

iCAP Q ICPMS测定中药材样品中V Cr Cu Ni Cd As和Pb元素含量

赛默飞世尔科技（中国）应用中心，痕量元素分析

前言

中草药是我国历代医药学家经过千百年医疗实践创造、总结的精华。我国植物类中药材资源极其丰富，在《中国药典2010版》其中一部（中药）就收载2136种。中药材植物除了在生长过程中受到地域性重金属本底的影响，近年来还受到污水、污泥、肥料、采矿以及工业废弃物的肆意排放等影响。

重金属的过量摄入将对人体的新陈代谢及正常的生理作用具有明显的伤害并导致各种疾病的发生，许多国家和地区均对中药材中重金属含量具有严格法规性的限量标准，如中国药典2010版、美国药典USP232等，这都将着力解决制约中药材质量与安全的突出问题，大大提高质量控制水平。

本文采用Thermo Fisher Scientific 的iCAP Q ICPMS，针对中药国家标准物质样品，经样品前处理后ICPMS法同时测定了样品中的多种金属有害元素，该方法不仅可以简单快捷，而且灵敏度高、分析速度快、消耗样品量少、动态线性范围宽，大大满足了法规的要求，适用于各种类型的中药中有害金属元素的测定。



高性能

Thermo Scientific专利的Qcell池，采用先进的Flatapole技术、结合业已验证的氦KED（动能歧视效应）干扰消除与独特的低质量数剔除功能，来保证碰撞次模式分析的可靠性。可在全质谱范围内采用单氦KED模式，即便是低质量元素（如锂、铍和硼）也可获得ppt级的检测限。

令人难以置信的灵活性

工作台高度、进样区域的开放性使得外围设备的连接比以往任何时候都更容易。最短的样品进样通路，使所有附件的分析效率得以提高。减小了峰展宽效应。

方法提要

中药材国家标准物质丹参GBW（E）090066和赤芍GBW（E）090067，采用密闭罐电热板消解技术，简化了实验步骤，适合大批量样品分析，采用iCAP Q ICPMS分析不样品中V、Cr、Cd、Ni、Cu、As和Pb，方法简便快捷，仅用内标即可校正样品基质变化对待测元素的影响，检出限低，满足中国药典2010版、美国药典USP232对上述元素的质控要求。

仪器介绍

Thermo Scientific iCAP™ Q ICP-MS非同凡响

iCAP™ Q ICP-MS具备多项优异特点，能轻松胜任所有分析工作

出色的可靠性

iCAP™ Q采用自准直中心管、锥和透镜组件，无可匹敌的等离子体和碰撞池稳定性，改善了复杂样品基体耐受性。很少的维护即可获得准确的结果 - 甚至对于具有挑战性的复杂样品也是如此。一键仪器设置和直观分析工作流程避免了用户出错，并确保了一致性和结果的重现性。



实验部分

仪器

- iCAP Q ICPMS (Thermo Scientific)
- 超纯水机 (Fisher Scientific) ;
- 万分之一天平;
- 电热板;

试剂及标准品

- 高纯硝酸 (Trace Metal Grade, Fisher Scientific) ;
- 多种微量元素混合标准溶液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (SPEX CertiPrep)
- 20~100 μL 、200~1000 μL 微量移液器 (Fisher Scientific) ;
- 50、100mL HPDE瓶 (NALGENE; Fisher Scientific) ;
- 30mL HPDE样品瓶 (NALGENE) ;

工作溶液

元素储备液：采用1% HNO_3 逐级稀释，制成标准工作溶液。

内标工作溶液：采用2% HNO_3 介质的10ppb Li、Y、In、Bi混合溶液作为内标元素。在线内标引入，如图1所示。

样品前处理方法

称取0.1g样品(平行2份，一份加标，一份不加标)，置于聚四氟乙烯罐中，加入3mL的 HNO_3 ，加盖置于电热板上，100度反应30min，升温至160度消化2小时，冷却后取下定容至20g。同法同时制备试剂空白溶液。

仪器参数

iCAP Q ICPMS具备一键式仪器设置功能，设置后可自动运行个性化TUNE 程序，并完成Performance Report。一键仪器设置和直观分析工作流程，为操作人员简化了实验步骤并避免出错，同时自动和记录监控仪器状态，确保了操作的一致性和结果的重现性。仪器主要参数见下表1。

结果与讨论

iCAP Q ICPMS可达到大于9个量级的动态线性范围，此方法中依据样品中待测的有害金属元素含量，将标准溶液配置成0至100ng/mL，各个元素相关系数均大于0.999。（图2）



图1. 最为方便、简洁的操作设计、最短管路减小记忆效应、最快的完成样品分析的iCAP Q ICPMS进样系统。



图2. iCAP Q ICPMS的Qtetra软件，拥有独一无二的表格式分析结果显示，简单直观，实时更新分析数据，可监控内标变化和质控样，结果可多格式方式导出(Excel, PDF等)，无需数据转换软件，并可个性化定制输出报告。

