

# 中药材鲜地黄中砷、汞、铅和镉的含量测定

杨健, 王宏洁, 边宝林\*

(中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

[摘要] 目的: 测定鲜地黄中砷、汞、铅和镉的含量。方法: 采用 ICP-AES 法同时测定中药材鲜地黄中砷、汞、铅和镉的含量。结果: 2005 年 4 月 1 日开始实施的中华人民共和国外贸部药用植物及制剂外经贸绿色行业标准中对重金属及砷盐的限量要求是镉(Cd)  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、汞(Hg)  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、砷(As)  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铅(Pb)  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。样品测定的结果表明, 11 个不同产地的鲜地黄中铅、砷和镉的含量均低于上述标准, 而汞的含量均超过上述标准。故应尽快制定中药材外源性有害物质安全限量。结论: 本方法准确、快捷、操作简单, 适用于中药中有害元素含量的测定。

[关键词] 电感耦合等离子体发射光谱仪; 中药; 砷; 汞; 铅; 镉

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-9903(2010)04-0033-02

中药产业作为我国的民族产业和特色产业, 它的发展一直受到国家的重视。迄今为止, 中药材的质量标准中对外源性的有毒有害物质重金属的安全限量尚无标准, 而这些物质往往是影响中药材及其相关产品出口的重要因素, 为了使中药产业更好的服务于人类, 制订相关的安全限量标准, 成为了迫在眉睫的课题。2005 年我国制定了药用植物及制剂进出口绿色行业标准, 对有害元素的含量作了相应的限量规定, 如镉(Cd)  $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、汞(Hg)  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、砷(As)  $2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、铅(Pb)  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。我们采用 ICP-AES 法对中药材鲜地黄中的重金属砷、汞、铅和镉的含量进行了测定。并对方法及准确度、精密度进行了相关的研究。

## 1 实验部分

**1.1 主要仪器及试剂** 美国利曼公司 (Leeman Labs) PS- 型中阶梯光栅光谱仪。标准物质: 铅标准液 GBW08619, 浓度为  $(1\ 000 \pm 2) \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  (1%  $\text{HNO}_3$ ); 砷标准液 GBW08611, 浓度为  $(1\ 000 \pm 2) \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  (1%  $\text{HNO}_3$ ); 镉标准液 GBW08612, 浓度为  $1\ 000 \pm 2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  (1%  $\text{HNO}_3$ ); 汞标准液 GBW08617, 浓度为  $(1\ 000 \pm 2) \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  (3%  $\text{HNO}_3$ ) 由北京市华仪理中科技有限公司提供。高纯盐酸、高纯硝酸、高纯高氯酸。水为 17 去离子水。

**1.2 波长范围** 190 ~ 800 nm; 高频发生器频率 40.68 MHz; 耦合功率 1.0 kW; 工作线圈为 4.7 mm 镀金紫铜管三圈; 冷却水循环泵压力为 0.27 MPa; 三层同心可拆式石英炬管; 格网雾化器 (Hidbrand Grid); 氩气流量雾化气流  $0.4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 冷却气  $12 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 蠕动泵进样样品提升量  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

**1.3 样品经粉碎**, 过 60 目尼龙筛成粉末。精密称取不同产地样品 0.5 g (每个产地称量 3 份), 置 100 mL 烧杯中, 加入高纯硝酸  $\text{HNO}_3$  4 mL 及高纯高氯酸  $\text{HClO}_4$  1 mL, 烧杯盖上表面皿, 于通风厨内静置 24 h 后, 放置于电砂浴中加热消化。于 140 ~ 160 , 赶尽棕色烟雾 (硝酸)。继续加热, 于 180 ~ 200 , 将白色烟雾 (高氯酸) 赶尽, 至烧杯净干, 有晶体析出, 冷却备用。

**1.4 Hg 的消化** 精密称取样品约 0.5 g 于 150 mL 的三角瓶中, 加无 Hg 浓  $\text{HNO}_3$  30 mL 和高氯酸  $\text{HClO}_4$  9 mL, 加浓度为  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液 (保护 Hg 消除干扰) 2 mL, 三角瓶上放置小漏斗, 放置过夜; 次日, 于电砂浴上加热, 低温开始, 使温度保持在 140 ~ 180 (在砂浴上放一根温度计), 消化 1 h 后, 取下小漏斗, 冒烟至试液呈白色、清亮, 体积大约 10 mL, 取下冷却, 用介质定容。消化时同时做空白试验 (30 mL 无 Hg 浓  $\text{HNO}_3$  + 9 mL  $\text{HClO}_4$  + 2 mL  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ )。如有国标质控样, 消化时带上。

