

原子吸收光谱法测定不同产地夏枯草中重金属含量

刘伟^{*}, 郭兴辉, 徐倩

(河南中医学院分析测试中心, 郑州 450008)

[摘要] 目的: 考察夏枯草药材的重金属含量情况。方法: 收集不同产地的夏枯草药材, 以原子吸收光谱法测定样品中的铅、镉、砷、汞和铜的含量。结果: 部分产地的样品铅的含量超出限量范围; 镉、砷、汞和铜重金属均在限量范围内。结论: 该法快速、准确, 为夏枯草中重金属元素的测定提供了一种可靠方法。

[关键词] 夏枯草; 重金属; 原子吸收光谱

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)04-0053-03

夏枯草 (*Prunella vulgaris* L.) 是唇形科夏枯草属植物。用于目赤肿痛、目珠夜痛、羞明流泪、头痛眩晕、瘰疬、癭瘤、乳痈肿痛^[1]。现代临床多用于治疗甲状腺肿大、淋巴结核、乳腺增生、高血压、肺结核、急性黄疸型传染性肝炎等疾病^[2]。本文以原子吸收光谱法测定铅、镉、砷、汞、铜的含量, 为夏枯草药材的重金属控制提供参考依据, 更好的控制夏枯草质量。

1 实验材料

1.1 仪器与试剂 AAnalyst 800 原子吸收光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司); Mars-5 微波消解系统(美国 CEM 公司); METTLER AE240 电子分析天平(德国梅特勒公司); Milli-Q 超纯水发生器(美国密理博公司); 铅、镉、铜空心阴极灯, 砷, 汞无极放电灯; 1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)标准液(国家有色金属及电子材料分析测试中心, 批号分别为 GSB04-1742-2004, GSB04-1721-2004, GSB04-1714-2004, GSB04-1729-2004, GSB04-1725-2004); 氢氧化钠、硝酸(优级纯)、30% 过氧化氢(分析纯); 硼氢化钠(光谱纯); 硝酸镍、氯化钡、硝酸镁、磷酸二氢铵。

1.2 样品来源 01 ~25 号分别为: 河南桐柏(淮源)、河南桐柏(朱庄)、河南桐柏(城效安徽亳州、江苏南京、江苏苏州、湖南益阳、湖北宜昌、河北安国、山东临沂、广东广州、贵州贵阳、四川南充、河南桐柏(全草)、河南桐柏(果穗)、河南桐柏(叶子)、河南桐

柏(茎)、河南桐柏(未成熟期)、河南桐柏(未成熟期)、河南嵩县(果穗)、河南嵩县(未成熟期)、河南嵩县(未成熟期)。

试验所用夏枯草样品采自于河南等不同省份, 经河南中医学院陈随清教授鉴定为唇形科植物夏枯草 *Prunella vulgaris* L.。

2 方法与结果

2.1 样品溶液制备

2.1.1 铅、镉、砷、铜样品溶液制备 取夏枯草药材粉末约 0.25 g 精密称定, 置微波消解罐中, 加入硝酸 6 mL 和 30% 过氧化氢 1 mL, 封盖后放入微波消解仪中进行消解, 同时做两份空白。选择 4 步梯度升温方式消解, 5 min 内由室温升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 3 min 内升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min; 4 min 内升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min, 2 min 内升至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min, 然后逐渐冷却到室温, 取出消解罐, 冷却后转移至烧杯中, 在电热板上赶酸至近干, 用超纯水溶解并定容至 25 mL, 摇匀, 作为铅、镉、砷、铜样品溶液。

2.1.2 汞样品溶液制备 取夏枯草药材粉末约 0.25 g, 精密称定, 置消解罐中, 加入硝酸 6 mL 和 30% 过氧化氢 1 mL, 封盖后放入微波消解仪中进行消解, 同时做两份空白。按 2.1.1 项下微波消解程序消解样品, 取出消解罐, 冷却后转移至 25 mL 量瓶中, 用超纯水洗涤消解罐, 合并洗涤液至量瓶中, 定容至刻度, 摇匀, 作为汞样品溶液。

2.2 对照品溶液的制备

2.2.1 铅、砷、镉对照品溶液的配制 精密量取 Pb、As、Cd 标准液(1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 0.1 mL 分别置于 100 mL 量瓶中, 用 0.5% HNO_3 溶液稀释至刻度。精密量取上述 Pb、As 溶液 5 mL, Cd 溶液 1 mL, 分别