表1. iCAP Q ICPMS 主要参数

Parameter	Value	Parameter	Value
Analyzer Pressure Readback (mbar)	7.57E-07	Plasma Power (W)	1550.00
Spray Chamber Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	2.70	Peristaltic Pump Speed (rpm)	40.00
Cool Flow (L/min)	14.00	Auxilliary Flow (L/min)	0.80
Sampling Depth (mm)	5.00	Nebulizer Flow (L/min)	1.08
Torch Horizontal Position	-1.43	Torch Vertical Position	-0.90

方法特性

根据检出限的定义,平行7次测定试剂空白溶液和样品空白溶液,采用3倍标准偏差得到对应浓度,按样品稀释倍数200倍(0.1g样品至20g)计算,得到原始样品中测定元素的仪器检出限和方法检出限,见下表2。

样品分析结果

以对国家标准物质丹参GBW(E)090066和赤芍GBW(E)090067,按照上述实验方法进行前处理,并采用ICPMS进行分析测定,并依次加入不同浓度元素标准溶液,得到加标回收率,结果均在80%~120%,测定结果见下表3和表4。

表2. 仪器和方法检出限

元素	IDL ^a	MDL ^b	LOQ ^c	药典2010 限量	LOQ ^d (5g sample)	USP232 PDE ^e (Oral Daily Dose)
	µg/g	µg/g	g/g	µg/g	µg	(µg/day)
Ni	0.001	0.005	0.016		0.08	500
Cr	0.002	0.007	0.023		0.12	
Cd	0.001	0.003	0.011	0.3	0.06	25
Pb	0.001	0.003	0.011	5	0.06	5
V	0.002	0.004	0.013		0.07	100
Cu	0.002	0.004	0.012	20	0.06	1000
As	0.001	0.003	0.008	2	0.04	1.5 (无机砷)
Mn	0.002	0.006	0.019		0.09	

- a. 仪器检出限Instrumental detection limits (IDL), 稀释倍数200。
 b. 方法检出限Method detection limits (MDL), 稀释倍数200。
 c. LOQ (定量下限) = 10/3 × MDL, 稀释倍数200。
 d. LOQ (relative to the original 5g sample), 稀释倍数200。
 e. PDE = Permissible daily exposure based on a 50 kg person。

表3. 国家标准物质丹参GBW(E)090066分析结果

丹参 GBW(E)090066	参考值 µg/g	测定值 µg/g	加标量 µg/g	测定值 µg/g	回收率
Ni	15.1 ± 2.1	13.7	10	24.3	106%
Cr	-	22.3	10	33.4	111 %
Cd	0.047 ± 0.004	0.05	10	11.1	111 %
Pb	0.93 ± 0.04	0.91	10	12.1	112 %
V	-	3.55	10	14.1	105 %
Cu	11.6 ± 1.1	11.3	10	22.3	110%
As	0.40 ± 0.06	0.44	10	11.3	109%
Mn	31.7 ± 2.5	32.6	10	42.9	103%

表4. 国家标准物质赤芍GBW (E) 090067 分析结果

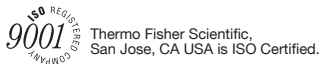
赤芍 GBW(E)090067	参考值 µg/g	测定值 µg/g	加标量 µg/g	测定值 µg/g	回收率
Ni	2.9 ± 0.5	2.55	10	12.6	101%
Cr	-	1.92	10	12.1	102%
Cd	0.102 ± 0.007	0.104	10	10.5	104 %
Pb	0.37 ± 0.03	0.38	10	9.93	96%
V	-	0.46	10	10.1	96 %
Cu	4.6 ± 0.4	4.87	10	15.8	109%
As	0.108 ± 0.009	0.114	10	9.47	94%
Mn	13.4 ± 1.2	13.9	10	24.3	104%

结论

本次实验选取了2种中药材标准物质，采用密闭罐电热板消解前处理，ICPMS分析多元素，样品基质的变化只需采用在线引入的内标元素校正即可，对样品中不同浓度级别的待测元素均可一次测定完成分析。该方法简便快捷，尤其适用于大批量的中药材样品质量控制分析需求。通过两种中药材标准物质的实验数据表明，实际

测量值与标准物质推荐值较为吻合同时具有较高的精密度，结果表明，赛默飞世尔的iCAP Q ICPMS能够完成和满足中药材样品的分析测试要求。

特别说明：实验用样品及测量结果无任何指导意义，仅代表实验样品。



thermoscientific.com

© 2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编：201206
电话：021-68654588
传真：021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编：100007
电话：010-84193588
传真：010-88370548

免费服务热线：
800 810 5118
400 650 5118

ThermoFisher
SCIENTIFIC