

ICP-MS 法测定金线莲中 5 种重金属元素

沈廷明¹, 刘知远², 吴仲玉¹, 陈珏³

1. 福建中医药大学附属宁德市中医院, 福建 宁德 352100

2. 福建省宁德市食品药品检验检测中心, 福建 宁德 352100

3. 福建省漳州片仔癀药业股份有限公司, 福建 漳州 363000

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 测定金线莲中铜 (Cu)、砷 (As)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、铅 (Pb) 5 种重金属元素。**方法** 样品微波消解处理后, 采用电感耦合等离子体质谱法测定。**结果** Cu、As、Cd、Hg、Pb 标液工作曲线的线性良好, 相关系数大于 0.998, Cu 的平均回收率 104.3%, RSD 为 4.0%, As 的平均回收率 102.2%, RSD 为 4.3%, Cd 的平均回收率 100.5%, RSD 为 0.4%, Hg 的平均回收率 101.0%, RSD 为 3.6%, Pb 的平均回收率 101.1%, RSD 为 1.1%。**结论** 该方法稳定可靠, 灵敏度高, 重现性好, 准确快速, 可用于同时测定金线莲中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 5 种重金属的元素。

关键词: 电感耦合等离子体质谱; 微波消解; 金线莲; 铜; 砷; 镉; 汞; 铅

中图分类号: R286.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)08-1405-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.08.027

Determination of five kinds of heavy metals in *Anoectochilus roxburghii* by ICP-MS

SHEN Ting-ming¹, LIU Zhi-yuan², WU Zhong-yu¹, CHEN Jue³

1. Ningde Hospital of Traditional Chinese Medicine affiliated to Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Ningde 352100, China

2. Fujian Province Ningde City Food and Drug Inspection and Testing Center, Ningde 352100, China

3. Fujian Province Zhangzhou Pientzhuang Pharmaceutical Limited by Share Ltd., Zhangzhou 363000, China

Abstract: Objective To establish the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for content determination of five kinds of heavy metals (copper, arsenic, cadmium, mercury, and lead) in *Anoectochilus roxburghii*. **Methods** After the treatment of microwave digestion, ICP-MS method was used in the determination. **Results** The standard liquid working curves of Cu, As, Cd, Hg, and Pb had good linearity, with the correlation coefficients of more than 0.998. The average recovery of Cu was 104.3% with relative standard deviation (RSD) of 4.0%, the average recovery of arsenic was 102.2% with RSD of 4.3%, the average recovery Cd was 100.5% with RSD of 0.4%, the average recovery rate of Hg was 101.0% with RSD of 3.6%, and the average recovery of Pb was 101.1% with RSD of 1.1%. **Conclusion** The method is stable, reliable, fast, and accurate, and has high sensitivity and good reproducibility. It can be used for the simultaneous determination of Cu, As, Cd, Hg, and Pb in *A. roxburghii*.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave digestion; *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl; copper; arsenic; cadmium; mercury; lead

金线莲又名花叶开唇兰, 别名金线兰、金丝草等, 闽东屏南也称“金不换”。金线莲全草可入药, 在民间常用于治疗肺病、肝炎、肾炎、风湿性关节炎及神经衰弱, 外用可治肿伤、创伤及毒蛇咬伤^[1-2]。近年来, 金线莲在治疗肿瘤、糖尿病及高血压方面显示出一定功效, 日益引起医学界的重视。现今食品安全问题日趋严重, 重金属污染是其中一方面。

作为名贵药材, 金线莲在种植过程中也难免受到重金属污染, 而建立一种准确、快速的重金属检测方法, 对保障金线莲药材质量和安全具有重要意义^[3]。鉴于植物中重金属量较低, 本实验建立了采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法对金线莲中的铜 (Cu)、砷 (As)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、铅 (Pb) 5 种重金属元素的检测方法^[4]。ICP-MS 技术具有干扰

收稿日期: 2016-02-16

作者简介: 沈廷明 (1975—), 男, 福建宁德人, 副主任药师, 主要从事医院药学研究。Tel: (0593)2827300 E-mail: wuzhongyu01@sina.com

少、检出限低、分析速度快、线性宽及可同时检测多种元素的特点, 优于原子吸收分光光度 (AA) 法和 ICP-AES 法, 已成为重金属元素分析最先进的技术^[5-8]。《中国药典》2010 年版一部仅对甘草、黄芪等少数药材规定重金属限度检测。该方法样品前处理通过优化微波消解梯度升温程序, 采用 ICP-MS 技术, 通过采用干扰方程法和内标方法校正干扰, 使得测定过程中线性关系、重复性、精密度和回收率等均达到要求, 具有较高的灵敏度和较宽的动态线性范围, 操作简单, 准确快速, 科学可行, 可作为金线莲中重金属检测的方法。

1 材料与仪器

1.1 材料

样品产自福安市穆阳镇、福鼎太姥山镇、古田杉洋镇、宁德市飞鸾镇、柘荣县乍洋乡, 由宁德市中医院收集提供, 经宁德市食品药品检验检测中心刘知远主任中药师鉴定为为兰科开唇兰属多年生草本植物金线莲 *Anoectochilus roxburghii* (Wall.) Lindl. 药材粉碎成细粉备用。

