

基于微波消解和 ICP-AES 技术的鹿角胶中有害元素测定

石岩^{1,2*}, 肖新月¹, 魏锋¹, 熊婧¹, 马双成¹, 林瑞超^{1,2}

(1. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050; 2. 沈阳药科大学中药学院, 沈阳 110016)

[摘要] 目的: 建立测定鹿角胶中铅、镉、砷、汞、铜和铬元素含量的方法。方法: 采用微波消解和 ICP-AES 法同时测定 11 批市售鹿角胶中铅、镉、砷、汞、铜和铬元素的含量。微波消解条件为 0~3 min, 1 600 W, 110 ℃; 3~6 min, 1 600 W, 150 ℃; 6~16 min, 1 600 W, 185 ℃。ICP-AES 仪器测定条件为入射功率 1.4 kW, 冷却气氩气, 冷却气流量 12 L·min⁻¹, 载气流量 1 L·min⁻¹, 辅助气流量 0.8 L·min⁻¹, 样品提升量 1 mL·min⁻¹。结果: 铅、镉、砷、汞、铜和铬元素检测限分别为 0.15, 0.01, 0.27, 0.08, 0.03, 0.03 mg·kg⁻¹, 加样回收率 90%~112%, 精密度、重复性均符合检测要求。各样品中镉、砷、汞元素均未检出, 除 F 生产的样品中未检测到铅元素外, 均检测出铅、铜和铬元素, 其中部分样品中铬元素含量较高。结论: 建立的方法准确、快捷, 适用于胶类药材中有害元素的测定。

[关键词] 鹿角胶; 电感耦合等离子体发射光谱仪; 重金属; 铅; 镉; 砷; 汞; 铜; 铬

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0151-03

[doi] 10.11653/syjf2013160151

Determination of Harmful Elements in Cervi Cornus Colla Based on Microwave Digestion and ICP-AES Technology

SHI Yan^{1,2*}, XIAO Xin-yue¹, WEI Feng¹, XIONG Jing¹, MA Shuang-cheng¹, LIN Rui-chao^{1,2}

(1. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China;

2. School of Traditional Chinese Medicine, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for determining the content of Pb, Cd, As, Hg, Cu and Cr in Cervi Cornus Colla. **Method:** Microwave digestion and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) were adopted to determine the content of Pb, Cd, As, Hg, Cu and Cr in 11 batches of Cervi Cornus Colla. Microwave digestion conditions were as followings: 0-3 min, 1 600 W, 110 ℃; 3-6 min, 1 600 W, 150 ℃; 6-16 min, 1 600 W, 185 ℃. Determination conditions of ICP-AES were: incident power of 1.4 kW, argon as cooling gas with flow rate of 12 L·min⁻¹, flow rate of carrier gas and auxiliary with 1, 0.8 L·min⁻¹, volume of sample enhance 1 mL·min⁻¹. **Result:** Detection limit of Pb, Cd, As, Hg, Cu and Cr were 0.15, 0.01, 0.27, 0.08, 0.03, 0.03 mg·kg⁻¹, respectively. recoveries was between 90%-112%, precision and repeatability were in line with detection requirements. Cd, As and Hg were not detected in each sample, apart from sample from F was not detected Pb, Pb, Cu and Cr were detected in other samples, the content of Cr was high in some samples. **Conclusion:** This method was accurate, fast and suitable for determination of harmful elements in glue herbs.

[Key words] Cervi Cornus Colla; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry; heavy metals; Pb; Cd; As; Hg; Cu; Cr

鹿角胶是鹿角经水煎煮、浓缩制成的固体胶,始

载于《神农本草经》,为上品,具有温补肝肾、益精养血等功效^[1-3]。目前,胶类药材中有害金属元素超标较为严重,尤其是铬元素^[4],因此,有必要对鹿角胶中有害金属元素进行检测。本实验采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)对收集的 11

[收稿日期] 20130110(013)

[通讯作者] *石岩,博士,副研究员,从事中药及保健食品质量控制与评价研究, Tel: 010-67095995, E-mail: san0373@163.com

