

## 使用 ICP-MS 对大麻和火麻进行多元 元素分析

使用 Agilent 7800 分析多种大麻、火麻及其相关产品  
中的 25 种元素



### 作者

Craig Jones 和 Jenny Nelson  
安捷伦科技公司，美国

### 前言

在美国，大麻仍属于一级管控物质 (Schedule I controlled substance)，而在全球范围内，澳大利亚、加拿大、克罗地亚、捷克共和国、马其顿和波兰等国家已经批准将大麻用于医疗用途。目前，美国的 29 个州、哥伦比亚特区、关岛和波多黎各已批准综合公共医用大麻计划<sup>[1]</sup>。荷兰、西班牙、南非和乌拉圭等国的情况也是如此。

批准药用和消遣用大麻的国家/地区和美国各州要求对大麻及其相关产品进行严格检测以确保安全性，避免污染物（包括有毒元素 As、Cd、Pb 和 Hg 等无机杂质）的影响。这些产品被用作营养补充剂时，矿物质及其他痕量元素的分析可提供必需的标签信息。由于生产过程可能受到污染，生产的每一个阶段都必须进行分析。

此外，美国《美国农业改进法案》(U.S. Agriculture Improvement Act, 又称《农场法案》，Farm Bill) 于 2018 年 12 月签署成为法律。该法律中的一项主要条款认可了大麻作为工业商品的合法性。DEA、USDA 和 FDA 已通过《联邦公报》(FR 53365) 发布了一份联合原则声明。该声明将工业大麻定义为四氢大麻酚干重浓度不超过 0.3% (wt/wt) 的植物大麻 (*Cannabis sativa* L.) 的任何部分或衍生物 (包括种子)。

植物和营养补充剂中的痕量元素分析方法已经非常成熟<sup>[2]</sup>。通过酸消解将植物样品中的主要成分分解之后，通常使用 ICP-MS 进行定量分析，因为该技术能够分析多种元素，而且灵敏度高、分析速度快、稳定性优异、动态范围宽。

本研究使用 Agilent 7800 ICP-MS 对多种大麻和火麻相关产品中的 25 种元素进行了分析。

## 实验部分

### 仪器

分析采用标准配置的 Agilent 7800 ICP-MS 仪器，该仪器配备安捷伦专有的高基质进样 (HMI) 系统。使用 Agilent SPS 4 自动进样器进样。7800 ICP-MS 配备标准样品引入系统，该系统由 Micromist 玻璃同心雾化器、石英雾化室和带 2.5 mm 内径中心管的石英炬管组成。接口由镀镍的铜采样锥和镍截取锥组成。

仪器操作条件列于表 1 中。HMI 设置根据目标样品类型的基质水平进行自动调谐。在本例中，HMI 稀释倍数为 4 倍。所有分析物都在氦气 (He) 碰撞模式下采集。使用简单的方法，He 模式可通过动能歧视 (KED) 可靠地减小或消除所有常见的多原子干扰。

**表 1.** ICP-MS 运行条件 (带阴影的参数在启动过程中针对 HMI 条件自动优化)

参数	值
RF 功率	1600 W
采样深度	10 mm
载气	0.80 L/min
稀释 (HMI) 气体流速	0.15 L/min
氦池气体流速	4.3 mL/min
动能歧视电压	3.0 V

为了便于对比，本实验还使用半质量调谐采集 As 和 Se 的数据，用于校正由双电荷稀土元素 (REE) 引起的峰重叠。使用 ICP-MS MassHunter 软件自动调谐仪器，完成半质量校正。该软件还可以采集整个质量数区域内的半定量数据 (或称筛选数据)，这种模式被称为“快速扫描”。快速扫描能够采集到校准标样中可能不存在的元素的数据。

### 标准参比物质 (SRM)

本研究分析了购自美国国家标准技术研究院 (NIST) 的多种 SRM，以验证样品前处理中的消解过程。实验所用的 SRM 包括：NIST 1547 桃叶、NIST 1573a 西红柿叶和 NIST 1575 松针。使用 NIST 1640a 天然水验证校准程序。

