

# HPLC-ICP-MS 测定中药朱砂中的形态汞

## ICPMS-074

**摘要：**参考《2015 版中国药典》中《2322 汞和砷元素形态及其价态测定法》，建立了一种测定中药朱砂中形态汞的高效液相色谱电感耦合等离子体质谱法（HPLC-ICP-MS）。样品经过处理后，采用高效液相色谱 LC-20Ai 对不同形态汞进行分离，电感耦合等离子体质谱 ICPMS-2030 检测进行定量分析。线性范围在 0.5~20 ng/mL 范围内回归系数大于 0.9993，方法检出限为 3~6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，适用于中药中形态汞的分析。

**关键词：**中国药典 形态汞 中药 朱砂 HPLC-ICP-MS

汞是自然界中常见的有毒致癌性元素之一，汞的生物毒性不仅与其含量有关，更大程度上还与其存在形态有关。不同形态的汞化合物性质往往不同，毒性差异很大。

常见的汞化合物有：无机汞 ( $\text{Hg}^{2+}$ )、甲基汞 (MeHg)、乙基汞 (EtHg) 等。其中，有机汞的毒性大于无机汞，尤其是有机汞中的甲基汞毒性最大，同时甲基汞和乙基汞均是脂溶性的，容易被生物体所吸收，所造成的生物体危害尤为突出。

由于汞的毒性、致癌性、迁移性质和生物效应均取决于它的化学形态，并且各汞形态随着所处环境的不同

处于动态互变之中，所以测定总汞含量无法准确表示出汞的暴露水平。因此，对汞的各种存在形态进行分析测定十分必要。

朱砂是硫化汞的天然矿石，大红色，主要成分为硫化汞，但常夹杂雄黄、磷灰石、沥青质等。考察朱砂中的不同形态汞含量还是非常有意义的。

本文参考 2015 版中国药典《2322 汞和砷元素形态及其价态测定法》，采用岛津高效液相色谱 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用对中药朱砂进行汞形态分析。

## 实验部分

### 1.1 对照品

无机汞采用常规元素标液，甲基汞和乙基汞购于国家标准物质中心。

### 1.2 实验检材

市售朱砂

### 1.3 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20Ai 与电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 联用系统。具体配置为 LC-20Ai 输液泵，DGU-20A3 在线脱气机，SIL-20AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，CBM-20A 系统控制器，ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪，LabSolutions ICPMS Version 1.02 工作站，AY-120 电子天平（日本岛津公司）。

### 1.4 试剂

胰蛋白酶购于 Sigma-Aldrich。EDTA、乙酸铵及 L-半胱氨酸购于国药集团。

## 结果与讨论

### 2.1 对照品溶液配制

精密吸取对照品储备溶液适量，加 6% 甲醇制成每 1 mL 各含 0.5 ng、1 ng、5 ng、10 ng、20 ng（均以汞计）系列浓度的溶液，摇匀，即得。

### 2.2 样品的处理方法

精确称取粉碎后的朱砂样品 1 g，加入人工肠液 10 mL，置 37°C 水浴中超声处理适当时间，摇匀，取适量，静置约 24 小时，吸取 1 mL 中层溶液，用微孔滤膜（0.45  $\mu\text{m}$ ）滤过，精密量取续滤液 1 mL，用 0.125 mol/L 盐酸溶液稀释至 10 mL，摇匀，即得。同法制备加标溶液及空白溶液。

### 2.3 色谱条件

色谱柱: GL Sciences Intertsil ODS-3 5  $\mu\text{m}$ ,  
 4.6 mmI.D.x 150 mm  
 流动相: 甲醇-0.01mol/L 乙酸铵溶液 (含 0.12%L-  
 半胱氨酸, 氨水调节 pH 值至 7.5) (6:94)  
 流速: 1.0 mL/min

柱温: 30  $^{\circ}\text{C}$   
 进样量: 50  $\mu\text{L}$   
 洗针液: 水  
 洗脱程序: 等度洗脱

### 2.4 质谱条件

等离子体参数:

