

ICP-MS法同时测定广西白背叶药材中30种微量元素的含量^Δ

张赞*,张慧,朱斌(广西壮族自治区食品药品检验所,南宁 530021)

中图分类号 R282 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)33-4718-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.33.30

摘要 目的:建立同时测定广西白背叶药材中30种微量元素含量的方法。方法:采用电感耦合等离子体质谱法。射频功率为1 550 W,采样深度为10 mm,载气流速为1.05 L/min,雾化室温度为2 ℃,蠕动泵频率为0.10 rps,碰撞模式为氦,气流量为4.2 mL/min。结果:铝、钒、铬、锰、铁、镍、铜、锌、镓、砷、铷、钼、钨、铈、铉、钪、钽、钡、镧、铈、镨、镱、铟、铊、铋、铀检测质量浓度线性范围分别为10~1 000 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~5 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~5 ng/mL($r=0.999\ 9$)、10~1 000 ng/mL($r=0.999\ 9$)、10~1 000 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~5 ng/mL($r=0.999\ 7$)、0.5~100 ng/mL($r=0.999\ 7$)、1~500 ng/mL($r=0.999\ 8$)、1~100 ng/mL($r=0.999\ 7$)、0.5~50 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.5~50 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、1~500 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 8$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 8$)、0.1~5 ng/mL($r=0.998\ 4$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)、0.5~100 ng/mL($r=0.999\ 7$)、0.1~10 ng/mL($r=0.999\ 9$)。定量限 ≤ 0.44 mg/kg,检测限 ≤ 0.11 mg/kg;精密度、稳定性、重复性试验的RSD $\leq 10.0\%$;加样回收率为80.45%~116.68%(RSD为0.47%~5.83%, $n=6$)。药材样品中Mn、Ba、Fe、Al的含量最高。结论:该方法操作简便,精密度、稳定性、重复性好,可用于广西白背叶药材中30种微量元素含量的同时测定;药材中有害元素的含量符合国家相关标准。

关键词 白背叶;电感耦合等离子体质谱法;微量元素;含量

Content Determination of 30 Kinds of Microelements in *Mallotus apelta* from Guangxi by ICP-MS

ZHANG Zan, ZHANG Hui, ZHU Bin (Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for simultaneous determination of 30 kinds of microelements in *Mallotus apelta* from Guangxi. METHODS: ICP-MS method was adopted. The radio frequency power was 1 550 W, the sampling depth was 10 mm, the carrier gas velocity was 1.05 L/min, the atomizing chamber temperature was 2 ℃, and the peristaltic pump was 0.10 rps. The collision mode was He, and the gas flow rate was 4.2 mL/min. RESULTS: The linear ranges of aluminum, vanadium, chromium, manganese, iron, nickel, copper, zinc, gallium, arsenic, cadmium, antimony, molybdenum, rubidium, cesium, barium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, lutetium, mercury, thallium, lead and uranium were 10-1 000 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-5 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-5 ng/mL($r=0.999\ 9$), 10-1 000 ng/mL($r=0.999\ 9$), 10-1 000 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-5 ng/mL($r=0.999\ 7$), 0.5-100 ng/mL($r=0.999\ 7$), 1-500 ng/mL($r=0.999\ 8$), 1-100 ng/mL($r=0.999\ 7$), 0.5-50 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.5-50 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 1-500 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 8$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 8$), 0.1-5 ng/mL($r=0.998\ 4$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), 0.5-100 ng/mL($r=0.999\ 7$), 0.1-10 ng/mL($r=0.999\ 9$), respectively. The limits of quantitation were no higher than 0.44 mg/kg, and the limits of detection were no higher than 0.11 mg/kg. RSDs of precision, stability and reproducibility tests were no more than 10.0%. The recoveries were 80.45%-116.68% (RSD ranged 0.47%-5.83%, $n=6$). The contents of Mn, Ba Fe and Al in samples were the highest. CONCLUSIONS: The method is simple, precise, stable and reproducible, and can be used for simultaneous determination of 30 kinds of microelements in *M. apelta* from Guangxi. The contents of harmful elements are in line with national standard.

