

微波等离子体-原子发射光谱法 (MP-AES) 在中草药分析中的应用

应用简报

食品检测

作者

吴春华, 陈玉红, 欧阳昆, 张之旭
安捷伦科技公司
中国北京

Craig Taylor
安捷伦科技
澳大利亚墨尔本



前言

传统中草药 (TCM) 及其相关产品在中国已有数百年的广泛应用。近年来, 中药在临床应用中的安全问题日益受到中国政府以及相关科研工作者的广泛关注。

随着科学技术的不断发展, 人们逐渐开始关注某些中药中可能含有的 Pb、Cr、Cu、Ni、As、K、Na、Ca 等重金属元素。因此, 对有毒和有益的重金属元素进行检测对于中药的质量控制至关重要。目前, 已有控制中药中重金属含量水平的相关法规出台。为了加强中药的安全性和管理, 我国于 2010 年 7 月颁布了中国药典 (2010 版), 这是目前中草药作物、中药饮片、中成药和中草药提取物的质量标准。



Agilent Technologies

其目标是控制中药中重金属和有毒元素的含量。其中,针对如医疗注射剂、枸杞、人参、党参、山楂果等,以及那些适用于儿童和长时间使用的中药产品的限量标准已经建立。由于严格的规定,国内中药出口需要经历严苛的审查过程。过去中药中的高重金属含量,已经在国际上产生了较大的负面影响。中药本身非常复杂,含有许多浓度差别很大的元素。

因此,我们利用一种新的元素分析技术——微波等离子体原子发射光谱(MP-AES)——开发了一种快速、简单、准确的方法,能够对中药样品中的关键元素进行有效测定。MP-AES 为我们提供了一个理想的、低成本的中药多元素分析解决方案,具有优异的长期稳定性、更低的运行成本和更高的实验室安全性等优点。

安捷伦 4100 MP-AES 是一台快速序列式原子发射光谱仪,它利用磁耦合微波能量来产生强劲稳定的等离子体,以氮气作为工作气体。这种新颖的元素分析技术获得的线性动态范围、检出限和分析速度皆优于传统的火焰原子吸收光谱。因为使用的是氮气等离子体,4100 MP-AES 无需使用乙炔等昂贵且危险的气体,从而实现较低的运行成本和无人操作,并且消除了使用乙炔和氧化亚氮所带来的安全隐患。此外,4100 MP-AES 无需使用空心阴极灯,并且当与 Agilent 4107 氮气发生器配合使用时,运行成本显著降低。

该仪器方法的测试结果与传统分析技术测试结果具有良好的一致性。方法的回收率能够达到 90-110%,对大多数元素的方法检出限均小于 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (固体样品)。可见其回收率和精密度是很优秀的,这表明 4100 MP-AES 能够满足挑战性行业的分析测试需求。

实验部分

仪器

使用安捷伦 4100 MP-AES 对中药材中多种金属元素的含量进行测定。通过安捷伦 MP 专家软件对观测位置和雾化器压力进行自动优化。表 1 中列出了相关仪器条件。

表 1. 仪器条件

| 仪器参数 | 设置 |
|-------|-------------|
| 雾化器 | 玻璃同心型 |
| 雾化室 | 单向玻璃气旋式 |
| 进样管 | 橙/绿 |
| 废液管 | 蓝/蓝 |
| 读数时间 | 3 s |
| 雾化器压力 | 160–220 kPa |
| 重复数 | 3 |
| 稳定时间 | 15 s |
| 背景校正 | 自动 |

样品制备

样品制备采用微波消解法。称取西甘叶 (West Gan leaf)、生甘叶 (Endogenous galanin leaf) 和人参样品各 0.40 g, 分别置于 PTFE 容器中。将样品和平行样中各加入硝酸 5 mL、盐酸 0.5 mL 和双氧水 1 mL。消解完全后, 冷却至室温, 并最终稀释至 30 mL。

