

Application Example –Zeenit 700P+HS55

制药应用

原子吸收光谱法测定黄芪、茯苓中

Cu, Pb, Cd, Hg, As



参照药典《2321 铅 镉 砷 汞 铜测定法》
通则—原子吸收和氢化物法测定两种市售中药
黄芪和茯苓中 As, Hg, Cd, Pb, Cu 的含
量。该方法分析准确度高, 灵敏度高, 检出限
低, 完全满足药典要求。

Application Example –Zeenit 700P+HS55

背景介绍

中药材作为我国的传统用药，以其独特的疗效及丰富的资源，在临床用药中一直被广泛应用。中药饮片是中药材经过按中医药理论、中药炮制方法，经过加工炮制后的，可直接用于中医临床的中药。

近年来，由于空气、水、土壤等环境因素的影响，使中药材受到污染，导致用药安全问题。重金属元素是评价中药材及饮片安全性的重要指标，其污染是影响中药材走向世界的主要桎梏之一。

《中国药典》2020 年版对 18 个中药材制定了重金属及有害元素铅、镉、汞、砷、铜的限量控制。对于其重金属和有害元素给出限量指导值：

铅 不得过 5mg/kg，镉 不得过 1mg/kg，砷不得过 2mg/kg，汞不得过 0.2mg/kg，铜不得过 20 mg/kg。



仪器介绍

- 8 灯座，自动选择和对准光路，单双光束可选
- 火焰、石墨炉无机械切换，保证机械稳定性和光学稳定性
- 横向加热石墨炉，最高加热温度 3000°C，瞬间升温速率达 3000°C/s，高温元素轻松分析
- 氘空心阴极灯或磁场塞曼背景校正，二磁场、三磁场可选，磁场强度可调
- 智能化自动进样器，具有自动稀释、自动富集和智能除残功能
- HS55 氢化物发生器：电加热石英管原子化室
- Topwave 微波消解仪：专利的 RTM、RPM 非接触式温度、压力监控

Application Example –Zeenit 700P+HS55

试剂和样品准备

试剂：

硝酸（Merck 优级纯）
 硼氢化钠、碘化钾、抗坏血酸、氢氧化钠、盐酸（分析纯）
 磷酸二氢铵、硝酸镁（优级纯）
 铜、铅、镉、砷、汞标准溶液, 1000ug/ml（国家有色金属研究院）
 超纯水

样品处理：

取中药粗粉，经 60℃干燥，冷却后称量约 0.2g，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸 6ml，混匀，盖上内盖，旋紧外套，放入微波消解仪进行消解。消解完全后，转移至聚四氟乙烯烧杯中，置于电热板上，于 120℃缓慢加热至红棕色蒸汽挥尽，并继续浓缩至 0.5-1ml，用去离子水将消解液转移至 20ml 瓶中，摇匀，取上清液待测。同时做全程序样品空白和样品加标实验，加标量 Cu 50ppb/L，As 5ppb/L，Cd 0.5ppb/L，Hg 1ppb/L，Pb 5ppb/L。砷标准溶液及供试品溶液按照药典方法制备。

表 1 校准系列

Standard	Concentration[ug/L]				
	Cu	As	Cd	Hg	Pb
Std. 0	0	0	0	0	0
Std. 1	50	0.5	0.25	0.5	5
Std. 2	100	1	0.5	1	10
Std. 3	150	3	0.75	2	15
Std. 4	200	5	1	3	20

注：Cu、Cd、Pb 标准溶液 0.5% HNO_3 配制，Hg 标准溶液 1.5% HCl ，As 标准溶液 5% HCl ，1% KI +抗坏血酸溶液。

Application Example –Zeenit 700P+HS55

仪器方法

表 1 仪器参数

元素 / 波长	原子化方式	灯电流[mA]	光谱带宽[nm]	积分方式	校正模式	石墨管类型
Cu 324.8 nm	火焰	2	0.8	平均值	氘空心阴极灯	——
Pb 283.3 nm	石墨炉	2	0.8	峰面积	2-磁场塞曼	热解涂层石墨管
Cd 228.8 nm	石墨炉	3	1.2	峰面积	2-磁场塞曼	热解涂层石墨管
Hg 253.7 nm	氢化物	3	1.2	峰面积	氘空心阴极灯	——
As 197.3 nm	氢化物	6	0.8	峰面积	不扣背景	——