高频功率: 1.20kW

辅助气流速: 1.10 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.70 L/min

雾化器类型: 同轴

雾化室温度: 0 $^{\circ}\text{C}$

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

### 2.5 方法学考察

#### 2.5.1 专属性考察

对空白进行考察, 排除系统干扰, 并且考察汞混合标液中三种形态汞的分离度, 以确保实际样品分析过程中不造成假阳性检出。

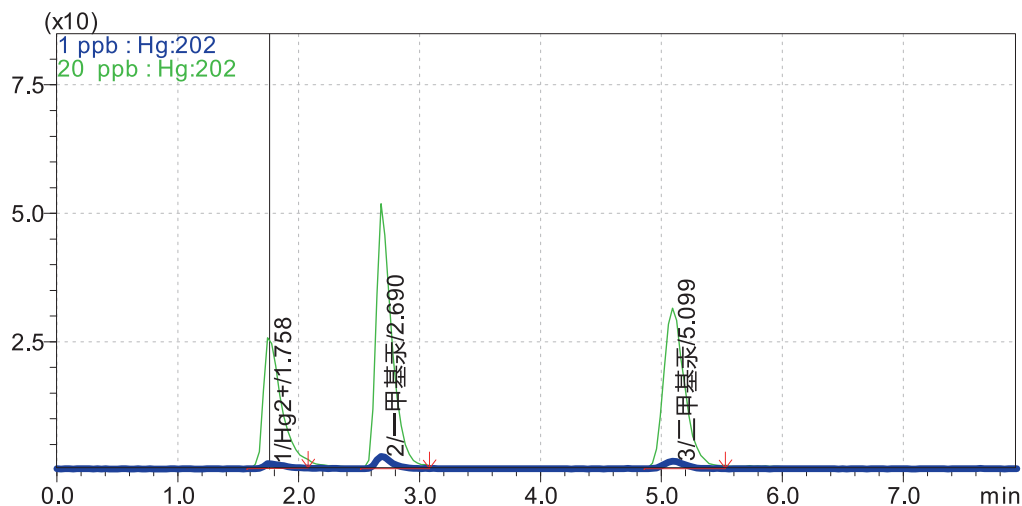


图1 三种形态汞色谱图

#### 2.5.2 线性关系考察

按“2.1 对照品溶液的配制”项下规定进行标准曲线系列浓度的配制, 记录各成分峰面积, 以浓度 (浓度均以 Hg 计) 与峰面积比值做线性回归绘制标准曲线, 结果如下所示。

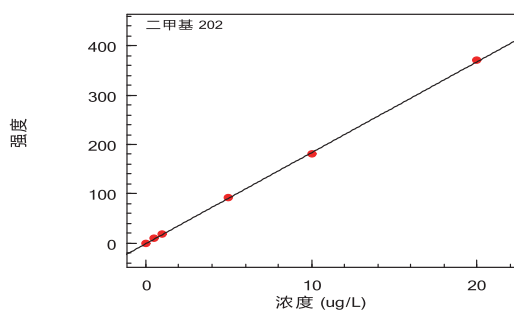


图2 甲基汞校准曲线  $r=0.99980$

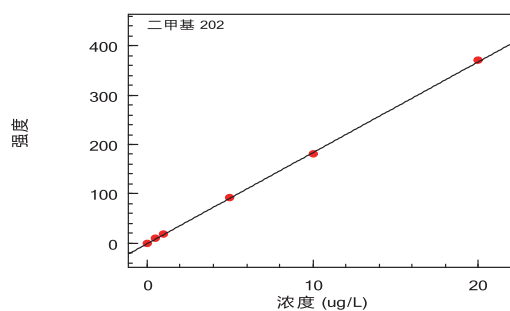


图3 乙基汞校准曲线  $r=0.99981$

### 2.5.3 样品测试结果及回收率考察

对某市售中药朱砂粉碎研磨取样，按“2.2 样品的处理方法”进行处理后进 HPLC-ICP-MS 分析，对处理后样品进行一定浓度加标后执行 HPLC-ICP-MS 分析，考察回收率。结果如下：

表1 朱砂测试结果及回收率(%)

名称	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	样品含量 ( $\mu\text{g/Kg}$ )	回收率 (%)
无机汞	2.35	1.00	3.26	235	91.0
甲基汞	ND	1.00	1.03	--	103
乙基汞	ND	1.00	0.987	--	98.7

ND: 未检出

### 2.5.4 检出限考察

在进样体积为 50  $\mu\text{L}$  时，对浓度为 1  $\text{ng/mL}$  样品溶液考察 3 种形态汞的信噪比，折算信噪比  $S/N=3$  时检出限，并根据样品处理过程分别计算方法检出限和方法定量限。结果如下：

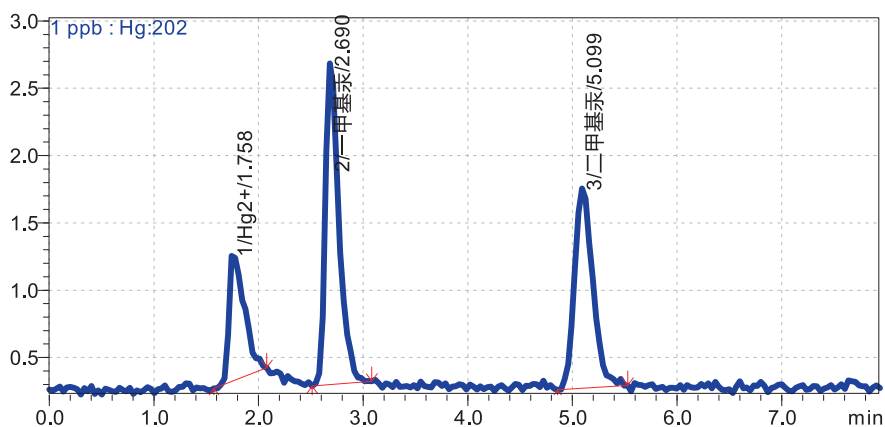


图4 1.0  $\mu\text{g/L}$  无机汞、一甲基汞和二甲基汞标准溶液的色谱图

表2 灵敏度考察结果

名称	仪器检出限 ( $\text{ng/mL}$ )	方法检出限 ( $\mu\text{g/kg}$ )
无机汞	0.06	6.0
甲基汞	0.03	3.0
乙基汞	0.04	4.0

## ■ 结论

参考《2015版中国药典》中《2322 汞和砷元素形态及其价态测定法》，建立一种中药朱砂中形态汞的高效液相色谱电感耦合等离子体质谱联用法。该方法灵敏度高，方法检出限 3~6  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，适用于中药中形态汞的分析。