DOI:10.19403/j.cnki.1671-1521.2020.05.004

人参中重金属及有害元素的含量测定

马双欣,高宇,张银玲,卢艳玲,杜跃中*
(吉林人参研究院·吉林通化·134001)

摘要:《中华人民共和国药典》2020年版一部人参项下增加重金属及有害元素检测项目,包含铅、镉、砷、汞、铜5种元素,本文旨在确认实验室对该检测方法的适用性,在此基础上对人参中重金属及有害元素进行定量分析。方法 检测方法参照《中华人民共和国药典》2020年版四部通则2321铅、镉、砷、汞、铜测定法第一法原子吸收分光光度法,对各元素检测方法一一进行方法确认,对人参中重金属及有害元素含量进行分析。结果 铅元素曲线方程为 $Y=0.0075X+0.0282$, $r=0.9985$;检测限为 $0.69\mu\text{g/L}$;方法回收率 $98.57\%\sim 107.15\%$ 。镉元素曲线方程 $Y=0.0093X+0.0058$, $r=0.9982$;检测限为 $0.22\mu\text{g/L}$;方法回收率 $89.8\%\sim 97.80\%$ 。砷元素曲线方程为 $Y=0.0943X+0.0471$, $r=0.9972$;检测限 $0.62\mu\text{g/L}$;方法回收率 $91.00\%\sim 99.00\%$ 。汞元素曲线方程为 $Y=0.0106X-0.0032$, $r=0.9979$;检测限 $0.18\mu\text{g/L}$;方法回收率 $95.38\%\sim 99.38\%$ 。铜曲线方程为 $Y=0.0871X+0.0017$, $r=0.9998$;检测限 0.042mg/L ;方法回收率 $86.08\%\sim 96.68\%$ 。结论 该方法准确、稳定、灵敏度较高,适合人参中重金属及有害元素的检测。

关键词:人参;铅;镉;汞;砷;铜;原子吸收分光光度计

Determination of heavy metals and harmful elements in Ginseng

MA Shuang-xin, GAO Yu, ZHANG Yin-ling, LU Yan-ling, DU Yue-zhong*
(Jilin Ginseng Research Institute, Jilin Tonghua 134001)

Abstract:Objective The heavy metal and harmful elements detection items are added under the ginseng of the Pharmacopoeia of the People's Republic of China edition in 2020, including five elements: lead, cadmium, arsenic, mercury and copper. The article aims to confirm the applicability of the laboratory to this detection method, and conducting quantitative analysis of heavy metal and harmful elements in ginseng to the basis. Method The detection methods are confirmed according to the first method of atomic absorption spectrophotometry for the determination of lead, cadmium, arsenic, mercury and copper in the Pharmacopoeia of the People's Republic of China edition in 2020 Four-2321, and the contents of heavy metals and harmful elements in ginseng are analyzed. Results The curve equation of lead is $Y=0.0075X+0.0282$, $r=0.9985$; The detection limit is $0.69\mu\text{g/L}$; The method recovery rate is $98.57\% \sim 107.15\%$. The curve equation of cadmium is $Y=0.0093X+0.0058$, $r=0.9982$; The detection limit is $0.22\mu\text{g/L}$; The method recovery rate is $89.8\% \sim 97.80\%$. The curve equation of arsenic is $Y=0.0943X+0.0471$, $r=0.9972$; The detection limit is $0.62\mu\text{g/L}$; The method recovery rate is $91.00\% \sim 99.00\%$. The curve equation of mercury is $Y=0.0106X-0.0032$, $r=0.9979$; The detection limit is $0.18\mu\text{g/L}$; The method recovery rate is $95.38\% \sim 99.38\%$. The curve equation of copper is $Y=0.0871X+0.0017$, $r=0.9998$; The detection limit is 0.042mg/L ; The method recovery rate is $86.08\% \sim 96.68\%$. Conclusion The method is accurate, stable and sensitive. It is suitable for the detection of heavy metals and harmful elements in ginseng.

