

中图分类号: R932; R284.1; R286.0 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2023)11-0071-04  
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2023.11.015



# 电感耦合等离子体质谱法同时测定杨梅根药材中5种重金属及有害元素含量\*

耿冶飞, 王永杰, 刘会艳, 赵 丛

(河南省鹤壁市食品药品检验检测中心, 河南 鹤壁 458030)

**摘要:**目的 建立同时测定杨梅根药材中铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)5种重金属及有害元素含量的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法。方法 采用微波消解法对样品进行前处理。采用ICP-MS法测定重金属及有害元素含量,等离子体射频功率为1 600 W,气体流量为18.0 L/min,辅助气体流量为1.2 L/min,雾化气流速为0.86 L/min,采样深度为0.5 mm,样品提升转速为24 r/min,液氩压力为0.65 MPa,脉冲电压为1 850 V,样品冲洗时间为30 s,延迟10 s,调谐模式为KED碰撞模式,数据采集模式为全定量方法。结果 Pb, Cd, As, Hg, Cu的质量浓度分别在2.0~100.0 ng/mL、0.2~10.0 ng/mL、1.0~50.0 ng/mL、0.1~5.0 ng/mL、5.0~250.0 ng/mL范围内与待测元素/内标元素响应信号值线性关系良好( $r \geq 0.999 8, n = 6$ );精密性、重复性、稳定性试验结果的RSD均低于6%;平均加样回收率分别为99.30%, 109.58%, 101.35%, 93.83%, 97.61%, RSD分别为2.70%, 1.62%, 4.99%, 4.79%, 2.92% ( $n = 6$ )。16批药材中, Pb, Cd, As, Hg, Cu的含量分别为0.49~5.26 mg/kg、0.06~1.17 mg/kg、0.04~0.11 mg/kg、0.01~0.02 mg/kg、1.26~4.47 mg/kg, 其中1批药材Pb超标, 1批药材Cd超标。结论 该方法操作简单、结果准确, 可用于同时测定杨梅根药材中5种重金属及有害元素的含量。

**关键词:** 杨梅根; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属; 有害元素; 含量测定

## Simultaneous Determination of Five Heavy Metals and Harmful Elements in Myrica Radix by ICP-MS

GENG Yefei, WANG Yongjie, LIU Huiyan, ZHAO Cong

(Hebi Food and Drug Inspection and Testing Center, Hebi, Henan, China 458030)

**Abstract: Objective** To establish an inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method for the simultaneous determination of five heavy metals and harmful elements [lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg) and copper (Cu)] in Myrica Radix. **Methods** The sample was pre-treated by the microwave digestion method. The ICP-MS method was used to determine the content of heavy metals and harmful elements. The plasma RF power was 1 600 W, the gas flow rate was 18.0 L/min, the auxiliary gas flow rate was 1.2 L/min, the atomized gas flow rate was 0.86 L/min, the sampling depth was 0.5 mm, the sample lifting speed was 24 r/min, the liquid argon pressure was 0.65 MPa, the pulse voltage was 1 850 V, the sample washing time was 30 s, and the delay time was 10 s. The tuning mode was kinetic energy discrimination (KED) mode, and the data collection mode was the fully quantitative method. **Results** The mass concentrations of Pb, Cd, As, Hg, and Cu in the ranges of 2.0 - 100.0 ng/mL, 0.2 - 10.0 ng/mL, 1.0 - 50.0 ng/mL, 0.1 - 5.0 ng/mL, 5.0 - 250.0 ng/mL showed a good linear relationship with the response signal values of the tested element/internal standard element ( $r \geq 0.999 8, n = 6$ ). The RSDs of precision, repeatability, and stability test results were lower than 6%. The average recoveries of Pb, Cd, As, Hg, and Cu were 99.30%, 109.58%, 101.35%, 93.83%, and 97.61% with RSDs of 2.70%, 1.62%, 4.99%, 4.79%, and 2.92% ( $n = 6$ ), respectively. The contents of Pb, Cd, As, Hg, and Cu in 16 batches of Myrica Radix were in the ranges of 0.49 - 5.26 mg/kg, 0.06 - 1.17 mg/kg, 0.04 - 0.11 mg/kg, 0.01 - 0.02 mg/kg, 1.26 - 4.47 mg/kg, with Pb exceeding the standard in one batch of Myrica Radix and Cd exceeding the standard in one batch of Myrica Radix. **Conclusion** This method is simple and accurate, which can be used for the simultaneous determination of five heavy metals and harmful elements in Myrica Radix.