1.2 仪器与试剂

美国 Agilent7700x 型电感耦合等离子体质谱仪; 美国 Milli-Q 超纯水系统; Anton-Paar 微波消解仪 (Multiwave 3000); 梅特勒电子分析天平 (XP205)。

硝酸 (优级纯); 超纯水临用新制; 美国 Agilent 公司 Cr、Cu、As、Cd、Hg、Pb 标准溶液, 内标溶液 (Sc、Ge、In、Bi), 调谐液 (⁵⁹Co、⁸⁹Y、²⁰⁵Tl、¹⁵⁶CeO、¹⁴⁰Ce)。本实验所用的玻璃仪器、容器及聚四氟乙烯罐在使用前均用 10% 硝酸浸泡过夜后, 再用超纯水洗净。

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件

经调谐后的仪器参数设置见表 1。

表 1 ICP-MS 主要工作参数
Table 1 Main working parameters of ICP-MS

工作参数	设定值
射频功率/W	1 490
冷却气流量/(L·min ⁻¹)	15.0
载气流量/(L·min ⁻¹)	1.0
补偿气流量/(L·min ⁻¹)	1.0
内标元素	Sc、Ge、In、Bi
八极杆反应池模式	氦气

2.2 标准储备液的制备

精密量取 10 μg/mL Pb、Cd、As、Cu、Hg 混合标准溶液适量, 用 10% 硝酸溶液稀释, 制成含 1 μg/mL Pb、Cd、As、Cu、Hg 的混合标准品储备溶液。

2.3 标准品溶液的制备

精密量取 Pb、Cd、As、Cu、Hg 标准储备溶液适量, 用 2% 硝酸溶液稀释, 制成含 Pb、Cd、As、Cu 为 0、5、10、20、50 ng/mL 的混合标准品溶液; 含 Hg 为 0、2、4、6、10 ng/mL 的标准品溶液。临用前现配。

2.4 供试品溶液的制备

取供试品粗粉约 0.2 g, 精密称定, 加浓硝酸溶液 5 mL, 浸泡过夜或进行预消解, 置微波消解仪中, 密闭并按微波消解仪的相应要求进行消解, 消解完全后, 取出消解罐, 放冷, 将消解液转移至 50 mL 量瓶中, 用去离子水洗涤容器, 洗液合并于量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 作为供试品溶液。同法同时制备试剂空白溶液。微波消解参数见表 2。

表 2 微波消解参数
Table 2 Microwave digestion parameters

步骤	功率/W	升温时间/min	保持时间/min	温度/°C
1	350	10	5	120
2	550	10	10	150
3	800	10	5	180

2.5 方法学考察

2.5.1 线性关系及方法检出限 采用“2.1”项优化后的仪器工作条件, 以制备的空白溶液进行 10 次平行测定, 仪器显示仪器检出限, 得各元素检出限, 见表 3。依次取 1、2、5、10、15、20 μL 的混合标准品溶液测定不同质量浓度的重金属, 以测量值为纵坐标 (Y), 质量浓度为横坐标 (X), 绘制标准曲线, 见表 3。可以看出 Cu、As、Cd、Hg、Pb 标准溶液的工作曲线的线性关系良好, 相关系数大于 0.998。

2.5.2 重复性试验 取金线莲 (福安市穆阳镇) 样品进行 6 等分, 按照“2.4”项法平行制备供试品溶液, 测定 Cu、As、Cd、Hg、Pb 的质量分数, 得出 RSD 分别为 2.6%、0.7%、0.9%、0.6%、0.8%、0.5%。

2.5.3 精密度试验 取 10 ng/mL Pb、Cd、As、Cu、混合标准溶液和 4 ng/mL Hg 标准溶液进样 6 次, 平行测定质量分数, Pb、Cd、As、Cu、Hg 的 RSD 值分别为 0.8%、1.0%、0.6%、2.3%、0.6%, 说明仪

表 3 标准曲线拟合方程
Table 3 Standard curves fitting equations

元素	标准曲线拟合方程	相关系数	方法检出限/(ng·mL ⁻¹)
Cu	$Y=0.0831X+9.923\times 10^{-4}$	$r=1.0000$	0.0413
As	$Y=0.0054X+1.6366\times 10^{-4}$	$r=1.0000$	0.0298
Cd	$Y=0.0060X+8.0966\times 10^{-6}$	$r=1.0000$	0.0045
Hg	$Y=0.0044X+8.8360\times 10^{-4}$	$r=0.9982$	0.0260
Pb	$Y=0.0193X+1.4854\times 10^{-4}$	$r=0.9994$	0.0014

器精密度良好。

2.5.4 稳定性试验 取金线莲(福安市穆阳镇)样品,按照“2.4”项法制备供试液,于 0、3、6、9、12、15 h 分别测定 Cu、As、Cd、Hg、Pb 的质量分数,计算 RSD 分别为 2.6%、2.1%、3.0%、2.2%、2.7%,表明供试品溶液在 15 h 内稳定性良好。