表 2 方法参数

元素 / 波长	火焰	乙炔-空气	燃烧头高度[mm]
Cu 324.8 nm	空气-乙炔	50	6

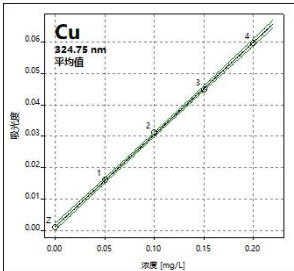
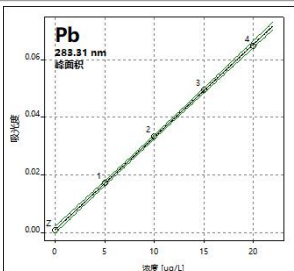
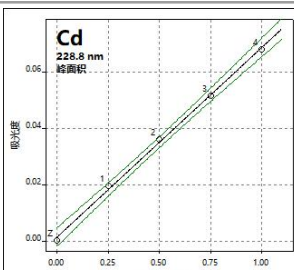
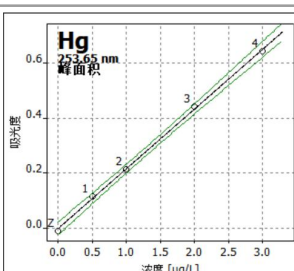
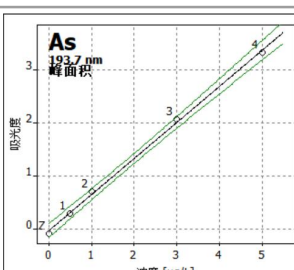
元素 / 波长	吸液体积[mL]	测量池温度[°C]	测量池高度[mm]
Hg 253.7nm	5	RT	6
As 197.3nm	5	950	6

元素 / 波长	灰化 [°C]	原子化 [°C]	升温速率 [°C/s]	积分时间 [s]	基体改进剂
Pb 283.3 nm	800	1900	1500	3.0	5uL 1%NH ₄ H ₂ PO ₄ +0.2%Mg (NO ₃) ₂
Cd 228.8 nm	600	1600	1500	2.5	5uL 1%NH ₄ H ₂ PO ₄ +0.2%Mg (NO ₃) ₂

Application Example –Zeenit 700P+HS55

结果

标准曲线信息

元素/波长	曲线
Cu 324.8nm R=0.999	 校正数据 R: 0.999874409 斜率: 0.29320 吸光度/mg/L 方法标准偏差: 0.00145 mg/L 特征浓度: 0.01487 mg/L/1%A $y=a+bx$ a=0.0012373 b=0.2931981
Pb 283.3nm R=0.999	 校正数据 R: 0.999873529 斜率: 0.00321 吸光度/ug/L 方法标准偏差: 0.14520 ug/L 特征浓度: 1.35725 ug/L/1%A $y=a+bx$ a=0.0010204 b=0.0032124
Cd 228.8nm R=0.999	 校正数据 R: 0.999101882 斜率: 0.06701 吸光度/ug/L 方法标准偏差: 0.01936 ug/L 特征浓度: 0.06507 ug/L/1%A $y=a+bx$ a=0.0015367 b=0.0670091
Hg 253.7nm R=0.999	 校正数据 R: 0.999397159 斜率: 0.21633 吸光度/ug/L 方法标准偏差: 0.04830 ug/L 特征浓度: 0.02015 ug/L/1%A $y=a+bx$ a=-.0000563 b=0.2163251
As 197.3nm R=0.999	 校正数据 R: 0.999230126 斜率: 0.67758 吸光度/ug/L 方法标准偏差: 0.09401 ug/L 特征浓度: 0.00643 ug/L/1%A $y=a+bx$ a=-.0286088 b=0.6775816

