

# 电感耦合等离子体光谱法/质谱法测定自然铜不同炮制品中砷、铅、铜、镉、汞的含量

李伟东<sup>1\*</sup>, 张志杰<sup>2</sup>, 陈逸君<sup>3</sup>, 吴育<sup>1</sup>, 史业东<sup>1</sup>, 张孟群<sup>3</sup>

(1. 南京中医药大学, 南京 210046; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100070;

3. 南京大学现代分析中心, 南京 210009)

**[摘要]** 目的: 建立电感耦合等离子体光谱法/质谱法(ICP-AES/MS)测定自然铜不同炮制品中砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、镉(Cd)和汞(Hg)含量检测方法, 为制定As, Pb, Cd, Hg等有害元素的限量标准提供依据。方法: ICP-AES/MS检测经微波消解法的供试品, 通过校正曲线计算含量。结果: 5种元素标准曲线线性关系良好,  $r = 0.9992 \sim 0.9998$ , 回收率符合痕量分析要求。结论: 方法灵敏度高, 检测限低, 分析速度快, 分析精密度高。

**[关键词]** 电感耦合等离子体光谱法/质谱法; 有害元素; 自然铜; 煅自然铜

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)24-0181-06

## Determination of Elements of Cu, As, Pb, Cd and Hg in Different Pcessed Products of Pyrite

LI Wei-dong<sup>1\*</sup>, ZHANG Zhi-jie<sup>2</sup>, CHEN Yi-jun<sup>2</sup>, WU Yu<sup>1</sup>,  
SHI Ye-dong<sup>1</sup>, ZHANG Meng-qun<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China; 2. Institute of Chinese Materia Medica

China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100070, China;

3. Modern Analysis Center of Nanjing University, Nanjing 210009, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a method for the determination of 5 elements (As, Pb, Cu, Cd and Hg) in different pcessed products of pyrite by inductively coupled plasma atomicemission spectrometry/mass spectrometry (ICP-AES/MS), in order to provide a basis for the limit standards of As, Pb, Cu, Cd and Hg and other harmful elements. **Method:** Five elements of the digested samples were determined by ICP-AES/MS simultaneously, and the contents were calculated by calibration curves. **Result:** Good linearity of calibration curves was obtained for ICP-AES/MS assay, the accuracy and the recovery met the requirement of trace analysis. **Conclusion:** The method is highly sensitive, rapid, accuracy and offered with low LOD.

**[Key words]** ICP-AES/MS; harmful elements; pyrite; calcining and quenching pyrite

中药自然铜(pyritum)又名石髓铅,始载于宋·《开宝本草》,其药用已有1 000多年的历史<sup>[1]</sup>。有破积聚、疗折伤、续筋骨、散瘀排脓、止痛定惊之功

效,是自古至今沿用的中医骨伤科的接骨要药。从1963年至今的历版《中国药典》均有收载,本品为硫化物类矿物黄铁矿族黄铁矿,主含二硫化铁(FeS<sub>2</sub>)<sup>[2]</sup>。并伴生多种微量元素:钴(Co)、镍(Ni)、砷(As)、锰(Mn)、锌(Zn)和铅(Pb)等<sup>[3-4]</sup>。

铅、镉、汞、砷是对人体有害的微量元素,本文按照《中国药典》2010年版一部附录XI D 电感耦合等离子体质谱法及XI E 电感耦合等离子体原子发射光谱法,分别测定了13批自然铜饮片和11批煅自

**[收稿日期]** 20121015(015)

**[基金项目]** 国家药典委员会国家药品标准提高研究课题(361388)

**[通讯作者]** \*李伟东,副研究员,从事中药饮片质量标准研究, Tel: 025-85811513, E-mail: liweidong0801@163.com

然铜饮片中砷(As)、铅(Pb)、铜(Cu)、镉(Cd)和汞(Hg)的含量,为制定自然铜中有害元素的限量标准提供依据。

## 1 仪器与试剂

**1.1 仪器** Milestone Ethos 1 型高压微波消解仪(意大利 Milestone 公司);VISTA-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 VARIN 公司);Elan 9000/DRCH/DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司);Milli-Q 型超纯水机(Millipore, Bedford, MA, USA);Mettler Toledo 型 1/万分析天平(瑞士梅特勒-托利多集团)。