KEYWORDS *Mallotus apelta*; ICP-MS; Microelements; Content

白背叶是广西民间常用草药,为大戟科植物白背叶 *Mallotus apelta* (Lour.) Muell-Arg. 的干燥叶,具有清热、

利湿、止痛、解毒、止血等功效^[1]。以其为原料入药的中成药有经血宁胶囊、肝友胶囊、调经片等,临床效果显著,而白背叶药材的质量直接影响产品质量。随着工业化的快速发展以及药用植物防虫害技术的不规范,中药材中重金属污染日益严重^[2]。由于重金属元素对人体有明显伤害,国内外越来越重视中药材中重金属的限量问

^Δ 基金项目:广西自然科学基金项目(No.2010GXNSFA013233);广西科学研究与技术开发计划项目(No.桂科攻10124008-15)

* 主管药师。研究方向:药品检验和药物质量评价。E-mail: 25716990@qq.com

题,而植物类药材是中药材最重要的组成部分,其中全草类、地上部分、叶类中药材中重金属量普遍较高^[3]。现代研究表明,中草药的疗效除与中草药本身所含的化学成分有关外,所含微量元素的含量与形态将影响其药理活性、毒理和生物利用度,微量元素作为中药药性物质基础的重要组成部分,与中药材的药性、药效乃至安全性密切相关。因此,微量元素的准确测定对药效研究、中药摄入的安全性问题以及有害元素限量标准的制定均有着十分重要的意义。近年来,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)由于具有全元素测定的优势,已广泛应用于中药材的元素含量分析^[4-7]。笔者采用微波消解技术,利用 ICP-MS 法对广西白背叶药材中铝(Al)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、砷(As)、铷(Rb)、钼(Mo)、镉(Cd)、锑(Sb)、铯(Cs)、钡(Ba)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、铕(Eu)、钆(Gd)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、镱(Lu)、汞(Hg)、铊(Tl)、铅(Pb)、铀(U)30种微量元素进行了测定,以提高白背叶药材的质量控制水平,保障临床用药安全。

1 材料

1.1 仪器

8800X 型 ICP-MS 仪(美国 Agilent 公司); Multiwave PRO 型微波消解仪(奥地利 Anton Paar 公司); CP224S 型电子分析天平(德国 Sartorius 公司)。

1.2 试剂

Ag、Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Tl、U、V、Zn 多元素混合标准品溶液(批号:1-78MKBYZ),Hg 单元素标准品溶液(批号:8-45HGYZ),Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 混合内标溶液(批号:1-39MKBYZ)均购自上海安谱实验科技股份有限公司,质量浓度均为 10 μg/mL;Mo、Sb、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Lu 单元素标准品溶液(中国计量科学研究院,批号分别为 14011、14051、13001、13051、1412、1412、14031、14001、14001、14001、14001、14041,Mo、Sb 质量浓度:100 μg/mL,La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Lu 质量浓度:1 000 μg/mL);硝酸、盐酸均为优级酸;水为去离子水。

1.3 药材

白背叶对照药材由广西金秀圣堂制药有限公司提供(来源于广西南宁,编号:S1),经广西食品药品检验所韦家福副主任药师鉴定为真品,标本存放于广西食品药品检验所中药标本室;白背叶药材样品另从广西玉林药材市场购买,鲜品干燥(编号:S2)。

2 方法与结果

2.1 质谱条件

射频功率:1 550 W;采样深度:10 mm;载气流速:1.05 L/min;雾化室温度:2 ℃;蠕动泵频率:0.10 rps;碰撞模式:氦;气流量:4.2 mL/min。

2.2 溶液的制备

2.2.1 标准品溶液 精密量取“1.2”项下混合标准品溶液和除 Hg 外各单元素标准品溶液各适量,置于 10 mL 量瓶中,分别加 5% 硝酸溶液稀释,制成质量浓度分别为 0.1、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1 000 ng/mL 的系列混合标准品溶液;另精密量取 Hg 单元素标准品溶液适量,置于 10 mL 量瓶中,加 5% 硝酸溶液稀释,制成质量浓度为分别 0.1、0.5、1、2、5 ng/mL 的系列 Hg 标准品溶液。

2.2.2 供试品溶液 取药材样品细粉约 0.2 g,精密称定,置于消解罐中,加硝酸溶液 6 mL,混匀,常温静置 3 h 后,置于微波消解仪中,按程序(压力控制,爬升时间 10 min,800 W 保持 5 min;爬升时间 10 min,1 400 W 保持 20 min)进行消解,消解完毕后放冷,置于赶酸架上 110 ℃ 赶酸 2 h,放冷至室温,置于 25 mL 量瓶中,加 5% 硝酸溶液定容,摇匀,即得。