Keywords: Ginseng; Lead; Cadmium; Arsenic; Mercury; Copper; Atomic absorption spectrophotometer

人参 (*Panax ginseng* C.A.Mey) 为第三纪孑遗植物,属五加科,多年生草本植物,有“百草之王”的称号,被列为东北“三宝”之首^[1]。近些年来随着工业化和城市化的迅速发展,重金属污染已经成为一个全球性的环境问题^[2]。《中华人民共和国药典》2020年版人参项下增加了重金属及有害元素的检测,此文对各元素原子吸收分光光度法的检测方法进行了实验室方法

确认和讨论,并对随机购买的人参中重金属及有害元素进行了定量分析和评价。

1 仪器与材料

1.1 实验材料

人参(购于通化县人参市场)。

1.2 实验试剂

铅 Pb、镉 Cd、砷 As、汞 Hg、铜 Cu 标准液(购于中

作者简介:马双欣,女,本科,研究实习员,主要从事中药化学研究。

* 通信作者:杜跃中,男,助理研究员,主要从事中药化学研究。E-mail: duyuezhong1982@163.com.

国家标准物质采购中心,浓度均为 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$);硝酸、盐酸、硫酸、磷酸二氢铵、硝酸镁、高锰酸钾、盐酸羟胺、碘化钾、抗坏血酸、硼氢化钾、氢氧化钾(所有试剂均为优级纯);实验用水为超纯水。

1.3 实验仪器

电子分析天平(BP211D);原子吸收分光光度计(Agilent 240FSAA);原子吸收分光光度计(Thermo iCE3000);微波消解系统(MILESTOMEETHOSA);智能样品处理器(ED-16);超纯水机(Dura24FV)。

2 实验方法

2.1 供试品的制备

2.1.1 样品粉碎

将人参样品粉碎过 60 目尼龙筛,混匀备用。

2.1.2 样品消解

2.1.2.1 铅元素

精密称取供试品粗粉 0.2g,置聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸 5mL,混匀,浸泡过夜,盖好内盖,旋紧外套,置适宜的微波消解炉内,进行消解(按仪器规定的消解程序操作)。消解完全后,取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸汽挥尽,并继续缓缓浓缩至 2~3mL,放冷,用水转入 25mL 量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,即得。同法同时制备试剂空白溶液。

2.1.2.2 镉元素

精密称取供试品粗粉 0.2g,精密称定,置聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸 5mL,混匀,浸泡过夜,盖好内盖,旋紧外套,置适宜的微波消解炉内,进行消解(按仪器规定的消解程序操作)。消解完全后,取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸汽挥尽,并继续缓缓浓缩至 2~3mL,放冷,用水转入 25mL 量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,即得。同法同时制备试剂空白溶液。

2.1.2.3 砷元素

精密称取供试品粗粉 0.2g,精密称定,置聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸 5mL,混匀,浸泡过夜,盖好内盖,旋紧外套,置适宜的微波消解炉内,进行消解(按仪器规定的消解程序操作)。消解完全后,取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸汽挥尽,并继续缓缓浓缩至 2~3mL,放冷,用水转入 25mL 量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,即得。同法同时制备试剂空白溶液。

2.1.2.4 汞元素

精密称取供试品粗粉 0.2g,精密称定,置聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸 5mL,混匀,浸泡过夜,盖好内盖,旋紧外套,置适宜的微波消解炉内,进行消解(按仪器规定的消解程序操作)。消解完全后,取消解内罐置电热板上,于 120 $^{\circ}\text{C}$ 缓缓加热至红棕色蒸汽挥尽,并继续缓缓浓缩至 2~3mL,放冷,加 20%硫酸溶液 2mL、5%高锰酸钾溶液 0.5mL,摇匀,滴加 5%盐酸羟胺溶

液至紫红色恰消失,转入 10mL 量瓶中,用水洗涤容器,洗液合并于量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,必要时离心,取上清液,即得。同法同时制备试剂空白溶液。

