

微波消解 / ICP-AES法同时测定中药中 Cd、Hg、Pb含量

李春香, 王玲玲, 荆俊杰, 蒋旭浩, 闫永胜*

(江苏大学化学化工学院, 镇江 212013)

摘要 目的: 同时测定野菊花、菊花、蒲公英、枇杷叶和蝉蜕 5 种中药中 3 种重金属 Cd、Hg、Pb 的含量。方法: 采用密闭高压微波消解技术处理样品, 与电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 联用进行分析。结果: 在最佳实验条件下, 0.2 g 中药中各元素的加标回收率为 92.3% ~ 100.1%, RSD 低于 1.9%, 检出限介于 0.25 ~ 0.78 ng·mL⁻¹ 之间。结论: 与常规方法相比, 该方法快速简便, 准确率高, 精密度好, 适用于中药中微量元素的分析。

关键词: 微波消解; 重金属; 中草药; ICP-AES

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2009)03-0433-04

Simultaneous determination the contents of Cd, Hg and Pb in traditional Chinese medicines by microwave digestion and ICP-AES

LI Chun-xiang WANG Ling-ling JING Jun-jie JIANG Xu-hao YAN Yong-sheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract Objective To simultaneously determine the contents of Cd, Hg and Pb in five traditional Chinese medicines *Flos Chrysanthemi Indici*, *Flos Chrysanthemi Herba Taraxaci*, *Folium Eriobotryae* and *Periostracum Cicadae*. **Methods** A rapid method was established with microwave digestion assisted with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). **Results** The recovery of detected elements in 0.2 g samples was between 92.3% and 100.1%. The RSD was lower than 1.9%. The detection limit was in the range of 0.25 and 0.78 ng·mL⁻¹. **Conclusions** The proposed method was accurate and rapid and could be applied in the inspection of trace metals in various kinds of Traditional Chinese Medicines.

Key words microwave digestion; heavy metal; traditional Chinese medicines; ICP-AES

某些中药可能含有镉 (Cd)、汞 (Hg)、铅 (Pb) 等重金属, 它们是典型的无机环境激素。服用这些中药后, 易在体内蓄积, 影响人体的新陈代谢及正常的生理作用, 并且重金属过量会引起系统癌症发生率增加和免疫力下降。此外, 重金属残留污染已严重影响中药出口。研究中药中重金属的含量对于更好地利用和使用中药具有重要的意义。

野菊花等中药中存在大量有机物, 要测定其中的微量元素, 必须先将其消化, 以破坏样品中有机物, 将其转化为可溶性的盐离子。传统的消化方法耗时长、步骤烦琐、效率低、空白高、劳动强度大, 而且开放系统的加热消解过程安全性差^[1]。微波消解是一种新的快速溶样技术, 用微波能加热样品, 微波与混合酸结合消化样品, 具有消化速

度快、消化彻底、空白值低、准确、省试剂、省费用等优点^[2], 其结果的精密度和回收率均能满足痕量分析的要求^[3], 已在植物样品前处理中得到广泛应用^[4-7]。密闭微波消解有以下优点: 酸用量小, 消解速度快、不会引入污染物, 不会造成易挥发性元素的损失, 准确性高, 易于实现自动化^[8]。特别适用于含有易挥发元素 (如 As, Hg 等) 的样品。

目前测定中草药中微量元素的方法有: 原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)、分光光度法、化学发光法等^[9]。电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 利用高频感应电流产生的高温将反应气加热、电离, 利用元素发出的特征谱线进行测定。它具有灵敏

* 通讯作者 Tel: 13952922917; E-mail: yys@ujs.edu.cn

度高,干扰小,线性宽,可同时或顺序快速测定多种金属元素的优点,目前应用较广泛。本文采用密闭高压微波消解技术对野菊花等 5 种中草药进行消解,使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定了其中重金属元素的含量。考察了结果的准确性、精密度和检出限。结果表明:该方法快速简便,数据准确可靠,适合于生物样品中微量元素的分析测定,也为研究中药中重金属的含量控制奠定了基础。

1 仪器、试剂和药品

电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司), MDS-2003F 型微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司,配有冷却吹风机), VISTA MPX 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国瓦里安公司制造,型号 OES。配有全光路吹扫多色器,自激式空气冷却,40MHz 射频发生器,电感耦合检测器(CCD),带氦气吹扫前置光路的冷锥接口)。