2.2.3 空白对照溶液 缺药材样品,按“2.2.2”项下方法制备空白对照溶液。

2.3 线性关系考察

量取“2.2.1”项下系列标准品溶液适量,按“2.1”项下质谱条件进样测定,记录离子信号相对强度。以待测元素质量浓度(x ,ng/mL)为横坐标、离子信号相对强度(y)为纵坐标进行线性回归。回归方程与线性范围见表 1。

2.4 定量限与检测限考察

分别精密量取“2.2.3”项下空白对照溶液适量,并按“2.1”项下质谱条件进样测定,以连续测定空白对照溶液信号响应值的 10 倍标准偏差(10SD)对应的元素质量浓度值作为定量限,以连续测定空白溶液信号响应值的 3 倍标准偏差(3SD)对应的元素质量浓度值作为检测限,详见表 1。

2.5 精密度试验

取“1.2”项下标准品溶液各适量,按“2.1”项下质谱条件连续进样测定 6 次,记录离子信号相对强度。结果,Al、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Mo、Cd、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Lu、Hg、Tl、Pb、U 离子信号相对强度的 RSD 分别为 0.84%、1.45%、1.37%、1.19%、0.55%、1.54%、1.15%、0.91%、1.29%、1.44%、1.32%、1.89%、2.07%、1.94%、2.74%、0.74%、2.66%、1.54%、2.15%、2.27%、3.14%、2.81%、2.69%、3.09%、2.92%、3.36%、2.06%、2.75%、0.96%、2.82% ($n=6$),表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性试验

取“2.2.2”项下供试品溶液(编号:S1)适量,分别于室温下放置 0、3、6、9、12、24 h 时按“2.1”项下质谱条件进样测定,记录离子信号相对强度。结果,Al、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Mo、Cd、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Lu、Hg、Tl、Pb、U 离子信号相对强度的 RSD 分别为 1.6%、1.1%、1.8%、1.4%、

表1 回归方程、线性范围与定量限、检测限

Tab 1 Regression equations, linear ranges, quantitation limits and detection limits

| 待测元素 | 回归方程 | r | 线性范围, ng/mL | 定量限, mg/kg | 检测限, mg/kg |
|------|-------------------------------------|---------|----------------|----------------------|----------------------|
| Al | $y=0.002 6x+0.045 3$ | 0.999 9 | 10~1 000 | 0.007 8 | 0.002 3 |
| V | $y=0.056 5x+8.032 6 \times 10^{-4}$ | 0.999 9 | 0.1~5 | 0.004 3 | 6.8×10^{-4} |
| Cr | $y=0.068 8x+0.014 5$ | 0.999 9 | 0.1~5 | 0.260 | 0.056 |
| Mn | $y=0.048 4x+0.007 9$ | 0.999 9 | 10~1 000 | 0.110 | 0.022 |
| Fe | $y=0.063 3x+0.242 7$ | 0.999 9 | 10~1 000 | 0.37 | 0.11 |
| Ni | $y=0.038 7x+0.013 7$ | 0.999 7 | 0.1~5 | 0.160 | 0.030 |
| Cu | $y=0.095 3x+0.013 5$ | 0.999 7 | 0.5~100 | 0.045 | 0.013 |
| Zn | $y=0.018 7x+0.007 28$ | 0.999 8 | 1~500 | 0.040 | 0.012 |
| Ga | $y=0.055 4x+0.003 1$ | 0.999 7 | 1~100 | 0.009 1 | 0.002 7 |
| As | $y=0.014 9x+3.598 9 \times 10^{-4}$ | 0.999 9 | 0.5~50 | 0.020 0 | 0.004 3 |
| Rb | $y=0.086 1x+0.002 5$ | 0.999 9 | 0.5~50 | 0.011 0 | 0.003 3 |
| Mo | $y=0.065 8x+6.846 2 \times 10^{-4}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.011 0 | 0.002 6 |
| Cd | $y=0.002 9x+1.501 4 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.005 9 | 0.001 6 |
| Sb | $y=0.008 1x+1.585 5 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.001 7 | 5.1×10^{-4} |
| Cs | $y=0.009 1x+2.765 3 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.002 6 | 5.8×10^{-4} |
| Ba | $y=0.001 6x+0.001 1$ | 0.999 9 | 1~500 | 0.44 | 0.11 |
| La | $y=0.017 6x+7.076 1 \times 10^{-4}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.002 1 | 5.7×10^{-4} |
| Ce | $y=0.018 6x+5.135 0 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.001 9 | 5.6×10^{-4} |
| Pr | $y=0.019 5x+1.362 9 \times 10^{-4}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 8.1×10^{-4} | 2.4×10^{-4} |
| Nd | $y=0.003 6x+3.793 4 \times 10^{-5}$ | 0.999 8 | 0.1~10 | 2.5×10^{-5} | 7.5×10^{-6} |
| Eu | $y=0.011 6x+4.243 2 \times 10^{-4}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 6.7×10^{-5} | 2.0×10^{-5} |
| Gd | $y=0.004 2x+1.698 4 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 2.3×10^{-4} | 5.5×10^{-4} |
| Dy | $y=169 180.693 8x+37.043 3$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.001 4 | 3.8×10^{-4} |
| Ho | $y=0.023 4x+8.256 3 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 1.6×10^{-4} | 4.7×10^{-5} |
| Er | $y=0.007 9x+3.516 5 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 3.7×10^{-4} | 7.9×10^{-4} |
| Lu | $y=0.018 9x+0.006 2$ | 0.999 8 | 0.1~10 | 0.003 6 | 0.001 1 |
| Hg | $y=0.002 5x+1.215 1 \times 10^{-5}$ | 0.998 4 | 0.1~5 | 0.006 4 | 0.001 5 |
| Tl | $y=0.022 3x+2.608 3 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 2.6×10^{-4} | 4.2×10^{-4} |
| Pb | $y=0.007 9x+0.001 2$ | 0.999 7 | 0.5~100 | 0.140 | 0.021 |
| U | $y=0.027 9x+3.218 7 \times 10^{-5}$ | 0.999 9 | 0.1~10 | 0.001 1 | 2.6×10^{-4} |