### 样品

本研究分析了多种大麻和火麻相关产品，包括大麻、大麻片剂、大麻二酚酞剂、咀嚼糖果和火麻基润肤霜。

### 标样和样品前处理

使用 1% HNO<sub>3</sub> 和 0.5% HCl 的混合物制备校准标样。Na、Mg、K、Ca 和 Fe 的校准范围为 0.5–10 ppm。Hg 的校准范围为 0.05–2 ppb。其余所有元素的校准范围为 0.5–100 ppb。

称取样品 (大约 0.15 g 大麻植物和 0.3–0.5 g 大麻产品) 放入石英容器中，加入 4 mL HNO<sub>3</sub> 和 1 mL HCl，采用如表 2 所示的程序对样品进行微波消解。加入 HCl 的目的是确保 Ag 和 Hg 在溶液中保持稳定。使用与配制标样时所用的相同酸混合液稀释消解后的样品。使用相同的方法制备 SRM，以验证消解是否彻底并确认分析物的定量回收率。火麻以类似的方式进行分析。

四种样品 (见表 6) 各平行制备三份，在分析之前向样品中加入安捷伦环境加标混合溶液 (部件号 5183-4686)。在分析之前，将样品、加标样品和 SRM 稀释 5 倍，以降低酸浓度。

**表 2.** 微波消解参数

步骤	程序升温时间 (min)	温度 (°C)	保持时间 (min)	氮气起始压力 (bar)
1	20	240	15	35

## 校准和校准验证

关键有毒痕量元素 As、Cd、Pb 和 Hg 的代表性校准曲线如图 1 所示。所有元素在校准范围内均表现出优异的线性。

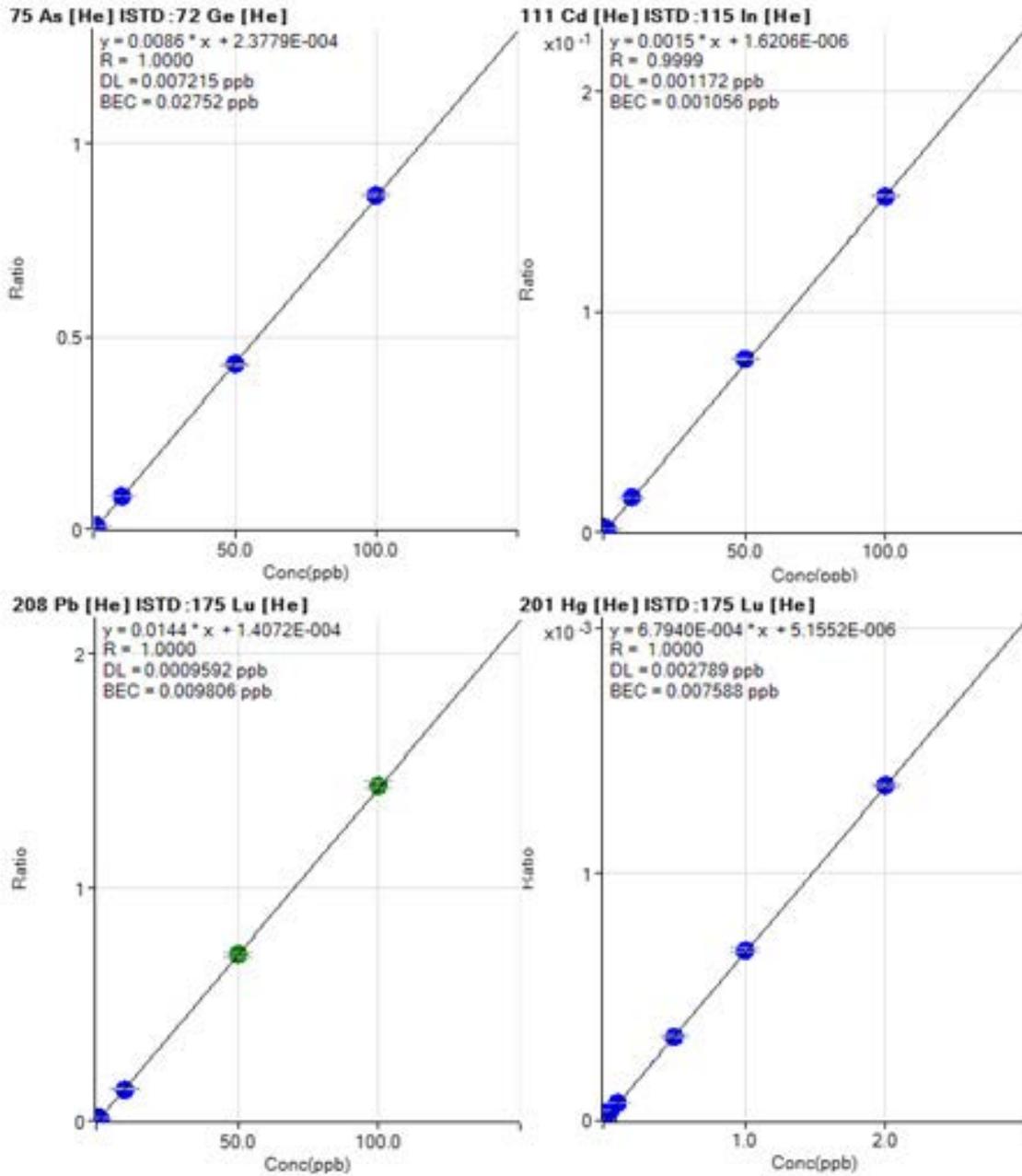


图 1. As、Cd、Pb 和 Hg 的校准曲线

表 3 汇总了校准数据，包括检测限 (DL) 和背景等效浓度 (BEC)。

表 3. 在 He 模式下采集的校准数据汇总。阴影单元格中 As 和 Se 的数据使用半质量校正调谐获得

质量	元素	内标	R	DL (ppb)	BEC (ppb)
9	Be	<sup>6</sup> Li	1.0000	0.0130	0.0055
23	Na	<sup>45</sup> Sc	1.0000	2.2898	63.9621
24	Mg		1.0000	0.2617	0.4355
27	Al	<sup>6</sup> Li	1.0000	0.2685	0.5958