野菊花、菊花、蒲公英、枇杷叶、蝉蜕购自镇江市存仁堂大药房。

65% ~ 68% 硝酸溶液(AR,上海化学试剂有限公司); 30% 过氧化氢溶液(AR,上海化学试剂有限公司); 实验所用硝酸铬、硝酸汞和硝酸铅均为分析纯(由中国医药上海化学试剂公司提供),所用的全部溶液均用二次去离子水配制。

2 ICP-AES 工作条件

等离子气流量: $15.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 辅助气流量: $1.50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; 雾化气压力: 200 kPa 仪器稳定时间: 15 s; 1 次读数时间: 5 s; 读数次数: 2 次; 清洗时间: 10 s; 进样延时: 30 s; 泵速: $15 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 功率: 1.00 kW。

根据各元素含量的不同,选择信背比较高,其他元素干扰最小的谱线作为分析线,本实验 Cd、Hg、Pb 的分析波长分别为: 214.439, 184.887, 220.353 nm。

3 标准溶液的配制

准确称取硝酸铬 0.6861 g 硝酸汞 0.4160 g 硝酸铅 0.3996 g 于 3 个小烧杯中,用少量 2% 硝酸溶解,转移到 250 mL 量瓶中,用 2% 硝酸定容至刻度。得到 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度均为 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 3 种标准溶液。

取 3 种标准溶液各 5 mL 于 100 mL 量瓶中,用 2% 硝酸定容至刻度,摇匀,即得 3 种离子浓度均为 $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合溶液。再由该混合溶液逐级稀释成浓度分别为 10, 2.5, 2.0, 1.5, 1.0, 0.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的系列混合标准溶液。

mL^{-1} 的系列混合标准溶液。

4 样品的处理

将野菊花、菊花、蒲公英、枇杷叶和蝉蜕 5 种样品用蒸馏水洗净,在 80℃ 的烘箱中烘干,用研钵将其充分研磨,过 100 目筛,除去较大颗粒。用电子天平准确称取野菊花 0.2000 g(6 份),放入聚四氟乙烯消解罐底部,然后加入 65% ~ 68% 硝酸 4 mL 和 30% 过氧化氢 2 mL,振荡使酸与样品充分混合均匀,待泡沫消去后,盖上盖并浸泡过夜,进行预消解。把消解罐的上盖用扩口器扩口,盖好盖子,按要求组装好六联体消解罐,将其放入微波消解仪的转盘上,设置消解参数(按照工步一: 0.5 MPa 1 min 工步二: 1.0 MPa 2 min 工步三: 1.5 MPa 3 min)消解样品。待程序结束后,取出消解罐,在冷风机中冷却,直至可以轻松旋开盖子。在通风橱内打开消解罐,所得溶液澄清透明。将消解液过滤到 50 mL 量瓶中,用 2% 硝酸定容至刻度线,摇匀。按消解样品同样的步骤做空白溶液 2 份,待 ICP-AES 测定。另外 4 种中药的处理方法同上。

5 ICP-AES 法测定

按 VISTA MPX 型等离子体原子发射光谱仪使用操作程序开机预热,然后进入系统操作软件,按“2”项建立分析方法,plasma 点火后,测定“3”项中标准溶液和“4”项中空白溶液,绘制标准曲线,仪器可直接测出样品溶液和样品加标溶液中待测元素的含量。打印结果。

6 方法学考察

6.1 工作曲线的制备 精密量取“3”项中配制的系列混合标准溶液,在“2”项条件下,用 ICP-AES 法测定各离子浓度,得出镉、汞、铅工作曲线分别为:

$$Y = 1.093 \times 10^4 X - 75.40 \quad r = 0.9999$$

$$Y = 3.467 \times 10^3 X - 7.72 \quad r = 0.9999$$

$$Y = 1.011 \times 10^3 X - 6.54 \quad r = 0.9999$$

线性范围分别为: 0.002 ~ 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0.002 ~ 9.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0.004 ~ 8.5 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

6.2 检出限试验 将“4”项中处理过的空白溶液,按与样品相同的方法测定 9 次,得出 Cd、Hg、Pb 的检出限分别是 0.33, 0.25, 0.78 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

6.3 加标回收率试验 取样品 0.2 g 加 1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合标准溶液 1 mL,按“4”的方法消解、定容至 50 mL 量瓶中,按样品测定法测得各元素的回收率和 RSD,结果见表 1。

表 1 5种中药中重金属的回收率 ($n=6$)

Tab 1 The recovery rate and RSD of heavy metals in five traditional Chinese medicines

