

iCAP RQ ICPMS 测定中药材中五种重金属元素

叶润 王飞 荆淼

赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 北京 100000

关键词

iCAP RQ, ICPMS, 中药, 重金属

摘要

本文采用iCAP RQ ICPMS测定中药材中的五种重金属元素, 标准物质测定结果均能达到要求, 方法检出限及稳定性满足相关标准要求。该检测方法采用单一氦气碰撞模式进行测定中药材中铅、镉、砷、汞、铜等元素, 简化样品分析流程, 提高检测方法效率, 同时iCAP RQ具有专利的嵌片接口技术, 可有效减少锥口积盐, 保证高盐样品长期稳定分析, 适用于批量样品快速检测。

1. 引言

2020年版《中华人民共和国药典》(以下简称《药典》)已经正式颁布, 此版《药典》将于2020年12月30日起实施。新版《药典》一部药材和饮片新增了白芷、葛根、当归、黄精、人参、三七、桃仁、山茱萸、栀子、酸枣仁、冬虫夏草重金属总量测定要求, 调整了山楂、丹参、甘草、白芍、西洋参、金银花、枸杞子、黄芪重金属总量限量标准, 将“镉”限量值由0.3mg/kg修订为1mg/kg, 其它元素限量保持不变。2020版药典《9302中药有害残留物限量制定指导原则》增订“重金属及有害元素一致性限量指导值”要求, 成为标准制定指导性规定。五种重金属及有害元素检测方法按照铅、镉、砷、汞、铜测定法(通则2321原子吸收分光光度法或电感耦合等离子体质谱方法)测定。其中, 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定微量元素具有操作简单、干扰少等优点, 而且可多元素同时测定、灵敏度高、动态范围宽。下面介绍iCAP RQ ICP-MS多种中药材中五种重金属元素的检测。

2. 实验部分

2.1 仪器与试剂

2.1.1 Thermo Fisher iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪

2.1.2 Thermo Fisher 纯水机

2.1.3 微波消解仪 (milestone)

2.1.4 硝酸 (ThermoFisher Trace Metal级)

2.1.5 As、Cd、Cu、Pb、Hg、Au: 1000µg/mL单元素标准溶液 (国家有色金属研究院)。Ge、In、Bi: 1000µg/mL单元素标准溶液 (国家有色金属研究院)。

2.2 工作曲线溶液配制

2.2.1 配制2%硝酸的混合标准系列溶液, 其中Pb, As 含量为0、1、5、10、20、50µg/L, Cd含量为0、0.5、2.5、5、10、20µg/L; Cu含量0、10、50、100、200、500µg/L。

2.2.2 配制2%硝酸的Hg标准系列溶液, 含量为0、0.2、0.5、1、2µg/L, 每份加入金溶液浓度为20µg/L。

2.2.3 配置2%硝酸的Ge、In、Bi的10µg/L的内标溶液, 在线三通加入。

2.3 微波消解条件

称取样品0.2g (精确至0.0001g), 置于聚四氟乙烯消解罐中, 加入5mL硝酸, 按照表1微波消解参数进行消解, 消解完成后, 115℃赶酸, 转移定容至50ml容量瓶中, 静置或过滤后上机测试。

表1. 微波消解程序

步骤	升温时间 (min)	目标温度 (°C)	保持时间 (min)
1	5	120	5
2	5	150	10
3	5	190	20

2.4 ICPMS仪器条件

采用Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS进行所有的测量。所用的进样系统包括流雾化室，石英同心雾化器和可拆卸的石英矩管（2.5mm内径，石英中心管）。标准的镍采样锥

和截取锥。仪器使用纯氦作为碰撞气体，以单一的动能歧视（KED）碰撞池模式运行，ICP-MS仪器参数如下表2。

表2. ICPMS工作参数

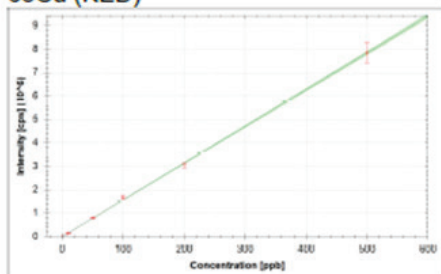
仪器参数	设置值	仪器参数	设置值
RF功率 (w)	1550	Cell 气体 (mL/min)	He 4.9
冷却气 (L/min)	14	KED电压 (v)	3
辅助气 (L/min)	0.8	嵌片规格 (mm)	3.5
雾化气 (L/min)	1.0	中心管内径 (mm)	2.5
采样深度 (m' m)	10	提取透镜电压 (V)	-300
转角电压 (v)	-450	CCT focus lens (V)	-2

