

· 检验检测 ·

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2019.04.008

微波消解电感耦合等离子体质谱法同时测定生姜药材中6种重金属元素含量

谭丽盈, 胡国辉

(广州中医药大学第一附属医院, 广东 广州 510400)

摘要:目的 建立测定不同产地生姜药材中铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)、砷(As)、汞(Hg)6种重金属元素含量的电感耦合等离子体质谱法。方法 药材样品经微波消解后, Cu及Cr以钪作内标, Hg及Pb以铋作内标, As以锗作内标, Cd以铟作内标。结果 Pb, Cd, Cr, Cu, As, Hg质量浓度分别在0~80.0, 0~8.0, 0~35.0, 40.0~800.0, 0~16.0, 0~18.0 ng/mL范围为与仪器信号值线性关系良好, r 均大于0.995, 检测限分别为0.032, 0.005, 0.016, 0.051, 0.003, 0.020 mg/kg; 回收率为81.62%~101.59%, RSD均小于3% ($n=6$)。结论 该方法操作简单, 分析速度快, 准确度高, 可用于生姜药材中6种重金属元素的含量测定。

关键词: 生姜药材; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属元素; 含量测定

中图分类号: R932; R284.1; R286.0

文献标识码: A

文章编号: 1006-4931(2019)04-0025-04

Simultaneous Determination of Six Heavy Metal Elements of *Zingiber Officinale* by Microwave Digestion-ICP-MS

TAN Liying, HU Guohui

(The First Affiliated Hospital of Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou, Guangdong, China 510400)

Abstract: Objective To establish an ICP-MS method for simultaneous determination of six heavy metal elements (Pb, Cd, Cr, Cu, As, Hg) of *Zingiber officinale* in different localities. **Methods** The samples were digested by microwave digestion, Cu and Cr with Sc as an internal standard, Hg and Pb with Bi as an internal standard, As with Ge as an internal standard, Cd with In as an internal standard. **Results** The mass concentrations of Pb, Cd, Cr, Cu, As and Hg in the ranges of 0-80.0, 0-8.0, 0-35.0, 40.0-800.0, 0-16.0, 0-18.0 ng/mL had good linear relationships with the signal values of the instrument ($r > 0.995$), the detection limits were 0.032, 0.005, 0.016, 0.051, 0.003 and 0.020 mg/kg, respectively, the recovery rates were 81.62%-101.59% and RSDs < 3% ($n=6$). **Conclusion** The method is simple, rapid and accurate, which can be used for the content determination of six heavy metal elements in *Zingiber officinale*.

Key words: *Zingiber officinale*; ICP-MS; heavy metal elements; content determination

生姜药材为姜科植物姜 *Zingiber officinale* Rosc. 的新鲜根茎, 味辛, 性微温, 具有发散风寒及解表功效, 临床主要用于风寒感冒伴咳嗽的治疗^[1]。生姜的主要化学成分为姜辣素类成分, 包括6-姜酚和6-姜烯酮等, 还含有部分挥发油成分^[2-4]。目前对生姜的研究主要涉及化学成分、生物活性成分和临床药理等方面^[5-8], 同时对生姜药材中的微量元素也有报道^[9], 但未见重金属含量测定的相关报道。生姜药材取用的根茎部分, 由于土壤易受农药、化肥和大气环境等污染, 进而影响植物类药材的种植和生长, 且重金属在人体内容易累积, 不易排出, 将对人体各器官造成一定伤害。目前对中药材的重金属测定方法主要有原子吸收光谱法^[10]、原子荧光光谱法^[11]、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[12]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[13-14]等。由于原子吸收光谱法和原子荧光光谱法的检测时间长、结果不稳定, 且不能同时测定多种元素, 故极少被选用。ICP法因其具有较高灵敏度和检测限, 且可同时快速测定多种元素, 在食品、药品、环保、金属元素分析等行业已广泛

应用^[15]。本研究中参考2015年版《中国药典(四部)》重金属检查法^[16]和相关文献^[15]建立了测定不同产地12批生姜药材中6种重金属元素含量的ICP-MS法, 为全面评价其质量和临床应用提供参考。现报道如下。

1 仪器与试剂

仪器: NEXION 300x型ICP-MS仪(美国PE公司); WX-8000型微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司); 赶酸加热板(意大利Labtech公司); BSA124S-CW型电子分析天平(德国Sartorius公司)。

