

ICPMS-2030 测定中药材甘草中多种金属元素的含量

ICPMS-038

摘要： 本文使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定中药材甘草中多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，RSD<4.5%，线性相关系数>0.9995，加标回收率在 87%~110% 之间，可满足中药材甘草中多种金属元素高低含量的同时分析。

关键词： 中国药典 中药材 甘草 ICPMS-2030 金属元素

甘草是一种补益中草药。对人体很好的一种药，气微，味甜而特殊。功能主治清热解毒、祛痰止咳、脘腹等。对于中药市场的检查发现，市场上的甘草存在硫熏、细菌、重金属超标等问题，达不到药用要求，甚至出现

伪品，冒充甘草出售。所以对于中药材甘草中金属的测定非常重要。

本文采用岛津新品电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030 测定了中药材甘草中多种金属元素含量。

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 HNO₃ 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的采集和样品前处理

称取 0.5 g (精确至 0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 6 mL HNO₃，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 50mL 容量瓶中，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。

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：7.0V

结果与讨论

2.1 定性分析结果

样品No.	样品分类	样品名	分析日期和时间	Ag 定性 ug/L	Al 定性 ug/L	As 定性 ug/L	Au 定性 ug/L	B 定性 ug/L	Ba 定性 ug/L	Be 定性 ug/L	Bi 定性 ug/L
1	UNK	blank	2017/9/21 11:37:33	< 0.020	3.3 +	< 0.16	(0.046) +	40	(0.062) +	< 0.039	(0.23) +
2	UNK	1#	2017/9/21 11:40:24	(0.028) +	190 +	(0.30) +	(0.026) +	140	25 +	< 0.039	(0.23) +

样品No.	样品分类	样品名	Br 定性 ug/L	Ca 定性 ug/L	Cd 定性 ug/L	Ce 定性 ug/L	Cl 定性 ug/L	Co 定性 ug/L	Cr 定性 ug/L	Cs 定性 ug/L
1	UNK	blank	(8.6) +	< 110	< 0.043	(0.0090) +	(45000)	< 0.024	(0.24) +	< 0.013
2	UNK	1#	< 4.7	42000 +	< 0.043	(0.48) +	(59000)	(0.22) +	(0.60) +	(0.043) +

样品No.	样品分类	样品名	Cu 定性 ug/L	Dy 定性 ug/L	Er 定性 ug/L	Eu 定性 ug/L	Fe 定性 ug/L	Ga 定性 ug/L	Gd 定性 ug/L	Ge 定性 ug/L
1	UNK	blank	< 1.6	< 0.019	< 0.016	< 0.014	(3.7)	< 0.11	< 0.016	< 0.14
2	UNK	1#	58 +	(0.022) +	< 0.016	< 0.014	250 +	< 0.30 +	(0.032) +	< 0.14

样品No.	样品分类	样品名	Hf 定性 ug/L	Hg 定性 ug/L	Ho 定性 ug/L	I 定性 ug/L	In 定性 ug/L	Ir 定性 ug/L	K 定性 ug/L	La 定性 ug/L
1	UNK	blank	(0.13) +	< 0.032	< 0.0046	< 0.45	< 0.024	(0.18) +	< 14	< 0.013
2	UNK	1#	(0.066) +	< 0.032	< 0.0046	(1.8) +	< 0.024	(0.0064) +	35000	(0.31) +

样品No.	样品分类	样品名	Li 定性 ug/L	Lu 定性 ug/L	Mg 定性 ug/L	Mn 定性 ug/L	Mo 定性 ug/L	Na 定性 ug/L	Nb 定性 ug/L	Nd 定性 ug/L
1	UNK	blank	(0.047)	< 0.0098	(1.9) +	< 0.18	(0.027)	29 +	(0.0089) +	< 0.029
2	UNK	1#	5.2	< 0.0098	28000 +	58 +	(1.4)	2400 +	(0.026) +	(0.19) +