**Key words:** Myrica Radix; ICP-MS; heavy metals; harmful elements; content determination

杨梅根为杨梅科植物矮杨梅 *Myrica nana* Cheval. 的干燥根, 主产于云南中部, 多生长在海拔1 500~3 500 m的山坡、林缘及灌木丛中<sup>[1]</sup>。杨梅根为云南地方习用药材, 具有清热除湿、收敛止泻、止血通络功效, 用于治疗湿

热下注、肠风下血、痢疾腹泻、消化不良、崩漏、直肠出血、脱肛、风湿疼痛、跌打损伤等病症<sup>[2]</sup>。目前, 关于杨梅根的研究主要集中在化学成分和药理学研究<sup>[3-4]</sup>, 有关其重金属及有害元素的研究尚未见报道。铅(Pb)、镉

\*基金项目: 河南省药品监督管理局中药材标准及中药饮片炮制规范制修订任务[2020DB003]。

第一作者: 耿冶飞, 男, 大学本科, 主管中药师, 研究方向为食品药品检验与质量控制, (电子信箱)626281596@qq.com。

(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)等重金属及有害元素存在基本不降解、体内代谢慢等特点,被人体吸收蓄积至一定量后会引发神经系统、内分泌系统、肝脏、肾脏、免疫系统等的损害,导致严重的健康问题<sup>[5]</sup>。为了保障用药安全,本研究中建立了同时测定杨梅根中重金属及有害元素残留量的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法,以其质量控制和安全、合理使用提供参考。现报道如下。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

NexION 350X型电感耦合等离子体质谱仪(美国PerBinElmer公司);MARS 6 CLASSIC型微波消解仪(美国CEM公司);EHD-40型赶酸仪(美国培安公司);XA105DU型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器<上海>有限公司,精度为0.1 mg)。

### 1.2 试剂

Pb元素标准溶液(批号为21A010-5),Cd元素标准溶液(批号为219025-5),As元素标准溶液(批号为219020-6),Hg元素标准溶液(批号为218019-5),Cu元素标准溶液(批号为218036-8),金(Au)元素标准溶液(批号为219019-1),锗(Ge)元素标准溶液(批号为217027),铟(In)元素标准溶液(批号为218033),铋(Bi)元素标准溶液(批号为214005-2),质量浓度均为1 000 μg/mL,均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;柑橘叶成分分析标准物质(地球物理地球化学勘察研究所,编号分别为GBW10020,GSB-11);铍(Be)、铈(Ce)、铁(Fe)、锂(Li)、镁(Mg)、铀(U)、In、Pb混合溶液(美国PerBinElmer公司,调谐液,批号为37-173GSX1,质量浓度为1.0 μg/L);硝酸(德国默克公司);水为超纯水;16批杨梅根(编号为S1-S16)采自云南不同地区,经河南省鹤壁市食品药品检验检测中心陈秀杰副主任药师鉴定为正品,所有样品采集后,按试验要求洗净、晾干,切制、粉碎后过3号筛,备用。样品信息见表1。

表1 杨梅根样品信息

Tab. 1 Information of Myrica Radix samples

样品编号	产地	采收时间	样品编号	产地	采收时间
S1	云南省昭通市巧家县	2020-09	S9	云南省昆明市禄劝县	2021-05
S2	云南省玉溪市江川区	2021-03	S10	云南省昆明市西山区	2021-05
S3	云南省大理州宾川县	2021-03	S11	云南省昆明市西山区	2021-05
S4	云南省曲靖市富源县	2020-09	S12	云南省昆明市禄劝县	2021-05
S5	云南省楚雄州楚雄市	2021-03	S13	云南省昆明市禄劝县	2021-05
S6	云南省楚雄州楚雄市	2021-03	S14	云南省昆明市富民县	2021-05
S7	云南省楚雄州楚雄市	2021-03	S15	云南省昆明市富民县	2021-05
S8	云南省昆明市禄劝县	2021-05	S16	云南省昆明市东川区	2020-10