Application Example –Zeenit 700P+HS55

表 3 测试结果

样品	黄芪(ug/l)		结果 mg/kg	药典限值 mg/kg	方法检出限 mg/kg	黄芪-加标(ug/l)		回收率 (%)
	1	2				1	2	
Cu	45.3	43.8	4.46	20	0.3	96.5	95.1	102.4
Pb	2.76	2.64	0.27	5	0.05	7.86	7.25	98.1
Cd	0.11	0.10	0.011	1	0.002	0.68	0.59	105.0
Hg	0.12	0.13	0.013	0.2	0.009	1.14	1.16	102.5
As	3.05	2.97	0.30	2	0.02	7.84	7.69	95.1

样品	茯苓(ug/l)		结果 mg/kg	药典限值 mg/kg	方法检出限 mg/kg	茯苓-加标(ug/l)		回收率 (%)
	1	2				1	2	
Cu	26.7	27.3	2.70	20	0.3	78.2	79.9	104.1
Pb	1.67	1.63	1.65	5	0.05	6.96	6.83	104.9
Cd	0.19	0.18	0.019	1	0.002	0.67	0.72	101.0
Hg	0.11	0.10	0.011	0.2	0.009	1.09	1.03	95.5
As	2.68	2.83	0.28	2	0.02	7.51	7.67	95.8

备注：样品方法检出限=测试检出限*100（稀释倍数）

Application Example –Zeenit 700P+HS55

讨论

(1) 本文参照药典明《2321 铅 镉 砷 汞 铜测 法 》通则，选取 2 种市售中药饮片黄芪和茯苓，采用微波消解，原子吸收光谱法和氢化物法分析 5 种元素—Cu, Pb, Cd, As, Hg 的含量。数据表明，本仪器灵敏度高，稳定性好。从如此低浓度范围的标准上看，拟合系数 $R > 0.999$ (Cu=0.9998, Pb=0.9998, Cd=0.9991, Hg=0.9994, As=0.9992)，样品加标回收率在 95-105%之间，完全满足药典中规定，证明方法可靠，数据准确。

(2) 根据仪器性能和以往测试中药材经验，为准确检出重金属和有毒有害元素，在仪器参数（优化）、标准曲线范围（降低）和试剂纯度（空白更小）等方面做了更科学、更合理、更符合药典的提升，故获得了较为满意的结果。标准曲线具体差异如下表所示：

元素	标准曲线范围 (ug/L)				
	Cu	Pb	Cd	Hg	As
本法	50~200	5~20	0.25~1	0.5~3	0.5~5
药典方法	50~800	5~80	0.8~8	2~18	5~40

(3) 结果表明，用原子吸收光谱法检测中药材中的 Cu、Pb、Cd、Hg、As，无疑是科学、低成本和准确的，故一直被列为药典第一法。石墨炉的性能对检测结果至关重要，本仪器石墨炉原子化温度在药典推荐值下限，这不仅仅能延长石墨管的使用寿命，更主要的是大大提高了检测的灵敏度、精密度和准确度。其主要原因是由于石墨管的横向加热比纵向加热温度均匀，即石墨管的两端和中间没有温度梯度误差，原子化效率高，无记忆效应。

(4) 中药材重金属和有毒有害元素含量较低，降低试剂空白的吸光度值就尤为重要，因此必须使用高纯试剂、洁净容器以及使用试剂种类尽量少。微波消解效率高，使用试剂少，是降低空白吸光度值的关键因素。

Application Example –Zeenit 700P+HS55

附录一

2321 铅、镉、砷、汞、铜测定法

原子吸收分光光度法

本法系采用原子吸收分光光度法测定中药中的铅、镉、砷、汞、铜，所用仪器应符合使用要求（通则 0406）。除另有规定外，按下列方法测定。

1. 铅的测定（石墨炉法）

测定条件 参考条件：波长 283.3nm，干燥温度 100 ~ 120℃，持续 20 秒；灰化温度 400 ~ 750℃，持续 20 ~ 25 秒；原子化温度 1700 ~ 2000℃，持续 4 ~ 5 秒。

铅标准贮备液的制备 精密量取铅单元素标准溶液适量，用 2%硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含铅（Pb）1μg 的溶液，即得（0 ~ 5℃贮存）。

