

## ICP-AES 法测定丹参中的镉和铅

赵爱红, 王建华\*, 宋志刚, 樊广华, 刘春晓

山东农业大学农学院, 山东 泰安 271018

**摘要** 建立了利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定丹参中重金属元素 Cd 和 Pb 的方法, 比较了干灰化法和湿化法两种样品处理方法对分析结果的影响, 并测定了山东一些地区丹参中的 Cd 和 Pb 含量。结果表明: 采用电感耦合等离子体原子发射光谱法检测丹参中的 Cd 和 Pb, 最低检出限(DL)分别为 1.92 和 1.07 ng · mL<sup>-1</sup>; 相对标准偏差(RSD)分别为 3.14 %和 1.83 %; 回收率分别为 103.05 %和 96.24 %。利用湿法消解样品, 精密度好, 回收率高, 优于干灰化法。干灰化法适合测定丹参中 Pb, 但不适合测定 Cd, 其回收率仅为 0.1 %。用湿法消解样品, 测定不同产地丹参的 Cd 和 Pb 含量, 结果表明: 所测地区丹参的 Cd, Pb 含量大大低于《中华人民共和国药典》(2005)规定的中药材重金属含量标准, 符合 GAP 生产的要求。

**主题词** 电感耦合等离子体原子发射光谱法; 丹参; 镉; 铅

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)11-2137-03

## 引言

重金属含量是中药材出口的重要指标之一, 重金属的测定方法有原子吸收法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。ICP-AES 方法是自 70 年代以来在国外发展起来的一种元素分析方法, 具有快速、准确、灵敏度高、干扰少和多元素同时分析等特点, 已广泛应用于工业、农业、环境、医学等各个领域<sup>[1]</sup>, 目前已被越来越多地用于中药材微量元素及重金属元素的检测。

丹参 *Radix Salvia miltiorrhizate* 为常用中药材, 始载于《神农本草经》, 具有活血止痛、安神宁心之功效。“复方丹参滴丸”在美国和俄罗斯的准入, 为中药进入世界医药主流市场开了一个好头。由于国际市场对重金属的要求非常严格, 因此重金属的测定已成为丹参质量控制的关键步骤之一<sup>[2]</sup>。目前利用 ICP-AES 法测定丹参中 Cd 和 Pb 含量还未见报道。因此, 本文建立了一种快速、准确、简便的测定丹参中 Cd 和 Pb 含量的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪(日本岛津公司 ICP-7500), 仪器工作条件: 入射功率 1.2 kW, 载气流量 1.0 L ·

min<sup>-1</sup>, 积分时间 5 s, 轴向观测。万分之一天平。

### 1.2 试剂

HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> 为优级纯, 水为双蒸水。

### 1.3 药材

丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge 样品采自菏泽、淄川、曲阜、泰安和莱芜等地区。

### 1.4 样品溶液的制备

将各地区丹参样品用自来水冲洗干净, 再用蒸馏水清洗, 自然阴干至约失重 80 %, 于 80 °C 烘至恒重, 将恒重的丹参样品用不锈钢粉碎机粉碎, 并过 80 目的尼龙筛, 样品用封口袋保存并置于干燥, 阴凉处。

#### 1.4.1 干法消化

分别精密称取丹参样品 1.000 0 g 左右, 放置于坩埚内, 在电炉子上加热使其碳化后, 放入马弗炉中, 500 °C 灰化 6 h, 冷却后, 加入 1 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 使残渣溶解, 然后转入 25 mL 的容量瓶中, 用双蒸水冲洗干净, 定容, 待测。以不加样品同法操作的溶液作空白溶液<sup>[3]</sup>。

#### 1.4.2 湿法消化

分别精密称取丹参样品 1.000 0 g 左右, 加入 HNO<sub>3</sub> HClO<sub>4</sub> (4 : 1) 混合酸 10 mL, 先浸泡过夜, 中间摇动数次, 于第二天在消煮炉上进行消煮, 先 100 °C 低温消煮 1 h, 溶液变为澄清后, 高温 250 °C 消煮 4 h, 直到冒出大量白烟, 溶液变为无色透明, 约剩 1~2 mL 为止。将溶液转入 25 mL 容量

收稿日期: 2005-08-28, 修订日期: 2005-12-12

基金项目: 山东省中药材新品种规范化种植与开发项目(SDGP2004-54)资助

作者简介: 赵爱红, 女, 1979 年生, 山东农业大学农学院硕士研究生 \*通讯联系人

瓶中,用双蒸水冲洗干净,定容,待测。以不加样品同法操作溶液作空白溶液<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线的绘制