**1.2 标准物质** 对照铅(Pb)溶液(GSB 04-1772-2004),批号 10334;对照镉(Cd)溶液(GSB 04-1744-2004),批号 09601;对照汞(Hg)溶液(GSB04-1751-2004),批号 09635;对照砷(As)溶液(GSB 04-1738-2004),批号 09521;对照铜(Cu)溶液(GSB 04-1747-2004),批号 10334;<sup>103</sup>Rh 单元素对照溶液(GSB 04-1746-2004),批号 10602;以上对照溶液质量浓度为 1 000 mg·L<sup>-1</sup>,均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

**1.3 试剂** 高纯氩气(氩气体积分数 ≥ 99.999%);18 MΩ 超纯水新鲜配制;盐酸 GR 级,(国药集团化学试剂有限公司),氢氟酸 GR 级(国药集团化学试剂有限公司);硝酸 MOS 级(北京化学试剂研究所,批号 101026),所有器皿均用 25% 硝酸浸泡过夜,用超纯水冲洗 3 次,晾干备用。

**1.4 样品** 13 批自然铜饮片和 11 批煅自然铜饮片样品均由南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定,见表 1。

## 2 方法与结果

**2.1 供试品溶液的制备** 取 0.25 g 自然铜粉末(过 100 目筛),精密称定,置于聚四氟乙烯罐内,加入浓硝酸 6 mL、盐酸 2 mL、氢氟酸 2 mL,放入 Milestone 高压微波消解仪内,程序升温时间见表 2。待微波消解仪停止工作后自然冷却,取出聚四氟乙烯罐,将罐内消解液电热板(< 80 ℃)蒸至小体积后完全移入 25 mL 量瓶中,用 5% 硝酸定容,摇匀,得到供试品溶液。直接进样进行 ICP-AES 测定;分取供试品溶液 1→10,以<sup>103</sup>Rh 为内标,进行 ICP-MS 测定。每个样品平行 2 份,同时做试剂空白实验。

**2.2 测定条件的优化**<sup>[5-10]</sup> 仪器自动调谐设定工作参数,以灵敏度、背景、稳定性等各项指标对仪器的工作参数进行优化。ICP-AES 仪器工作参数为 RF 功率 1 150 W,冷却气流量 15 L·min<sup>-1</sup>,雾化器

表 1 自然铜饮片收集情况

样品批号	收集时间	产地	备注	
S1	090503	2010-11	安徽	浙江中医药大学饮片厂
S2	090418	2010-11	河北	浙江中医药大学饮片厂
S3	090422	2010-11	河北	浙江中医药大学饮片厂
S4	090416	2010-11	辽宁	浙江中医药大学饮片厂
S5	090420	2010-11	辽宁	浙江中医药大学饮片厂
S6	090428	2010-12	四川	浙江中医药大学饮片厂
S7	090429	2010-12	四川	浙江中医药大学饮片厂
S8	090430	2010-12	四川	浙江中医药大学饮片厂
S9	090430	2010-12	云南	浙江中医药大学饮片厂
S10	090510	2010-12	云南	浙江中医药大学饮片厂
S11	080705	2010-12	河南禹州	安徽亳州滕王药业
S12	080920	2010-12	陕西	安徽亳州滕王药业
S13	080306	2010-12	贵州	安徽亳州滕王药业
D1	201005013	2010-11	安徽	安徽亳州滕王药业
D2	D20100416	2010-11	辽宁	浙江中医药大学饮片厂
D3	D20100420	2010-11	辽宁	浙江中医药大学饮片厂
D4	201007010	2010-12	四川	四川省药材有限公司
D5	201008011	2011-01	四川峨眉山	安徽海鑫中药饮片有限公司
D6	201009006	2011-01	四川红岩	安徽海鑫中药饮片有限公司
D7	201008025	2011-01	四川磁峰	安徽海鑫中药饮片有限公司
D8	201007025	2011-01	云南双柏	安徽海鑫中药饮片有限公司
D9	201009007	2011-01	河北献县	安徽海鑫中药饮片有限公司
D10	201011003	2011-01	陕西汉阴	安徽海鑫中药饮片有限公司
D11	201012016	2011-01	湖南吉首	安徽海鑫中药饮片有限公司

