

ICP-AES法测定三种中药材中的重金属元素

No.ICP-005

摘要：采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (5:2) 作为消解剂对中药样品进行微波消解，然后应用电感耦合等离子体发射光谱技术 (ICP-AES) 分别对中药材金银花、黄连和鱼腥草中As、Cd、Cu、Hg和Pb五种重金属元素进行测定，各元素的回收率在90.40~103.74%之间，相对标准偏差 $\text{RSD} \leq 6.01$ ，检出限在0.13~2.92 $\mu\text{g/L}$ 之间。该方法快速简便、准确率高、精密度好，用于中药材及类似样品的分析，结果令人满意。

关键词：微波消解 ICP-AES 中药 重金属

中药是我国的传统医药，是中华民族瑰宝。中药作为天然药物，因其毒副作用小、疗效好、使用安全而受到人们的青睐，并越来越被国际社会所接受。但因中药在栽培、加工、贮存和生产炮制等过程中可能受到不同程度有毒、有害物质的污染，因而影响其安全性。例如中药本身存在或受污染而使重金属含量超标就是一个比较突出的问题。20世纪90年代以来发生了多起“中药中重金属超标事件”并被媒体报道，成为国际医药市场的热门话题，严重损害了中药形象，给我国造成了极大的经济损失，因此中药材中重金属含量的控制是急需解决的问题。为保证药品质量、确保人民用药安全有效、质量可控，以及药品研制、生产、经营、使用和管理有法可依，我们国家颁布了最新《中国药典》(2010年版)，并于2010年7月正式实施。新版药典进一步提高了对高风险品种的质控要求，进一步加强了对重金属或有害元素、杂质、残留溶剂、抑菌剂等的控制。同时，2001年7月1日国家对外贸易经济合作部出台和实施的《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标为：重金属总量应 $\leq 20.0 \text{ mg/Kg}$ ，铅(Pb) $\leq 5.0 \text{ mg/Kg}$ ，镉(Cd) $\leq 0.3 \text{ mg/Kg}$ ，汞(Hg) $\leq 0.2 \text{ mg/Kg}$ ，铜(Cu) $\leq 20 \text{ mg/Kg}$ ，砷(As) $\leq 2.0 \text{ mg/Kg}$ 。

电感耦合等离子原子发射光谱法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES) 是近年来发展迅速的分析方法，具有检出限低，灵敏度高，精密度好，线性范围宽，同时检测多种元素的优点，已广泛应用于生物样品中微量元素的测定。

本文采用微波消解电感耦合等离子发射光谱法对中药材金银花、黄连和鱼腥草中《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量的五种重金属元素As、Cd、Cu、Hg和Pb进行了测定，为这些药用植物的全面利用和进一步加强对重金属元素的控制提供科学依据。

■ 实验部分

1、仪器

岛津ICPE-9000全谱发射光谱仪

2、实验器皿及试剂

实验所用器皿均为玻璃制品；实验所用酸均为优级纯试剂，校准曲线用标准溶液为百灵威化学技术公司生产的原子吸收用单元素标准溶液。实验用水为超纯去离子水。

3、校准曲线的配制

配制As、Cd、Cu、Hg、Pb五种重金属元素的混合标准溶液（见表1）。

表1 校准曲线标准系列（ $\mu\text{g/L}$ ）

元素 Element	1	2	3	4	5
As	0.00	10.00	20.00	50.00	500.00
Cd	0.00	1.00	5.00	20.00	100.00
Cu	0.00	10.00	10.00	50.00	500.00
Hg	0.00	10.00	10.00	50.00	500.00
Pb	0.00	10.00	10.00	50.00	500.00

4、样品的前处理

分析天平准确称取中草药粉末约0.5000 g于干净的聚四氟乙烯消解罐中，加入消解剂（5 mL HNO_3 和5 mL H_2O_2 ），拧紧聚四氟乙烯盖子。按照如下程序进行消解：