2.5.5 加标回收率试验 取已测定的金线莲(福安市穆阳镇)样品供试品溶液,添加 5 ng/mL 混合标准溶液,6 个平行,进行加样回收试验。结果显示,Pb、Cd、As、Cu、Hg 的加样回收率均在 95.7%~111.0%,RSD 均小于 4.3%。

2.6 样品的测定

选取 Sc、Ge、In、Bi 为内标,并根据 Agilent7700x

型号的 ICP-MS 要求选用适宜校正方程(仪器内置)对测定的元素进行校正。将仪器的样品管插入供试品溶液中,测定,取 3 次读数的平均值,从标准曲线上计算得相应的质量浓度,扣除相应的空白溶液的质量浓度,计算各元素的量,即得。

对不同产地金线莲样品按“2.4”项样品消解方法处理后进行测定,结果见表 4。通过对实验结果的比较,重金属总量由小到大依次为福安市穆阳镇、古田杉洋镇、福鼎太姥山镇、宁德市飞鸾镇、柘荣县乍洋乡,究其原因,可能是各地土壤质量、环境污染程度及施肥情况差异所致,具体因素还需进一步研究,但是在栽培中检测与控制金钱莲药材中重金属残留势在必行。

表 4 ICP-MS 测定金钱莲中重金属的量

Table 4 Determination of contents of heavy metals in *A. roxburghii* by ICP-MS

产地	质量分数/(mg·kg ⁻¹)					
	Cu	As	Cd	Hg	Pb	总量
福安市穆阳镇	0.33	1.21	0.07	0.01	<0.001	1.620
福鼎太姥山镇	1.70	2.23	0.14	0.01	<0.001	4.080
古田杉洋镇	0.22	2.53	0.08	0.05	0.005	2.885
宁德市飞鸾镇	1.41	3.93	0.28	0.07	0.006	5.696
柘荣县乍洋乡	4.15	3.85	0.38	0.22	0.013	8.613

3 讨论

目前,中药材、水果和蔬菜中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 等元素的检测多参照国家标准的方法进行,不同元素的测定中消化处理方法各异,耗时费力,工作量大,建立一种快速的金线莲重金属残留检测方法十分有必要^[9-10]。ICP-MS 技术具有干扰少、检出限低、分析速度快、线性宽及可同时检测多种元素的特点,优于 AA 法和 ICP-AES 法,已成为重金属元素分析最先进的技术。本实验采用微波消解法处理样品,用 ICP-MS 法测定金线莲中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 残留方法的建立对保证金线莲药材的

品质和食品安全具有重要意义。

通过对不同产地金线莲样品中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 5 种重金属测定及比较,发现福安市穆阳镇所产的金线莲样品最低。5 个产地的金线莲样品均符合《中国药典》2010 年版附录中药材中 5 种重金属限量的规定。

由表 3 结果可见,Cu、As、Cd、Hg、Pb 标准溶液工作曲线的线性良好,相关系数大于 0.998,Cu 的平均回收率 104.3%,RSD 为 4.0%;As 的平均回收率 102.2%,RSD 为 4.3%;Cd 的平均回收率 100.5%,RSD 为 0.4%;Hg 的平均回收率 101.0%,

RSD 为 3.6%; Pb 的平均回收率 101.1%, RSD 为 1.1%。该方法稳定可靠、灵敏度高、重现性好、操作简单、准确快速,可用于同时测定金线莲中 Cu、As、Cd、Hg、Pb 5 种重金属的量。

参考文献

- [1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编 (下册) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1992.
- [2] 易 骏, 吴建国, 张秀才, 等. 不同植物基原金线莲生药鉴别 [J]. 中草药, 2015, 46(23): 3570-3576.
- [3] 唐明娟, 孟志霞, 郭顺星. 菌根真菌对人工栽培金线莲糖类和无机元素的影响 [J]. 中草药, 2008, 39(10): 1565-1568.
- [4] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [5] 谭 镭, 吕 昊, 詹 雁, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定金银花和白芷中 5 种有害重金属元素 [J]. 中国测试, 2009, 35(6): 78-80.
- [6] 钟义华, 于伯清, 靳 剑. ICP-OES 测定四种中药材重金属含量 [J]. 内蒙古中医药, 2013, 32(26): 32-33.
- [7] 俞晓峰, 李 丹. ICP-OES 测定黄芪中的重金属 [J]. 实验与分析, 2013(4): 24.
- [8] 李贞霞, 孙 丽, 王 森. ICP-AES 微波消解法测定五味子嫩芽矿质元素 [J]. 河南科技学院学报, 2013, 41(2): 24-26.
- [9] 刘知远, 沈廷明, 吴仲玉. RP-HPLC 法同时测定福建产金线莲中槲皮素、山柰素、异鼠李素的量 [J]. 中草药, 2015, 46(3): 432-434.
- [10] 王 伟, 蔡晓东, 李惠华, 等. 湿式消解-石墨炉原子吸收光谱法测定金线莲铅、铜、镉含量 [J]. 亚热带植物科学, 2014, 43(4): 298-301.