表 2 微波消解升温程序

步骤	功率 /W	温度 /℃	升温速率 /℃·min <sup>-1</sup>	保持时间 /min
1	1 000	100	5	10
2	1 000	165	10	15
3	1 000	210	10	35

气流量 0.75 L·min<sup>-1</sup>,辅助气流量 1.5 L·min<sup>-1</sup>,样品提升流量 1.5 mL·min<sup>-1</sup>,观察方式和高度:轴向 12 mm,积分时间 5 s,积分次数 3 次。ICP-MS 仪器工作参数为 RF 功率 1 100 W,冷却气流量 16 L·min<sup>-1</sup>,雾化器气流量 0.94 L·min<sup>-1</sup>,载气流量 1.0

$L \cdot \text{min}^{-1}$ , 脉冲电压 1 100 V, 样品提升流量  $1.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 采样深度 8 mm, 数据采集模式 跳峰, 离子透镜电压 6.25 V, 每质量数采集数据点 3 个, 积分时间 500 ms。在 ICP-MS 检测中, 以  $^{103}\text{Rh}$  为内标, 监测信号的变动情况, 能有效克服仪器信号的漂移和校正基体效应。

### 2.3 线性关系考察

**2.3.1 ICP-AES 的线性关系** 精密吸取砷元素对照溶液( $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 0, 10, 50, 100  $\mu\text{L}$ , 分别吸取铅、铜、镉、汞 4 种元素对照溶液( $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 0, 5, 10, 50  $\mu\text{L}$ , 加 5% 硝酸定容至 10 mL 量瓶中, 同时配制对照空白溶液。测定, 仪器自动扣除背景、自动回归并绘制校准曲线, 结果砷元素的标准曲线方程为  $I = 2.893\ 5C + 0.425\ 8$  ( $r = 0.999\ 9$ ), 在 0 ~ 10  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  信号强度与浓度均呈良好的线性关系; 铅和铜元素的标准曲线方程分别为  $I = 24.275\ 7C + 0.102\ 0$  ( $r = 0.999\ 9$ ) 和  $I = 950.196\ 8C + 17.105\ 2$  ( $r = 0.999\ 9$ ), 在 0 ~ 5  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  信号强度与浓度均呈良好的线性关系。

**2.3.2 ICP-MS 的线性关系** 精密吸取镉标准储备溶液( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 及汞对照储备溶液( $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 适量, 用 5% 硝酸溶液分别稀释制成每 1 mL 含镉和汞 0, 0.1, 1, 10 ng 的系列浓度混合溶液, 加入  $^{103}\text{Rh}$  内标溶液( $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 同时配制标准空白溶液。以待测元素分析峰信号值与内标元素参比峰响应值的比值为纵坐标, 浓度为横坐标绘制标准曲线, 结果镉和汞在 0 ~ 10  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  内, 信号值比值与浓度均呈良好的线性关系, 镉的标准曲线方程  $I = 0.019\ 41C + 0.002\ 2$ ,  $r = 0.999\ 8$ ; 汞的标准曲线方程  $I = 0.002\ 301C + 0.000\ 6$ ,  $r = 0.999\ 6$ 。

### 2.4 检出限和精密度

**2.4.1 ICP-AES** 元素分析线按检出限低、灵敏度高、干扰元素少的原则选择, 通过选择每个待测元素的多条谱线, 经背景校正和分析谱线波长校正, 最终选择最佳分析谱线波长见表 3。以空白溶液测定 11 次的标准偏差的 3 倍所对应的浓度作为检出限; 以  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  砷对照溶液以及  $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的铅、铜、镉、汞混合对照溶液重复进样 6 次, 记录测量值, 求得相对标准偏差 RSD, 结果见表 3。

**2.4.2 CP-MS** 以空白溶液测定 11 次的标准偏差的 3 倍所对应的浓度作为检出限; 以  $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  混合对照溶液重复进样 6 次, 记录测量值, 求得相对标准偏差 RSD,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{202}\text{Hg}$  的检出限分别为 0.009 0, 0.004 0  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  和精密度分别为 0.44%, 2.09%。

表 3 ICP-AES 检出限和精密度

元素	分析谱线/nm	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	精密度/%
As	197.198	0.012 0	2.65
Pb	220.353	0.015 0	1.38
Cu	327.395	0.002 8	1.53
Cd	228.802	0.003 3	2.81
Hg	184.887	0.088 0	1.45

