

# ICP-MS 法测定党参中重金属元素含量

王艳<sup>1</sup>, 钟韶霞<sup>2</sup> (1. 陕西科技大学职业技术学院, 陕西西安 710016; 2. 西安大恒制药有限责任公司, 陕西西安 710016)

**摘要** [目的] 建立 ICP-MS 法测定党参中砷、汞、铅、镉含量的方法。[方法] 样品经微波消解, 采用 ICP-MS 法同时测定上述 4 种元素。[结果] 对于所测元素, 标准曲线的相关系数  $r$  均大于 0.999 2, 回收率为 96.5%~105.2%, RSD 小于 10.5%。[结论] 该方法简便、快速、准确、灵敏度高, 可用于中药材的质量控制, 并为不同种类的中药材提供了重金属含量测定方法。

**关键词** ICP-MS; 党参; 重金属

中图分类号 S567.5·1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2008)05-01741-01

Determination on Heavy Metals Content of Codonopsis pilosula Based on ICP-MS Method

WANG Yan et al (Vocational Technical College, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710016)

**Abstract** [Objective] The aim was to establish the method of determining the content of arsenic, mercury, lead, cadmium of Codonopsis pilosula based on the ICP-MS method. [Method] Four heavy metals contents of sample digested by microwave were determined by ICP-MS method. [Result] The correlation coefficient of the standard curve of 4 elements were larger than 0.999 2, the recoveries of that were 96.5%~105.2%, and the RSD was less than 10.5%. [Conclusion] This method was simple, rapid, accurate, sensitive. It could be used for quality control of medicines and could offer determination method of heavy metal content for different types of chinese herbal medicines.

**Key words** ICP-MS; Codonopsis pilosula; Heavy metal

党参为桔梗科植物的根, 含有糖、磷酸盐、皂苷挥发油、生物碱等成分, 具有补脑、益气、生津的功能。陕西党参以根条肥大、粗实、纹多、味甜而著称, 主产于陕南的汉中、安康、商洛等地。为提高陕西地区党参质量及用药安全性, 对党参的重金属含量测定就显得很有必要。已报道过的分光光度法、原子吸收法、荧光分析法<sup>[1]</sup>等大多只能对单个元素进行测定, 且操作复杂, 而 ICP-MS 法可同时测定含量差别较大的各组分, 具有很低的检出限。笔者对陕西不同地区党参的砷、汞、铅、镉含量进行了 ICP-MS 法测定<sup>[2]</sup>。

## 1 材料与方

**1.1 仪器与材料** Agilent 7500 ICP-MS(美国 Agilent 公司), Baolor 超纯水系统(上海 Baolor), WX-4000 微波消解仪(上海屹尧), FA1104 电子分析天平(中国); 浓硝酸, 30% 过氧化氢(优级醇), 超纯水, 砷、汞、铅、镉标准溶液(国家标准物质研究中心, 100  $\mu\text{g/ml}$ ); 内标溶液为 In(国家标准物质研究中心, 100  $\mu\text{g/ml}$ ); 标准参考物质为茶叶叶标准物质 GBW08513(国家标准物质研究中心)。党参购自西安市药材市场。

**1.2 仪器工作条件** 射频功率 1 200 W; 冷却器流速 15.00 L/min, 辅助气流速 0.75 L/min, 雾化器流速 0.89 L/min; 采样锥孔径 1.0 mm, 截取锥孔径 0.7 mm; 样品提升速率 0.4 ml/min; 雾室温度 2  $^{\circ}\text{C}$ 。

**1.3 微波消解条件** 微波消解条件见表 1。

表 1 微波消解条件  
Table 1 Condition of microwave digestion

步骤 Steps	功率//W Power	温度// $^{\circ}\text{C}$ Temperature	时间//min Time
1	600	30~150	0~5
2	700	160~200	5~10
3	700	200	10~15
4	600	100	15~20

**1.4 对照品溶液和内标溶液的制备** 精密吸取各标准储备溶液, 用 10% 硝酸稀释配制以下相应元素质量浓度的混合系列溶液。镉: 0、0.2、0.5、1.0、5.0、10.0  $\mu\text{g/ml}$ ; 汞: 0、0.2、

0.5、1.0、5.0、10.0  $\mu\text{g/ml}$ ; 铅: 0、0.5、1.0、10.0、20.0  $\mu\text{g/ml}$ ; 砷: 0、0.5、1.0、10.0、20.0  $\mu\text{g/ml}$ 。另精密吸取内标液适量, 用水稀释成约 1  $\mu\text{g/ml}$  的混合液, 即得内标溶液。

