

# ICPMS-2030 系列测定栀子及栀子有效部位中金属元素含量

## ICPMS-197

**摘要：**参考 2020 版《中国药典》通则 2321《铅、镉、砷、汞、铜测定法》，利用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了栀子及栀子有效部位中的 As、Cd、Cu、Hg、Pb 元素含量。分析结果显示，该方法检出限为  $3.3 \times 10^{-5}$  mg/kg~ $1.3 \times 10^{-3}$  mg/kg，各元素加标回收率为 97.9%~111.3%，重复性良好，适用于中药栀子及栀子有效部位中重金属元素含量的分析测定。

**关键词：**栀子 栀子有效部位 ICPMS-2030 系列 金属元素

中药来源于自然界物质，其中植物药占绝大部分，在种植等环节不可避免地受到环境因素的影响，再加上植物自身特性（如富集元素）、不规范种植、饮片不当炮制、掺假增重等因素，导致中药材及饮片中存在不同程度的重金属及有害元素残留。栀子为茜草科植物山栀子的干燥成熟果实，是常用的大宗药材品种之一，具泻火除烦，清热利尿，凉血解毒的功效。栀子的有效部位主要是栀子果实和栀子花。栀子果实的化学成分复杂，主要包括西红花酸、苷类和多酚类；栀子花含有栀子精油，是提取栀子精华的主要原料。

2020 版《中国药典》通则 2321《铅、镉、砷、汞、铜测定法》规定了中药材重金属及有害元素测定方法，包括原子吸收分光光度法和电感耦合等离子体质谱法。电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）作为多元素分析方法，应用范围广，分析速度快，灵敏度高，线性范围宽，能够实现不同含量的多元素同时分析。本文参考 2020 版《中国药典》通则 2321《铅、镉、砷、汞、铜测定法》，使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 分析栀子及栀子有效部位中 As、Cd、Cu、Hg、Pb 元素含量。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 系列电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 1。

表 1 ICP-MS 分析条件

| 参数    | 参数设定       | 参数      | 参数设定       |
|-------|------------|---------|------------|
| 高频功率  | 1.20 kW    | 等离子体气流速 | 8.0 L/min  |
| 辅助气流速 | 1.10 L/min | 载气流速    | 0.70 L/min |
| 炬管类型  | Mini炬管     | 雾化器     | 同心雾化器      |
| 雾化室   | 旋流         | 雾化室温度   | 5℃         |
| 采样深度  | 5.0 mm     | 高频频率    | 27.12 MHz  |
| 碰撞气体  | He         | 碰撞气流速   | 6 mL/min   |
| 池电压   | -21 V      | 能量过滤器电压 | 7.0 V      |

### 1.3 实验器皿及试剂

实验所用的消解管及玻璃器皿均使用硝酸溶液（1+4）浸泡 24 小时后，用超纯水冲洗，干燥后备用；实验所用的 HNO<sub>3</sub> 为 TraceMetal 级试剂，实验用水为超纯水。

## ■ 样品的前处理

准确称取约 0.5 g (精确到 0.0001 g) 样品于聚四氟乙烯微波消解管中, 加入 8 mL HNO<sub>3</sub>, 置于微波消解仪中消解, 升温程序见表 2。微波消解结束后转移至 50 mL 容量瓶中, 加入金元素标准溶液 (1 μg/ml) 200 μl, 超纯水定容至刻度。同时做空白和加标回收试验。

表 2 微波消解升温程序

| 步骤 | 温度 (°C) | 升温时间 (min) | 保持时间 (min) |
|----|---------|------------|------------|
| 1  | 120     | 10         | 5          |
| 2  | 180     | 10         | 20         |

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准曲线溶液配制

用 10% 硝酸溶液将单元素标准溶液配制成多元素混合标准溶液, 再由多元素混合标准溶液稀释配制标准溶液序列, 标准溶液浓度见表 3。

表 3 标准溶液各元素浓度

| 元素                | 内标元素              | 浓度 (μg/L) |      |      |      |      |      |
|-------------------|-------------------|-----------|------|------|------|------|------|
|                   |                   | STD1      | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 |
| <sup>75</sup> As  | <sup>72</sup> Ge  | 0         | 1    | 5    | 10   | 20   | --   |
| <sup>111</sup> Cd | <sup>115</sup> In | 0         | 0.5  | 2.5  | 5    | 10   | --   |
| <sup>63</sup> Cu  | <sup>72</sup> Ge  | 0         | 50   | 100  | 200  | 500  | --   |
| <sup>202</sup> Hg | <sup>209</sup> Bi | 0         | 0.2  | 0.5  | 1    | 2    | 5    |
| <sup>208</sup> Pb | <sup>209</sup> Bi | 0         | 1    | 5    | 10   | 20   | --   |