3. 实验结果与讨论

3.1 校准性能

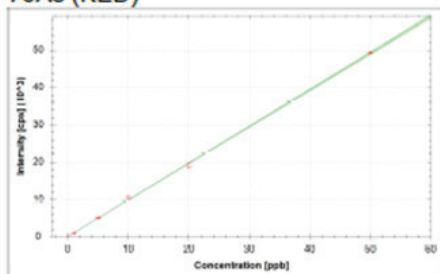
依据样品中各元素含量高低差，配制不同范围的标准系列混合溶液，其中Cu浓度范围10ug/L到500ug/L，As、Pb浓度范围0.5ug/L到50ug/L，Cd浓度范围0.5ug/L到20ug/L，Hg浓度范围0.2 ug/L到2ug/L。线性回归R2可以达到0.999以上。

63Cu (KED)



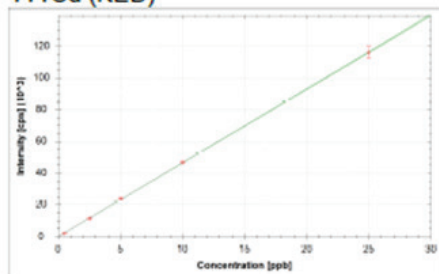
$f(x) = 15688.3183 \cdot x + 677.5501$
 $R^2 = 0.9996$
BEC = 0.043 ppb
LoD = 0.0045 ppb

75As (KED)



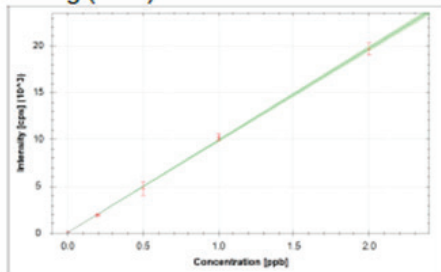
$f(x) = 984.1439 \cdot x + 9.6097$
 $R^2 = 0.9996$
BEC = 0.010 ppb
LoD = 0.0001 ppb

111Cd (KED)



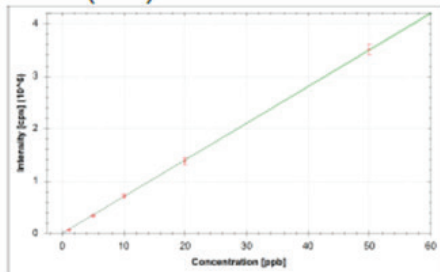
$f(x) = 4648.4275 \cdot x$
 $R^2 = 0.9999$
BEC = 0.000 ppb
LoD = 0.0000 ppb

202Hg (KED)



$f(x) = 9822.9845 \cdot x + 82.9453$
 $R^2 = 0.9993$
BEC = 0.008 ppb
LoD = 0.0032 ppb

208Pb (KED)



$f(x) = 70069.2025 \cdot x + 503.0208$
 $R^2 = 0.9999$
BEC = 0.007 ppb
LoD = 0.0059 ppb

图1. 五种元素种工作曲线

3.2 检出限及稳定性

仪器检出限(LOD): 测定7份空白样品溶液，以连续测定空白样品溶液响应值3倍标准偏差（3SD)所对应的待测元素浓度作为仪器检测限。

方法检出限(MDL): 仪器检出限乘以样品稀释倍数计算出样品中的检出限。方法检出限（MDL）均优于《药典》的要求

重复性: 在分析过程中对标准物质黄芪（GBW10028）进行重复分析，来评价方法的重复性。7次重复分析具有良好的重复性，测定元素的RSD < 4%。

表3 仪器检出限和方法检出限

元素	LOD (ng/ml)	MDL (ng/g)	药典2020限量 (μg/g)	RSD%(n=7)
As	0.0001	0.025	2	3.5
Cd	0.0001	0.025	1	2.3
Hg	0.0032	0.800	0.2	3.0
Pb	0.0059	1.475	5	3.6
Cu	0.0045	1.125	20	2.0

