

微波消解/ICP-MS法测定川黄柏中微量重金属元素

寇兴明¹, 徐敏², 顾永祚¹

1. 四川大学化学学院, 四川 成都 610064

2. 成都市第三人民医院, 四川 成都 610031

摘要 采用微波消解技术, 建立了一种测定道地药材川黄柏中 Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg 和 Pb 等八种微量重金属元素的 ICP-MS 法。用国家一级标准物质杨树叶 (GBW—07604) 和茶叶 (GBW—07605) 标准物质评价了方法的准确性。应用拟定的分析方法测定了不同地区 (巴中、宜宾与蒙经)、不同生长期 (蒙经: 6 年、8 年 10 年) 的川黄柏中微量重金属元素的含量。方法对试样中各元素测定的相对标准偏差范围为 3.2%~17.8%, 回收率在 70%~120% 之间。研究表明, 方法简便、快速、灵敏, 适合于川黄柏中八种微量重金属元素的测定。同时, 试样分析结果显示, 川黄柏中有害重金属元素 As, Cd, Hg 和 Pb 的含量均低于《中国药典》及《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的限量标准, 宜于药用和出口。

关键词 川黄柏; 微量元素; 电感耦合等离子体质谱; 微波消解

中图分类号: O657.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)06-1197-04

引言

川黄柏为芸香科植物川黄檗 (*Phellodendron chinese schneid*) 的干燥树皮^[1], 为著名的道地药材之一。始载于《神农本草经》, 性味苦、寒, 历来作为清热燥湿、泻火解毒的常用中药。

黄柏亦系“三木”药材之一, 为药用经济林生产品种, 具有很高的药用、工业经济价值^[2]。我国黄柏商品有关黄柏与川黄柏两种。野生川黄柏资源已稀少, 被列为国家保护品种, 药用必须栽培。由于栽培品种、采收时节、产地及生长条件的不同, 同样厚的树皮, 品质常有较大差异。而药材质量直接涉及人体健康和安生, 影响中药材出口。因此, 准确测定中药材中重金属元素的含量, 具有十分重要的意义。

目前, 用于中药中微量重金属元素含量测定的分析方法主要有原子吸收光谱法^[3-6]、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)^[7-13]、原子荧光光谱法^[14] 等。其中 ICP-AES 由于具有检出限低, 精密度高、基体效应小、线性范围宽和多元素同时测定等优点, 已在中草药微量元素分析中得到广泛应用。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 则是近年来发展最快的无机痕量分析技术之一, 它亦可进行多元素同时分析, 但检出限比 ICP-AES 低 2~3 个数量级, 且干扰少、精度高、线性范围宽、分析速度快, 在中药微量元素分析中已

受重视^[15-21], 但对川黄柏中微量重金属元素的分析未见报道。本文结合微波溶样技术, 利用 ICP-MS 法对道地药材川黄柏中 Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg 和 Pb 等八种重金属元素的含量进行了测定, 为川黄柏相关研究提供了基础参考数据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: 美国 Thermo Elementa 公司 VG PQ ExCell 型电感耦合等离子体质谱仪; 韩国 Human 公司 Human power III 纯水处理系统; 所有器皿均用 20% 硝酸浸泡, 用高纯水冲洗备用。

试剂: 各单元素标准溶液均购自国家标准物质中心; 电子级 HNO₃、标准参考物质杨树叶 (GBW 07604) 和茶叶 (GBW 07605) 也购自国家标准物质中心。

1.2 仪器工作条件

经优化后的 ICP-MS 工作条件为: 采样深度: 3.72 mm; 冷却气流量: 13.0 L·min⁻¹; 辅助气流量: 0.90 L·min⁻¹; 载气流量: 0.75 L·min⁻¹; 雾化压力: 2.69 bar; 雾室温度: 3℃; 功率: 1388 W; 反射功率: 0.0 W。