39	K	<sup>45</sup> Sc	0.9999	2.8386	60.8172
44	Ca	<sup>6</sup> Li	1.0000	1.0935	14.7211
51	V	<sup>45</sup> Sc	1.0000	0.0046	0.0978
52	Cr		1.0000	0.0070	0.0339
55	Mn		0.9999	0.0123	0.0772
56	Fe		0.9999	0.0048	0.7538
59	Co		1.0000	0.0007	0.0042
60	Ni		0.9999	0.0127	0.0282
63	Cu	<sup>72</sup> Ge	0.9999	0.0060	0.1106
66	Zn	<sup>45</sup> Sc	0.9999	0.0335	0.2284
75	As	<sup>72</sup> Ge	1.0000	0.0162	0.0509
75	As		1.0000	0.0107	0.0420
78	Se		1.0000	0.2533	0.4015
78	Se		1.0000	0.1102	0.4232
95	Mo	<sup>115</sup> In	0.9998	0.0024	0.0091
107	Ag		0.9998	0.0048	0.0090
111	Cd	<sup>175</sup> Lu	0.9999	0.0026	0.0064
137	Ba		1.0000	0.0075	0.0361
201	Hg	<sup>209</sup> Bi	1.0000	0.0057	0.0182
205	Tl		1.0000	0.0068	0.0499
208	Pb	<sup>175</sup> Lu	0.9999	0.0042	0.0300
232	Th		1.0000	0.0006	0.0037
238	U		1.0000	0.0010	0.0027

作为仪器质量控制 (QC) 的一部分，使用 NIST 1645a 天然水作为初始校准验证 (ICV) 标准品。表 4 中的结果表明，1640a 中的所有认证元素的回收率都非常出色，回收率在 93%–104% 范围内。使用含 5 ppm 矿物元素、1 ppb Hg 和 50 ppb 所有痕量元素的中等浓度校准标样作为连续校准验证 (CCV) 溶液。在整个运行过程中，重复分析 CCV 溶液六次。