[收稿日期] 2009-08-28

[通讯作者] * 刘伟, Tel: (0371) 65575838; E-mail:

hnlouwei2088@sina.com

置于 100 mL 量瓶中,用 0.5% HNO₃ 溶液稀释至刻度,得 50 μg·L⁻¹Pb, As 对照品液和 10 μg·L⁻¹Cd 对照溶液。

2.2.2 汞对照品溶液的配制 精密量取 Hg 标准液 (1000 μg·mL⁻¹) 0.1 mL 于 100 mL 量瓶中,用 0.5% HNO₃ 溶液稀释至刻度。精密量取上述溶液 0.5 mL, 1 mL, 1.5 mL 于 100 mL 量瓶中,用 0.5% HNO₃ 溶液稀释至刻度,即得浓度分别为 5, 10, 15 μg·L⁻¹的对照品溶液。

表 1 GFAAS 仪器工作参数表 (Pb, Cd, As)

元素名称	波长 /nm	狭缝 /nm	灯电流 /mA	干燥		灰化		原子化		基体改进剂
				温度 /	时间 /s	温度 /	时间 /s	温度 /	时间 /s	
Pb	283.3	0.7	10	130	30	850	20	1 600	5	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂
Cd	228.8	0.7	4	130	30	500	20	1 500	5	NH ₄ H ₂ PO ₄ + Mg(NO ₃) ₂
As	193.7	0.7	60	130	30	1 200	20	2 000	5	Ni(NO ₃) ₂

表 2 HGAAS 仪器工作参数表 (Hg)

元素名称	波长 /nm	狭缝宽度 /nm	灯电流 /mA	乙炔气流 /L·min ⁻¹	空气流量 /L·min ⁻¹	光电倍增管负高压 /V	还原剂	载液
Hg	253.7	0.4	25	2	17	280	3% NaBH ₄	0.1% NaOH, 3% HCL

表 3 FAAS 仪器工作参数表 (Cu)

元素名称	波长 /nm	狭缝宽度 /nm	灯电流 /mA	乙炔气流 /L·min ⁻¹	空气流量 /L·min ⁻¹
Cu	324.8	0.4	2	2	17

2.4 精密度试验 分别取 Pb、Cd、As、Hg、Cu 元素的标准液,按“2.3”项下的方法,连续测定 5 次,以吸收度计算 RSD 分别为 1.03%, 0.69%, 0.81%, 1.80%, 0.64%,表明仪器精密度良好。

2.5 线性范围试验 分别移取一定量的标准溶液,

2.2.3 铜对照品溶液的配制 精密量取 Cu 标准液 (1000 μg·mL⁻¹) 0.05, 0.1, 0.2 mL 于 100 mL 量瓶中,用 0.5% HNO₃ 溶液稀释至刻度,即得浓度分别为 0.5, 1, 2 μg·mL⁻¹的对照品溶液。

2.3 仪器工作参数的设定 Pb、Cd、As 采用石墨炉原子吸收法 (GFAAS) 测定, Hg 用冷吸收法 (HGAAS) 测定, Cu 用火焰原子吸收法 (FAAS) 测定,不同金属离子设定仪器的工作参数,具体见表 1、2、3。

在给定的光谱条件下,测定吸收度,以标准溶液浓度为横坐标,吸收度为纵坐标绘制标准曲线,得回归方程。见表 4。

2.6 重复性试验 取同一批夏枯草样品 6 份,每份约 0.25 g 精密称定,按“2.1”项下的方法制备供试品溶液,测定 Pb, Cd, As, Hg, Cu 的含量。其 RSD 为: 1.91%, 1.64%, 1.20%, 2.43%, 1.69%。表明该方法可行,重复性好。

表 4 各元素回归方程及相关系数

元素	标准液浓度	回归方程及相关系数	线性范围 / μg·L ⁻¹
Pb	50 μg·L ⁻¹ 对照溶液,仪器自动稀释成 10, 20, 40 μg·L ⁻¹	$A = 0.0026X + 0.001, r = 0.9998$	0 ~ 40
Cd	10 μg·L ⁻¹ 对照溶液,仪器自动稀释成 1, 4, 8 μg·L ⁻¹	$A = 0.0408X - 0.0011, r = 0.9990$	0 ~ 8
As	50 μg·L ⁻¹ 对照溶液,仪器自动稀释成 10, 30, 50 μg·L ⁻¹	$A = 0.0024X + 0.003, r = 0.9995$	0 ~ 50
Hg	5, 10, 15 μg·L ⁻¹ 对照品溶液	$A = 0.1529X - 0.0048, r = 0.9980$	0 ~ 15
Cu	0.5, 1, 2 μg·mL ⁻¹ 对照品溶液	$A = 0.0455X + 9 \times 10^{-5}, r = 1$	0 ~ 2 000

2.7 加样回收率试验 取已知含量的夏枯草样品 (取 0.125 g, 精密称定) 中加入一定量的 Pb, Cd, As, Hg, Cu 标准溶液,测定其回收率,回收率试验结果