标准曲线的制备 分别精密量取铅标准贮备液适量，用 2%硝酸溶液制成每 1ml 分别含铅 0ng、5ng、20ng、40ng、60ng、80ng 的溶液。分别精密量取 1ml，精密加含 1%磷酸二氢铵和 0.2%硝酸镁的溶液 0.5ml，混匀，精密吸取 20μl 注入石墨炉原子化器，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 A 法 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸 3 ~ 5ml，混匀，浸泡过夜，盖好内盖，旋紧外套，置适宜的微波消解炉内，进行消解（按仪器规定的消解程序操作）。消解完全后，取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸气挥尽，并继续缓缓浓缩至 2 ~ 3ml，放冷，用水转入 25ml 量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得。同法同时制备试剂空白溶液。

B 法 取供试品粗粉 1g，精密称定，置凯氏烧瓶中，加硝酸-高氯酸（4：1）混合溶液 5 ~ 10ml，混匀，瓶口加一小漏斗，浸泡过夜。置电热板上加热消解，保持微沸，若变棕黑色，再加硝酸-高氯酸（4：1）混合溶液适量，持续加热至溶液澄清后升高温度，继续加热至冒浓烟，直至白烟散尽，消解液呈无色透明或略带黄色，放冷，转入 50ml 量瓶中，用 2%硝酸溶液洗涤容器，洗液合并于量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得。同法同时制备试剂空白溶液。

C 法 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置瓷坩埚中，于电热板上先低温炭化至无烟，移入高温炉中，于 500℃灰化 5 ~ 6 小时（若个别灰化不完全，加硝酸适量，于电热板上低温加热，反复多次直至灰化完全），取出冷却，加 10%硝酸溶液 5ml 使溶解，转入 25ml 量瓶中，用水洗涤容器，洗液合并于量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，即得。同法同时制备试剂空白溶液。

测定法 精密量取空白溶液与供试品溶液各 1ml，精密加含 1%磷酸二氢铵和 0.2%硝酸镁的溶液 0.5ml，混匀，精密吸取 10 ~ 20μl，照标准曲线的制备项下方法测定吸光度，从标准曲线上读出供试品溶液中铅（Pb）的含量，计算，即得。

2. 镉的测定（石墨炉法）

测定条件 参考条件：波长 228.8nm，干燥温度 100 ~ 120℃，持续 20 秒；灰化温度 300 ~ 500℃，持续 20 ~ 25 秒；原子化温度 1500 ~ 1900℃，持续 4 ~ 5 秒。

Application Example –Zeenit 700P+HS55

镉标准贮备液的制备 精密量取镉单元素标准溶液适量，用 2%硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含镉 (Cd) 1 μg 的溶液，即得 (0~5°C 贮存)。

标准曲线的制备 分别精密量取镉标准贮备液适量，用 2%硝酸溶液稀释制成每 1ml 分别含镉 0ng、0.8ng、2.0ng、4.0ng、6.0ng、8.0ng 的溶液。分别精密吸取 10 μl ，注入石墨炉原子化器，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 同铅测定项下供试品溶液的制备。

测定法 精密吸取空白溶液与供试品溶液各 10~20 μl ，照标准曲线的制备项下方法测定吸光度 (若供试品有干扰，可分别精密量取标准溶液、空白溶液和供试品溶液各 1ml，精密加含 1%磷酸二氢铵和 0.2%硝酸镁的溶液 0.5ml，混匀，依法测定)，从标准曲线上读出供试品溶液中镉 (Cd) 的含量，计算，即得。

3. 砷的测定 (氢化物法)

测定条件 采用适宜的氢化物发生装置，以含 1%硼氢化钠和 0.3%氢氧化钠溶液 (临用前配制) 作为还原剂，盐酸溶液 (1 $\rightarrow$ 100) 为载液，氮气为载气，检测波长为 193.7nm。

砷标准贮备液的制备 精密量取砷单元素标准溶液适量，用 2%硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含砷 (As) 1 μg 的溶液，即得 (0~5°C 贮存)。