## 2 方法与结果

### 2.1 ICP-MS 工作条件

等离子体射频功率:1 600 W;等离子体气体流量:18.0 L/min;辅助气气体流量:1.2 L/min;雾化气流速:0.86 L/min;采样深度:0.5 mm;样品提升转速:24 r/min;液氩压力:0.65 MPa;脉冲电压:1 850 V;样品冲洗时间:30 s;延迟时间:10 s;调谐模式:KED碰撞模式;数据采集模式:全定量方法;读数时间:4 s。各样品重复测定3次,测定时<sup>208</sup>Pb和<sup>202</sup>Hg以<sup>209</sup>Bi作为内标,<sup>114</sup>Cd以<sup>115</sup>In作为内标,<sup>63</sup>Cu和<sup>75</sup>As以<sup>73</sup>Ge作为内标。

### 2.2 溶液制备

#### 2.2.1 标准溶液

混合标准溶液:分别精密量取Pb、Cd、As、Hg、Cu单元素标准溶液各适量,用5%硝酸溶液稀释成每1 mL含Pb 2 μg、Cd 0.2 μg、As 1 μg、Hg 0.1 μg、Cu 5 μg,即得。

Au元素标准贮备液:取Au元素标准溶液,用5%硝酸稀释成每1 mL含Au 1 μg,即得。

标准曲线溶液:精密量取混合标准溶液和Au元素标准贮备液各适量,用5%硝酸稀释成每1 mL分别含Pb 2.0, 4.0, 10.0, 20.0, 40.0, 100.0 ng, Cd 0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 10.0 ng, As 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 50.0 ng, Hg 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 ng, Cu 5.0, 10.0, 25.0, 50.0, 100.0, 250.0 ng, Au 4.0 ng,即得。

混合内标溶液:分别精密量取Ge、In、Bi单元素标准溶液各适量,用水稀释成每1 mL含Ge 10 μg、In 5 μg、Bi 5 μg,即得。

#### 2.2.2 供试品溶液

取杨梅根药材粉末(过3号筛)0.5 g,精密称定,置聚四氟乙烯微波消解罐中,加硝酸5 mL,混匀,静置2 h,置微波消解仪中,按微波消解程序(表2)进行消解,消解完全后,冷却至60℃以下,将消解罐敞口置100℃赶酸器上进行赶酸,至无棕黄色酸雾挥出时取出消解罐,放冷,将消解液转移至50 mL容量瓶中,用水洗涤消解罐3次,每次5 mL,合并洗液,置容量瓶中,加Au元素标准贮备液200 μL及混合内标溶液250 μL,用水定容,混匀,即得。

表2 微波消解程序

Tab. 2 The procedure of microwave digestion

步骤	升温时间(min)	温度(℃)	保持时间(min)	步骤	升温时间(min)	温度(℃)	保持时间(min)
1	5	75	1	4	5	170	3
2	3	100	3	5	5	190	10
3	7	150	3				

#### 2.2.3 空白样品溶液

除不加样品和Au元素标准贮备液外,取硝酸5 mL,置聚四氟乙烯微波消解罐中,按2.2.2项下供试品溶液

制备方法进行消解,赶酸,转移,并定容至50 mL容量瓶中,混匀,即得。

### 2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2.1项下系列标准曲线溶液,按2.1项下ICP-MS工作条件进样测定,采用内标溶液进行校正,以待测元素的质量浓度为横坐标( $X$ , ng/mL)、待测元素与所选内标元素响应信号值的比值为纵坐标( $Y$ )进行线性回归。结果见表3。