2.1.2.5 铜元素

精密称取供试品粗粉 0.2g,精密称定,置聚四氟乙烯消解罐内,加硝酸 5mL,混匀,浸泡过夜,盖好内盖,旋紧外套,置适宜的微波消解炉内,进行消解(按仪器规定的消解程序操作)。消解完全后,取消解内罐置电热板上缓缓加热至红棕色蒸汽挥尽,并继续缓缓浓缩至 2~3mL,放冷,用水转入 25mL 量瓶中,并稀释至刻度,摇匀,即得。同法同时制备试剂空白溶液。

2.2 绘制标准曲线

2.2.1 铅元素

精密量取铅单元素标准溶液适量,用 2%硝酸溶液稀释,制成每 1mL 含铅(Pb)1 μg 的溶液。分别精密量取铅标准贮备液适量,用 2%硝酸溶液稀释制成每 1mL 分别含铅 0、8、16、40、64、80ng 的溶液。分别精密吸取 1mL,精密加含 1%磷酸二氢铵和 0.2%硝酸镁的溶液 0.5mL,混匀,精密吸取 20 μL 注入石墨炉原子化器,测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

2.2.2 镉元素

精密量取镉单元素标准溶液适量,用 2%硝酸溶液稀释,制成每 1mL 含镉(Cd)1 μg 的溶液。分别精密量取镉标准贮备液适量,用 2%硝酸溶液稀释制成每 1mL 分别含镉 0、0.8、1.6、4.0、6.4、8.0ng 的溶液。分别精密吸取 10 μL ,注入石墨炉原子化器,测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

2.2.3 砷元素

精密量取砷单元素标准溶液适量,用 2%硝酸溶液稀释,制成每 1mL 含砷(As)1 μg 的溶液。分别精密量取砷标准贮备液适量,用 2%硝酸溶液稀释制成每 1mL 分别含砷 0、5、10、20、30、40ng 的溶液。分别精密量取 10mL,置 25mL 量瓶中,加 25%碘化钾溶液(临用前配制)1mL,摇匀,加 10%抗坏血酸溶液(临用前配制)1mL,摇匀,用盐酸溶液(20 $\rightarrow$ 100)稀释至刻度,摇匀,密塞,置 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 3min,取出,放冷。取适量,吸入氢化物发生装置,测定吸收值,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

2.2.4 汞元素

精密量取汞单元素标准溶液适量,用 2%硝酸溶液稀释,制成每 1mL 含汞(Hg)1 μg 的溶液。分别精密量取汞标准贮备液 0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9mL,置 50mL 量瓶中,加 20%硫酸溶液 10mL、5%高锰酸钾溶液 0.5mL,摇匀,滴加 5%盐酸羟胺溶液至紫红色消失,用水稀释至刻度,摇匀。取适量,吸入氢化物发生

装置,测定吸收值,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

2.2.5 铜元素

精密量取铜单元素标准溶液适量,用2%硝酸溶液稀释,制成每1mL含铜(Cu)1μg的溶液。分别精密量取铜标准贮备液适量,用2%硝酸溶液稀释制成每1mL分别含铜0、0.05、0.2、0.4、0.6、0.8μg的溶液。依次喷入火焰,测定吸光度,以吸光度为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

3 结果

3.1 标准曲线

按照2.2方法对各元素进行标准曲线的绘制,结果见表1。

表1 各元素标准曲线

Pb	Cd	Hg	As	Cu
0.0186	0.0035	0	-0.0072	0.002
0.0826	0.0135	0.0170	0.2397	0.006
0.1533	0.0222	0.0564	0.4625	0.019
0.3523	0.0443	0.0986	0.8628	0.037
0.4970	0.0667	0.1526	1.1465	0.053
0.6223	0.0780	0.1839	1.5407	0.072
Y=0.0075X+0.0282 r=0.9985	Y=0.0093X+0.0058 r=0.9982	Y=0.0106X-0.0032 r=0.9979	Y=0.0943X+0.0471 r=0.9972	Y=0.0871X+0.0017 r=0.9998