平均回收率和回收率范围也列于表 4 中。CCV 中所有元素的回收率都在预期值  $\pm 10\%$  范围内。

表 4. ICV 和 CCV 回收率测试。阴影单元格中 As 和 Se 的数据使用半质量校正调谐获得

质量	元素	ICV (NIST 1640a)	NIST 1640a 标准值 (ppb)	ICV 的回收率 (%)	CCV 回收率平均值 $\pm 1\sigma$ , (n = 6)%	CCV 回收率范围, %
9	Be	3.048	3.026	101	96 $\pm$ 4	92–102
23	Na	3082	3112	99	97 $\pm$ 3	93–100
24	Mg	1031	1050.2	98	98 $\pm$ 2	95–101
27	Al	52.79	53.00	100	100 $\pm$ 3	93–104
39	K	597.29	575.3	104	100 $\pm$ 3	97–105
44	Ca	5553	5570	100	103 $\pm$ 3	96–106
51	V	14.58	15.05	97	97 $\pm$ 2	95–100
52	Cr	38.56	40.54	95	97 $\pm$ 3	95–103
55	Mn	40.65	40.39	101	99 $\pm$ 2	97–102
56	Fe	36.48	36.80	99	99 $\pm$ 2	97–102
59	Co	19.65	20.24	97	96 $\pm$ 3	93–101
60	Ni	24.50	25.32	97	96 $\pm$ 3	92–99
63	Cu	82.79	85.75	97	96 $\pm$ 2	94–100
66	Zn	54.23	55.64	97	95 $\pm$ 3	92–99
75	As	7.854	8.075	97	95 $\pm$ 3	92–99
75	As	7.780	8.075	96	93 $\pm$ 3	90–97
78	Se	19.67	20.12	98	95 $\pm$ 3	93–99
78	Se	19.74	20.12	98	94 $\pm$ 4	90–99
95	Mo	44.18	45.60	97	96 $\pm$ 3	91–100
107	Ag	7.810	8.081	97	98 $\pm$ 2	96–100
111	Cd	3.884	3.992	97	95 $\pm$ 3	92–99
137	Ba	152.2	151.8	100	97 $\pm$ 2	94–100
201	Hg	0.0304	–	–	95 $\pm$ 4	92–101
205	Tl	1.592	1.619	98	101 $\pm$ 4	98–109
208	Pb	11.89	12.10	98	98 $\pm$ 2	94–100
232	Th	0.0025	–	–	97 $\pm$ 2	94–100
238	U	23.64	25.35	93	96 $\pm$ 2	93–98

## 内标稳定性

图 2 显示了在大约 4 个多小时的时间内分析包含 58 个样品的序列的 ISTD 信号稳定性。所有样品的 ISTD 回收率都在初始校准标样的回收率  $\pm 20\%$  范围内。这些 ISTD 回收率可与 ICP-MS 常规分析所获得的结果相媲美，证明配备 HMI 的 7800 ICP-MS 具有良好的稳定性。