表3 5种重金属及有害元素线性关系考察及检测限与定量限确定结果

Tab. 3 Results of the linear relation test, LOD and LOQ of five heavy metals and harmful elements

元素	回归方程	$r$	线性范围 (ng/mL)	检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
Pb	$Y=0.0342X+0.0022$	1.0000	2.0~100.0	0.0084	0.0279
Cd	$Y=0.0127X+0.0001$	1.0000	0.2~10.0	0.0063	0.0211
As	$Y=0.0105X+0.0017$	0.9999	1.0~50.0	0.0144	0.0480
Hg	$Y=0.0041X$	0.9999	0.1~5.0	0.0132	0.0439
Cu	$Y=0.181X+0.2689$	0.9998	5.0~250.0	0.0196	0.0655

检测限与定量限确定:连续测定空白样品溶液11次,以信号响应值标准偏差( $\delta$ )的3倍所对应的质量浓度作为检测限,以 $\delta$ 的10倍所对应的质量浓度作为定量限。结果见表3。

精密度试验:取2.2.1项下标准曲线溶液(每1 mL含Pb, Cd, As, Hg, Cu分别为10.0, 1.0, 5.0, 0.5, 25.0 ng),按2.1项下ICP-MS工作条件连续进样测定6次,计算各元素质量浓度的RSD。结果Pb, Cd, As, Hg, Cu的RSD分别为1.40%, 2.98%, 1.41%, 1.68%, 1.18% ( $n=6$ ),表明仪器精密度良好。

重复性试验:取同一份样品(编号为S11),按2.2.2项下方法平行制备供试品溶液6份,按2.1项下ICP-MS工作条件进样测定。结果Pb, Cd, As, Hg, Cu含量的RSD分别为1.14%, 0.86%, 5.06%, 5.51%, 3.58% ( $n=6$ ),表明方法重复性良好。

稳定性试验:取同一份供试品溶液,分别于0, 2, 4, 8, 12 h时按2.1项下ICP-MS工作条件进样测定。结果Pb, Cd, As, Hg, Cu质量浓度的RSD分别为0.69%, 3.53%, 1.60%, 3.22%, 1.85% ( $n=5$ ),表明供试品溶液在12 h内稳定性良好。

准确度试验:取柑橘叶成分分析标准物质,按2.2.2项下方法制备标准物质溶液,按2.1项下ICP-MS工作条件进样测定,计算Pb, Cd, As, Hg, Cu 5种元素的含量,与标准物质认定证书中相应元素的标准值进行比较。结果5种元素的测定值与标准值相符,表明方法测定结果准确。详见表4。

表4 标准物质测定结果(mg/kg,  $n=3$ )

Tab. 4 Determination results of standard material (mg/kg,  $n=3$ )

测定结果	Pb	Cd	As	Hg	Cu
标准值	$9.70 \pm 0.90$	$0.17 \pm 0.02$	$1.10 \pm 0.20$	$0.15 \pm 0.02$	$6.60 \pm 0.50$
实测值	8.934	0.184	1.192	0.143	6.152

注:“±”后为不确定度。

Note: Those after “±” are the uncertainty.

加样回收试验:取已知含量的样品(编号为S4)适量,精密称定,共6份,分别加入混合标准溶液100  $\mu$ L,按2.2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下ICP-MS工作条件进样测定,计算各元素的加样回收率。结果见表5。

表5 5种重金属及有害元素加样回收试验结果( $n=6$ )

Tab. 5 Results of the recovery test of five heavy metals and harmful elements ( $n=6$ )