1.2%、1.4%、1.0%、1.5%、1.8%、2.1%、1.6%、2.4%、1.5%、1.9%、2.1%、0.9%、1.0%、1.3%、1.8%、1.2%、1.7%、1.6%、1.2%、1.9%、1.5%、2.4%、1.7%、1.9%、0.9%、2.5% (n=6), 表明供试品溶液室温放置 24 h 内基本稳定。

2.7 重复性试验

精密称取药材样品(编号:S1)适量,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下质谱条件进样测定,记录离子信号相对强度。结果,Al、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Mo、Cd、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Lu、Hg、Tl、Pb、U离子信号相对强度的RSD分别为3.2%、3.4%、6.5%、1.0%、3.4%、1.3%、0.9%、1.4%、1.5%、2.7%、2.0%、1.5%、1.4%、3.8%、5.7%、1.2%、1.2%、1.7%、2.3%、1.8%、2.6%、2.2%、1.3%、3.2%、1.7%、9.5%、2.4%、2.6%、1.0%、10.0% (n=6), 表明本方法重复性良好。

2.8 加样回收率试验

取已知含量药材样品(编号:S1)适量,共6份,分别加入一定量待测元素标准品溶液,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下质谱条件进样测定,记录

离子信号相对强度并计算加样回收率,结果见表2。

表2 加样回收率试验结果(n=6)

Tab 2 Results of recovery tests(n=6)