### 2.5 重复性试验

**2.5.1 ICP-AES** 取自然铜样品(D2) 0.25 g, 精密称定, 共 6 份, 按样品制备方法对样品进行处理得到供试品溶液, ICP-AES 测定。重复性试验结果见表 4。

表 4 As, Pb, Cu 重复性试验结果

No.	样品质量/g	As		Pb		Cu	
		含量	RSD	含量	RSD	含量	RSD
		/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	/%	/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	/%	/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	/%
1	0.250 5	338.94	2.32	87.27	0.86	48.71	2.01
2	0.251 1	346.14		88.80		48.23	
3	0.250 8	357.33		87.99		47.81	
4	0.250 3	354.78		89.36		46.17	
5	0.251 0	344.84		87.76		46.84	
6	0.250 7	337.67		87.97		46.98	

注: Cd 和 Hg 元素由于含量较低, ICP-AES 方法测定重复性差, 故改用 ICP-MS 方法检测。

**2.5.2 ICP-MS** 取自然铜样品(D2) 0.25 g, 精密称定, 共 6 份, 按样品制备方法对样品进行处理得到供试品溶液, 分取供试品溶液 1 → 10, 以  $^{103}\text{Rh}$  为内标, ICP-MS 测定。试验结果见表 5。

表 5 Cu, Hg 重复性试验结果

No.	样品质量/g	Cd		Hg	
		含量	RSD	含量	RSD
		/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	/%	/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	/%
1	0.250 5	1.28	2.86	0.11	8.76
2	0.251 1	1.22		0.097	
3	0.250 8	1.24		0.11	
4	0.250 3	1.29		0.12	
5	0.251 0	1.31		0.094	
6	0.250 7	1.23		0.10	

### 2.6 加样回收率试验

**2.6.1 ICP-AES** 取自然铜样品(D2) 0.25 g, 精密称定, 共 6 份, 分别精密加入砷对照溶液( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 750  $\mu\text{L}$ , 铅对照溶液( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 250  $\mu\text{L}$  和铜

对照溶液(100 mg·L<sup>-1</sup>) 125 μL,按样品制备方法对样品进行处理得到供试品溶液,ICP-AES 测定。回收率结果见表 6。

**2.6.2 ICP-MS** 取自然铜样品(D2)0.25g,精密称定,共 6 份,分别精密加入稀释过的镉标准储备溶液(1 mg·L<sup>-1</sup>)250 μL,汞标准储备溶液(1 mg·L<sup>-1</sup>)25 μL,按 2.1 项样品制备方法对样品进行处理得到供试品溶液,分取 1→10,以<sup>103</sup>Rh 为内标,进行 ICP-MS 测定,回收率结果见表 7。

**2.7 样品含量测定** 取自然铜各样品,精密称取 0.250 0 g,平行 2 份,按 2.1 项制备得到各供试品溶液,进行测定,结果经单位换算,各元素含量(μg·g<sup>-1</sup>)见表 8。取自然铜各样品,精密称取 0.250 0 g,平行 3 份,按 2.1 项制备得到各供试品溶液,分取供试品溶液 1→10,以<sup>103</sup>Rh 为内标,ICP-MS 测定,测定结果经单位换算,Cd,Hg 含量(μg·g<sup>-1</sup>)测定结果见表 8。

### 3 讨论

重金属及有害元素是评价中药饮片安全性的重

要指标,目前许多中药(主要是植物药如甘草、黄芪等)都已经制定了 Pb,Cd,Hg,As,Cu 等元素的限量标准,2010 年版《中国药典》一部制定了植物药中 Pb≤5.0 mg·kg<sup>-1</sup>,Cd≤0.3 mg·kg<sup>-1</sup>,Hg≤0.2 mg·kg<sup>-1</sup>,As≤2.0 mg·kg<sup>-1</sup>,Cu≤20.0 mg·kg<sup>-1</sup>的限量标准<sup>[2]</sup>。为了保障自然铜饮片临床用药的安全有效,本文对收集到的 13 批自然铜饮片和 11 批煅自然铜样品进行了重金属及砷盐的含量测定,为制定自然铜饮片中 Pb,Cd,Hg,As,Cu 等元素的限量范围提供了科学依据。