标准曲线的制备 分别精密量取砷标准贮备液适量，用 2%硝酸溶液稀释制成每 1ml 分别含砷 0ng、5ng、10ng、20ng、30ng、40ng 的溶液。分别精密量取 10ml，置 25ml 量瓶中，加 25%碘化钾溶液 (临用前配制) 1ml，摇匀，加 10%抗坏血酸溶液 (临用前配制) 1ml，摇匀，用盐酸溶液 (20 $\rightarrow$ 100) 稀释至刻度，摇匀，密塞，置 80°C 水浴中加热 3 分钟，取出，放冷。取适量，吸入氢化物发生装置，测定吸收值，以峰面积 (或吸光度) 为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 同铅测定项下供试品溶液的制备中的 A 法或 B 法制备。

测定法 精密吸取空白溶液与供试品溶液各 10ml，照标准曲线的制备项下，自“加 25%碘化钾溶液 (临用前配制) 1ml”起，依法测定。从标准曲线上读出供试品溶液中砷 (As) 的含量，计算，即得。

4. 汞的测定 (冷蒸气吸收法)

测定条件 采用适宜的氢化物发生装置，以含 0.5%硼氢化钠和 0.1%氢氧化钠的溶液 (临用前配制) 作为还原剂，盐酸溶液 (1 $\rightarrow$ 100) 为载液，氮气为载气，检测波长为 253.6nm。

汞标准贮备液的制备 精密量取汞单元素标准溶液适量，用 2%硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含汞 (Hg) 1 μg 的溶液，即得 (0~5°C 贮存)。
标准曲线的制备 分别精密量取汞标准贮备液 0ml、0.1ml、0.3ml、0.5ml、0.7ml、0.9ml，置 50ml 量瓶中，加 20%硫酸溶液 10ml、5%高锰酸钾溶液 0.5ml，摇匀，滴加 5%盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失，用水稀释至刻度，摇匀。取适量，吸入氢化物发生装置，测定吸收值，以峰面积 (或吸光度) 为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 A 法 取供试品粗粉 0.5g，精密称定，置聚四氟乙烯消解罐内，加硝酸 3~5ml，混匀，浸泡过夜，盖好内盖，旋紧外套，置适宜的微波消解炉内进行消解 (按仪器规定的消解程序操作)。消解完全后，取消解内罐置电热板上，于 120°C 缓缓加热至红棕色蒸气挥尽，并继续浓缩至 2~3ml，放冷，加 20%硫酸溶液 2ml、5%高锰酸钾溶液 0.5ml，摇匀，滴加 5%盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失，转入 10ml

Application Example –Zeenit 700P+HS55

量瓶中，用水洗涤容器，洗液合并于量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，必要时离心，取上清液，即得。同法同时制备试剂空白溶液。

B 法 取供试品粗粉 1g，精密称定，置凯氏烧瓶中，加硝酸-高氯酸（4：1）混合溶液 5～10ml，混匀，瓶口加一小漏斗，浸泡过夜，置电热板上，于 120～140℃加热消解 4～8 小时（必要时延长消解时间，至消解完全），放冷，加 20%硫酸溶液 5ml、5%高锰酸钾溶液 0.5ml，摇匀，滴加 5%盐酸羟胺溶液至紫红色恰消失，转入 25ml 量瓶中，用水洗涤容器，洗液合并于量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，必要时离心，取上清液，即得。同法同时制备试剂空白溶液。测定法 精密吸取空白溶液与供试品溶液适量，照标准曲线制备项下的方法测定。从标准曲线上读出供试品溶液中汞（Hg）的含量，计算，即得。

5. 铜的测定（火焰法）

测定条件 检测波长为 324.7nm，采用空气-乙炔火焰，必要时进行背景校正。

铜标准贮备液的制备 精密量取铜单元素标准溶液适量，用 2%硝酸溶液稀释，制成每 1ml 含铜（Cu）10μg 的溶液，即得（0～5℃贮存）。标准曲线的制备 分别精密量取铜标准贮备液适量，用 2%硝酸溶液制成每 1ml 分别含铜 0μg、0.05μg、0.2μg、0.4μg、0.6μg、0.8μg 的溶液。依次喷入火焰，测定吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

供试品溶液的制备 同铅测定项下供试品溶液的制备。测定法 精密吸取空白溶液与供试品溶液适量，照标准曲线的制备项下的方法测定。从标准曲线上读出供试品溶液中铜（Cu）的含量，计算，即得。