批市售鹿角胶中铅、镉、砷、汞、铜及铬等重金属及有害元素进行测定,为鹿角胶的质量控制提供参考。

1 材料

MARS-5 型微波消解仪(美国 CEM 公司),ARCOS 型全谱直读等离子发射光谱仪(德国 SPECTRO 分析仪器公司,雾化器为标准交叉流动型气动雾化器)。铅、镉、砷、汞、铜和铬的单元素标准溶液均购自国家标准物质研究中心,批号分别为 GBW08619-7042, GBW08612-6002, GBW08611-7061, GBW08617-7052, GBW08615-6004, GBW08614-6051。11 批鹿角胶样品(购自北京市各药店,6 个厂家生产,厂家名称分别用 A,B,C,D,E,F 表示),硝酸为 MOS 级,盐酸为优级纯,水为蒸馏水,其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 仪器工作条件 微波消解仪消解条件为 0 ~ 3 min,1 600 W,110 ℃;3 ~ 6 min,1 600 W,150 ℃;6 ~ 16 min,1 600 W,185 ℃。ICP-AES 仪器测定条件为入射功率 1.4 kW,冷却气氩气,冷却气流量 12 L·min⁻¹,载气流量 1 L·min⁻¹,辅助气流量 0.8 L·min⁻¹,样品提升量 1 mL·min⁻¹。

2.2 供试品溶液的制备 取鹿角胶样品粗粉约 0.5 g,精密称定,置聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸 5 mL,混匀,旋紧上盖,置微波消解仪内,按 2.1 项下消解程序消解,消解完毕后,待罐内温度冷却至 < 70 ℃,缓缓放气,取出内罐,置加热板上,于 120 ℃ 加热,使 NO₂ 蒸气挥尽,并持续浓缩至 2 ~ 3 mL,放冷,加水稀释至 25 mL,摇匀,即得。同法制备试剂空白溶液。

2.3 混合标准溶液的制备 用 2% 硝酸配制质量

浓度分别为 0.05,0.1,0.3,0.5,1 mg·L⁻¹ 的铅、镉、砷、汞、铜和铬元素混合标准溶液,每份溶液中各元素质量浓度相同,备用。

2.4 标准曲线的制备 按 2.1 项下测定条件对各混合标准溶液进行测定,以光谱仪读数为纵坐标,标准溶液质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,结果各元素的 *r* 均 > 0.995,符合测定要求。

2.5 精密度试验 取 0.3 mg·L⁻¹ 的混合标准溶液连续进样 6 次,结果铅、镉、砷、汞、铜和铬元素峰高的 RSD 分别为 1.2%, 0.8%, 2.3%, 2.0%, 1.1%, 0.9%。

2.6 重复性试验 取 1 号样品 6 份,按 2.2 项下方法平行制备供试品溶液,按 2.1 项下条件进行测定,结果上述 6 种元素除镉、砷和汞未检出外,其他各元素测得量的 RSD(*n* = 6) 均 < 5%,表明该方法重复性良好。

2.7 加样回收率试验 取 1 号样品粗粉 6 份,每份约 0.25 g,精密称定,各准确加入 0.1 mg·L⁻¹ 混合标准溶液 0.5 mL,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下条件进行测定,结果加样回收率 90% ~ 112%,符合重金属元素痕量分析的准确度要求。

2.8 检测限的确定 按 2.1 项下条件重复进样空白溶液 11 次,记录光谱仪读数,以该读数标准偏差 3 倍与标准曲线斜率的比值计算铅、镉、砷、汞、铜和铬元素检测限分别为 0.15,0.01,0.27,0.08,0.03,0.03 mg·kg⁻¹。

2.9 样品测定 称取各鹿角胶样品适量,按 2.2 项下方法制备供试品溶液,测定 6 种元素含量,结果见表 1。

表 1 11 批市售鹿角胶样品中铅、镉、砷、汞、铜和铬元素含量测定

No.	厂家	批号	铅	镉	砷	汞	铜	铬
1	A	100501	0.21	未检出	未检出	未检出	0.63	0.25
2	A	100503	0.22	未检出	未检出	未检出	0.51	0.23
3	A	100402	1.00	未检出	未检出	未检出	0.49	0.17
4	B	20100103	0.57	未检出	未检出	未检出	0.94	3.31
5	C	090307	0.73	未检出	未检出	未检出	1.00	161.38
6	C	090308	0.56	未检出	未检出	未检出	0.88	113.20
7	C	080703	0.48	未检出	未检出	未检出	0.90	3.99
8	C	081223	0.26	未检出	未检出	未检出	1.08	3.82
9	D	041216	0.30	未检出	未检出	未检出	0.98	1.27
10	E	060926	0.57	未检出	未检出	未检出	0.42	14.78
11	F	9195251	未检出	未检出	未检出	未检出	0.34	0.28