微波消解具有所需溶剂少,消解效率高,能降低试剂空白值及减少环境污染等优点,为 2010 年版《中国药典》推荐使用的消解方法,实验采用微波消解法溶样。自然铜作为硫化物类黄铁矿,相对于植物药及一般矿物药难于消解,实验选择 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,HNO<sub>3</sub>-HCl 等不同混合酸体系进行消解液体系的优化,确定采用 HNO<sub>3</sub>-HCl 混酸系统,考虑到黄铁矿中常常伴生 SiO<sub>2</sub>,因此,采用了 HNO<sub>3</sub>-HCl-HF 三元混酸消解体系,通过优化,最终

表 6 As,Pb,Cu 加样回收率试验结果

No.	As						Pb						Cu					
	本底量 /mg·L <sup>-1</sup>	加入量 /mg·L <sup>-1</sup>	测得量 /mg·L <sup>-1</sup>	回收率 /%	平均回 收率 /%	RSD /%	本底量 /mg·L <sup>-1</sup>	加入量 /mg·L <sup>-1</sup>	测得量 /mg·L <sup>-1</sup>	回收率 /%	平均回 收率 /%	RSD /%	本底量 /mg·L <sup>-1</sup>	加入量 /mg·L <sup>-1</sup>	测得量 /mg·L <sup>-1</sup>	回收率 /%	平均回 收率 /%	RSD /%
1	3.396 2	3	6.782 9	112.89	100.24	8.05	0.874 4	1	1.770 1	89.57	92.32	13.86	0.488 1	0.5	0.999 2	102.22	98.85	2.31
2	3.476 6	3	6.232 1	91.85			0.891 9	1	1.889 9	99.80			0.484 4	0.5	0.970 3	97.18		
3	3.584 7	3	6.793 2	106.95			0.882 7	1	2.011 4	112.87			0.479 6	0.5	0.963 6	96.80		
4	3.552 1	3	6.510 2	98.60			0.894 7	1	1.660 4	76.57			0.462 3	0.5	0.964 4	100.42		
5	3.462 2	3	6.372 1	97.00			0.881 1	1	1.801 1	92.00			0.470 3	0.5	0.953 9	96.72		
6	3.386 2	3	6.211 1	94.16			0.882 2	1	1.713 2	83.10			0.471 1	0.5	0.969 8	99.74		

表 7 Cd,Hg 加样回收率试验结果

No.	Cd						Hg					
	本底量 /μg·L <sup>-1</sup>	加入量 /μg·L <sup>-1</sup>	测得量 /μg·L <sup>-1</sup>	回收率 /%	平均 回收率/%	RSD /%	本底量 /μg·L <sup>-1</sup>	加入量 /μg·L <sup>-1</sup>	测得量 /μg·L <sup>-1</sup>	回收率 /%	平均 回收率/%	RSD /%
	1.282 2	1	2.315 2	103.3	96.22	6.72	0.113 4	0.1	0.187 3	73.9	87.25	12.26
1	1.228 6	1	2.158 3	92.97			0.097 3	0.1	0.178 1	80.8		
2	1.242 3	1	2.129 1	88.68			0.107 3	0.1	0.198 5	91.2		
3	1.294 4	1	2.334 7	104.03			0.116 8	0.1	0.201 4	84.6		
4	1.312 2	1	2.287 4	97.52			0.094 2	0.1	0.199 6	105.4		
5	1.231 1	1	2.139 4	90.83			0.100 5	0.1	0.188 1	87.6		