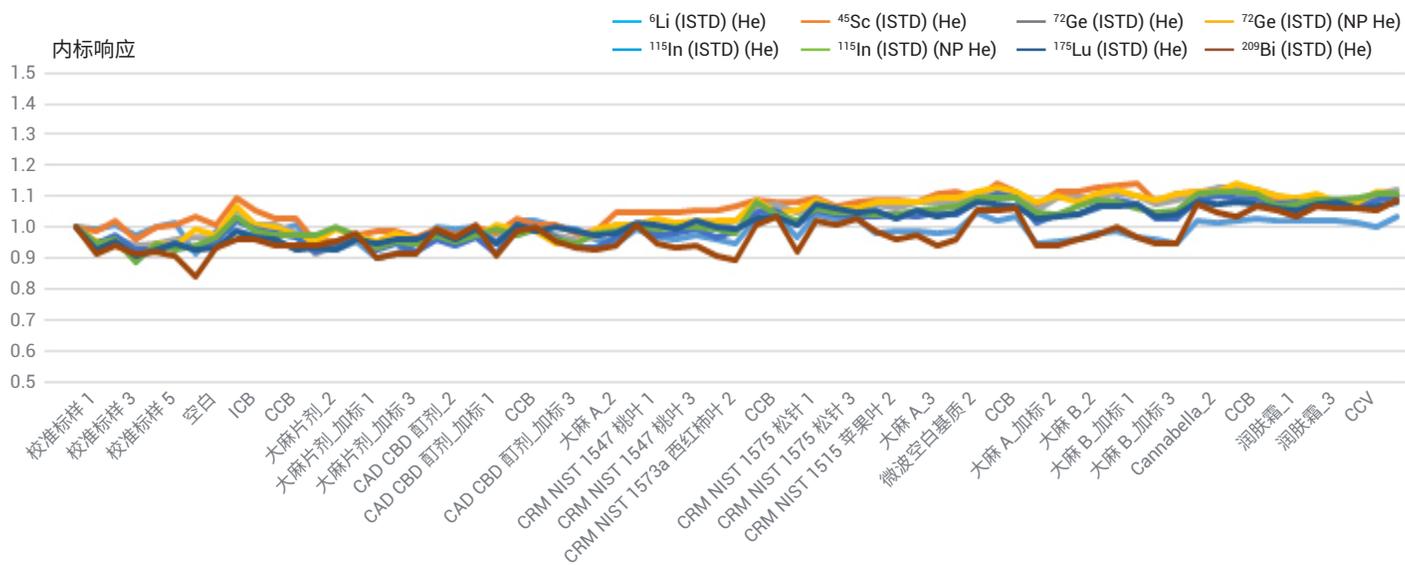


图 2. 在大约 4 个多小时的时间内分析包含 58 个样品的样品序列的内标信号稳定性

## 结果与讨论

为了验证消解过程，本实验分析了三种 SRM（表 5）。大多数元素的结果平均值与标准浓度（已列于表中）高度一致。NIST 1547 中的 As 以及 NIST 1547 和 1573a 中的 Se 的实测结果与标准浓度的一致性不佳。某些植物材料中可能含有高浓度的稀土元素 (REE)，也称为镧系元素 (LA)。这些元素的第二电离势比较低，因此很容易形成双电荷离子 (REE<sup>++</sup>)。由于四极杆质谱仪基于离子的质荷比 ( $m/z$ ) 对其进行分离，这些双电荷离子会在其真实质量数的二分之一处出峰。因此，

稀土元素 <sup>150</sup>Nd、<sup>150</sup>Sm、<sup>156</sup>Gd、<sup>156</sup>Dy、<sup>160</sup>Gd 和 <sup>160</sup>Dy 的双电荷离子会在  $m/z$  75、78 和 80 处出峰，峰可能会重叠，进而导致含高浓度 REE 的样品中 As 和 Se 的测定结果出现偏差。7800 ICP-MS 通过“半质量校正”来校正这些干扰，ICP-MS MassHunter 软件会自动设置该功能。表 5 中带有阴影的单元格中列出了校正后的 As 和 Se 测定结果，证明了半质量校正功能对结果的改善。

请注意，表 5 中 As 和 Se 的回收率（用 <sup>++</sup> 表示）是比较原始标准值（1991 年修订版）计算得到的结果。这些标准值后续已从证书（2017 年修订版）中删除，因此可能不可靠。

表 5. 测定三种 SRM 样品的三个重复样得到的平均浓度 (ppm)，表中还列出了标准元素浓度（如适用）以及回收率 (%)