1.3 样品处理方法

将粉末状试样在 60℃ 下干燥 4 h 后, 准确称取 0.25 g

收稿日期: 2006-05-10, 修订日期: 2006-08-20

基金项目: 成都市第三人民医院基金资助

作者简介: 寇兴明, 1964 年生, 四川大学化学学院副教授 e-mail: kouxm@scu.edu.cn

试样于聚四氟乙烯加压溶样罐中, 定量加入 5 mL 电子级 HNO_3 , 密闭, 放置过夜。分档功率微波消解, 试样消化完全后。冷却后加入 $100 \mu\text{L Au}(1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1})$ 溶液, 定容至 25 mL。同时处理空白 3 份, 用于测定。

2 结果与讨论

2.1 待测元素同位素及内标元素的选择

在 ICP-MS 分析过程中, 分析信号会随时间而发生漂移, 而且分析样品时基体效应明显, 被测物信号会出现抑制或增强效应^[22]。这些问题的解决可通过选用适当的内标元素来实现。内标元素选择的原则: (1) 质量数相近; (2) 电离电位相近; (3) 沸点相近。因此选用 Ge, In 和 Bi 三种元素做为待测元素的内标物质, 见表 1。

Table 1 Isotopes of elements determined and corresponding internal standard

元素	质量	内标
Co	59	⁷² Ge
Ni	60	⁷² Ge
Cu	63	⁷² Ge
Zn	68	⁷² Ge
As	75	⁷² Ge
Cd	111	¹¹⁵ In
Hg	202	²⁰⁹ Bi
Pb	208	²⁰⁹ Bi

2.2 标准曲线

根据试样中待测元素的含量水平, 配制 Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg 和 Pb 元素的混合标准系列溶液, 同时测定上述八种元素的标准曲线。标准曲线的线性回归方程及相关系数见表 2。

Table 2 Regression equations and correlation coefficients of calibration curves

被测元素	回归方程	相关系数
Co	$y=1.174 \times 10^4 x + 1.510 \times 10^3$	1.000 0
Ni	$y=2.610 \times 10^3 x + 9.599 \times 10^3$	1.000 0
Cu	$y=6.120 \times 10^3 x + 1.284 \times 10^4$	0.999 9
Zn	$y=1.139 \times 10^3 x + 8.512 \times 10^3$	0.999 4
As	$y=1.316 \times 10^3 x + 6.548 \times 10^2$	0.999 9
Cd	$y=1.326 \times 10^3 x + 5.051 \times 10^1$	0.999 8
Hg	$y=1.118 \times 10^3 x + 2.937 \times 10^2$	0.990 4
Pb	$y=5.584 \times 10^3 x + 2.789 \times 10^3$	0.999 9

由表 1 可知, 除 Hg 外, 其他各元素标准曲线的线性都非常好, 相关系数都在三个 9 以上。

2.3 标准物质分析

为了考察本测定方法的准确性, 在选定实验条件下, 对国家一级标准参考物质茶叶 (GBW—07605) 及杨树叶 (GBW—07604) 进行了分析, 分析结果及各元素标准值列于

表 3。从表 3 中可知, 除个别元素外, 测定值都在允许误差范围内, 说明本方法的测量数据准确、可靠。

Table 3 Analytical results of element contents in SRM ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

	茶叶标样		杨树叶	
	标准值	测定值	标准值	测定值
Co	0.18 ± 0.02	0.19	0.42 ± 0.03	0.57
Ni	4.6 ± 0.5	4.4	1.9 ± 0.3	2.1
Cu	17.3 ± 1.8	17.6	9.3 ± 1.0	9.7
Zn	26.3 ± 2.0	27.0	37 ± 3	36.3
As	0.28 ± 0.04	0.22	0.37 ± 0.09	0.35
Cd	0.057 ± 0.010	0.049	0.32 ± 0.07	0.29
Hg	(0.013)	0.019	—	0.03
Pb	4.4 ± 0.3	4.5	1.5 ± 0.3	1.71

2.4 试样分析结果

按上述标准物质的测定方法, 用 ICP-MS 分别测定了川黄柏试样中八种微量元素含量, 测定结果如表 4 所示。

Table 4 Analytical results of element contents in samples ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
市售	0.22	3.29	4.73	27.8	0.50	0.27	0.006	4.19
巴中	0.19	3.22	6.44	14.5	0.57	0.18	0.03	1.5
宜宾	0.25	1.48	7.62	13.5	0.34	0.06	0.01	3.03
蒙经 1*	0.33	2.44	6.14	18.9	0.22	0.11	0.01	1.96
蒙经 2**	0.33	1.80	5.31	22.4	0.15	0.16	0.01	1.04
蒙经 3***	0.32	2.38	4.10	20.1	0.14	0.08	0.03	0.80

