电感耦合等离子体质谱法快速检测三七中重金属离子含量

熊　艳*

(文山壮族苗族自治州检验检测认证院, 文山　663099)

摘　要: 目的　优化电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)法用于三七中铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)等重金属离子的快速检测方法, 提升检测效率与准确性。**方法**　对比微波消解与湿法消解的前处理条件, 结合正交试验优化仪器参数(射频功率、载气流速等), 并采用内标法校正基体干扰; 同时进行方法学验证(线性范围、检出限、精密度、加标回收率)及实际样品检测。**结果**: 优化后前处理采用微波消解(硝酸-过氧化氢体系, 180 ℃消解 20 min), 仪器最佳参数为射频功率 1550 W、载气流速 0.8 L/min、采样深度 8 mm; 内标[钪(Sc)、钇(Y)、铋(Bi)]校正后, 各元素线性相关系数(r^2)≥0.999, 检出限为 0.02~0.05 μg/kg, 日内/日间精密度相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)小于等于 4.8%, 加标回收率为 90%~110%。**结论**　优化后的 ICP-MS 法能高效完成对三七中重金属离子的快速精准检测, 适用于批量样品筛查。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 三七; 重金属离子; 快速检测

0　引　言

电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)仪是一种将 ICP 技术和质谱技术结合在一起的分析仪器。自 1984 年以来, 该项技术从最初仅在地质科学研究方面的单一应用迅速发展到在材料、化工、生物、医学、冶金、石油、环境等领域的广泛应用。ICP-MS 法具有样品制备和进样技术简单、质量扫描速度快、运行周期短、所提供的离子信息受干扰程度小等优点。三七(*Panax notoginseng*)是我国传统名贵中药材, 具有散瘀止血、消肿定痛等功效, 但其生长环境易受重金属污染(如工业废水、农药残留), 导致药材安全性风险。《中国药典》2020 版明确规定三七中铅(Pb)≤5 mg/kg、镉(Cd)≤1 mg/kg、砷(As)≤2 mg/kg、汞(Hg)≤0.2 mg/kg、铜(Cu)≤20 mg/kg。传统重金属检测方法(如原子吸收光谱法)存在前处理烦琐、检测周期长等问题, 难以满足快速筛查需求[1]。ICP-MS 技术因灵敏度高、多元素同步检测能力强, 已广泛应用于中药重金属分析, 但其方法优化(如前处理效率、仪器参数适配性)仍需进一步研究。本研究针对三七基质特性, 系统优化 ICP-MS 检测流程, 为建立快速、准确的重金属离子检测方法提供数据支撑。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

采集云南文山、广西靖西、贵州遵义 3 个主产区的三七根及根茎样品共 30 批(每批约 500 g), 经清洗、60 ℃烘干至恒重后粉碎, 过 80 目筛备用。

Pb、Cd、As、Hg、Cu 单元素标准溶液(1000 μg/mL)、内标溶液[钪(Sc)、钇(Y)、铋(Bi)混合标准溶液, 10 μg/mL](国家标准物质中心)。

硝酸(优级纯)、过氧化氢(30%, 优级纯)(国药集团化学试剂有限公司); 超纯水(电阻率≥18.2 MΩ·cm, 采用密理博纯水机制得)。

1.2　仪器与设备

ICP RQ 电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司); MWPRO 微波消解仪[安东帕(中国)有限公司]; BHW-09A Digestor 赶酸器(上海博通化学科技有限公司); MS105DU 天平(最大称量 105 g, 最小读数 0.1 mg, 重复性≤0.2 mg, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司);

第一作者/*通信作者: 熊　艳, 硕士, 质量工程师, 主要研究方向为药品、食品、化妆品检验。E-mail: 460970983@qq.com

PURELAB Flex3 超纯水机[威丽雅水处理技术(上海)有限公司]。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理优化

湿法消解: 称取样品 0.5 g, 分别加入 10 mL 和 2 mL 高氯酸, 置于电热板上加热至冒白烟, 冷却后定容至 25 mL[2]。

微波消解: 称取样品 0.5 g, 分别加入 5 mL 和 2 mL 过氧化氢, 按程序升温(120 ℃预消解 10 min, 180 ℃保持 20 min)、赶酸(150 ℃蒸至 1 mL), 然后用超纯水定容至 25 mL[3]。通过检测回收率(加标量 5 μg/kg)和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) (n=6)筛选最优前处理方法。