**1.5 供试样品液的制备** 精密称取 55  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 3 h 的各产地党参粗粉 0.2 g, 置耐压、耐高温微波消解罐中, 分别加硝酸 5 ml、过氧化氢 2 ml、水 5 ml。待消解完成后, 将消解液转移至材料为聚四氟乙烯的 100 ml 量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 即为待测样溶液。同时配制空白和标准参考物质溶液。采用双蠕动泵管进样系统分别引入空白、对照品、供试品、内标溶液, 然后按 ICP-MS 工作条件进行测定。

## 2 结果与分析

**2.1 线性关系** 由表 2 可见, 4 种元素测定后的线性关系良好。

表 2 4 种元素线性关系  
Table 2 Linear relationship of 4 elements

元素 Element	回归方程 Regression equation	$r$	线性范围 // $\mu\text{g/ml}$ Linear range
<sup>202</sup> Hg	$Y=6\ 519 X+1\ 576$	0.999 2	0~10
<sup>208</sup> Pb	$Y=29\ 987 X+654$	0.999 6	0~20
<sup>75</sup> As	$Y=570.24 X+258$	0.999 7	0~20
<sup>111</sup> Cd	$Y=5\ 156 X+23$	0.999 4	0~10

**2.2 重复性试验** 取党参药材 0.2 g, 按“1.4”方法操作, 平行试验 3 份, 计算 RSD 为 7.2%~9.3%。

**2.3 加样回收率试验** 取上述重复性试验用样品 0.2 g, 平行测定 5 份, 根据上述样品重复性试验中测得的各元素含量的数值, 用这些数值 1/2 的 100%、80%、120% 作为对照品的添加量, 每种添加量各 2 份, 精密加入相应的对照品溶液, 按“1.4”步骤操作, 测定加样回收情况。结果表明, 回收率为 96.5%~105.2%, RSD<10.5%。

**2.4 方法准确性试验** 该试验采用茶叶叶标准物质 GBW08513 作为参考值来评价方法的准确度, 分析结果见表 3。由表 3 可见, 测定结果与参考数据基本相符, 表明该测定方法准确、可靠。

**2.5 样品测定** 在上述仪器测定条件下, 采用 ICP-MS 法对不同产地的 4 种党参中重金属元素含量进行测定, 每份样

(下转第 1772 页)

**作者简介** 王艳(1972-), 女, 陕西西安人, 实验师, 从事生化分析及微生物检测研究。

**收稿日期** 2007-10-20

表 1 Box-Behnken 试验设计及其响应值  
Table 1 Box-Behnken test design and its response value

组别 Groups	黄原胶 Xanthan		Zn <sup>2+</sup>		pH 值 pH value		响应值酶活保留率//% Response value of retention rate of enzyme activity
	Z <sub>1</sub> //%	Code Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub> //mmol/L	Code Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Code Z <sub>3</sub>	
1	1.0	0	15	1	5.2	1	68
2	1.5	1	10	0	4.8	-1	68
3	1.0	0	5	-1	5.2	1	56
4	1.0	0	10	0	5.0	0	76
5	1.0	0	15	1	4.8	-1	70
6	1.0	0	10	0	5.0	0	73
7	0.5	-1	15	1	5.0	0	71
8	0.5	-1	10	0	5.2	1	63
9	0.5	-1	10	0	4.8	-1	71
10	1.5	1	5	-1	5.0	0	55
11	1.0	0	5	-1	4.8	-1	68
12	1.5	1	10	0	5.2	1	53
13	1.5	1	15	1	5.0	0	69
14	1.0	0	10	0	5.0	0	76
15	0.5	-1	5	-1	5.0	0	65

注:响应值为 3 次试验的平均值,相对标准偏差(RSD)在 3.56%~6.15%。

Note: Response value was the mean of three tests; relative standard deviation(RSD)is between 3.56% and 6.15%.