* 6 年生长期; ** 8 年生长期; *** 10 年生长期

上述八种元素中, 铅、镉、汞和砷毒性较大, 在中药材中的含量须严格控制。目前, 国际上对这四种元素采用的部分最高限量标准如表 5^[23-25] 所示。

Table 5 Limits for lead, cadmium, mercury and arsenic in the quality criteria of Chinese medicinal herb ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

标准类型	铅	镉	汞	砷
中国药典 2005 版(一部)	5	0.3	0.2	2
药用植物及制剂进出口绿色行业标准(中国)	5	0.3	0.2	2
东南亚国家进口中成药标准	20	无规定	0.5	5
法国进口中药饮片标准	5	0.2	0.1	5
美国 FDA 药品与功能性食品标准	1	0.3	0.026	0.02

由此可见, 川产道地药材黄柏中这四种有害元素的含量均符合我国、东南亚及法国的相关标准, 但不符合对铅、砷含量限制更为严格的美国 FDA 要求。若相关药品要进入美国市场, 则对原料中的铅、砷含量应严格加以限制。

2.5 精密度与加标回收试验

称取巴中产黄柏试样 6 份, 按选定方法测定, 计算相对标准偏差 RSD; 选宜宾产黄柏进行加标回收试验, 计算平均

回收率。两种试验的结果列于表6中。

Table 6 Recovery and precision for sample analysis

元素	RSD/%	回收率/%
Co	3.2	120
Ni	6.3	93.4
Cu	2.7	106.1
Zn	2.2	83.0
As	12.5	117
Cd	12.2	70.0
Hg	17.8	76.0
Pb	9.7	87.3

结果表明,八种元素含量测定的相对标准偏差在均小于20%,平均回收率基本在70%~120%之间,均符合痕量分析要求。

3 结 论

采用微波消解法处理试样,速度快,操作简便,消解完全,是较为理想的中药试样处理方法。该法与电感耦合等离子体质谱法结合,是中药中微量重金属元素检测的十分有效的手段。本文的研究结果不仅对川黄柏质量控制具有指导意义,而且可为川黄柏的栽培、开发及出口提供科学依据。