样品 (samples)	元素 (element)	回收率 (recovery rate) %	RSD %
野菊花 (flos chrysanthemi indicis)	Cd	94.4	1.1
	Hg	100.1	1.9
	Pb	92.3	0.99
菊花 (flos chrysanthemi)	Cd	92.5	1.0
	Hg	97.7	1.1
	Pb	97.3	1.1
蒲公英 (herba taraxaci)	Cd	96.4	1.2
	Hg	98.2	1.3
	Pb	96.4	1.4
枇杷叶 (folium eribotryae)	Cd	94.8	1.3
	Hg	93.4	1.4
	Pb	98.6	1.3
蝉蜕 (periostracum cicadae)	Cd	94.1	1.4
	Hg	95.4	1.2
	Pb	93.9	1.4

7 样品测定

于最佳实验条件下对 0.2 g 野菊花、菊花、蒲公英、枇杷叶和蝉蜕 5 种中药进行消解, 用 ICP-AES 法同时测定其中重金属元素的含量, 结果见表 2。

表 2 样品中 3 种重金属的含量 (%)

Tab 2 The contents of three heavy metals in samples

样品 (samples)	Cd	Hg	Pb
野菊花 (flos chrysanthemi indicis)	0.00016	0.00029	0.00048
菊花 (flos chrysanthemi)	0.00003	0.00012	0.00073
蒲公英 (herba taraxaci)	0.00005	0.00041	0.00067
枇杷叶 (folium eribotryae)	0.00009	0.00269	0.00117
蝉蜕 (periostracum cicadae)	0.00007	0.00148	0.00057

8 讨论

8.1 最佳消解条件的确定

8.1.1 消解体系的确定 微波消解常用的酸有硫酸、氢氟酸、高氯酸和王水等。浓硫酸蒸气气压低, 易损坏溶样杯; 高氯酸易挥发且消解过程中易发生爆炸; 氢氟酸是溶解含硅物料的有效试剂; 硝酸是一种氧化剂, 广泛用于释放生物和植物样品中痕量元素, 使之成为可溶的硝酸盐。硝酸与双氧水混合使用, 可以很好地消解中草药, 得到的消解液澄清, 且两者混合比较安全; 比普通消解法更快速、安全, 而且待测元素不受污染, 易挥发元素不易损失; 与常压干法相比, 处理时间及样品量均大大减少, 样品损失小, 进而简化了样品处理过程, 减少了环境污染, 提

高了结果的准确性, 回收率也比较理想。微波消解应在低功率下间歇地短时间进行。当功率过大时, 反应太激烈, 易发生冲罐现象。时间过长, 会导致压力过大, 不安全。考虑到样品中有机物的含量、消解后生成盐的溶解性、所选用酸的空白值等因素, 本实验选用 $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{过氧化氢}}=4:2$ 的混合酸进行三段式控压、短时间、多步骤的样品消解。

8.1.2 混合酸比例的确定 为了确定混合酸的最佳比例, 固定消解压力和时间不变 (工步一: 0.5 MPa 1 min; 工步二: 1.0 MPa 2 min; 工步三: 1.5 MPa 3 min) 使硝酸与过氧化氢的比例分别为 5:1, 4:2, 6:1, 5:2, 7:1, 6:2 以野菊花为例进行实验。结果可知: 硝酸与过氧化氢体积为 4:2 时, 测得的样品值和回收率均比较高。因此确定硝酸与过氧化氢的最佳比例为 4:2。

8.1.3 消解时间的确定 在硝酸与过氧化氢体积比为 4:2 三段式压力分别为 0.5, 1.0, 1.5 MPa 时, 以野菊花为例, 改变消解时间分别为 1, 2, 3 min, 1, 2, 4 min, 1, 2, 5 min 进行实验。结果表明, 当硝酸与过氧化氢的体积比为 4:2 三段式消解压力分别为 0.5, 1.0, 1.5 MPa 消解时间为 1, 2, 3 min 时, 消解效果最好, 样品测得值比较高, 回收率均在 96.6% ~ 100.9% 之间。因此本实验最佳消解条件为: $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{过氧化氢}}=4:2$ 的三段式密闭高压消解; 工步一: 0.5 MPa 1 min, 工步二: 1.0 MPa 2 min, 工步三: 1.5 MPa 3 min。