注: (1) 内标元素 <sup>72</sup>Ge 浓度为 100 μg/L, <sup>115</sup>In、<sup>209</sup>Bi 浓度均为 50 μg/L, 采用内标组件在线加入。

(2) Hg 元素标准曲线单独配制, 并加入金标准溶液 (溶液中 Au 元素的最终浓度为 200 μg/L)。

### 3.2 元素标准曲线

各元素标准曲线见图 1, 相关系数 r 均大于 0.9995。

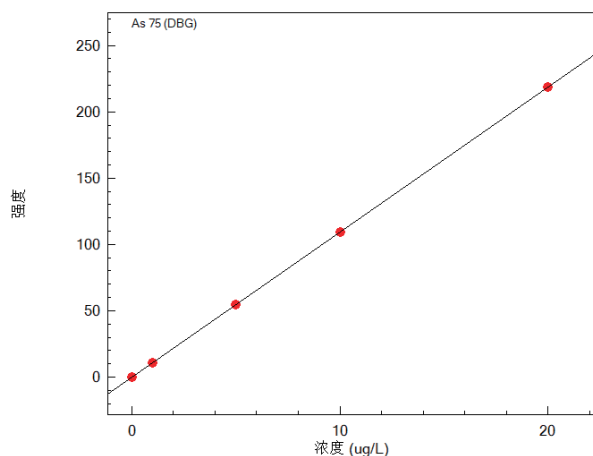


图 1 砷 (As) 标准曲线, r=1.00000

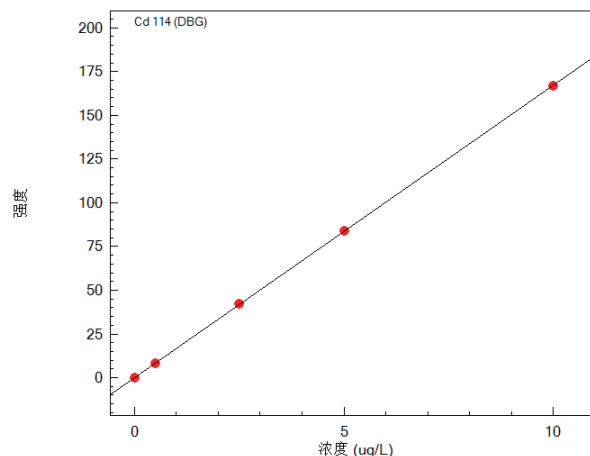


图 2 镉 (Cd) 标准曲线, r=0.99999

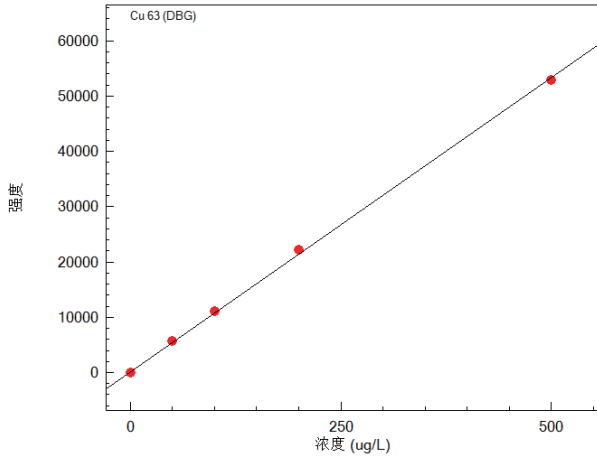


图3 铜 (Cu) 标准曲线,  $r=0.99981$

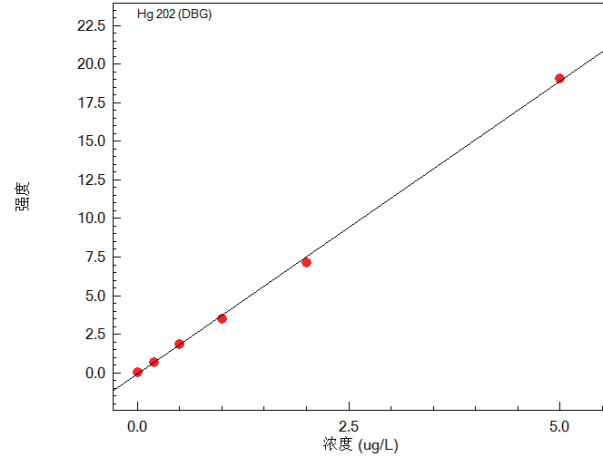


图4 汞 (Hg) 标准曲线,  $r=0.99958$

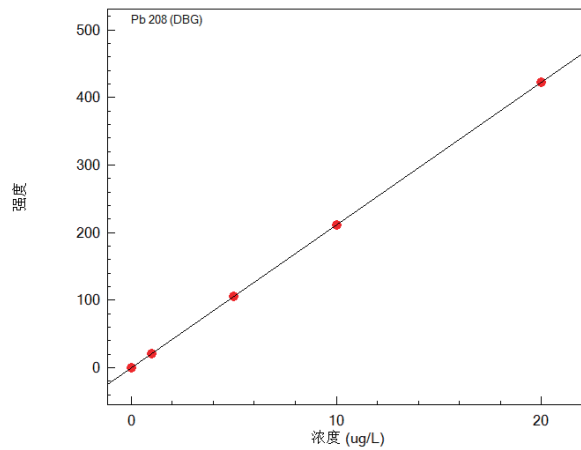


图5 铅 (Pb) 标准曲线,  $r=1.00000$

### 3.3 方法检出限

对样品空白进行 11 次测定, 按照样品称样量 0.5 g, 定容体积 50 mL 计算各元素的方法检出限。实验结果见表 4。

表 4 方法检出限和定量下限

| 元素 | 方法检出限 (mg/kg)        | 2020 版药典限量标准 (mg/kg) |
|----|----------------------|----------------------|
| As | $9.5 \times 10^{-5}$ | 2                    |
| Cd | $3.3 \times 10^{-5}$ | 1                    |
| Cu | $3.5 \times 10^{-4}$ | 20                   |
| Hg | $1.3 \times 10^{-3}$ | 0.2                  |
| Pb | $4.9 \times 10^{-5}$ | 5                    |

### 3.4 样品测定结果

使用 ICPMS-2030 系列测定第二军医大学提供的栀子及栀子有效部位中 5 种金属元素含量。样品结果及加标回收率见表 5。

表5 样品结果及加标回收率

| 样品     | 测试结果                     | As    | Cd                    | Cu   | Hg                    | Pb    |
|--------|--------------------------|-------|-----------------------|------|-----------------------|-------|
| 栀子     | 样品测定值( $\mu\text{g/L}$ ) | 1.56  | 0.672                 | 74.4 | 0.0869                | 5.51  |
