ICPMS-2030 测定中药材甘草中砷、镉、铜、汞、铅元素的含量

ICPMS-006

摘要：参考《中国药典 2015 版》，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砷、镉、铜、汞和铅元素的含量。实验结果表明，该方法操作简单，定量准确，线性范围宽，加标回收率在 98.6~101% 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

2015 版药典中药材中砷、镉、铜、汞和铅重金属检查品种涉及到丹参、水蛭、甘草、白芍、牡蛎、阿胶、昆布、金银花、珍珠、枸杞子、海螵蛸、海藻、蛤壳、黄芪、蜂胶等 15 种中药材品种。

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砷、镉、铜、汞和铅重金属的测定非常重要。

本文参考《中国药典 2015 版》，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重金属元素含量。

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 HNO_3 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 0.3 g(精确至 0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 6 mLHNO_3，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。

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
矩管类型：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：5.0V

结果讨论

2.1 标准曲线溶液配制

配制介质为 1%HNO_3 的 As、Cd、Cu、Hg、Pb 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，内标元素 In、Rh 浓度均为 10 μg/L，Ge 浓度为 50 μg/L。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。

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(μg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
As	75	0	1	5	10	30	--
Cd	114	0	0.1	0.5	1	3	5
Cu*	65	0	10	50	100	300	--
Hg	202	0	0.1	0.5	1	1.5	2
Pb	206	0	1	5	10	30	50