9 结论

采用高压密闭微波消解技术, 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 同时测定了野菊花、菊花、蒲公英、枇杷叶和蝉蜕 5 种中药中 Cd, Hg, Pb 3 种重金属元素的含量。在最佳仪器工作条件下, 0.2 g 中药中各元素的加标回收率在 92.3% ~ 100.1% 之间, RSD 在 0.99% ~ 1.9% 之间, 检出限介于 0.25 ~ 0.78 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 之间。该方法快速简便, 准确率高, 精密度好, 劳动强度小, 节省试剂, 减少环境污染, 缩短检测周期, 工作效率高。用于中药中重金属元素的分析, 结果令人满意。本实验为植物样品中微量元素的测定, 提供了新的可靠方法, 也为进一步研究无机环境激素奠定了坚实基础。

参考文献

- 1 YU Feng (于峰), JIN Xiu-hua (金秀华), BA IM ei (白梅), et al. Detection of lead and cadmium in food by graphite furnace atomic absorption spectrometry (石墨炉原子吸收法测定食品中铅和镉).

- Phys Test Chem Anal*(理化检验—化学分册), 1996, 32(1): 34
- 2 XIE Mei-qí(谢美琪), ZHANG Hong-wei(张红卫). Determination of impurity elements in Traditional Chinese Medicines and the sample pre-treatment methods(中成药中杂质元素的测定和样品前处理方法研究). *Spectrosc Lab*(光谱实验室), 2001, 18(1): 126
 - 3 LIU Yan-ming(刘彦明). Determination of trace elements in Traditional Chinese Medicine by AAS(原子吸收光谱法测定中成药中微量元素). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 373
 - 4 ZHENG Yong-jun(郑永军), KONG Bo(孔波), ZHAO Bin(赵斌). Determination of multi-elements in Ningxia wolfberry by microwave digestion / ICP - AES(微波消解 / 等离子体发射光谱法测定宁夏枸杞中的多元素). *Guangdong Trace Elem Sci*(广东微量元素科学), 2005, 12(2): 42
 - 5 ZHENG Yong-jun(郑永军), ZHAO Bin(赵斌). Determination of the multi-elements in expanded food by microwave digestion / ICP - AES(微波消解 / 等离子体发射光谱法测定膨化食品中的多元素). *Sci Tech Food Ind*(食品工业科技), 2005, 173(9): 167
 - 6 ZHENG Yong-jun(郑永军), DING Yang-jun(丁养军), ZHAO Bin(赵斌). Determination of five trace elements in fertilizer by microwave digestion / ICP - AES(微波消解 / ICP - AES法测定叶面肥中的五种微量元素). *Chem Engineer*(化学工程师), 2005, 120(9): 40
 - 7 ZHENG Yong-jun(郑永军), DING Yang-jun(丁养军), ZHAO Bin(赵斌). Determination of the multi-elements in golden rural garlic by microwave digestion / ICP - AES(微波消解 / 等离子体发射光谱法测定金乡大蒜中的多种元素含量). *Shandong Chem Ind* (山东化工), 2005, 34(5): 29
 - 8 WANG Ai-yue(王爱月), LI Yong-li(李永利). Detection of arsenic and mercury in food by microwave digestion(微波消解法测定食品中砷、汞元素研究). *Henan J Prev Med*(河南预防医学杂志), 2002, 13(2): 106
 - 9 CAO Zhi-quan(曹治权). The latest developments and prospects of the trace elements in Chinese medicine(中药微量元素研究的最新进展和展望). *Guangdong Trace Elem Sci*(广东微量元素科学), 1997, 4(7): 9
 - 10 GUO Man-dong(郭满栋), MA Shu-juan(马淑娟), WANG Xiao-hua(王晓华), *et al*. The applications of microwave technique to analytical chemistry and organic synthesis(微波在分析化学及有机合成中的应用). *Phys Test Chem Anal*(理化检验—化学分册), 2002, 38(3): 158
 - 11 ZHANG Jin-sheng(张金生), LI Li-hua(李丽华), ZHANG Jin-ping(张金平), *et al*. Determination of trace lead in unleaded gasoline by microwave digestion- microwave plasma torch atomic emission spectrometry(微波消解-微波等离子体炬原子发射光谱法测定无铅汽油中痕量铅的研究). *Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报), 2004, 25(7): 1248
 - 12 ZHU Jia-ye(朱加叶), YI Xiao-juan(乙小娟), DING Xiao-feng(丁晓峰). Determination of Pb in import ginseng by microwave digestion graphite- furnace atomic absorption spectrometry(微波消解石墨炉原子吸收分光光度法测定进口西洋参中的铅). *Spectrosc Spectral Anal*(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 380

(本文于 2008 年 9 月 5 日修改回)