**1.5 标准曲线制作** 取元素标准储备溶液各 3, 5, 10 mL, 高纯硝酸  $\text{HNO}_3$  0.5 mL + 去离子水定容于 1 000 mL 量瓶中, 浓度为分别为 3, 5, 10  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。高纯硝酸  $\text{HNO}_3$  0.5 mL + 去离子水定容于 10 mL 量

[收稿日期] 2009-09-27

[基金项目] 国家科技攻关计划重要技术标准研究专项 (2002BA906A19)

[通讯作者] \* 边宝林, Tel: (010) 64021008

瓶中,作为零标。四点定标制作工作曲线。

**1.6** 向冷却后的烧杯中,加入高纯硝酸 0.5 mL 及去离子水 1 mL 略微加热至晶体溶解,然后转移至 10 mL 量瓶中,定容待测。

**1.7 方法** 仪器经汞灯 (Hg8 296.73 nm) 校正后,采用折中元素 Ni (100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 进行光源最佳自动调整,在选定分析元素波长后,用标准溶液制作校正曲线,确认后即可进行样品测定。在测定过程中随时用高、低标准溶液进行更新标准校正曲线以保证标准曲线的准确性。

## 2 结果

**2.1 测定精密度考察** 取鲜地黄药材供试品溶液,按正文测定法项下方法分别连续测定 5 次,计算含量相对标准偏差,见表 1。

表 1 精密度考察 /  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

<i>n</i>	Pb	As	Cd	Hg
No. 1	0.491	0.085	0.050	0.617
No. 2	0.496	0.090	0.049	0.619
No. 3	0.471	0.082	0.048	0.624
No. 4	0.473	0.084	0.047	0.647
No. 5	0.504	0.086	0.048	0.637
AVG	0.487	0.085	0.048	0.629
RSD/%	2.7	3.1	2.1	1.8

**2.2 重复性试验。**精密称取同一批样品 5 份,按供试品溶液制备方法制备、测定各元素的含量。见表 2。

表 2 地黄样品中各个重金属元素重复性考察

元素	质量分数 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					AVG	SD	RSD / %
	1	2	3	4	5			
Pb	0.542	0.537	0.552	0.504	0.545	0.536	0.016 7	3.1
As	0.091	0.095	0.093	0.089	0.087	0.091	0.002 8	3.1
Cd	0.05	0.052	0.05	0.049	0.048	0.049 8	0.001 3	2.7
Hg	0.653	0.637	0.624	0.647	0.621	0.636 4	0.012 5	1.9

**2.3 样品测定** 地黄样品按照正文记载方法进行测定,结果见表 3。

表 3 地黄样品测定结果

No.	样品来源	质量分数 / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
		铅 (Pb)	砷 (As)	镉 (Cd)	汞 (Hg)
1	温县农科所	0.512	0.084	0.048	0.625
2	温县城关镇	0.741	0.11	0.063	0.885
3	温县温泉镇	0.815	0.123	0.065	0.546
4	武涉县老崔庄	0.722	0.111	0.062	0.566
5	武涉县西陶镇	0.592	0.096	0.053	0.624
6	孟州城关镇	0.851	0.127	0.070	0.638
7	泌阳	0.992	0.133	0.078	0.486
8	博爱	1.002	0.147	0.078	0.687
9	修武	1.303	0.155	0.084	0.659
10	山西	1.130	0.152	0.081	0.674
11	陕西	1.153	0.151	0.083	0.724

## 3 讨论

本研究是国家科技攻关计划课题,目的是为中药材外源性有害物质安全限量的技术标准研究提供科学数据。由中华人民共和国商务部发布,于 2005 年 4 月 1 日开始实施的中华人民共和国农业部药用植物及制剂外经贸绿色行业标准中对重金属及砷盐的限量要求是镉 (Cd)  $0.3\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、汞 (Hg)  $0.2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、砷 (As)  $2.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、铅 (Pb)  $5.0\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。样品测定的结果表明,11 个不同产地的鲜地黄中铅、砷和镉的质量分数均低于上述标准,而汞的质量分数均超过上述标准。故应尽快制定中药材外源性有害物质安全限量。另外,目前重金属检测一般多使用原子吸收石墨炉法。此方法虽灵敏、准确,但使用不是很便利,检测效率不高。故我们摸索了用 ICP-AES 法进行检测,结果显示随着科学技术的进步,此法可以满足检测的需要,并可以提高检测效率。

### [参考文献]

- [1] 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: 82.
- [2] 狄之光, 宋薇, 梁霞, 等. 微波消解 ICP-AES 法测定中药中铜、镉、铅、砷的方法研究[J]. 现代科学仪器, 2004, 4: 43.
- [3] 赵燕燕, 孙启时. 中药中重金属和农药残留的研究[J]. 药学实践杂志, 2000, 18(5): 272.