如表1所示,铅、镉、汞、砷、铜各元素标准曲线r均大于0.995,线性关系良好,可以进行各元素的定量分析。

3.2 检测限

根据《中华人民共和国药典》2020年版四部通则9101检测限,在各元素工作曲线下继续实验步骤,测量各元素11个试剂空白的吸光度,计算其标准偏差,按照LOD=3.3δ/S公式计算。式中LOD:检测限;δ:响应值的偏差;S:标准曲线的斜率。检测结果见表2。

表2 各元素空白吸光度

	Pb	Cd	As	Hg	Cu
1	0.0127	0.0031	-0.0842	-0.0013	0
2	0.0117	0.0014	-0.0896	-0.0013	0.001
3	0.0123	0.0024	-0.0904	-0.0016	0.001
4	0.0134	0.0030	-0.1007	-0.0019	0.001
5	0.0130	0.0011	-0.1067	-0.0024	-0.002
6	0.0119	0.0022	-0.1215	-0.0022	0
7	0.0167	0.0028	-0.1220	-0.0026	-0.001
8	0.0130	0.0019	-0.1304	-0.0027	-0.001
9	0.0142	0.0023	-0.1297	-0.0011	0
10	0.0113	0.0020	-0.1331	-0.0017	-0.002
11	0.0111	0.0021	-0.1161	-0.0012	-0.001
标准偏差(δ)	0.001581369	0.00062041	0.017876826	0.000581065	0.00112
曲线斜率(S)	0.0075	0.0093	0.0943	0.0106	0.0871
检测限(LOD)	0.69ng/mL	0.22ng/mL	0.62ng/mL	0.18ng/mL	0.042μg/mL

实验室该方法下铅、镉、砷、汞、铜检测限分别为0.69ng/mL、0.22ng/mL、0.62ng/mL、0.18ng/mL、0.042μg/mL。其中,铜元素的检测限相对较高,可以满足实验项目需求。

3.3 精密度

选取各元素在各自工作曲线下的中间浓度,在对应方法下重复进样6次,记录吸光度。测得铅、镉、汞、砷、铜各元素的RSD(n=6)分别为2.23%、2.36%、4.72%、3.80%和1.14%,表明仪器对各元素检测的精密度良好,可以满足实验项目要求。

3.4 回收率

精密称定人参样品0.2g,每个方法对应元素分别称定7份样品,其中6份样品中加入标准物质,各元素回收率实验分批次测定。铅元素加入浓度为1.0μg/mL的对照品溶液1mL;镉元素加入浓度为100.0ng/mL的对照品溶液1mL;汞元素加入浓度为100.0ng/mL的对照品溶液0.8mL;砷元素加入浓度为100.0ng/mL的对照品溶液2mL;铜元素加入浓度为10.0ug/mL的对照品溶液1mL。按照2.1.2方法进行消解与定容,进行仪器分析,结果见表3。

表3 各元素回收率

	Pb	Cd	As	Hg	Cu
样品浓度 (ng/mL)	1.76	1.273	-1.88	-1.01	0.0415
标液浓度 (ng/mL)	40.0	4.0	8.0	8.0	0.4
	41.48	4.895	7.43	5.83	0.4282
	44.62	5.023	7.43	7.70	0.3989
试液 浓度 (ng/mL)	41.19	4.865	7.37	7.93	0.3858
	42.36	5.046	7.89	7.63	0.4192
	43.58	5.106	7.28	7.95	0.3988
	43.10	5.185	7.92	7.93	0.3860
回收率(%)	98.57%~ 107.15%	89.8%~ 97.80%	91.00%~ 99.00%	95.38%~ 99.38%	86.08%~ 96.68%

计算各元素回收率(n=6)分别为铅98.57%~107.15%、镉89.8%~97.80%、砷91.00%~99.00%、汞95.38%~99.38%、铜86.08%~96.68%。其中,汞元素样品1的加标回收率为72.88%,是定容过程引起的损失,属于操作失误,不计入统计,其余试样的加标回收率良好,结果准确。实验结果表明,各元素的加标回收率均在75%~120%范围内,回收率结果良好。