液的热稳定性试验,得到复合稳定剂为:黄原胶 1%(W/V), Zn<sup>2+</sup> 12 mmol/L, pH 值 5.0。在该参数条件下,酶活保留率为 76%,对照样品的酶活保留率为 26%。α-Gal 酶溶液室温保存试验结果表明,室温放置 60 d,添加复合稳定剂的酶溶液酶活保留率为 89.2%,对照样品的酶活保留率为 78.6%,酶溶液稳定性得到提高。

参考文献

[1] CARCHON H, BRUYNE C K D. Purification and properties of coffee-bean α-d-Galactosidase [J]. Carbohydrate Research, 1975, 41: 175-189.  
 [2] LENNY L L, GOLDSTEIN J. The production of group O cells [J]. Biotechnology, 1991, 19: 75-100.  
 [3] 章扬培, 杨军, 高新, 等. 用基因重组 α-半乳糖苷酶进行 B→O 血型改造 [J]. 科学通报, 2003, 48(1): 43-47.  
 [4] KOIZUMI K, TANIMOTO T, OKADA Y, et al. Isolation and

characterization of novel heterogeneous branched cyclomalto-oligosaccharides (cyclodextrins) produced by transgalactosylation with α-Galactosidase from coffee bean [J]. Carbohydrate Research, 1995, 278: 129-142.  
 [5] MARRACCINI P, ROGERS W J. Biochemical and molecular characterization of from coffee beans [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2005, 43: 909-920.  
 [6] BRADFORD M M A. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protei-dye binding [J]. Analytical Biochemistry, 1976, 72: 248-254.  
 [7] 祝彦忠, 贾英民, 于宏伟, 等. 黑曲霉 (Aspergillus niger) U-2 菊粉酶保护剂的研究 [J]. 微生物学通报, 2005, 32(5): 67-71.  
 [8] 吴燕雯, 吴瑛, 徐斐, 等. 提高鸡肝脂酶稳定性的保护剂选择 [J]. 食品工业科技, 2005, 26(6): 84-85.  
 [9] 张贺迎, 武金霞, 张瑞英, 等. 稳定剂对糖化酶溶液的保护作用 [J]. 河北大学学报: 自然科学版, 2002, 22(4): 374-376.

(上接第 1741 页)

表 3 标准参考物质测定结果(n=3)  
Table 3 Measurement result of standard reference matter(n=3)

元素 Element	标准参考值//μg/ml Standard reference value	测定值//μg/ml Measured value	RSD//%
<sup>202</sup> Hg	0.017	0.021	7.7
<sup>208</sup> Pb	0.950~1.050	1.040	0.6
<sup>75</sup> As	0.130~0.230	0.220	5.3
<sup>111</sup> Cd	0.019~0.027	0.025	6.7

品平行测定 3 次, 结果见表 4。

表 4 不同产地党参中的重金属元素含量  
Table 4 Content of heavy metal elements of Codonopsis pilosula in different origin places μg/g

产地 Origin places	<sup>111</sup> Cd	<sup>202</sup> Hg	<sup>208</sup> Pb	<sup>75</sup> As
陕西汉中 Hanzhong in Shaanxi Province	0.649	0.119	1.010	2.69
陕西略阳 Lueyang in Shaanxi Province	0.245	0.133	1.920	3.42
陕西南郑 Nanzheng in Shaanxi Province	0.969	0.102	0.765	2.80
陕西宁强 Ningqiang in Shaanxi Province	0.425	0.116	0.893	2.67

3 讨论

(1) 现行《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量指标为: 重金属总量 ≤ 20.0 mg/kg; 铅 ≤ 5.0 mg/kg, 镉 ≤ 0.3 mg/kg, 汞 ≤ 0.2 mg/kg, 砷 ≤ 2.0 mg/kg。根据该试验所测样品数据可以看出, 中药材的重金属超标问题应引起重视, 必须采取措施, 加以控制。

(2) 使用微波消解处理样品较传统方法迅速, 操作简便, 样品消解更加均匀, 安全性能高, 并可灵活地设置消解升温程序, 是较为理想的样品处理方法<sup>[9]</sup>。

(3) ICP-MS 法可同时测定含量差别较大的各组分, 具有极低的检出限, 是近年来中药痕量元素分析中的一个强有力的工具<sup>[4]</sup>。

参考文献

[1] 邱绍钗, 杨妙峰, 何鹰, 等. 用 ICP-MS 法测定四个不同地区泽泻中微量元素含量 [J]. 福建分析测试, 2003, 12(2): 1739.  
 [2] 陈浩, 梁沛, 胡斌, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱/质谱法在中药微量元素及形态分析中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(6): 1019.  
 [3] 孙玉玲. ICP-MS 在生物材料微量元素检测中的应用 [J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(2): 169-170.  
 [4] 谢华林. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉汞砷硒有害元素的研究 [J]. 食品科学, 2002, 23(2): 108-110.