| 待测元素 | 加样回收率,% | 平均加样回收率,% | RSD,% |
|------|---------------|-----------|-------|
| Al | 80.45~84.40 | 83.41 | 1.86 |
| V | 91.85~96.68 | 93.92 | 2.06 |
| Cr | 98.32~105.27 | 102.11 | 2.94 |
| Mn | 85.05~90.37 | 87.34 | 2.04 |
| Fe | 89.28~103.52 | 94.05 | 5.83 |
| Ni | 101.46~114.27 | 109.47 | 4.31 |
| Cu | 81.75~87.28 | 83.90 | 2.31 |
| Zn | 91.75~97.77 | 94.41 | 2.57 |
| Ga | 98.25~105.12 | 100.79 | 2.91 |
| As | 95.25~107.01 | 102.05 | 4.49 |
| Rb | 96.55~106.29 | 101.05 | 3.74 |
| Mo | 98.54~101.74 | 100.09 | 1.32 |
| Cd | 92.29~94.91 | 93.02 | 1.19 |
| Sb | 83.52~91.00 | 86.05 | 3.52 |
| Cs | 80.92~86.95 | 83.21 | 3.10 |
| Ba | 110.85~116.68 | 113.41 | 2.40 |
| La | 98.80~102.34 | 101.19 | 1.36 |
| Ce | 97.91~106.30 | 103.03 | 3.16 |
| Pr | 98.21~101.43 | 99.87 | 1.10 |
| Nd | 97.28~100.87 | 99.26 | 1.37 |
| Eu | 99.10~100.51 | 99.75 | 0.51 |
| Gd | 97.69~98.72 | 98.11 | 0.47 |
| Dy | 100.59~102.77 | 101.60 | 0.97 |
| Ho | 95.62~96.90 | 96.03 | 0.48 |
| Er | 94.77~96.59 | 95.41 | 0.71 |
| Lu | 97.06~98.84 | 97.77 | 0.81 |
| Hg | 85.26~95.49 | 89.42 | 4.32 |
| Tl | 99.03~100.31 | 99.51 | 0.58 |
| Pb | 85.40~96.42 | 93.68 | 4.40 |
| U | 98.17~100.59 | 99.18 | 1.00 |

2.9 药材样品中微量元素的含量测定

取药材样品各适量,分别按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下质谱条件进样测定,记录离子信号相对强度并计算药材样品中30种微量元素的含量,结果见表3。

3 讨论

2015年版《中国药典》^[8]和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》^[9]对中药材中的5种微量元素制定了限度标准,分别为:Pb不得过5 mg/kg, Cd不得过0.3 mg/kg, As不得过2 mg/kg, Hg不得过0.2 mg/kg, Cu不得过20 mg/kg。经分析,白背叶药材样品中该5种微量元素均符合国家标准,含量均在限度标准的一半以下,表明该药材较安全。在我国,中药材除以上5种微量元素外,其余微量元素限度均未制定国家标准。但由于某些微量元素杂质的毒性、有害副作用以及对药品稳定性的影响,美国FDA对其控制越来越严格,2014年开始NF30版《美国药典》第二增补版中微量元素杂质新通则规定了制剂中微量元素杂质限度,即体质量50 kg的人每日口服、注射、吸入的允许接触量,如Cu分别为1 000、100、70, Ni分别为500、50、1.5 μg, Mo分别为100、10、250, V分别为100、10、30 μg^[10]。

表3 药材样品中微量元素测定结果($n=3, \text{mg/kg}$)Tab 3 Determination of trace elements in samples ($n=3, \text{mg/kg}$)

| 待测元素 | S1 | S2 |
|------|-------------|-------------|
| Al | 61.700 2 | 307.039 6 |
| V | 0.097 6 | 0.632 8 |
| Cr | 0.645 8 | 2.578 6 |
| Mn | 1 050.740 8 | 1 039.470 6 |
| Fe | 94.662 2 | 428.075 6 |
| Ni | 2.117 0 | 2.627 2 |
| Cu | 7.014 8 | 9.766 2 |
| Zn | 31.691 6 | 46.705 0 |
| Ga | 11.701 6 | 7.671 0 |
| As | 0.085 8 | 0.531 4 |
| Rb | 12.923 0 | 12.599 8 |
| Mo | 0.023 8 | 0.183 0 |
| Cd | 0.035 3 | 0.070 8 |
| Sb | 0.031 7 | 0.059 4 |
| Cs | 0.043 0 | 0.099 4 |
| Ba | 117.513 3 | 77.803 6 |
| La | 0.716 0 | 0.321 8 |
| Ce | 1.558 4 | 0.634 0 |
| Pr | 0.107 8 | 0.066 2 |
| Nd | 0.397 6 | 0.254 6 |
| Eu | 0.029 8 | 0.021 4 |
| Gd | 0.066 4 | 0.048 6 |
| Dy | 0.003 4 | 0.002 8 |
| Ho | 0.007 6 | 0.005 6 |
| Er | 0.019 4 | 0.014 4 |
| Lu | 0.001 9 | 0.001 8 |
| Hg | 0.009 0 | 0.062 6 |
| Tl | 0.017 7 | 0.019 4 |
| Pb | 2.417 6 | 2.460 6 |
| U | 0.000 4 | 0.000 7 |