表 8 As,Pb,Cu, Cd,Hg 含量测定结果

No.	As			Pb			Cu			Cd			Hg		
	含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对平均 偏差/%	含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对平均 偏差/%	含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对平均 偏差/%	含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对平均 偏差/%	含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	平均含量 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	相对平均 偏差/%
S1	1 055.8	935.91	12.81	83.60	89.90	7.01	37.59	42.94	12.46	0.98	1.23	20.33	0.46	0.43	8.24
		816.02		96.20			48.29			1.48			0.39		
S2	724.38	689.25	5.10	80.11	85.32	6.10	26.62	28.45	6.42	1.01	1.05	3.35	0.10	0.12	13.04
		654.11		90.52			30.27			1.08			0.13		
S3	869.60	968.67	10.23	72.22	72.90	0.93	24.28	26.38	7.94	0.75	0.76	1.32	0.12	0.13	7.69
	1 067.73			73.57			28.47			0.77			0.14		
S4	846.10	907.20	6.73	84.40	83.65	0.90	58.92	60.70	2.93	1.18	1.26	5.98	0.25	0.21	19.05
		968.29		82.90			62.48			1.33			0.17		
S5	673.41	655.81	2.68	72.81	69.07	5.42	17.42	16.91	3.05	0.66	0.62	6.45	0.071	0.085	15.98
		638.20		65.32			16.39			0.58			0.098		
S6	667.98	799.06	16.40	73.63	71.37	3.17	41.12	42.68	3.64	0.78	0.81	3.70	0.49	0.46	7.69
		930.14		69.11			44.23			0.84			0.42		
S7	737.98	759.10	2.78	86.63	83.91	3.25	40.61	44.17	8.06	0.77	0.74	4.05	0.092	0.088	5.14
		780.22		81.18			47.73			0.71			0.083		
S8	632.07	730.16	13.43	89.82	82.65	8.68	43.40	46.27	6.20	0.91	0.93	1.62	0.05	0.047	7.53
		828.24		75.47			49.14			0.94			0.043		
S9	833.41	821.03	1.51	102.03	95.28	7.08	45.06	43.65	3.24	1.01	1.00	1.51	0.041	0.051	19.61
		808.65		88.53			42.23			0.98			0.061		
S10	466.35	457.23	1.99	51.84	45.89	12.98	11.58	11.04	4.89	0.04	0.05	11.11	0.068	0.078	12.26
		448.11		39.93			10.50			0.05			0.087		
S11	906.8	1022.56	11.32	97.21	95.27	2.04	53.61	60.42	11.26	0.7	0.76	7.89	0.097	0.091	6.59
	1 138.31			93.32			67.22			0.82			0.085		
S12	404.21	450.99	10.37	124.07	109.63	13.17	16.23	15.41	5.36	0.14	0.13	7.69	0.059	0.064	7.81
		497.77		95.19			14.58			0.12			0.069		
S13	685.28	836.65	18.09	83.03	80.56	3.07	27.92	32.21	13.31	0.79	0.84	5.39	0.061	0.068	9.63
		988.01		78.09			36.49			0.88			0.074		
D1	280.06	317.12	11.69	78.60	83.69	6.08	28.84	29.83	3.32	1.28	1.56	17.95	0.16	0.15	10.34
		354.18		88.78			30.82			1.84			0.13		
D2	348.11	379.07	8.17	88.21	86.96	1.44	47.60	46.96	1.37	1.01	1.04	2.88	0.10	0.11	4.76
		410.02		85.71			46.31			1.07			0.11		
D3	430.09	459.15	6.33	72.47	81.38	10.94	40.60	43.39	6.43	0.96	1.05	8.13	0.24	0.22	11.63
		488.21		90.28			46.18			1.13			0.19		
D4	468.33	475.15	1.44	90.08	90.02	0.07	53.81	53.97	0.30	0.98	1.13	12.89	0.10	0.12	13.04
		481.97		89.96			54.13			1.27			0.13		
D5	19.18	18.06	6.20	7.67	8.55	10.24	8.10	8.79	7.85	0.18	0.19	2.70	0.14	0.13	12.00
		16.94		9.42			9.48			0.19			0.11		
D6	162.08	137.94	17.50	14.51	15.00	3.27	10.56	12.12	12.87	0.22	0.28	20.00	0.32	0.28	14.29
		113.8		15.49			13.68			0.33			0.24		
D7	24.78	26.90	7.86	10.42	9.88	5.52	10.42	10.56	1.33	0.13	0.12	13.04	0.51	0.52	1.92
		29.01		9.33			10.70			0.10			0.53		
D8	31.48	28.44	10.71	11.22	10.35	8.41	11.92	10.84	9.96	0.28	0.25	14.29	0.18	0.20	7.69
		25.39		9.48			9.76			0.21			0.21		
D9	27.78	24.61	12.90	8.84	8.45	4.68	11.26	11.545	2.47	0.12	0.13	4.00	0.19	0.21	9.52
		21.43		8.05			11.83			0.13			0.23		
D10	19.58	20.31	3.59	9.42	8.25	14.18	14.66	13.345	9.85	0.16	0.15	6.67	0.27	0.24	14.89
		21.04		7.08			12.03			0.14			0.20		
D11	18.66	20.30	8.06	10.86	9.62	12.90	17.54	16.515	6.21	0.17	0.15	13.33	0.62	0.66	5.34
		21.93		8.38			15.49			0.13			0.69		