试剂: 铅(Pb)、镉(Cd)、铬(Cr)、铜(Cu)、砷(As)多元素标准溶液(批号为GNM-M251678-2014, 质量浓度均为1 000 $\mu\text{g/mL}$), 内标溶液铋(Bi)、锗(Ge)、钪(Sc)、铑(Rh)、铟(In)、钇(Y)元素标准溶液(批号为GSB 04-1719-2004, 质量浓度均为1 000 $\mu\text{g/mL}$), 均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 汞(Hg)单元素标准溶液(批号为GBWE 081593-1702, 质量浓度为1 000 $\mu\text{g/mL}$), 购自中国计量科学研究院; 动能歧视(KED)调谐液购自美国PerkinElmer公司; 硝酸为优

级纯,其余试剂均为分析纯,水为超纯水。

药材:12批生姜药材源于不同产地(均为种植品种),购自广州市清平中药材市场(见表1),所有药材均经我院梁文能副主任药师鉴定为正品。使用前在烘箱中60℃烘干,然后粉碎成粉末。

表1 生姜药材样品来源

编号	产地	编号	产地	编号	产地
1	甘肃平凉	5	山东青州	9	江苏新沂
2	陕西汉中	6	青海西宁	10	山东莱芜
3	河南商丘	7	四川乐山	11	广西百色
4	山东日照	8	云南文山	12	江苏徐州

2 方法与结果

2.1 ICP-MS 条件

RF发射功率:1.2 kW;气体流量:冷却气体为18 L/min,辅助气体为1.2 L/min,雾化气体为0.85 L/min;液氦压力:0.6 MPa;脉冲电压:850 V;样品冲洗时间:38 s,延迟16 s;调谐模式:KED 碰撞模式,数据采集模式为全定量方式;读数时间:3 s,重复测定3次。测定时选取的同位素⁶³Cu和⁵²Cr以⁴⁷Sc为内标,²⁰²Hg和²⁰⁸Pb以²⁰⁹Bi为内标,⁷⁵As以Ge为内标;¹¹⁴Cd以¹¹⁵In为内标。

2.2 溶液制备

分别精密吸取Pb,Cd,Cr,Cu,As多元素标准溶液和Hg单元素标准溶液适量,加水稀释成每1 mL分别含Pb,Cd,Cr,Cu,As,Hg均为1 μg的混合标准贮备溶液,精密量取适量,加水稀释成每1 mL中分别含Pb 5,20,40,60,80 ng,Cd 1,2,4,6,8 ng,Cr 5,10,15,25,35 ng,Cu 0.04,0.20,0.40,0.60,0.80 μg,As 1.0,2.0,4.0,8.0,16.0 ng,Hg 2,6,10,14,18 ng的系列标准溶液。精密量取含Sc,Bi,Ge,In的内标溶液适量,加水稀释成每1 mL分别含Sc,Bi,Ge,In均为0.1 μg的内标溶液。称取药材样品(编号为1)粉末(过4号筛)0.5 g,置微波消解罐中,加入硝酸10 mL,混匀,浸泡过夜,置微波消解仪中消解(微波消解程序见表2)。消解完后,将消解罐置赶酸加热板上,于120℃下将消解液酸蒸发至1~2 mL时,用水少量多次洗涤消解罐转移至25 mL聚四氟乙烯容量瓶中,加水定容,即得供试品溶液。同法制备空白对照溶液。

表2 微波消解程序

步骤	保持时间 (min)	功率 (W)	温度 (℃)	步骤	保持时间 (min)	功率 (W)	温度 (℃)
1	5	1 300	130	3	5	1 500	180
2	3	1 500	180	4	5	1 300	130

2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2项下系列标准溶液各适量,按2.1项下ICP-MS条件进行设定,同时内标进样管插入2.2项下内标溶液中,依次将进样管插入各系列标

准溶液中测定,记录仪器信号值。以Pb,Cd,Cr,Cu,As,Hg的仪器信号值(Y)为纵坐标、质量浓度(X,ng/mL)为横坐标进行线性回归,回归方程和线性范围见表3。

表3 回归方程、线性范围和检测限考察结果

元素	回归方程	线性范围(ng/mL)	r	检测限(mg/kg)
Pb	$Y=0.0057X+0.0072$	0~80.0	0.9994	0.032
Cd	$Y=0.0608X+0.0114$	0~8.0	0.9990	0.005
Cr	$Y=0.0180X+0.0187$	0~35.0	0.9980	0.016
Cu	$Y=0.0968X-0.0005$	40.0~800.0	0.9998	0.051
As	$Y=0.0118X+0.0079$	0~16.0	0.9993	0.003
Hg	$Y=0.0065X+0.0072$	0~18.0	0.9975	0.020