见表 5。

2.8 含量测定 不同产地、不同采收期、不同药用部位夏枯草重金属含量检测结果见表 6。

表 5 回收率试验 (n = 6)

元素	样品含量 /ng	加入标样 /ng	测定量 /ng	回收率 /%	相对标准偏差 /%
Pb	172.02	150	320.02	98.67	2.33
Cd	14.34	15	28.45	94.07	1.81
As	55.13	50	104.96	99.66	2.26
Hg	1.28	1	2.26	98.00	2.47
Cu	1 631.29	1 500	3 102.34	98.07	2.58

表 6 夏枯草重金属含量测定

No.	Pb / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	As / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg / $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
01	4.56	136.71	0.67	10.24	12.31
02	5.23	178.90	0.68	15.36	11.08
03	3.18	95.35	0.55	22.18	11.02
04	4.11	110.77	0.98	7.54	12.33
05	4.02	135.93	0.87	10.75	10.38
06	5.47	118.06	0.15	12.84	9.21
07	1.36	114.71	0.44	10.11	13.05
08	2.03	150.81	0.17	25.67	13.38
09	5.24	135.57	0.25	9.85	13.86
10	4.02	141.29	0.13	25.36	11.95
11	6.38	101.88	0.91	19.00	10.95
12	0.69	90.75	0.25	5.43	13.00
13	0.23	131.78	0.32	8.09	12.07
14	3.64	156.62	0.10	15.40	13.99
15	4.31	119.94	0.30	19.09	10.05
16	1.54	120.17	0.16	13.50	12.24
17	5.01	150.82	0.25	9.71	15.38
18	2.03	147.32	0.21	25.55	12.59
19	2.75	131.81	0.63	5.38	10.27
20	5.56	129.97	0.19	5.96	12.79
21	5.34	100.03	0.81	31.08	11.55
22	4.38	125.87	0.38	30.23	10.71
23	5.35	74.32	0.45	44.27	11.55
24	5.44	65.91	0.78	50.78	13.96
25	6.01	80.42	0.23	64.35	14.32

注:参照《药用植物及制剂进出口行业绿色标准》中的重金属元素的限量标准: Pb $5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Cd $300\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, As $2\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, Hg $200\ \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, Cu $20\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3 讨论

3.1 基体改进剂的影响 Cd, As, Pb 是低温元素, 灰化温度过高易损失; 灰化温度过低, 基体灰化不尽, 造成在石墨炉内产生分析元素原子与基体成分的时间重叠, 背景吸收较大而干扰测定。本实验参考相关文献资料和仪器推荐条件, 用硝酸镁和磷酸

二氢铵作为 Cd 和 Pb 的基体改进剂可使灰化温度分别提高到 500 和 850, 使用硝酸镍为 As 的基体改进剂可使灰化温度提高到 1200, 并有效提高原子化温度, 避免背景吸收干扰, 测定结果通过回收率的验证^[3]。

3.2 硼氢化钠浓度的影响 冷吸收法测定汞含量的反应中, 硼氢化钠的浓度是影响氢化物反应的主要因素之一。硼氢化钠的浓度过高, 剧烈反应产生大量氢气对汞原子有稀释作用, 测定的灵敏度降低; 硼氢化钠的浓度过低, 反应不完全, 亦会使测定灵敏度降低。参考相关文献资料并经过实验摸索, 发现硼氢化钠浓度为 3% 时, 汞的灵敏度最高。

随着中药现代化的发展, 人们越来越重视重金属含量对中药质量的影响, 欧美等国多次修订了重金属限量标准^[4]。我国 05 年版药典收录了 AAS、ICP-MS 等先进手段检测重金属的方法, 对丹参、黄芪等 6 味药材规定了 Pb, Cd, Cu, As, Hg 等 5 种重金属元素的限量。夏枯草是临床常用中药, 因此有必要对夏枯草重金属进行含量测定。从夏枯草药材重金属元素测定的结果可以看出: 不同产地、不同采收期、不同药用部位的药材中重金属的含量差异较大, 以不同产地的差异最为明显, 可以反映出不同地区的土壤、气候、水分、矿物质的分布情况, 对中药材的质量有一定的影响。部分产地夏枯草的铅含量超出限量范围, 可能由于土壤、环境等的影响以及铅易在植物体内富集而引起。

[参考文献]

- [1] 中华本草编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科技出版社, 1988: 1642.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 197.
- [3] 成玉梅, 孙鲜明, 康叶斌. 灰化温度对测定植物样微量元素含量的影响[J]. 食品科学, 2005, 26(2): 166.
- [4] 付福友, 李敏, 白志川. 中药材重金属污染的原因和治理方法初探[J]. 世界科学技术——中医药现代化, 2003, 5(4): 69.