元素	NIST 1547 桃叶				NIST 1573a 西红柿叶				NIST 1575 松针			
	平均实测浓度*	标准浓度	回收率 (%) **	QC 标准 (80%-120%) <sup>§</sup>	平均实测浓度*	标准浓度	回收率 (%) **	QC 标准 (80%-120%) <sup>§</sup>	平均实测浓度*	标准浓度	回收率 (%) **	QC 标准 (80%-120%) <sup>§</sup>
9 Be	‡				‡				‡			
23 Na	27.86	23.8	117	合格	119.2	136	88	合格	77.241	63 <sup>R</sup>	123	
24 Mg	4264.2	4320	99	合格	10213.1	12000 <sup>R</sup>	85		952.9	1060	90	合格
27 Al	251.7	248.9	101	合格	513.3	598	86	合格	584.8	580	101	合格
39 K	24330	24300	100	合格	25,728.4	27,000	95	合格	4004.2	4170	96	合格
44 Ca	17371.6	15590	111	合格	53,983.3	50,500	107	合格	2467.6	2500	99	合格
51 V	0.349	0.367	95	合格	0.698	0.835	84	合格	‡			
52 Cr	1.118	1 <sup>R</sup>	112		1.988	1.99	100	合格	2.429	3 <sup>R</sup>	81	
55 Mn	99.6	97.8	102	合格	238.7	246	97	合格	473.4	488 <sup>R</sup>	97	
56 Fe	222.8	219.8	101	合格	331.1	368	90	合格	53.167	46	116	合格
59 Co	0.069	0.07 <sup>R</sup>	99		0.510	0.57	89	合格	0.074	0.061 <sup>R</sup>	121	
60 Ni	0.788	0.689	114	合格	1.442	1.59	91	合格	1.462	1.47 <sup>R</sup>	99	
63 Cu	3.649	3.75	97	合格	4.330	4.7	92	合格	3.330	2.8	119	合格
66 Zn	17.378	17.97	97	合格	25.953	30.9	84	合格	34.630	30.9	112	合格
75 As	0.183	0.06	304	不合格	0.128	0.112	114	合格	0.048	0.039 <sup>R</sup>	123	
75 As	0.059	0.06 <sup>++</sup>	98	合格	0.109	0.112	97	合格	0.047	0.039 <sup>R</sup>	121	
78 Se	0.448	0.12	373	不合格	0.143	0.054	265	不合格	0.118	0.099 <sup>R</sup>	119	
78 Se	0.108	0.12 <sup>++</sup>	90	合格	0.064	0.054	119	合格	0.110	0.099 <sup>R</sup>	111	
95 Mo	0.054	0.0603	90	合格	0.445	0.46 <sup>R</sup>	97		‡			
107 Ag	‡				0.019	0.017 <sup>R</sup>	112		‡			
111 Cd	0.028	0.0261	107	合格	1.330	1.52	88	合格	0.225	0.233	97	合格
137 Ba	124.9	123.7	101	合格	56.500	63 <sup>R</sup>	90	合格	5.371	6	90	合格
201 Hg	0.028	0.0317	88	合格	0.033	0.034	97	合格	0.039	0.0399	98	合格
205 Tl	‡				‡				‡			
208 Pb	0.846	0.869	97	合格	‡				0.170	0.167 <sup>R</sup>	102	
232 Th	0.050	0.05 <sup>R</sup>	100		0.091	0.12 <sup>R</sup>	76		‡			
238 U	0.014	0.015 <sup>R</sup>	93		0.028	0.035 <sup>R</sup>	80		‡			

\*n = 3, 平行制备三个消解样品。\*\* FDA 元素分析手册 (第 3.4 节, 特殊计算) 3.4 公式 20。<sup>§</sup> QC 标准依据 FDA EAM 4.7: NIST 标准值的 (80%-120%)<sup>§</sup>。

<sup>R</sup> 未经认证的参比值。‡ 相关 SRM 未提供该元素的标准值或未经认证的参比值

## 定量结果

表 6 列出了两种大麻相关产品（大麻片剂和大麻二酚酞剂）以及两批大麻样品（批次 A 和 B）的定量结果。大麻样品 A 中 As (160.0 ppb)、Cd (11.33 ppb)、Pb (24.00 ppb) 和 Co (162.1 ppb) 的浓度相对较高，尽管远远低于现有的法规或指南水平。样品 B 中 Pb 和 Co 的含量也比较高，分别达到 55.40 ppb 和 143.4 ppb。

## 加标回收率

为检查该方法分析实际样品的准确度，本研究进行了加标回收率测试。向四种样品中加标安捷伦环境加标预混合标准品，此标准品中含有 200 ppb 多种元素、2000 ppb Na、Mg、K、Ca、Fe 以及 4 ppb Hg。采用 7800 ICP-MS 直接分析方法进行分析，加标样品中的大多数元素均获得了优异的加标回收率。如表 6 所示，大麻片剂、大麻二酚酞剂和两批大麻样品中所有元素的回收率都在  $\pm 20\%$  以内。两批大麻样品中 K、Ca 和 Mn 的加标结果无效，因为相较于未加标样品中的浓度，加标浓度过低（不到 1/20）。