样品No.	样品分类	样品名	Ni 定性 ug/L	Os 定性 ug/L	P 定性 ug/L	Pb 定性 ug/L	Pd 定性 ug/L	Pr 定性 ug/L	Pt 定性 ug/L	Rb 定性 ug/L
1	UNK	blank	(0.22) +	(0.11) +	< 27	(0.15) +	(28) +	< 0.0078	< 0.013	< 0.048
2	UNK	1#	(4.8) +	< 0.0094	3400	(0.57)	(14) +	(0.046) +	< 0.013	8.7 +

样品No.	样品分类	样品名	Re 定性 ug/L	Rh 定性 ug/L	Ru 定性 ug/L	S 定性 ug/L	Sb 定性 ug/L	Sc 定性 ug/L	Se 定性 ug/L	Si 定性 ug/L
1	UNK	blank	< 0.010	(0.011) +	< 0.017	< 0.00000	(0.74) +	< 0.19	< 2.0	< 1000
2	UNK	1#	< 0.0064	(0.0076) +	< 0.017	< 0.00000	(1.0) +	< 0.19	< 2.0	< 1000

样品No.	样品分类	样品名	Sm 定性 ug/L	Sn 定性 ug/L	Sr 定性 ug/L	Ta 定性 ug/L	Tb 定性 ug/L	Te 定性 ug/L	Th 定性 ug/L	Tl 定性 ug/L
1	UNK	blank	< 0.026	(0.72) +	< 0.084	< 0.0035	< 0.0044	< 0.47	(0.0015)	< 5.0
2	UNK	1#	(0.036) +	(0.32) +	1500 +	< 0.0035	< 0.0044	< 0.47	(0.0075)	< 190 +

Tl 定性 ug/L	Tm 定性 ug/L	U 定性 ug/L	V 定性 ug/L	W 定性 ug/L	Y 定性 ug/L	Yb 定性 ug/L	Zn 定性 ug/L	Zr 定性 ug/L
< 0.0051	< 0.0038	< 0.00072	< 0.050	(0.049) +	(0.37) +	< 0.013	(0.60) +	(1.2) +
(0.0068)	< 0.0038	(0.011)	(0.36) +	(0.066)	(0.44) +	< 0.013	73 +	(1.2) +

2.2 定性结果判断

[方法开发助手]大大简化了分析方法的创建过程,即使是第一次分析样品,也只需选择测定的目标元素,然后使用一个代表性的样品进行定性分析,方法开发助手会根据全元素定性数据,自动选择最佳的质量数和内标元素,并自动给出校正曲线样品的浓度范围,2分钟内即可完成分析方法的创建。(如果使用在线内标组件,配置的内标元素浓度一般为推荐的内标浓度的10倍)

内标元素推荐浓度 (C):			内标校正 (I):	
元素	推荐浓度	使用	定量元素	内标元素
1	Be	10.00000 ug/L	Al	Sc
2	Sc	50.00000 ug/L	Ba	In
3	Y	-	Co	Ge Sc
4	Rh	2.000000 ug/L	Cu	Ge Sc
5	In	5.000000 ug/L	Fe	Sc Ge
6	Ho	1.000000 ug/L	Mn	Sc Ge
7	Tl	1.000000 ug/L	Ni	Ge Sc
8	Bi	-	Se	Ge Sc In
9	Li	-	Ti	Sc Ge
10	Ga	50.00000 ug/L	V	Sc Ge
11	Ge	50.00000 ug/L		
12	Te	50.00000 ug/L		
13	Tb	1.000000 ug/L		
14	Lu	2.000000 ug/L		

2.3 标准曲线溶液配制

配制介质为1% HNO_3 的Al、Ba、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Se、Ti、V元素不同浓度标准溶液于50 mL容量瓶中,配制浓度如表2所示。根据方法开发助手提供的内标信息,选择内标元素Ge、In、Sc, Ge、Sc浓度均为500 $\mu\text{g/L}$, In浓度为50 $\mu\text{g/L}$,采用内标组件在线添加。