检测限测定:取空白对照溶液,按2.1项下条件连续测定11次,记录仪器响应值并计算标准偏差,以3倍标准偏差对应的各元素质量浓度作为检测限。结果见表3。

精密密度试验:在线性范围内,分别取2.2项下低、中、高质量浓度的系列标准溶液,按2.1项下ICP-MS条件进样测定6次,记录仪器信号值。结果见表4。

表4 精密密度、稳定性及重复性试验结果

元素	精密度的RSD(% , n=6)			稳定性试验的 RSD(% , n=8)	重复性试验(n=6)	
	低浓度	中浓度	高浓度		含量(mg/kg)	RSD(%)
Pb	2.89	1.62	1.58	2.51	0.2178	0.28
Cd	3.15	2.62	1.06	2.36	0.1268	0.58
Cr	2.05	1.73	1.82	3.08	0.8658	0.62
Cu	0.17	1.22	1.08	1.52	0.9516	0.65
As	2.72	1.01	1.71	3.12	0.1338	0.89
Hg	0.92	1.43	0.86	2.25	0.5162	1.22

稳定性试验:取2.2项下供试品(编号为1)溶液适量,按2.1项下ICP-MS条件,分别于室温下放置1,2,4,8,12,16,20,24 h时进样测定,记录仪器信号值。结果见表4。可见,供试品溶液室温放置24 h内基本稳定。

重复性试验:称取药材样品(编号为1)粉末(过4号筛),每份0.5 g,共6份,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下ICP-MS条件进样测定,记录仪器信号值并计算含量。结果见表4。

加样回收试验:取已知含量药材样品(编号:1)粉末(过4号筛)适量,精密称定,每份0.25 g,共6份,分别加入质量浓度为100 μg/L的混合标准贮备溶液,依法制备供试品溶液,按2.1项下ICP-MS条件进样测定,记录仪器信号值并计算加样回收率。结果见表5。

2.4 样品含量测定

取样品适量,精密称定,每份0.5 g,均取2份,依法制备供试品溶液和空白对照溶液,按2.1项下ICP-MS条件测定,每份重复测定3次,取平均值,记录仪器信号值并计算含量。结果见表6。

3 讨论

试验中首先对药材样品粉末的消解酸进行了考察,

表5 6种元素加样回收试验结果($n=6$)

元素	样品含量(ng)	加入量(ng)	测得量(ng)	回收率(%)	$\bar{X}$ (%)	RSD(%)
Pb	54.711 4	100	143.622 4	88.91	86.11	2.14
	54.471 8	100	142.125 8	87.65		
	54.646 0	100	139.658 9	85.01		
	55.234 1	100	141.026 3	85.79		
	55.473 7	100	140.862 1	85.39		
	55.059 8	100	138.960 2	83.90		
Cd	31.852 2	100	120.586 2	88.73	86.69	1.75
	31.712 7	100	116.325 8	84.61		
	31.814 1	100	118.316 4	86.50		
	32.156 5	100	119.012 6	86.86		
	32.296 0	100	120.215 9	87.92		
	32.055 0	100	117.563 7	85.51		
Cr	217.489 0	100	304.526 8	87.04	86.75	3.17
	216.536 6	100	306.201 4	89.66		
	217.229 2	100	305.669 8	88.44		
	219.566 9	100	301.186 7	81.62		
	220.519 3	100	307.493 5	86.97		
	218.874 2	100	305.662 1	86.79		
Cu	239.041 9	100	338.012 6	98.97	99.30	1.28
	237.995 2	100	339.589 4	101.59		
	238.756 4	100	338.288 5	99.53		
	241.325 8	100	339.272 6	97.95		
	242.372 5	100	340.718 6	98.35		
	240.564 5	100	339.992 5	99.43		
As	129.669 4	100	221.054 8	91.39	91.89	2.05
	129.101 6	100	222.286 6	93.18		
	129.514 6	100	218.897 5	89.38		
	130.908 3	100	221.365 9	90.46		
	131.476 1	100	223.781 2	92.31		
	130.495 4	100	225.092 1	94.60		
Hg	33.610 6	100	127.215 2	93.60	94.15	1.31
	33.463 4	100	129.335 7	95.87		
	33.570 4	100	128.652 2	95.08		
	33.931 7	100	127.986 1	94.05		
	34.078 9	100	128.062 9	93.98		
	33.824 6	100	126.125 6	92.30		

