试剂溶液。同法同时制备试剂空白溶液。

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°C

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 5% 硝酸配制 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Sb 的标准溶液，配制浓度如表 1 所示。As、Cd、Sb 的内标元素为 ^{103}Rh ，Hg、Pb 内标元素为 ^{209}Bi ，Cu 内标元素为 ^{45}Sc ，内标元素采用在线加标模式，3 种内标浓度均为 100 $\mu\text{g/L}$ 。

表1 标准溶液浓度及分析质量数

元素	质量数 (amu)	标准曲线浓度($\mu\text{g/L}$)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
As*	75	0.00	1.00	5.00	10.00	50.0
Cd*	114	0.00	1.00	5.00	10.00	50.0
Cu*	63	0.00	1.00	5.00	10.00	50.0
Hg*	202	0.00	0.10	0.50	1.00	2.00
Pb*	208	0.00	1.00	5.00	10.00	50.0
Sb*	121	0.00	1.00	5.00	10.00	50.0

注：*为使用氦气碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下

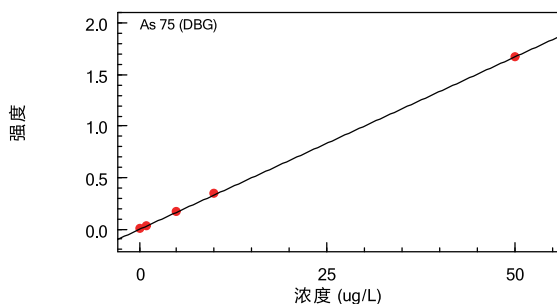


图 1As 元素的标准曲线
 $r = 0.99991$

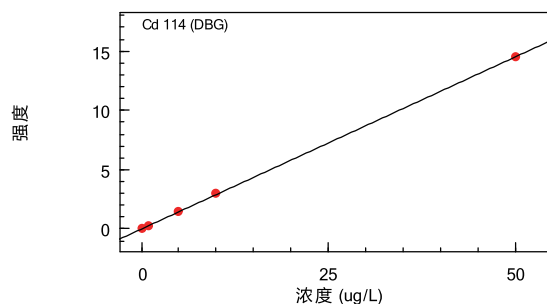


图 2 Cd 元素的标准曲线
 $r = 0.99999$

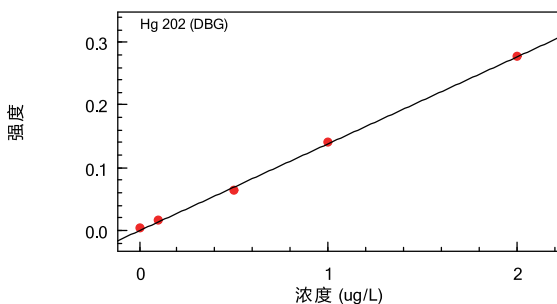


图 3 Hg 元素的标准曲线
 $r = 0.99962$

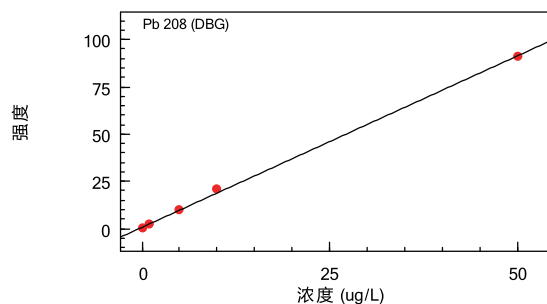


图 4 Pb 元素的标准曲线
 $r = 0.99997$

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞，可以有效地消除干扰。当分析结果异常，需要经验去识别甄选时，岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能，可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断，对结果做出“Best”，“Good”和“NG”的判断，并给出相应的诊断依据，可大大提高分析效率并保证分析结果的准确。

2.3 样品分析及检出限

对样品空白的分析元素进行 11 次测定，计算各元素的方法检出限，同时做加标实验。实验结果见表 2。方法检出限以样品称样量 0.2 g，定容体积 25 mL 进行计算。

2.4 加标回收率实验

取土鳖虫样品共两份，每份约 0.2 g，精密称定，置于微波消解罐中，加入 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Sb，其中 As、Pb、Sb 加标终浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ ，Cu 加标终浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$ ，Hg、Cd 加标终浓度为 0.4 $\mu\text{g/L}$ ，前处理过程同“1.3 样品的前处理”，计算加标回收率。结果见表 2。结果表明，各元素加标回收率符合痕量分析要求。

表2 样品分析及检出限

元素	土鳖虫		蛤蚧		海马		方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)
	分析结果 (mg/kg)	RSD(n=3) (%)	分析结果 (mg/kg)	RSD(n=3) (%)	分析结果 (mg/kg)	RSD(n=3) (%)		
As	0.47	1.24	0.16	1.46	0.22	1.48	0.019	92.1
Cd	0.017	2.33	0.007	3.42	0.06	3.21	0.024	105.0
Cu	2.98	1.32	0.75	1.23	0.4	2.51	0.082	101.8
Hg	0.015	2.55	0.05	1.78	0.02	2.35	0.20	95.0
Pb	0.89	1.74	0.11	0.55	0.10	1.19	0.021	103.2
Sb	0.62	1.38	0.60	2.25	0.41	2.18	0.16	104.2

结论

使用岛津公司电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 同时测定了 3 种动物药样品中的 As、Cd、Cu、Hg、Pb、Sb 等 6 种金属元素。分析结果加标回收率良好。实验结果表明，该方法具有灵敏度高，检出限低 (0.019~0.20 $\mu\text{g/kg}$)，精密度高 (RSD<3.50%)，分析速度快，操作简单，加标回收率在 92.1~105.0%，该方法可适于动物药样品的重金属元素测定。

元素	土鳖虫		蛤蚧		海马		方法检出限 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 (%)
	分析结果 (mg/kg)	RSD(n=3) (%)	分析结果 (mg/kg)	RSD(n=3) (%)	分析结果 (mg/kg)	RSD(n=3) (%)		
As	0.47	1.24	0.16	1.46	0.22	As	0.47	1.24
Cd	0.017	2.33	0.007	3.42	0.06	3.21	0.024	105.0
Cu	2.98	1.32	0.75	1.23	0.4	2.51	0.082	101.8
Hg	0.015	2.55	0.05	1.78	0.02	2.35	0.20	95.0
Pb	0.89	1.74	0.11	0.55	0.10	1.19	0.021	103.2
Sb	0.62	1.38	0.60	2.25	0.41	2.18	0.16	104.2