步数	时间	功率	温度
1	00: 15: 00	600 w	200°C
2	00: 20: 00	600 w	200°C
Vent冷却	30min		

放置冷却半小时后在通风橱内打开，然后将消解液转移至50 mL容量瓶中，去离子水定容至刻度待测。

结果与讨论

1、仪器参数和分析线的选择

ICPE-9000仪器工作参数：高频频率：27.12 MHz，高频输出功率：1.2 Kw。同心雾化器，旋流雾室。冷却气流速10 L/min，等离子气流速0.6 L/min，载气流速0.7 L/min。观测方向：轴向。

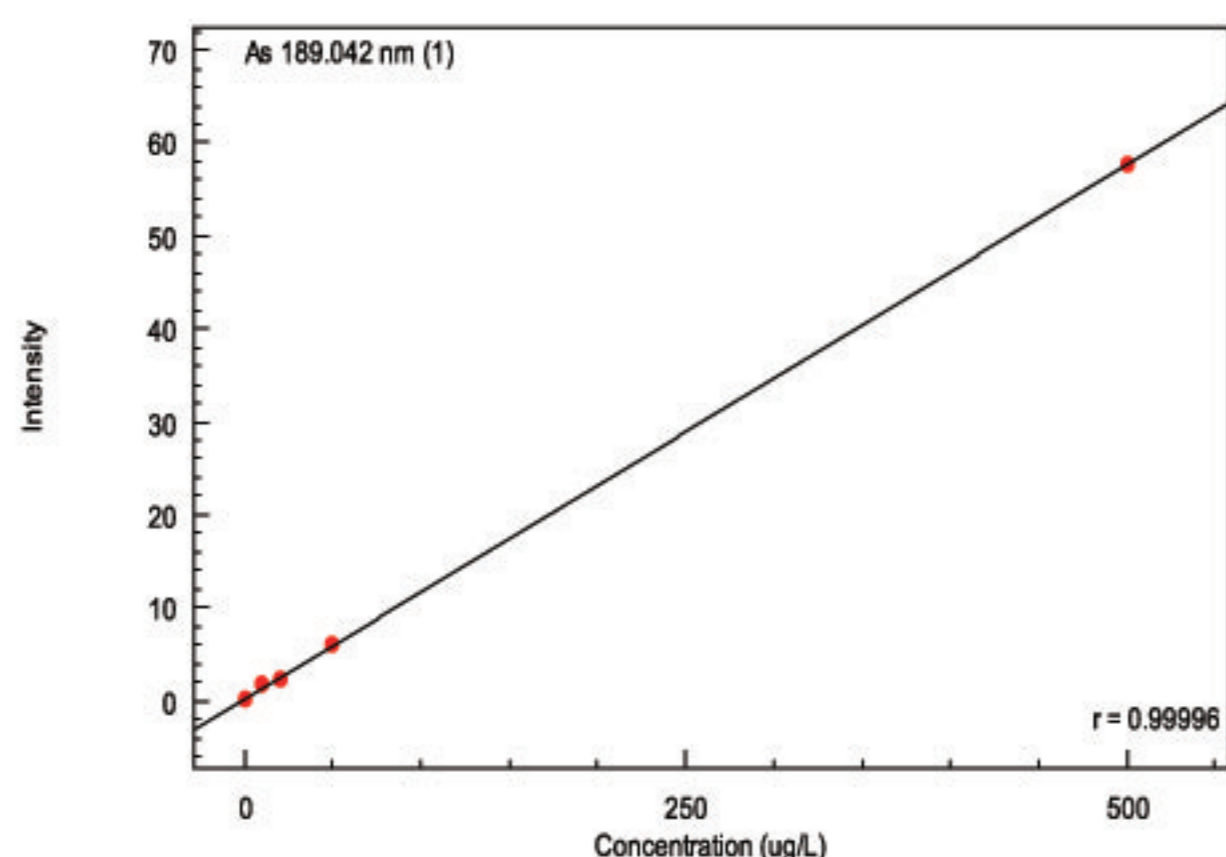
岛津ICPE-9000软件[助手功能]可自动进行测定元素的波长选择，选择共存元素谱线干扰小，检出限和信背比高的谱线（见表2）