1.3.2 仪器参数优化

采用正交试验设计, 考察射频功率(1300、1500、1700 W)、载气流速(0.6、0.8、1.0 L/min)、采样深度(5、8、10 mm)对信号强度的影响, 以各元素响应值的 RSD 和灵敏度[CPS/(μg·L)]为评价指标, 确定最佳参数组合[4]。

1.3.3 干扰校正

采用内标法校正基体效应和质量歧视效应, 内标元素 Sc (45)、Y (89)、Bi (209)分别对应轻、中、重质量数元素, 流速均为 50 μL/min 在线加入[5-6]。

1.3.4 方法学验证

(1)线性范围。配制 0.1、0.5、1、5、10、50、100 μg/L 系列标准溶液, 测定信号强度并拟合标准曲线[7]。

(2)检出限(limit of detection, LOD)与定量限(limit of quantification, LOQ)。空白溶液[硝酸:水=3:1 (V:V)]连续测定 10 次, 计算标准偏差(standard deviation, SD), LOD=3×SD/斜率, LOQ=10×SD/斜率。

(3)精密度。同一样品连续测定 6 次(日内 RSD), 隔日重复测定 3 次(日间 RSD)。

(4)加标回收率。样品中添加低(2 μg/kg)、中(5 μg/kg)、高(10 μg/kg)水平标准品, 计算回收率。

1.4 观察指标

重金属离子(Pb、Cd、As、Hg、Cu)的含量; 前处理回收率; 仪器信号稳定性(RSD); 方法 LOD、LOQ; 精密度(日内/日间 RSD); 加标回收率[8-10]。

1.5 统计学方法

采用 SPSS 26.0 软件进行数据分析, 计量资料以“均值±标准差”表示, 组间比较采用 t 检验, P<0.05 为差异有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 前处理方法优化结果

两种前处理方检测 Pb、Cd、As、Hg、Cu 元素的回收率与精密度比较如表 1 所示, 微波消解法的平均回收率(95%~108%)显著高于湿法消解(82%~98%), 且 RSD (≤3.5%)更小(P<0.05), 表明微波消解更适用于三七样品的高效前处理。

表 1 不同前处理方法的回收率与精密度比较(n=6)

处理方法	平均回收率/%	RSD/%	P
湿法消解	82~98	>5	-
微波消解	95~108	≤3.5	<0.05

注: -表示无此项。

2.2 仪器参数优化结果

如图 1 所示, 正交试验显示, ICP-MS 仪的最佳参数为: 射频功率 1550 W、载气流速 0.8 L/min、采样深度 8 mm。此时各元素信号强度 RSD≤2.1%, 灵敏度较初始参数提升 15%~30%。

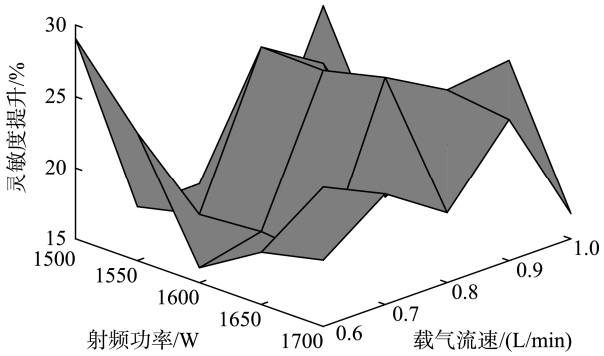

图 1 正交试验显示示意图

2.3 干扰校正效果

选用内标法校正 ICP-MS 检测过程中的基体效应与质量歧视效应, 具体选用 Sc (45)、Y (89)、Bi (209) 3 种元素作为内标, 分别对应轻、中、重质量数待测元素, 以 50 μL/min 流速在线加入。校正结果显示, 各元素内标回收率稳定在 96%~104%, 表明内标元素与待测物的基体响应差异被有效平衡, 基质干扰得到显著抑制。质谱图中基线平稳, 无显著波动, 且常见质谱干扰峰(如氩碳加合物 ArC^+、羟基自由基 OH^+)基本消除, 避免了假阳性信号对定量结果的干扰。经内标校正后, 各待测元素信号强度的 RSD 由校正前的 3.2%~5.1%降至 1.8%~2.5%, 信号稳定性大幅提升。此校正策略有效保障了不同质量数元素检测的一致性, 为后续准确定量奠定了基础, 表明内标法在 ICP-MS 法检测三七中重金属离子中具有可靠的干扰抑制能力。