表 6. 两种大麻相关产品和两批大麻样品的定量数据以及平均加标回收率结果。除常量元素的浓度单位为 ppm 外，其他所有元素的浓度单位均为 ppb

元素	大麻片剂	大麻二酚酞剂	大麻 A	大麻 B	平均加标回收率 $\pm 1\sigma$ (%)
	实测浓度 n = 3 (ppb)				
9 Be	3.785	2.869	5.323	3.660	109 $\pm$ 6
23 Na (ppm)	20.03	< 0.250**	7.372	50.02	110 $\pm$ 4
24 Mg (ppm)	33.19	0.385	5426	5807	113 $\pm$ 10
27 Al (ppm)	2.310	0.240	5.024	4.586	112 $\pm$ 12
39 K (ppm)	46.30	< 250.0**	41156	34101	不适用
44 Ca (ppm)	18.38	0.119	11394	9681	不适用
51 V	16.46	1.102	37.04	25.09	116 $\pm$ 8
52 Cr	104.8	28.52	81.39	272.5	114 $\pm$ 5
55 Mn	183.7	16.34	114103*	229650*	不适用
56 Fe	1914	569.4	252188	219811	114 $\pm$ 6
59 Co	5.624	3.177	162.1	143.4	114 $\pm$ 5
60 Ni	38.98	16.06	108.2	185.7	113 $\pm$ 3
63 Cu	121.6	24.87	10865	13467	108 $\pm$ 1
66 Zn	172.2	644.7	72504	126816	96 $\pm$ 9
75 As	7.045	8.855	159.7	24.43	105 $\pm$ 6
75 As	7.840	10.10	160.0	25.94	103 $\pm$ 6
78 Se	29.08	51.20	50.68	83.80	95 $\pm$ 14
78 Se	27.40	38.50	45.78	72.68	94 $\pm$ 13
95 Mo	24.12	34.20	3280	1589	118 $\pm$ 4
107 Ag	0.877	2.847	8.612	10.78	100 $\pm$ 10
111 Cd	4.537	5.579	11.33	7.471	110 $\pm$ 5
137 Ba	99.94	7.978	345.6	888.7	111 $\pm$ 12
201 Hg	< DL	12.72	29.19	27.06	107 $\pm$ 4
205 Tl	< DL	1017	1739	2038	97 $\pm$ 5
208 Pb	17.49	6.892	24.00	55.40	112 $\pm$ 4
232 Th	4.564	2.462	5.548	4.047	113 $\pm$ 6
238 U	5.355	2.142	4.794	3.238	115 $\pm$ 5

阴影单元格中 As 和 Se 的数据使用半质量校正调谐获得。\* 加标浓度相较于未加标浓度过低 (< 5%)。\*\* 基于校准汇总数据中的 DL 和 BEC 数据得到的估算值

## 结论

使用 Agilent 7800 ICP-MS 能够轻松分析大麻、火麻及其相关产品中的多种痕量元素和微量元素。借助 7800 的 HMI 功能，可以对基质含量较高且多变的样品进行常规分析，同时最大程度减少必需的传统液体稀释操作。通过在气溶胶相中进行自动稀释，可减少手动样品处理步骤并降低样品前处理过程产生污染的可能性，有助于获得更准确的结果。Agilent ICP-MS MassHunter 的“快速扫描”功能可以采集校准标样中不存在的元素的数据，因此能够提供样品中所含元素的完整信息。

ICP-MS 的自动调谐功能可通过执行半质量校正准确测定 As 和 Se 元素，从而减少由高浓度 REE 引起的双电荷干扰造成的影响。

基于植物的 SRM 样品表现出优异的回收率，证明微波辅助样品前处理方法效果良好。

7800 ICP-MS 适用于药用和消遣用大麻、火麻及其相关产品中痕量金属元素的筛查分析。此分析方法适用于生产的各个阶段，可保障产品质控，确保产品不含有毒金属元素。

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。

安捷伦产品和解决方案旨在帮助实验室进行大麻质量控制和安全检测（在国家/地区法律允许的情况下使用）。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278（手机用户）

联系我们：

[LSCA-China\\_800@agilent.com](mailto:LSCA-China_800@agilent.com)

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

本文中的信息、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，2019  
2019 年 10 月 17 日，中国出版  
5991-8482ZHCN

## 参考文献

1. National Conference of State Legislatures, NCSL, State Medical Marijuana Laws, accessed October 2017, <http://www.ncsl.org/research/health/state-medical-marijuana-laws.aspx>
2. Filipiak-Szok, A. et al. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2015**, 30, 54–58
3. Gray, P. J.; Mindak, W. R.; Cheng, J. *Elemental Analysis Manual for Food and Related Products, ICP-MS Determination of Arsenic, Cadmium, Chromium, Lead, Mercury, and Other Elements in Food Using Microwave Assisted Digestion, US Food and Drug Administration publication, 2015*