表2 分析线波长

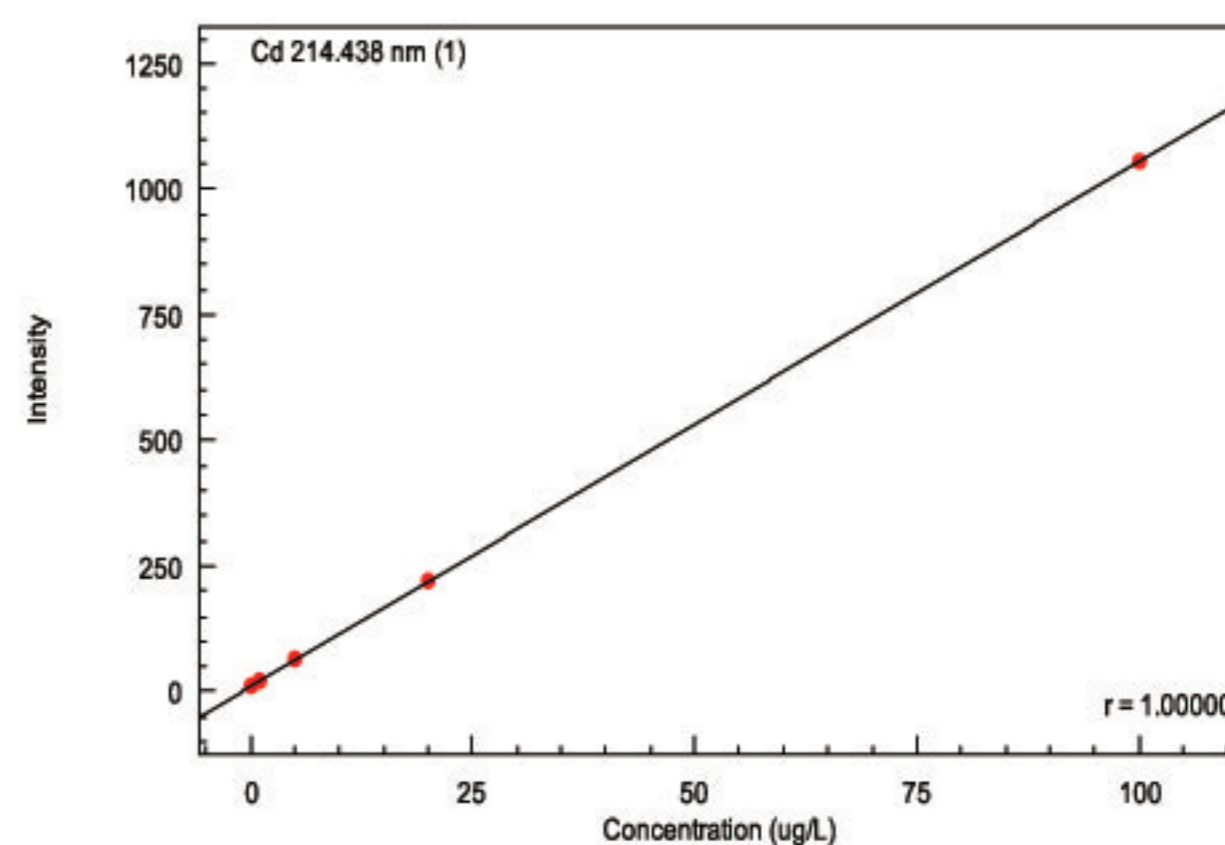
元素	As	Cd	Cu	Hg	Pb
波长 (nm)	189.042	214.438	224.700	184.950	220.353