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	STD6	STD7
Al	27	0.00	--	--	10.00	50.00	250	1000
Ba	137	0.00	--	0.80	4.00	20.00	100.00	--
Co	59	0.00	0.20	1.00	5.00	--	--	--
Cu	65	0.00	--	1.60	8.00	40.00	200	--
Fe	56	0.00	--	--	10.00	50.00	250	1000
Mn	55	0.00	--	1.60	8.00	40.00	200	--
Ni	60	0.00	1.00	5.00	25.00	--	--	--
Se	78	0.00	0.40	2.00	10.00	--	--	--
Ti	47	0.00	--	--	10.00	50.00	250	1000
V	51	0.00	0.20	1.00	5.00	--	--	--

注:以上元素均采用氦气碰撞模式

2.4 部分元素标准曲线如下:

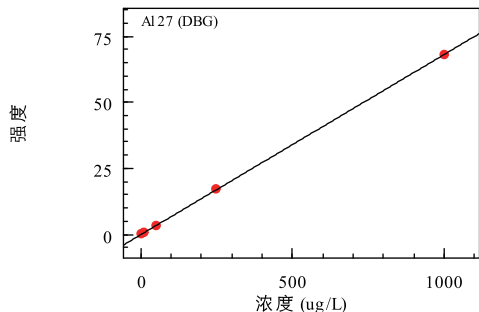


图1 Al元素的标准曲线 $r=1.00000$

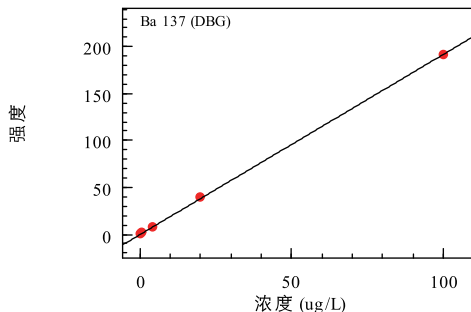


图2 Ba元素的标准曲线 $r=0.99999$

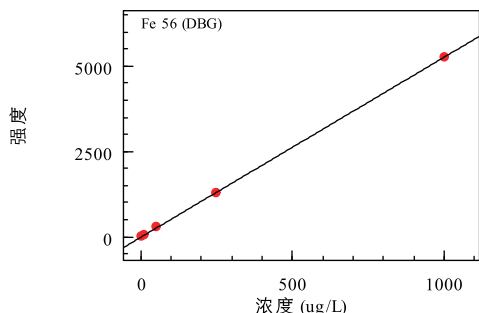


图3 Fe元素的标准曲线 $r=0.99993$

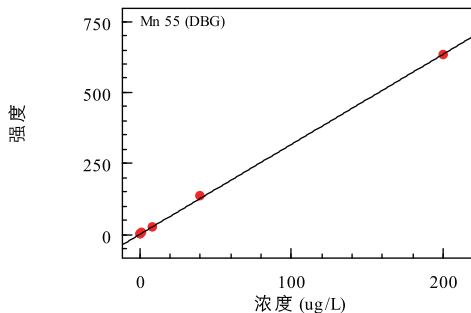


图4 Mn元素的标准曲线 $r=0.99994$

2.5 部分元素质量轮廓图

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,可以有效地消除多原子离子干扰、难熔氧化物干扰和双电荷离子干扰。当分析结果异常,需要经验去识别甄别时,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性。