采用 Cd, Pb 标准储备液( $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ),先配制成  $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的过渡溶液,再配制成为 Pb 为  $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , Cd 为  $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的中间溶液。标准曲线的浓度范围 Cd 和 Pb 均为 0.00, 0.01, 0.10 和 0.20  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。在上述浓度范围内, Cd, Pb 线性关系良好,其相关系数均在 0.999 以上。结果见表 1。

### 2.2 分析谱线的选择

选择分析元素的谱线时,要根据谱线的灵敏度和受干扰的情况来确定。尽量选择灵敏度高且干扰少的谱线作分析线。本文选择的分析线见表 1。

**Table 1 The regression equation and associated coefficient**

| Element | Analytical line<br>$\lambda \text{ nm}$ | Rregression<br>equation   | Associated<br>coefficient |
|---------|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Cd      | 226.502                                 | $I = 6.6593\rho + 0.0549$ | 1.0000                    |
| Pb      | 220.351                                 | $I = 0.3245\rho + 0.0357$ | 0.9996                    |

### 2.3 仪器的检出限、精密度和回收率实验

将样品平行测定 10 次,以 3 倍标准偏差 ( $3\sigma$ ) 作检出限,结果表明,各元素的检出限都很低, RSD 均小于 5%。

在测定前向样品溶液中加入一定量的标准溶液,进行仪器的回收实验,结果表明,回收率 Cd 为 96.24%, Pb 为

103.05%, 准确度好(见表 2)。

**Table 2 The precision and recovery test(  $n = 10$  )**

| Element | Content<br>/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | DL<br>/ $(\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1})$ | RSD/ % | Recovery<br>/ % |
|---------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------|-----------------|
| Cd      | 0.0563                                            | 1.92                                       | 3.14   | 103.0           |
| Pb      | 0.0381                                            | 1.07                                       | 1.83   | 96.2            |

### 2.4 方法的精密性及准确度实验

#### 2.4.1 方法的精密性

用同一种样品设置 6 个重复,进行该方法的精密性实验。结果见表 3: 湿法消煮样品的 RSD Cd 为 5.14%, Pb 为 4.65%, 干法消煮样品 Cd 的 RSD 为 154.91%, 不符合要求, Pb 为 6.88%。

**Table 3 The precision of different digestion methods(  $n = 6$  )**

| Method                   | Element | RSD/ % |
|--------------------------|---------|--------|
| The wet digestion method | Cd      | 5.14   |
|                          | Pd      | 4.65   |
| The dry ash method       | Cd      | 154.91 |
|                          | Pd      | 6.88   |

#### 2.4.2 方法的准确度实验

在样品处理前加入一定量的标准溶液,进行方法的回收实验,由表 4 看出: 湿法处理样品优于干灰化法。湿法消煮样品测定的 Cd 和 Pb 回收率高, 准确度好, 而干灰化法处理样品中 Cd 有一定的损失, 回收率为 0.1%, 因此干灰化法处理样品不适合测定丹参中的 Cd, 但适合测定丹参中的 Pb。

**Table 4 The test of recovery of different digestion methods**

| Method                   | Element | Content/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | Joined content/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | Total content/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ | Recovery % |
|--------------------------|---------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------|
| The wet digestion method | Cd      | 0.0002                                        | 0.0080                                               | 0.0079                                              | 96.2       |
|                          | Pd      | 0.0422                                        | 0.0400                                               | 0.0791                                              | 92.2       |
| The dry ash method       | Cd      | 0.0000                                        | 0.0080                                               | 0.0000                                              | 0.1        |
|                          | Pd      | 0.0177                                        | 0.0400                                               | 0.0481                                              | 120.4      |

### 2.5 样品的测定

根据《中华人民共和国药典》(2005)规定的重金属含量标准,  $\text{Pb} \leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ <sup>[5]</sup>。从表 5 可以看出, 所测丹参中的重金属 Pb, Cd 含量均大大低于国家药典规定标准。丹参样品中 Cd 含量范围为  $0.0150 \sim 0.1573 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 远低于国家规定标准  $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; Pb 含量范围为  $0.2677 \sim 1.3203 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 大大低于国家标准  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