参 考 文 献

- [1] The Editorial Committee of Chinese Flora(中国植物志编委会). Chinese Flora(中国植物志). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 1997, 43(2): 103.
- [2] WAN Hou-ping, PENG Hai-an, JIA Mei-yu, et al(万厚平,彭海安,贾美誉,等). China Journal of Chinese Materia Medica(中国中药杂志), 1994, 19(2): 122.
- [3] CHEN Shi-zhong(陈世忠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 993.
- [4] Anna Lozaka, Krystyna Soltka, Peter Ostapczuk, et al. The Science of the Total Environment, 2002, 289: 33.
- [5] HUANG Ru-jin, ZHUANG Zhi-xia, TAI Yi, et al. Talanta, 2006, 68: 728.
- [6] KOU Xing-ming, GU Yong-zuo, GU Xing-ping(寇兴明,顾永祚,顾兴平). Sichuan Environment(四川环境), 1999, 18(1): 28.
- [7] CHEN Jun, YAO Cheng, OUYANG Ping-kai(陈军,姚成,欧阳平凯). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 560.
- [8] DENG Sheng-ping, LI Jun, JIN Bai-feng(邓胜平,李俊,金柏峰,等). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 2005, 22(1): 17.
- [9] ZHANG Sheng-bang, ZHANG Xue-jun, GUO Yu-sheng(张胜帮,张学俊,郭玉生). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1260.
- [10] PANG Jiang-lin, CHEN Jie, LI Shang-de, et al(庞江琳,陈杰,李尚德,等). Guangdong Weiliang Yuansu Kexue(广东微量元素科学), 2004, 11(8): 46.
- [11] WEI Jiu-ning(魏久宁). Journal of West China University of Medical Science(华西医科大学学报), 2001, 32(4): 634.
- [12] GU Yong-zuo, ZOU De-shuang, ZHANG Pei-yong, et al(顾永祚,邹德霜,张培勇,等). Analytical Laboratory(分析实验室), 1995, 14(2): 32.
- [13] GU Yong-zuo, GU Xing-ping, LU Jing(顾永祚,顾兴平,卢竞). Sichuan Environment(四川环境), 2004, 23(4): 7.
- [14] SUN Han-wen, QIAO Feng-xia, SUO Ran, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 505(2): 255.
- [15] DU Ying, OUYANG Li, LIU Ya-qiong, et al. Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences, 2004, 13(4): 271.
- [16] SHI Yu-ping, WANG Yong-ning, LI Ji-dong(石玉平,王永宁,李继东). Chemical Reagents(化学试剂), 2005, 27(10): 601.
- [17] WANG Ke, WANG Xin-mei, JI Shen(王柯,王欣美,季申). Chinese Pharmaceutical Journal(中国药学杂志), 2005, 40(5): 1184.
- [18] LÜ Yuan-qi, LI Xin-min, ZHANG Zhi-yong, et al(吕元琦,李新民,张智勇,等). Analytical Laboratory(分析实验室), 2006, 25(1): 107.
- [19] WANG Xiao-yi, ZHU W, Witkamp G T, et al(王小逸, ZHU W, Witkamp G T, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1167.
- [20] SUN Zhen-hua, WU Xi-hong, SUN Da-hai, et al(孙振华,吴熙鸿,孙大海,等). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2001, 20(2): 1.
- [21] XIA Bin-feng, LU Zu-qing, WANG Xin-mei, et al(夏斌锋,卢祖庆,王欣美,等). Modern Instrument(现代仪器), 2004, (1): 17.
- [22] XIE Jian-bin, LIU Gui-hua(谢建滨,刘桂华). Journal of Environment Health(环境与健康杂志), 2000, 17(3): 175.
- [23] China National Committee of Pharmacopoeia(国家药典委员会). Chinese Pharmacopoeia(Part one)(中国药典(一部)). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2005.
- [24] WU Li, HU Ming-fen(吴莉,胡明芬). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2005, 17(4): 525.
- [25] Ministry of Foreign Trade and Economic Cooperation, PRC(中华人民共和国对外贸易经济合作部). Green Trade Standard for Importing and Exporting Medicinal Plant and Preparation(药用植物及制剂进出口绿色行业标准(VM2-2001, GTSIEMPP)).

Determination of Trace Heavy Metal Elements in Cortex *Phellodendri Chinensis* by ICP-MS after Microwave-Assisted Digestion

KOU Xing-ming¹, XU Min², GU Yong-zuo¹

1. Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

2. The Third People's Hospital of Chengdu, Chengdu 610031, China

Abstract An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for determination of the contents of 8 trace heavy metal elements in cortex *phellodendri chinensis* after microwave-assisted digestion of the sample has been developed. The accuracy of the method was evaluated by the analysis of corresponding trace heavy metal elements in standard reference materials (GBW 07604 and GBW 07605). By applying the proposed method, the contents of 8 trace heavy metal elements in cortex *phellodendri chinensis* cultivated in different areas (in Bazhong, Yibin and Yingjing, respectively) of Sichuan and different growth period (6, 8 and 10 years of samples from Yingjing) were determined. The relative standard deviation (RSD) is in the range of 3.2%-17.8% and the recoveries of standard addition are in the range of 70%-120%. The results of the study indicate that the proposed method has the advantages of simplicity, speediness and sensitivity. It is suitable for the determination of the contents of 8 trace heavy metal elements in cortex *phellodendri chinensis*. The results also show that the concentrations of 4 harmful trace heavy metal elements As, Cd, Hg and Pb in cortex *phellodendri chinensis* are all lower than the limits of Chinese Pharmacopoeia and Green Trade Standard for Importing and Exporting Medicinal Plant and Preparation. Therefore, the cortex *phellodendri chinensis* is fit for use as medicine and export.

Keywords Cortex *phellodendri chinensis*; Trace element; Chinese traditional medicine; ICP-MS; Microwave-assisted digestion

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)