2、标准曲线

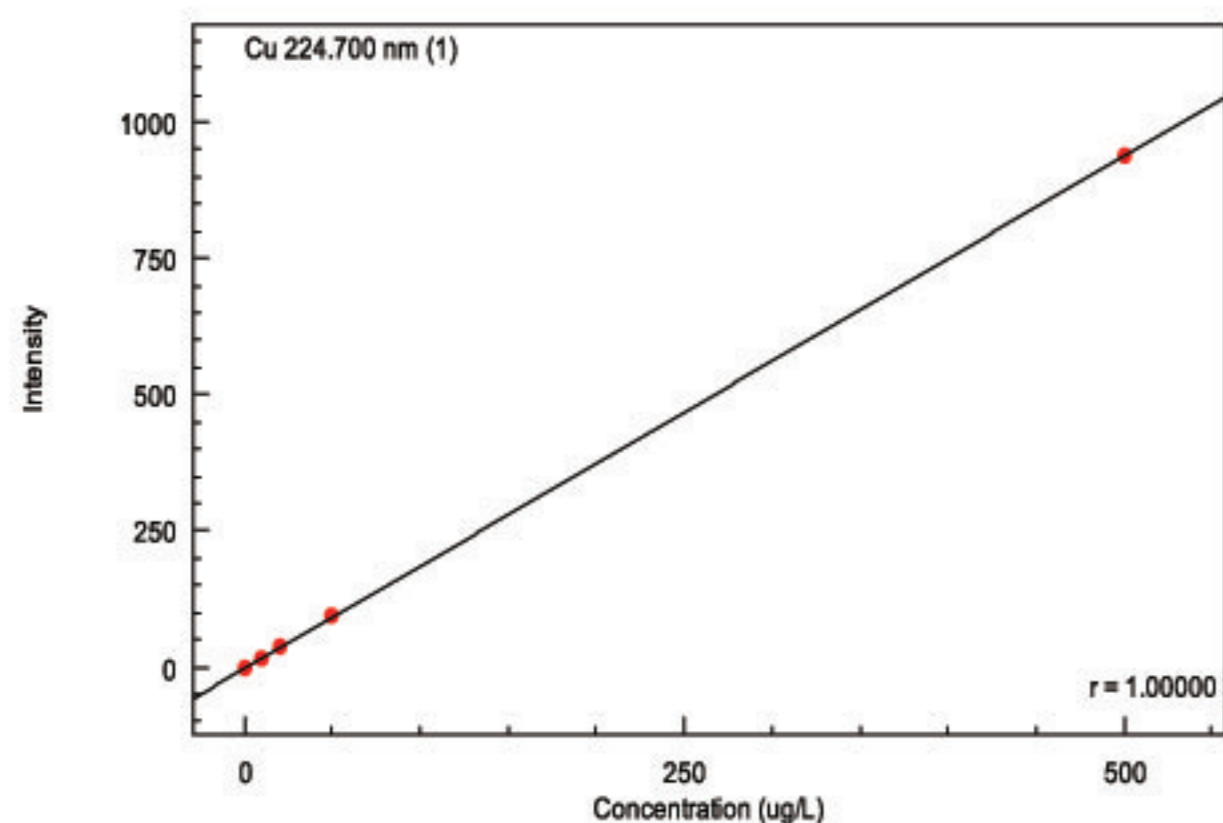
As、Cd、Cu、Hg和Pb五种重金属元素的标准曲线如下：



R=0.99996
1-1 砷的标准曲线

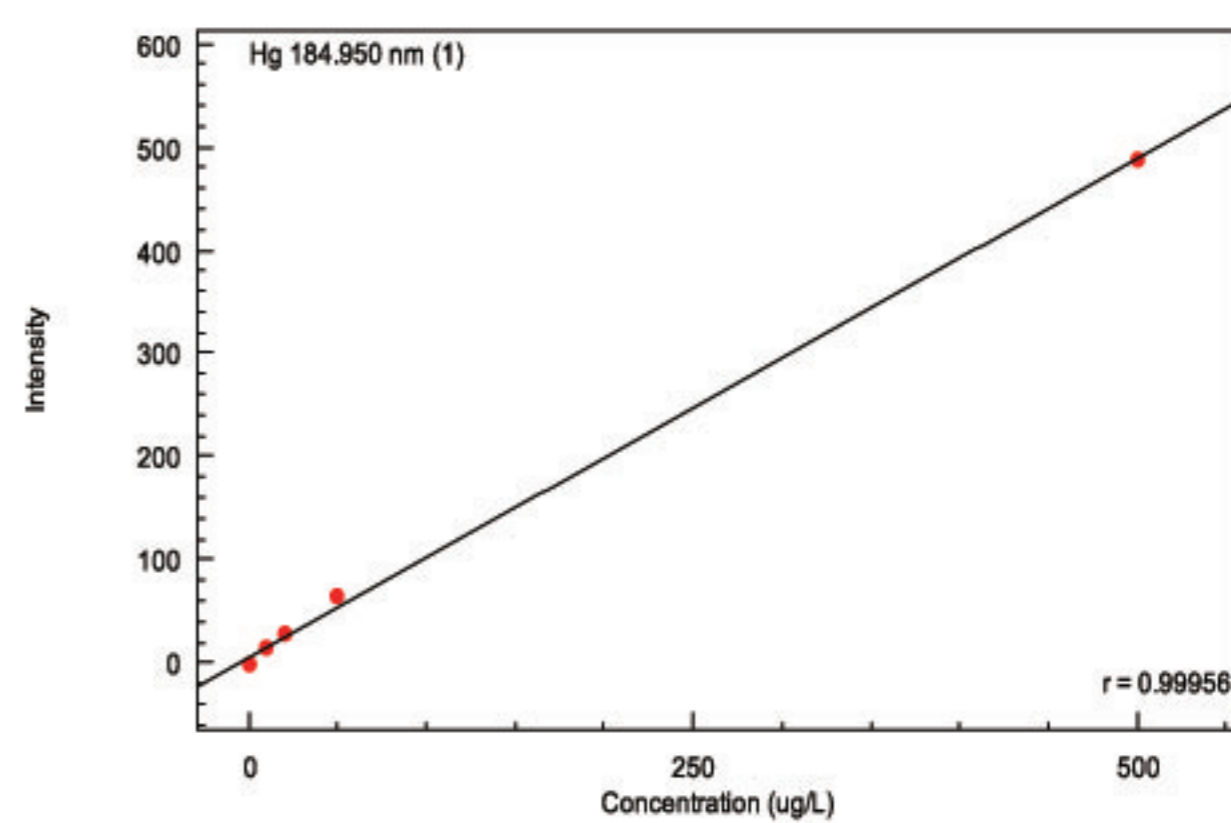


R=1.00000
1-2 镉的标准曲线



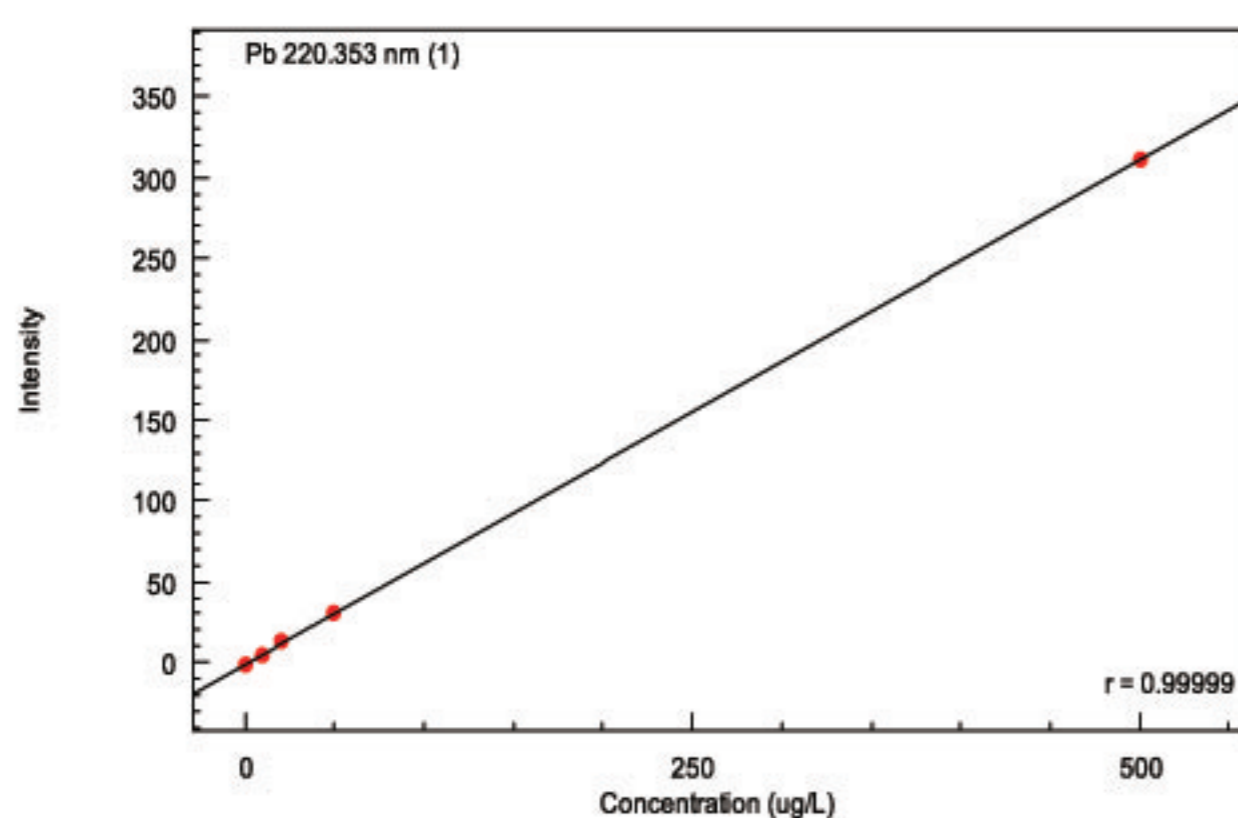
R=1.00000

1-3 铜的标准曲线



R=0.99956

1-4 汞的标准曲线



R=0.99999

1-5 铅的标准曲线

3、方法的检出限与精密度 (RSD%)

检出限与仪器的性能、样品的基体、元素的灵敏度等都有密切关系。对空白标准溶液（硝酸-双氧水）的分析元素进行10次测定，取3倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限，其结果见表3。