### 2.6 讨论

(1) 重金属 Cd 是已知的最易在体内长期蓄积的毒物, 1992 年被国际癌症研究中心(IARC)确认为 IA 级致癌物, 被美国毒物管委会(ATSDR)列为第 6 位危害人体健康的有毒物质<sup>[6]</sup>。Pb 是一种人体非必需的最常见的具有神经毒性的重金属元素, 它对人体的健康影响是全身性的, 多系统的,

**Table 5 Content of Cd and Pb in radix salvia miltiorrhizate grown in shandong( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )**

| Place             | Cd/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ | Pb/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ |
|-------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Juancheng         | 0.0150                                 | 0.3143                                 |
| Qufu              | 0.1502                                 | 0.8921                                 |
| Xintai            | 0.0376                                 | 0.2677                                 |
| Pingyi            | 0.0570                                 | 0.5909                                 |
| Nongda            | 0.0755                                 | 0.9089                                 |
| Taishan(wild)     | 0.1573                                 | 1.3203                                 |
| Taishan           | 0.1133                                 | 0.7712                                 |
| Daiyue            | 0.0892                                 | 0.7062                                 |
| Miaoshan(1a)      | 0.1079                                 | 0.7067                                 |
| Miaoshan(2a)      | 0.0613                                 | 0.6241                                 |
| Laiwu             | 0.1174                                 | 1.1826                                 |
| Zichuan(wild)     | 0.1304                                 | 0.8580                                 |
| Zichuan           | 0.0723                                 | 0.5600                                 |
| National standard | 0.3                                    | 5                                      |

其中神经系统、血液和造血系统最为敏感<sup>[6]</sup>。重金属元素对人体危害严重,因此在中药材的出口中被严格限制。近年来,中药材重金属问题严重影响了我国中药的出口。本文确定了利用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定丹参中 Cd, Pb 的方法。利用湿化法处理样品要优于干灰化法,干灰化法

适合测定丹参中的 Pb,但不适合测定丹参中的痕量 Cd。

(2)通过测定,可以看出山东产丹参中重金属元素 Cd, Pb 含量均大大低于《中华人民共和国药典》(2005)规定的重金属含量标准,山东省作为丹参的道地产区和主产区,在 Pb, Cd 含量方面符合 GAP 生产要求。

### 参 考 文 献

- [1] HE Li-zhong, ZHANG Xiao-lin, CHEN Jin-yu, et al(和丽忠, 张小林, 陈锦玉, 等). Southwest China Journal of Agricultural Sciences(西南植物学报), 1998, 11(1): 120.
- [2] HUANG Zhi-yong, ZHUANG Zhi-xia, WANG Xiao-ru, et al(黄志勇, 庄峙夏, 王小如, 等). China Journal of Chinese Material Medica(中国中药杂志), 2003, 28(9): 808.
- [3] CHEN Jun, YAO Cheng, OU YANG 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.
- [4] WANG Xiao-ping(王小平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 563.
- [5] The Pharmacopoeia Committee of the People's Republic of China(国家药典委员会). Chinese Pharmacopoeia(中国药典). Vol. , 2005.
- [6] LU Long-gen(陆龙根). Studies of Trace Elements and Health(微量元素与健康研究), 2003, 20(1): 51.

## Study on the Determination of Cd and Pb in Radix Salviae Miltiorrhizae by ICP-AES

ZHAO Ai-hong, WANG Jian-hua\*, SONG Zhi-gang, FAN Guang-hua, LIU Chun-xiao  
College of Agronomy, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China

**Abstract** In the present paper, a method was developed for the determination of Cd and Pb by ICP-AES. The effects of two different sample treatment methods, including wet digestion method and dry ash method, were compared. The contents of Cd and Pb in Danshen (*Radix Salviae miltiorrhizae*) grown in some areas of Shandong were determined. The results show that it is satisfactory to apply ICP-AES to the determination of Cd and Pb with the detection limits (DL) of  $1.92 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  and  $1.07 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ , the precision values (RSD) of 3.14% and 1.83%, and the recovery rates of 103.0% and 96.2% respectively. The wet digestion method is better than the dry ash method for its lower RSD and higher recovery rate. The dry ash method is suitable for the determination of Pb, but not suitable for the determination of Cd due to its low recovery rate. The results also show that the contents of Cd and Pb in Danshen are lower than the standard of Chinese Pharmacopoeia (2005), which meets the standard of GAP production.

**Keywords** ICP-AES; *Radix Salviae miltiorrhizae*; Cd; Pb

(Received Aug. 28, 2005; accepted Dec. 12, 2005)

\* Corresponding author