|        | 样品含量( $\text{mg/kg}$ )   | 0.156 | $6.72 \times 10^{-2}$ | 7.44 | $8.69 \times 10^{-3}$ | 0.551 |
|        | 样品测试RSD(% $n=3$ )        | 0.35  | 0.34                  | 0.47 | 1.07                  | 0.88  |
|        | 加标浓度( $\mu\text{g/L}$ )  | 1     | 0.5                   | 100  | 0.2                   | 5     |
|        | 加标回收率(%)                 | 112.3 | 98.7                  | 98.2 | 106.4                 | 100.3 |
|        | 加标测试RSD(% $n=3$ )        | 0.51  | 1.17                  | 0.00 | 1.41                  | 1.15  |
| 栀子有效部位 | 样品测定值( $\mu\text{g/L}$ ) | 3.90  | 0.120                 | 29.7 | 0.0209                | 3.57  |
|        | 样品含量( $\text{mg/kg}$ )   | 0.390 | $1.20 \times 10^{-2}$ | 2.97 | $2.09 \times 10^{-3}$ | 0.357 |
|        | 样品测试RSD(% $n=3$ )        | 0.36  | 0.91                  | 0.78 | 3.12                  | 1.67  |
|        | 加标浓度( $\mu\text{g/L}$ )  | 5     | 0.5                   | 100  | 0.2                   | 5     |
|        | 加标回收率(%)                 | 103.3 | 97.9                  | 99.4 | 105.5                 | 102.5 |
|        | 加标测试RSD(% $n=3$ )        | 0.56  | 0.12                  | 0.58 | 1.52                  | 0.69  |

## ■ 结论

参考 2020 版《中国药典》通则 2321《铅、镉、砷、汞、铜测定法》，利用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了栀子及栀子有效部位中的 As、Cd、Cu、Hg、Pb 元素含量。实验结果表明，该方法灵敏度高，检出限低，精密度高，定量准确，可满足栀子及栀子有效部位中金属元素含量的测定要求。

岛津应用云