表3 检出限及精密度

元素	As	Cd	Cu	Hg	Pb
检出限	2.37	0.13	1.13	1.31	2.92
RSD(%)	6.01	2.02	5.29	4.74	3.78

4、方法的回收率

为考察方法的准确度，在6个平行样品中加入等量待测元素标准溶液，按实验方法及测定条件进行测定，计算回收率。各元素的回收率见表4。

表4 回收率

元素	样品含量	加标量	测定总量	回收量	回收率%
As	12.40	10.00	22.50	10.10	101.00
Cd	0.97	5.00	6.16	5.19	103.74
Cu	137.00	100.00	240.00	103.00	103.00
Hg	ND	100.00	90.40	90.40	90.40
Pb	19.20	20.00	39.30	20.10	100.50

ND: 未检出

5、测定结果

采用微波消解ICP-AES法测定3种中药材样品分析结果列于表5。由方法的回收率在90.40%–103.74%之间，从而表明该测定结果的数据可靠。

表5 样品测定结果 (n=3) mg/Kg

药材名称	As	Cd	Cu	Hg	Pb
金银花	1.05	0.07	12.89	ND	1.71
黄连	1.66	0.60	17.68	ND	1.91
鱼腥草	1.90	0.63	11.68	ND	4.88

ND: 未检出

■ 结论

本实验采用微波消解ICP-AES法测定了中药材金银花、黄连和鱼腥草中的As、Cd、Cu、Hg和Pb的含量，结果表明：使用该方法安全、快速、易操作、空白值低、方法精密度高、数据准确，并且回收率高。适用于质检部门以及卫生部门对中药材及类似样品中重金属含量的快速检验。