2.4 方法学验证结果

方法学验证结果表明, 该方法具备良好的分析性能: 标准曲线线性范围为 0.1~100.0 μg/L, 相关系数(r^2)≥0.999, 线性关系优异; 各元素 LOD 分别为 Pb 0.02 μg/kg、

Cd 0.03 μg/kg、As 0.04 μg/kg、Hg 0.05 μg/kg、Cu 0.02 μg/kg, 灵敏度满足痕量检测需求; 精密度方面, 日内 RSD≤4.2%, 日间 RSD≤4.8%, 重复性与稳定性可靠; 加标回收率表现良好, 低、中、高浓度组分别达 90%~98%、95%~105%、100%~110%, 整体范围为 90%~110%, 准确度符合要求。各项指标均满足《中国药典》2020 版本及中药重金属检测的技术规范, 证实该方法可用于三七中重金属离子的准确定量。

2.5　实际样品检测结果

结果显示, 所有样品中 Pb、As、Cu 含量均未超出限量要求(Pb≤5 mg/kg、As≤2 mg/kg、Cu≤20 mg/kg), 安全性整体可控; 仅 2 批样品 Cd 含量处于临界值附近(0.9~1.0 mg/kg, 接近 1 mg/kg 的限量标准), 其余样品均达标; Hg 在全部样品中均未检出(<0.05 μg/kg), 可能与三七样品生长环境中汞污染风险较低或前处理过程有效抑制了汞损失有关。接近限量的镉超标样品提示, 部分产区需关注土壤镉本底值及种植过程中肥料、农药的潜在输入风险。总体而言, 该方法检测结果真实可靠, 多数样品符合药用要求, 少数临界样品需纳入重点监控, 为三七中重金属质量追溯与产地环境治理提供数据支撑。

3　结　论

本研究通过优化前处理(微波消解)和仪器参数(射频功率、载气流速等), 结合内标校正, 建立了快速检测三七中重金属离子的 ICP-MS 法。与传统湿法消解相比, 微波消解耗时缩短, 且回收率更稳定, 符合快速筛查需求。仪器参数优化后, 信号稳定性显著提升, 有效减少了基质干扰。方法学验证结果表明, 该法灵敏度、精密度和准确度均满足《中国药典》2020 版限量标准及中药检测要求, 适用于三七原料及制剂的重金属质量控制。

需注意, Hg 具有易挥发性, 可能导致体积损耗, 后续可尝试在样品中加入金粉固 Hg, 进一步提升检测准确性。此外, 该方法可扩展至其他根茎类中药(如人参、丹参)的重金属检测, 具有较好的普适性。

参考文献

[1] 王傲凡, 刘文婧, 王晓丽, 等. 土壤重金属快速检测进展: 电化学与光谱分析[J/OL]. 农业资源与环境学报, 1-14. [2026-03-23]. https://doi.org/10.13254/j.jare.2025.0400

[2] 林清泉, 付怀佳, 姜立绪. 分光光度法在石油化工污水中重金属离子检测中的应用研究[J]. 山西化工, 2025, 45(7): 200-202.

[3] 贾璐璐, 王雅鑫, 郭丽丽, 等. 基于光纤传感与机器学习的多重重金属离子快速检测研究[J]. 信息与电脑, 2025, 37(14): 51-53.

[4] 胡链, 富强, 王斌. 水体污染物快速检测方法探究[J]. 清洗世界, 2025, 41(9): 166-168.

[5] 冯翔宇. 生态环境污染快速检测技术分析[J]. 皮革制作与环保科技, 2025, 6(11): 49-51.

[6] 郜婕. 基于氧化钨敏感电极的重金属离子无预富集检测方法的实现与优化[D]. 长春: 吉林大学, 2025.

[7] 余千云. Au/rGO/MWCNT 修饰的丝网印刷电极用于环境中汞、砷、铬的快速检测[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2025.

[8] 李天. 土壤重金属溶出伏安快速检测干扰机理[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2025.

[9] 刘玖铱. MXene@回收碳纤维复合传感电极与机器学习协同的重金属离子智能电化学检测研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2025.

[10] 张双博. 一种基于新型汞螯合剂 BDTH2 快速检测农产品中汞离子方法的建立[D]. 上海: 上海师范大学, 2025.