结果与讨论

校准曲线

使用多元素标准溶液 (溶于 5% HNO_3) 制备校准曲线。所有分析元素的线性相关系数均大于 0.999。图 1 显示了其中某些典型元素的校准曲线。

样品结果

用上述方法对三种典型的中药材进行了元素测定, 所得结果与传统分析方法结果进行比较。结果表明, MP-AES 法与传统分析技术结果高度一致, 如表 2 所示。

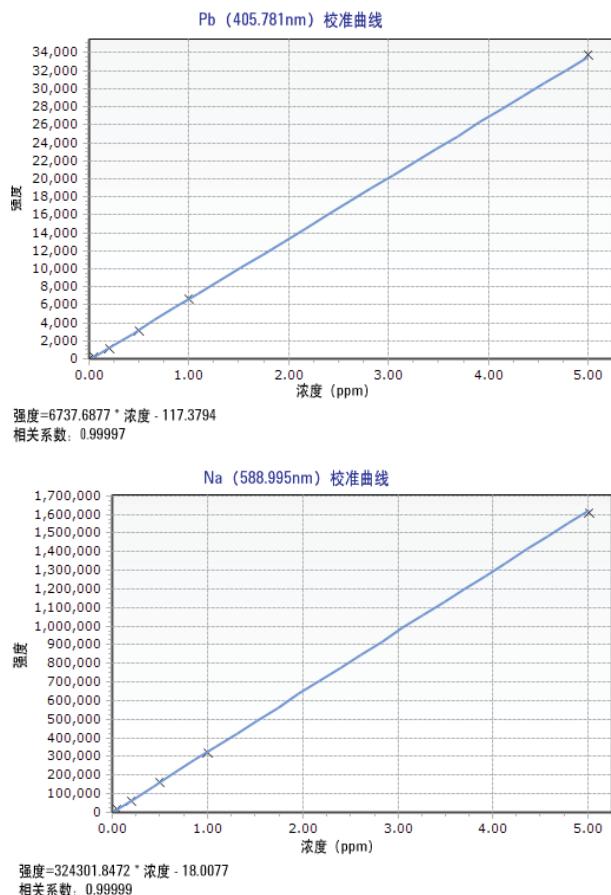


图 1. 典型元素校准曲线

表 2. 样品检测结果 ($\mu\text{g/mL}$)

| 样品元素 | 西甘叶 | | 生甘叶 | | 人参 | |
|------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | MP-AES | 传统技术 | MP-AES | 传统技术 | MP-AES | 传统技术 |
| Al | 420 | 425 | 411 | 418 | 294 | 289 |
| Ba | 47.6 | 47.5 | 17.8 | 17.7 | 42.1 | 41.6 |
| Ca | 18622 | 18659 | 13247 | 13305 | 2168 | 2212 |
| Cr | 22.6 | 23.0 | 5.88 | 5.96 | 1.16 | 1.06 |
| Cu | 9.07 | 9.04 | 6.75 | 6.80 | 6.17 | 6.16 |
| Fe | 820 | 821 | 457 | 458 | 193 | 199 |
| K | 18510 | 18651 | 17797 | 17829 | 11374 | 11220 |
| Mg | 5065 | 5018 | 4973 | 4951 | 1296 | 1337 |
| Mn | 297 | 299 | 372 | 371 | 33.5 | 33.8 |
| Na | 45.8 | 45.9 | 57.8 | 56.7 | 252 | 243 |
| Ni | 1.40 | 1.58 | 1.61 | 1.63 | 1.68 | 1.65 |
| P | 3579 | 3588 | 2030 | 2030 | 2296 | 2245 |
| Pb | - | - | 1.25 | 1.21 | - | - |
| Zn | 29.9 | 29.8 | 40.1 | 39.5 | 19.4 | 20.1 |

方法检出限

将空白样品在优化条件下测定 11 次。各检测元素的方法检出限 (MDL) 的计算结果如表 3 所示。

表 3. 方法检出限 (ppb, 以样品中含量计)

| 元素 | MDL (ppb) |
|----|-----------|
| Al | 0.2 |
| Ba | 0.05 |
| Ca | 0.02 |
| Cr | 0.1 |
| Cu | 0.07 |
| Fe | 0.35 |
| K | 0.05 |
| Mg | 0.03 |
| Mn | 0.06 |
| Na | 0.03 |
| Ni | 0.5 |
| P | 2.9 |
| Pb | 0.6 |
| Zn | 0.4 |

为了对该分析方法进行验证, 我们同时对国家标准物质 GBW07604 (杨树叶) 进行了制备和分析。由于该标准样品也是一种类型的叶子, 与大部分中草药具有相似的特征, 因此常被用于中药分析的质量控制。如表 4 所示, 方法实测值与证书值相当吻合。

表 4. 国标物质 GBW07604 测定结果

| 元素 | 单位 | 证书值 | MP-AES测定值 |
|----|------|--------------|-----------|
| Al | % | 0.104 ± 0.06 | 0.06 |
| Ba | μg/g | 26 ± 4 | 25 |
| Ca | % | 1.81 ± 0.13 | 1.68 |
| Cr | μg/g | 0.55 ± 0.07 | 0.55 |
| Cu | μg/g | 9.3 ± 1 | 9.0 |
| Fe | μg/g | 274 ± 17 | 269 |
| K | % | 1.38 ± 0.07 | 1.35 |
| Mg | % | 0.65 ± 0.05 | 0.66 |
| Mn | μg/g | 45 ± 4 | 49 |
| Na | μg/g | 200 ± 13 | 188 |
| Ni | μg/g | 1.9 ± 0.3 | 1.7 |
| P | μg/g | 1680 ± 60 | 1720 |
| Zn | μg/g | 37 ± 3 | 39 |

结论

实验证明, 安捷伦 4100-MP-AES 是一种用于传统中药中重金属分析的理想技术。本研究表明, 样品微波消解后经由 4100 MP-AES 测定, 可以准确分析三种典型的中药材中痕量和高浓度的金属元素。另外, 与其他技术方法比较, 如火焰原子吸收法, 安捷伦 4100 MP-AES 具有最低的运行成本, 而且通过采用非易燃性气体, 能够消除使用乙炔或氧化亚氮带来的安全隐患。

配备 Agilent 4107 氮气发生器能够大幅降低气体成本, 尤其适合边远地区或气源稀少且昂贵的地区使用。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2012
2012 年 3 月 23 日, 中国印刷
5990-9791CHCN