元素	取样量 (g)	样品含量 ( $\mu$ g)	加入量 ( $\mu$ g)	测得量 ( $\mu$ g)	回收率 (%)	$\bar{X}$ (%)	RSD (%)
Pb	0.5056	0.2624	0.2000	0.4573	97.45	99.30	2.70
	0.5068	0.2630	0.2000	0.4660	101.50		
	0.5033	0.2612	0.2000	0.4632	101.00		
	0.5006	0.2598	0.2000	0.4632	101.70		
	0.5040	0.2616	0.2000	0.4515	94.95		
Cd	0.5047	0.2619	0.2000	0.4603	99.20	109.58	1.62
	0.5056	0.0319	0.0200	0.0536	108.50		
	0.5068	0.0319	0.0200	0.0533	107.00		
	0.5033	0.0317	0.0200	0.0536	109.50		
	0.5006	0.0315	0.0200	0.0539	112.00		
As	0.5040	0.0318	0.0200	0.0537	109.50	101.35	4.99
	0.5047	0.0318	0.0200	0.0540	111.00		
	0.5056	0.0475	0.1000	0.1467	99.20		
	0.5068	0.0476	0.1000	0.1566	109.00		
	0.5033	0.0473	0.1000	0.1418	94.50		
Hg	0.5006	0.0471	0.1000	0.1508	103.70	93.83	4.79
	0.5040	0.0474	0.1000	0.1458	98.40		
	0.5047	0.0474	0.1000	0.1507	103.30		
	0.5056	0.0071	0.0100	0.0161	90.00		
	0.5068	0.0071	0.0100	0.0165	94.00		
Cu	0.5033	0.0070	0.0100	0.0160	90.00	97.61	2.92
	0.5006	0.0070	0.0100	0.0162	92.00		
	0.5040	0.0071	0.0100	0.0166	95.00		
	0.5047	0.0071	0.0100	0.0173	102.00		
	0.5056	0.7968	0.5000	1.2647	93.58		
Cu	0.5068	0.7987	0.5000	1.2989	100.04	97.61	2.92
	0.5033	0.7932	0.5000	1.2787	97.10		
	0.5006	0.7889	0.5000	1.2951	101.24		
	0.5040	0.7943	0.5000	1.2854	98.22		
	0.5047	0.7954	0.5000	1.2728	95.48		

## 2.4 样品含量测定

取16批(编号为S1-S16)样品,按2.2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下ICP-MS工作条件进样测定3次,计算各元素含量,结果见表6。可见,不同产地杨梅根中重金属及有害元素的残留量差异较大。根据2020年版《中国药典(四部)》中药有害残留物限量制订指导原则中重金属及有害元素一致性限量指导值:药材及饮片(植物类)Pb ≤ 5.0 mg/kg, Cd ≤ 1.0 mg/kg, As ≤ 2.0 mg/kg, Hg ≤ 0.2 mg/kg, Cu ≤ 20.0 mg/kg<sup>[6]</sup>。可见,编号为S10的样品中Pb超标,编号为S8的样品中Cd超标。

表6 5种重金属及有害元素含量测定结果(mg/kg, n=3)

Tab. 6 Results of the content determination of five heavy metals and harmful elements in samples (mg/kg, n=3)

编号	Pb	Cd	As	Hg	Cu	编号	Pb	Cd	As	Hg	Cu
S1	0.49	0.91	0.08	0.02	3.18	S9	0.94	0.38	0.07	0.01	1.65
S2	0.65	0.56	0.09	0.01	3.39	S10	5.26	0.34	0.11	0.01	2.27
S3	0.73	0.33	0.06	0.01	1.26	S11	1.61	0.63	0.10	0.02	2.60
S4	0.52	0.06	0.09	0.02	1.58	S12	0.87	0.54	0.08	0.01	2.53
S5	1.81	0.31	0.10	0.01	2.27	S13	0.58	0.44	0.08	0.02	3.66
S6	0.49	0.33	0.07	0.01	1.80	S14	1.25	0.25	0.05	0.01	4.47
S7	0.90	0.20	0.11	0.01	1.95	S15	0.73	0.26	0.04	0.01	2.24
S8	3.45	1.17	0.08	0.01	1.53	S16	0.69	0.50	0.08	0.01	1.55