注:*为使用氦气 碰撞模式

2.2 部分元素标准曲线如下：

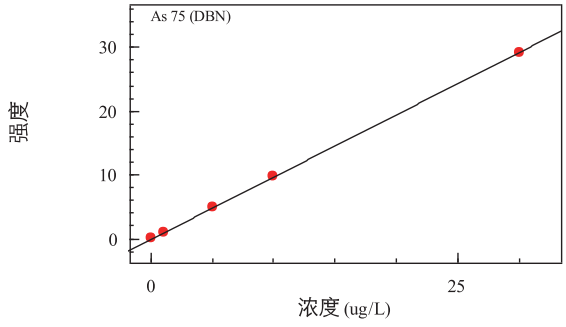

图1　As元素的标准曲线 r=1.00000

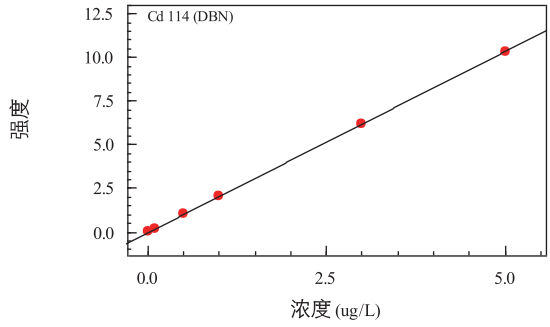

图2　Cd元素的标准曲线 r=1.00000

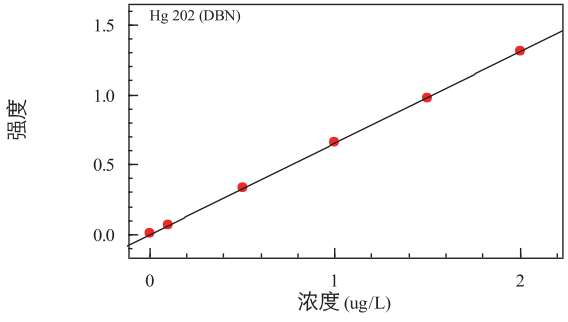

图3　Hg元素的标准曲线 r=0.99996

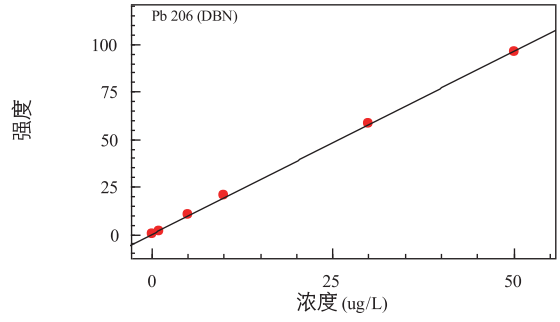

图4　Pb元素的标准曲线 r=0.99993

2.3 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性。

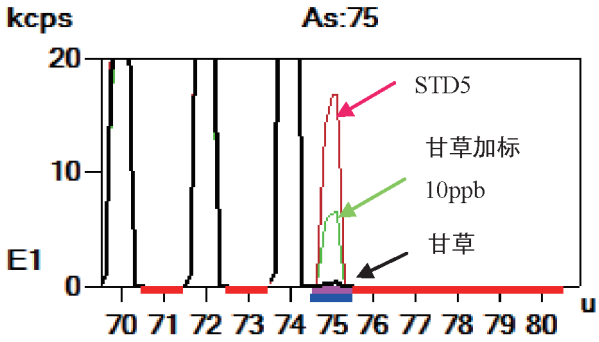

图5 As元素质量轮廓图

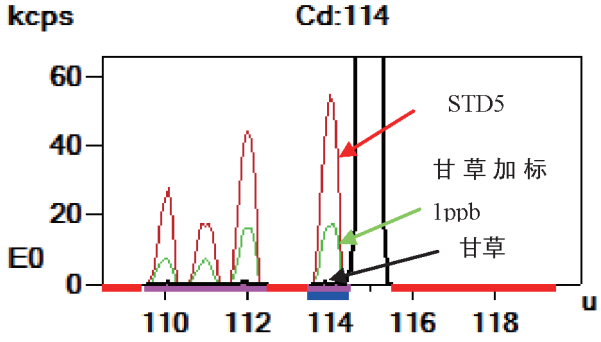

图6 Cd元素质量轮廓图

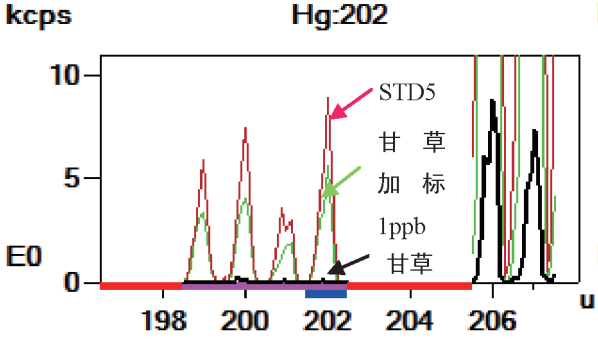

图7 Hg元素质量轮廓图

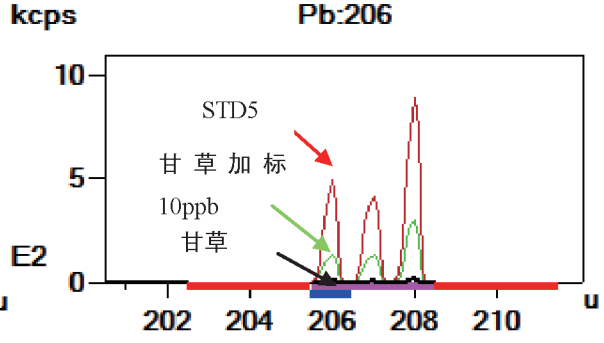

图8 Pb元素质量轮廓图

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 10 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(μg/L)	方法检出限(mg/kg)
As	0.002	0.0003
Cd	0.001	0.0002
Cu*	0.06	0.01
Hg	0.003	0.0005
Pb	0.003	0.0005

注：*为使用氦气 碰撞模式

2.5 样品分析结果及加标回收率

使用 ICPMS-2030 直接测定中药材甘草样品中重金属元素的含量，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 (μg/L)	样品含量 (μg/g)	加标浓度 (μg/L)	测定结果 (μg/L)	RSD(%) (n=3)	加标回收率 (%)
As	^{74}Ge	0.50	0.08	10	10.60	0.32	101
Cd	^{115}In	0.02	0.003	1	1.02	0.47	100
Cu*	^{74}Ge	40.4	6.73	100	139	2.56	98.6
Hg	^{115}In	--	<0.0005	1	1.00	1.00	100
Pb	^{115}In	0.30	0.05	10	10.2	3.11	99

注：*为使用氦气 碰撞模式

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 As、Cd、Cu、Hg 和 Pb 金属元素含量，加标回收率在 98.6%~101% 之间。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。