确定加入浓硝酸 6 mL,浓盐酸 2 mL,氢氟酸 2 mL 的消解液系统。消解时发现,部分样品存在溶解不完全现象(这与自然铜矿物相组成复杂有关),消解液应离心后进样。

实验中发现自然铜饮片中 As, Pb, Cu, Cd, Hg 等 5 种元素的含量之间存在较大差异,其中, Cd, Hg 含量较低,宜采用检出限更低的 ICP-MS 进行检测,因此,自然铜饮片中 Pb, Cu, Cd, Hg, As 的检查,本实验采用 ICP-AES 和 ICP-MS 2 种《中国药典》一部收录的方法。此外,自然铜来源于硫化物类黄铁矿族矿物黄铁矿,是地壳中分布最广的硫化物。由于其成矿机制不同,不同产地自然铜饮片中 As, Pb, Cu, Cd, Hg 5 种元素的含量差异也较大,这与自然铜的成矿机制、共生矿物等有密切的联系。由于矿物药本身的不均匀性以及 Cd 和 Hg 属于痕量元素的检测分析,测定过程易受干扰,导致个别元素的测量数据偏差较大。

#### [参考文献]

[1] 姚昌林. 自然铜炮制原理及作用[J]. 时珍国医国药, 1995, 6(2): 35.  
[2] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 132, 284.

[3] 张志杰, 蔡宝昌. 中药自然铜研究概况[J]. 南京中医药大学学报, 2005, 21(1): 66.  
[4] 张志杰, 蔡宝昌, 李伟东, 等. 自然铜不同炮制品矿相及化学成分的研究[J]. 中草药, 2005, 36(6): 834.  
[5] 夏斌锋, 卢祖庆, 王欣美, 等. ICP-MS 法测定中药材中 5 种有害元素方法的研究[J]. 现代仪器, 2004(1): 17.  
[6] 马新荣, 王蕾, 温宏利, 等. 电感耦合等离子体光谱法测定黄铁矿和黄铜矿中铁铜硫[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 756.  
[7] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 164.  
[8] 陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津. 电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J]. 分析化学, 2001, 29(5): 592.  
[9] 马强, 苏琨, 盛振华, 等. ICP-AES 法研究不同配伍条件下白虎汤中钙离子溶出规律[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(5): 86.  
[10] 吴艳萍, 林旭楷. 胃舒散中重金属铋在大鼠体内药代动力学研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(22): 108.  
[11] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 80, 284.

[责任编辑 邹晓翠]

## 《天津中医药》2013 年征订启事

《天津中医药》(原名《天津中医》)创刊于 1984 年,是由天津市卫生局主管、天津中医药大学、天津中医药学会和天津中西医结合学会主办的综合性中医药学术期刊。本刊继承与发展并重,中医与中药兼顾,理论与实践并举,坚持中医特色,内容丰富,实用性强,是中国科技论文统计源期刊、中国科技核心期刊、《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊、美国《化学文摘》(CA)俄罗斯《文摘杂志》(AJ)和波兰哥白尼索引(IC)源期刊、天津市一级期刊。2011 年被评为天津市优秀期刊、获得全国高校优秀科技期刊二等奖、第 3 届全国中医药优秀期刊奖。本刊设有专家论坛、名医精粹、博士之窗、临床论著、针灸与推拿、理论探讨、实验研究、中药研究、国际交流、留学生园地、科研动态、综述等专栏,以满足广大读者日益增长的需要。

本刊国内外公开发行,ISSN:1672-1519, CN:12-1349/R。国内邮发代号为 6-83,国外发行代号:1040-BM,2013 年每期定价 6.00 元,全年 6 期定价为 36 元。合订本 60 元。本刊编辑部也办理邮购。邮购地址:天津市南开区鞍山西道 312 号《天津中医药》编辑部收,邮编:300193,电话:(022)59596310,传真:(022)59596595, E-mail: xuebaobj@tjctcm.edu.cn; xuebaobj@126.com