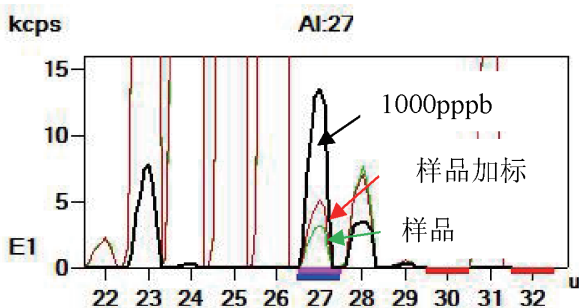


图5 Al元素质量轮廓图

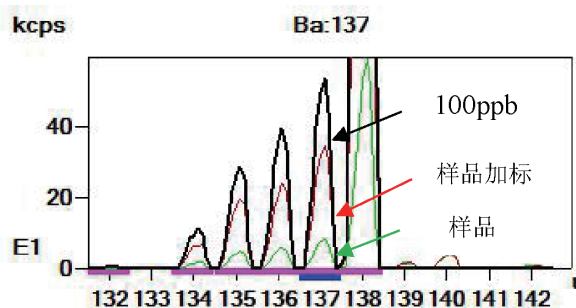


图6 Ba元素质量轮廓图

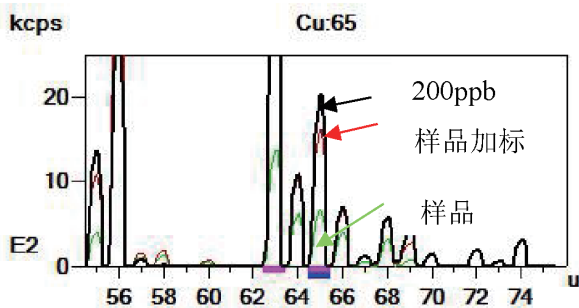


图7 Cu元素质量轮廓图

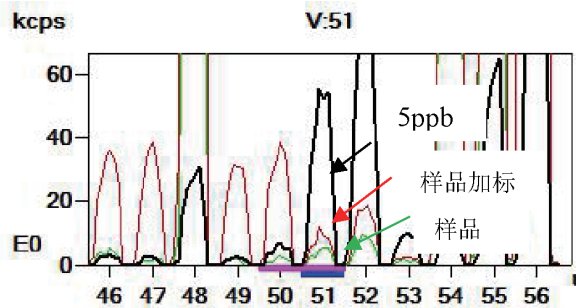


图8 V元素质量轮廓图

2.6 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 方法检出限

元素	仪器检出限($\mu\text{g/L}$)	方法检出限(mg/kg)
Al	0.24	0.024
Ba	0.008	0.0008
Co	0.007	0.0007
Cu	0.045	0.005
Fe	0.068	0.007
Mn	0.011	0.001
Ni	0.004	0.0004
Se	0.051	0.005
Ti	0.033	0.003
V	0.0007	0.00007

2.7 样品分析及加标回收率

使用 ICPMS-2030 直接测定中药材甘草样品中多种金属元素的含量，并进行加标回收实验。实验结果见表 3。

表3 甘草分析结果

元素	校正内标	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	样品含量 ($\mu\text{g/g}$)	加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(% (n=3)	加标回收率 (%)
Al	^{45}Sc	209	20.9	125	336	0.64	102
Ba	^{115}In	16.0	1.60	50	66.4	0.54	101
Co	^{72}Ge	2.01	0.20	0.5	2.57	1.07	110
Cu	^{72}Ge	69.6	6.96	100	169.6	0.52	96.4
Fe	^{45}Sc	297	29.7	125	421	0.62	99.2
Mn	^{45}Sc	56.6	5.66	100	154	0.32	97.4
Ni	^{72}Ge	6.64	0.66	2.5	9.19	0.76	102
Se	^{72}Ge	ND	--	1.0	0.87	--	87
Ti	^{45}Sc	7.47	0.75	125	134	4.36	101
V	^{45}Sc	0.439	0.04	0.5	0.961	1.19	104

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中药材甘草中的多种金属元素含量，使用 ICPMS-2030 定性功能并结合智能化软件中的方法开发助手大大简化了分析方法的创建过程。该方法具有灵敏度高，检出限低，精密度高，分析速度快，操作简单，可行性高等特点，可以完全满足药典规定的甘草中多种金属元素准确分析的要求。