3.5 试样含量

称取6个人参样品在2.1条件下制备待测液,在2.2条件下进行含量测定,结果见表4。

表4 人参中重金属及有害元素含量(mg/kg)

	Pb	Cd	As	Hg	Cu
1	<0.086	0.18	0.029	<0.0090	8.44
2	<0.086	0.14	0.022	<0.0090	5.75
3	<0.086	0.17	0.10	<0.0090	14.5
4	<0.086	0.028	0.056	<0.0090	9.41
5	<0.086	0.017	0.029	<0.0090	7.27
6	<0.086	0.0062	0.030	<0.0090	8.26

按《中华人民共和国药典》2020年版一部人参项下规定,铅不得过 5mg/kg,镉不得过 1mg/kg,砷不得过 2mg/kg,汞不得过 0.2mg/kg,铜不得过 20mg/kg^[9]。其中,所购样品铅、汞元素含量均在检测限下,样品3中铜元素含量偏高。随机购得的6组人参样品均在合格范围内。

4 讨论

4.1 标准曲线的相关系数

铅、镉的测定方法为石墨炉法,仪器分析前预热灯时调整好光路,应格外注意自动进样针与石墨炉液面相切,否则连续进样会影响标准品的吸光度,造成曲线相关系数偏低。砷测定方法为氢化物法、汞的测定方法为冷蒸汽吸收法,适当延长灯的预热时间,使灯能量稳定后再开始仪器分析。砷元素定溶液中的碘化钾对汞元素的测定有影响,故应先检测汞元素,充分清洗管路后再测砷元素,实验完毕后,再用5%硝酸充分冲洗管路。有条件的可以用两套硬件装备或分机测定。

原子吸收分光光度法绘制标准曲线的相关系数不应低于0.995,本论文使用参考条件均达到了实验要求。实验在仪器分析时观察到铅、镉、砷曲线后两点高浓度标准溶液吸光度偏离曲线,均偏低。调整降低标准溶液各浓度点后,几种元素的标准曲线相关系数均可达到0.999,故绘制标准曲线时应考虑检测方法浓度与仪器的灵敏度相适合。

4.2 检测限与灵敏度

同一仪器对不同元素的灵敏度不同,灵敏度越

高,检测限越低。火焰法相对灵敏度低,所以铜相对检测限高。不同仪器对同一元素的灵敏度不同,灵敏度高对应的检测限低,但相应的检测范围也变小,要根据检测项目选择合适的仪器条件。

4.3 精密度与重现性

仪器精密度反应仪器稳定程度,结果重现性反应整个实验过程的稳定程度,包括样品前处理的各个步骤和仪器分析过程。数据可知仪器对各元素的精密度良好,实验过程汞元素重现性不稳定,控制赶酸温度在105℃后,结果重现性良好。

4.4 重现性与回收率

确保试样元素含量重现性后,再开始做回收率实验。在此之前,可以增加标准曲线单点回测实验,确保实验数据准确无误。

5 结论

我实验室使用该方法测定人参中重金属及有害元素含量时,方法线性关系良好、检测限合理、准确度高,结果稳定可靠。不同实验室可以根据自己的仪器的参数做出适当的调整。

参 考 文 献

- [1]关书博,李可强,张振秋.原子吸收分光光度法测定石柱参中重金属含量[J].辽宁中医药大学学报,2017,19(10):37-39.
- [2]薛晓丽.三种消解方法对人参中重金属元素含量的影响比较[J].吉林农业科技学院学报,2014,23(1):4-6.
- [3]国家药典委员会编.中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2020,一部:8.
- [4]国家药典委员会编.中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2020,四部:234-236.
- [5]陶杨.微波消解-石墨炉原子吸收法测定丹参中的铅、镉[J].广东化工,2019,46(23):102-103.
- [6]陶迎梅,韩玲.微波消解-原子吸收光谱法测定天梯山人参果中有害重金属的含量[J].食品科学,2018,(2):43-44.