## 3 讨论

### 3.1 样品消解

微波消解法具有消解速率快、空白值低、消解过程中元素无挥发的优点,本研究中采用微波消解法对样品进行前处理,为使样品能完全消解,考察了不同的升温程序<sup>[7-12]</sup>,经过不断优化,得到了表2中的升温程序。采用微波消解后,进行赶酸操作时,由于As和Hg元素为易挥发元素,为避免赶酸温度过高导致损失,试验过程中要对赶酸的温度进行控制,考察了不同的赶酸温度<sup>[7,9,13-14]</sup>,当赶酸温度不超过130℃,赶至无棕黄色烟雾挥出时,As和Hg元素的损失较小,为了节省赶酸时间,赶酸温度宜控制在120~130℃。

### 3.2 降低记忆效应

ICP-MS法具有检测灵敏度高、操作简单、可同时测定多种元素的优点,但在测定Hg元素时,由于仪器中进样管、雾化室、采样锥等部件会对Hg元素产生一定吸附而产生记忆效应,为降低记忆效应,参考2020年版《中国药典(四部)》2321 铅、镉、砷、汞、铜测定法,采用Hg标准溶液与Pb, Cd, As, Cu标准溶液分别制备的方法, Hg标准溶液临用现配,且只在供试品溶液中加入Au元素。本研究中结合文献<sup>[15]</sup>,采用Hg元素与其他元素配制成混合标准溶液,使检验更方便,同时在供试

品溶液和标准溶液中分别加入Au元素,使Au元素与Hg元素形成金汞齐,从而增加Hg元素的溶解性,保证Hg元素的稳定性和检测的准确性。由于在空白样品溶液中Hg元素的含量很低,记忆效应很小,对检测结果造成的影响也较小,故未在空白样品溶液中加入Au元素。

### 3.3 方法评价

本研究中建立的ICP-MS法操作简单、分析速率快、灵敏度高、检测结果准确,能为杨梅根药材的质量控制提供参考。

### 参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志:第二十一卷[M]. 北京:科学出版社,1979:1-6.
- [2] 云南省食品药品监督管理局. 云南省中药材标准 2005年版:第一册[M]. 昆明:云南美术出版社,2005:27-28.
- [3] 李国成,吴俊妍,王定勇. 矮杨梅根的化学成分研究[J]. 中成药, 2009,31(6):912-915.
- [4] 何新华,陈力耕,陈怡,等. 中国杨梅资源及利用研究评述[J]. 果树学报,2004,21(5):467-471.
- [5] 朱海兰,侯俊杰,汪波,等. 黄连中重金属和有害元素残留初步风险分析及富集特性的研究[J]. 药物分析杂志, 2021,41(4):705-713.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:520-522.
- [7] GB 5009.268-2016,食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
- [8] 李曙光,刘志承,曹丽萍,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱测定广西桐皮中6种重金属及有害元素[J]. 天津药学, 2018,30(4):21-24.
- [9] 纪国力,刘斌. 电感耦合等离子体质谱法测定不同产地红花中10种重金属及有害元素[J]. 中国当代医药,2018, 25(16):23-27.
- [10] 张华,麦雅竹,熊学庆,等. 电感耦合等离子体质谱法测定不同产地小天冬中的重金属及有害元素[J]. 华西药学杂志,2021,36(3):322-324.
- [11] 车静,夏厚林,邓雨娇,等. ICP-MS测定美洲大蠊中5种重金属及有害元素[J]. 中国药学杂志,2021,56(1):63-67.
- [12] 牛延菲,张晓南,徐怡,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定大枣中7种重金属及有害元素及健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(5):1760-1765.
- [13] 刘慧,王健,张璐,等. 电感耦合等离子体-质谱法测定益肾壮骨丸中6种重金属含量[J]. 中国药业,2022, 31(2):87-90.
- [14] 邵大志,张亦萌,张强,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定参苓白术散中重金属及有害元素含量[J]. 质量与安全检验检测,2022,32(2):21-23.
- [15] 李耀磊,金红宇,韩笑,等. 电感耦合等离子体质谱测定法中汞元素记忆效应与稳定性研究[J]. 中国药学杂志, 2019,54(1):53-57.

(收稿日期:2022-07-18;修回日期:2022-11-28)