分别采用 HNO_3 , $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2\text{HF}$ (8:1:1, $V/V/V$), HNO_3-HCl (9:1, V/V)等体系进行消解药材样品,结果发现,3种酸均可将药材样品消解完全,且消解液澄清无残渣,考虑到消解体系中酸越多对试验干扰就越多,如 HCl 中的 Cl^- 在 $\text{ICP}-\text{MS}$ 测定中会与 Ar^+ 形成 ArCl 而干扰 As 的测定,并且 HF 如果消解不彻底,酸会对仪器中的雾化室、通透镜和炬管产生一定的腐蚀作用,影响测定结果的准确性,故采用 HNO_3 作为药材样品的消解体系。由于所测重金属元素为痕量物质,因此试验所用容量瓶均为聚乙烯塑料瓶,使用前需用 20%

表6 药材样品中6种重金属元素含量测定结果(mg/kg , $n=2$)

编号	Pb	Cd	Cr	Cu	As	Hg
1	0.217 8	0.126 8	0.865 8	0.951 6	0.516 2	0.133 8
2	0.018 6	0.087 9	1.021 6	2.951 2	1.065 5	0.172 6
3	0.023 1	0.323 7	0.952 1	2.041 7	0.893 4	0.066 5
4	0.015 8	0.006 6	0.763 9	0.833 1	-	-
5	1.001 9	0.012 5	0.821 7	1.516 2	0.464 4	0.056 2
6	0.685 2	0.105 6	0.521 6	1.416 6	-	0.072 1
7	1.015 6	0.301 3	2.936 8	0.902 8	0.908 7	0.109 8
8	0.012 3	0.016 8	0.562 9	0.868 5	-	-
9	2.051 7	0.022 7	3.105 6	5.706 6	1.001 6	0.102 3
10	0.032 8	0.012 8	0.206 8	0.831 4	-	-
11	0.952 1	0.082 1	1.756 2	3.215 2	-	0.025 6
12	1.260 6	0.268 3	2.001 5	1.052 6	1.025 3	0.213 5

硝酸浸泡过夜,减少污染,从而保证数据的准确性。

试验中对 $\text{ICP}-\text{MS}$ 条件进行了优化,以使仪器灵敏度最高,同时为防止干扰,补偿基体效应,依据质量数相近、电离电位相近的原则选择 Ge , In , Bi 等元素作为内标溶液。 $\text{ICP}-\text{MS}$ 同时测定多元素含量具有较大优势,可一次进样测定多个元素,减少进样次数,缩短试验时间,故本试验中选用 $\text{ICP}-\text{MS}$ 法同时测定,该方法具有操作简便、分析速度快、灵敏度和准确度高等优点。

本试验中,12批药材样品中各元素含量分别为: Pb , 0.015 8~2.051 7 mg/kg ; Cd , 0.006 6~0.323 7 mg/kg ; Cr , 0.206 8~3.105 6 mg/kg ; Cu , 0.831 4~5.706 6 mg/kg ; As , 未检出~1.065 5 mg/kg ; Hg , 未检出~0.213 5 mg/kg 。2015年版《中国药典(四部)》对黄芪、金银花、枸杞子等部分药材的重金属作了限量要求,具体规定为 $\text{Pb} \leq 5 \text{ mg/kg}$, $\text{As} \leq 2 \text{ mg/kg}$, $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg/kg}$, $\text{Hg} \leq 0.2 \text{ mg/kg}$, $\text{Cu} \leq 20 \text{ mg/kg}$, $\text{Cr} \leq 2 \text{ mg/kg}$,但未对生姜药材中重金属进行控制。本试验中参考上述规定判断,12批生姜药材中,河南商丘产 Cd 含量稍高,四川乐山、江苏新沂产 Cr 超标,江苏徐州产 Hg 含量稍高,可能是由于当地的大气环境或施肥种植导致土壤污染引起的,其他产地药材的重金属含量均在规定的范围内,个别含量偏高,但未超出限度,因此建议生姜药材在用药时增加重金属的检测项目,以保证药效和用药安全。

综上所述,本研究中建立的 $\text{ICP}-\text{MS}$ 法结果准确,操作简单,分析速度快,准确度高,可用于不同产地生姜药材中6种重金属元素的含量测定。

参考文献:

- [1] 刘雪梅. 生姜的药理作用研究进展[J]. 中成药, 2002, 24(7): 539-541.
- [2] 包磊, 邓安璐, 李志宏, 等. 姜的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(5): 598-601.