本次分析涉及稀土微量元素10种,其中轻稀土微量元素为La、Ce、Pr、Nd、Eu,重稀土微量元素为Gd、Dy、Ho、Er、Lu。随着人类活动的影响,稀土微量元素在土壤中的含量不断提高,研究表明其对植物、动物和微生物会产生毒害作用,主要阻断生物分子的必需功能基,置换金属离子,阻断酶的活性,进而影响农作物(包括中药材)的品质,经食物进入人体并对健康产生危害^[1]。因此,对稀土微量元素的含量进行监控也日益重要。

微量元素是中药材的基本成分,可能是动植物组织结构的组成成分,也可能是中药材发挥药效的有效成分^[2]。经分析,白背叶药材样品中含量最高的5种元素为Mn(1 045.1 mg/kg) > Fe(261.4 mg/kg) > Al(184.4 mg/kg) > Ba(97.7 mg/kg) > Zn(39.2 mg/kg)。地榆、槐花、三七、白及、茜草、艾叶、仙鹤草、炮姜等8种止血类中药材中,含量最高的元素分别为Mn(97.351 6~719.162 1 mg/kg)、Fe(181.243 8~1 182.198 0 mg/kg)、Zn(17.552 0~51.550 0 mg/kg)^[3]。金银花、板蓝根、百蛇舌草、青叶、垂盆草、半边莲、蚤休等7种清热解毒类中药材中,Zn、Mn、Fe含量较高^[4]。常用跌打损伤中药材中,止血、清热解毒、止痛类的Mn含量均值较高,分别为

146.9、130.9、125.4 mg/kg^[5]。

笔者采用微波消解对样品进行前处理,对微量元素进行提取,消解溶剂考察了硝酸、硝酸-双氧水(6:1, V/V)、硝酸-盐酸(4:1, V/V),消解后溶液均澄清透明无沉淀,所测得的微量元素含量无明显差异,为简化操作且硝酸干扰最小,优先选用硝酸作为消解液。

综上所述,本方法操作简便,精密度、稳定性、重复性好,可用于广西白背叶药材中30种微量元素含量的同时测定;药材中有害元素的含量符合国家相关标准。

参考文献

- [1] 广西壮族自治区卫生厅.广西中药材标准:第二册[S].南宁:广西科学技术出版社,1996:124.
- [2] 孔德鑫,韦记青,邹蓉,等.广西中药农业发展现状、存在问题与对策[J].中药材,2010,33(6):843-846.
- [3] 赵连华,杨银慧,胡一晨,等.我国中药材中重金属污染现状分析及对策研究[J].中草药,2014,45(9):1199-1206.
- [4] 何平,孙巍,孙玉侠,等.微波消解(ICP-MS)法测定丹参和三七药材中18种重金属元素[J].中成药,2011,33(12):2110-2113.
- [5] 罗益远,刘娟秀,候娅,等.何首乌不同产地及商品药材中无机元素的ICP-MS分析[J].中草药,2015,46(7):1056-1064.
- [6] 贾薇,江滨,曾元儿.ICP-MS法测定5种中药材中4种重金属的含量[J].中药新药与临床药理,2009,20(2):150-152.
- [7] 何佩雯,杜钢,赵海誉,等.微波消解-原子吸收光谱法测定9种中药材中重金属含量[J].药物分析杂志,2010,30(9):1707-1712.
- [8] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:1-1248.
- [9] 国家对外贸易经济合作部.药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S].2001.
- [10] 张慧敏,余灵芝,陈旭,等.《美国药典》新通则<232>和<233>元素杂质控制新标准和方法介绍及其对医药界的影响[J].中国药房,2014,25(17):1601-1604.
- [11] 金姝兰,黄益宗.土壤中稀土元素的生态毒性研究进展[J].生态毒理学报,2014,9(2):213-223.
- [12] 秦俊法,陈磐华.中国的中药微量元素研究 I:微量元素:一切中药的基本成分[J].广东微量元素科学,2010,17(11):1-18.
- [13] 吴立洁,杨瑶璐,张子龙,等.8种止血类中药无机元素的含量特征与性味功效的关[J].中华中医药学刊,2014,32(10):2314-2316.
- [14] 高锦红,李吉锋,祝宝林,等.清热解毒中药中微量元素的因子分析和聚类分析[J].西南民族大学学报,2008,34(5):970-973.
- [15] 宋洁.常用跌打损伤中药中锰元素的含量测定与研究[D].太原:山西大学,2012.

(收稿日期:2016-12-14 修回日期:2017-06-09)

(编辑:张 静)