3 讨论

目前,我国尚无对鹿角胶中铬元素检查的限度规定。但乳粉^[5](服用方法与鹿角胶相似)中铬的

限量规定为 ≤ 2.0 mg·kg⁻¹,明胶^[6-7](与鹿角胶制法和原料质地近似)中铬元素规定均应 ≤ 2.0 mg·kg⁻¹,阿胶^[8]中铬含量规定应 ≤ 2.0 mg·kg⁻¹,故拟

顶空气相色谱法测定当药提取物中大孔树脂残留物

常增荣*, 傅欣彤, 刘颖
(北京市药品检验所, 北京 100035)

[摘要] 目的: 建立当药提取物中大孔树脂残留物的检测方法。方法: 采用顶空气相色谱法测定当药提取物中大孔树脂残留物(正己烷、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙基苯及二乙烯苯)含量。结果: 7 种成分均获得较好的分离, 且呈良好线性关系(r 为 0.994 0~0.999 7), 平均回收率 93.4%~98.4%, 精密度 RSD 均 < 10%, 3 批样品中均未检测出 7 种树脂残留物。结论: 该方法简便快速、准确、重复性好, 可用于大孔树脂有机溶剂残留量的测定。

[关键词] 大孔树脂残留物; 当药提取物; 顶空气相色谱法; 标准加入法

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)16-0153-03

[doi] 10.11653/syjf2013160153

Determination of Macroporous Resin Residues in Extract of *Swertia pseudochinensis* by Headspace Gas Chromatography

CHANG Zeng-rong*, FU Xin-tong, LIU Ying
(Beijing Institute For drug Control, Beijing 100035, China)

[收稿日期] 20130203(006)

[通讯作者] * 常增荣, 硕士, 主任药师, 从事中药质量控制研究, Tel: 010-83221414, E-mail: chzr100@sina.com

规定鹿角胶中铬元素 $\leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 市售 11 批样品中有 6 批样品铬元素超过限量, 不合格率达 55%, 5 号和 6 号样品中铬元素含量分别高达 161.38, 113.20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过限量 50 多倍, 高于阿胶中铬元素含量^[4]。

中药中重金属及有害元素的测定多采用原子吸收法, 但该方法检测效率较低^[9-11]。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)虽检测效率高, 但成本也高, 因此普及率较低。ICP-AES 具有简便、快速等优点^[12], 检测成本也较 ICP-MS 低, 但在 2010 年版《中国药典》中应用极少, 本实验建立了 ICP-AES 技术检测鹿角胶中重金属及有害元素含量的方法, 可为该方法在中药质量控制与评价中应用提供借鉴。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 302.
[2] 曹春林. 鹿角胶的制法及其质量探讨[J]. 中成药研究, 1980, 3(1): 7.
[3] 庄兰英. 胶类药材的氨基酸分析及鹿茸皮的利用试探[J]. 中成药研究, 1982, 5(5): 27.

[4] 石岩, 肖新月, 石上梅, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收法测定阿胶中铬含量[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(8): 1527.
[5] 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准[S]. GB2762-2005, 2005.
[6] 国家技术监督局. 中华人民共和国国家标准[S]. GB6783-94, 1994.
[7] 中华人民共和国发展和改革委员会. 中华人民共和国轻工行业标准[S]. QB 2354-2005, 2005.
[8] 国家食品药品监督管理局. 阿胶中铬(Cr)含量检查的补充检验方法[S]. 2011.
[9] 杨健, 王宏洁, 边宝林, 等. 中药材鲜地黄中砷、汞、铅和镉的含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(4): 33.
[10] 李奇豫, 张贵军, 李素丽. 桂蚕沙的氨基酸组分和金属元素及有害元素分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(4): 139.
[11] 陈磊, 刘怡. 不同产地栀子重金属含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23): 68.
[12] 何晋浙. ICP-AES 法在元素分析测试中的应用技术[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(1): 48.

[责任编辑 全燕]