3.3 方法准确度

分别对人参 (GBW10027)、黄芪 (GBW10028)、黄芪 (GBW10028) 种标准物质进行测定。

表4 测定结果

样品/元素	人参 (GBW10027)		黄芪 (GBW10028)		柑橘叶 (GBW10020)	
	标准值ug/kg	测定值ug/kg	标准值ug/kg	测定值ug/kg	标准值ug/kg	测定值ug/kg
63Cu	5.9±0.4	5.7	8.5±0.7	8.5	6.6±0.5	6.45
75As	(0.03)	0.022	0.57±0.05	0.54	1.1±0.2	1.17
111Cd	0.033±0.005	0.036	0.042±0.001	0.041	0.17±0.02	0.19
202Hg (10-9)	4±0.8	3.2	(12)	11	150±20	141
208Pb	0.12±0.04	0.14	1.44±0.1	1.45	9.7±0.9	9.19

样品测试过程中由于样品基体复杂, 进样方式、测量方式、载气以及碰撞/ 反应气中的杂质等多种因素影响, iCAP RQ具备 autotune 一键自动优化功能, 快速优化仪器参数。实验所有元素均采用KED 模式 (氦气碰撞) 测试, 可有效消除等多原子离子干扰, 每个样品总分析时间小于1分钟。四个标准物质的测试结果均在标准物质范围内, 方法准确, 高效简单。

3.4 稳定性测试

植物类中药材中常量元素含量较高, 而重金属含量低至 ppb、属于典型的高盐低限量样品, 要求仪器具有较高的灵敏度和耐盐性能。在ICPMS开始测试前, 可先后运行 2% HNO₃, 待测样品, 2% HNO₃连续进样20min左右, 将锥口老化后再长时间测试样品能保持较好的稳定性。在整个样品分析过程中对内标物的绝对抑制和相对漂移进行监控, 图1所示为运行过程中内标物信号的变化。经过80份样品的测试, 内标Ge、In、Bi的长期运行回收率可在90%~115%之间, 该方法适合批量样品测试。

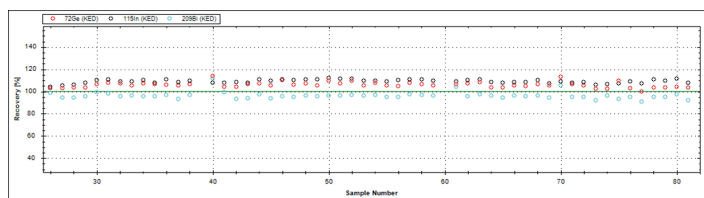


图2 分析80份样品内标回收率变化

讨论

iCAP RQ ICP-MS具有专利的Qcel平板四级杆碰撞反应池, 其KED模式具备动能歧视和质量甄别功能, 可有效去除 40Ar12C⁺ 或 35Cl16O1H⁺ 对 Cr 干扰、ArCl⁺ 对 75As⁺ 的干扰。本方法采用一种模式KED测定所有元素, 节省模式气体切换造成的时间浪费, 简化样品分析流程, 提高检测方法开发效率。同时iCAP RQ具有专利的嵌片接口技术, 可有效减少锥口积盐, 保证高盐样品长期稳定分析。

本实验同时测定了Hg元素测定, Hg测定时具有非常强的记忆效应, 在极低的浓度下也可以吸附在雾化室和进样管路等地方, 需要延长冲洗时间。iCAP RQ具备快泵清洗功能, 最高泵速达100rpm, 在样品提取和冲洗过程中可以自动切换为快泵, 可极大缩短清洗时间。

实验数据表明, 赛默飞世尔的iCAP RQ ICPMS能够完全满足此类样品的分析测试要求。



赛默飞
官方微信

热线 800 810 5118
电话 400 650 5118
www.thermofisher.com

Thermo Fisher
SCIENTIFIC