

# ICP-MS 检测紫花地丁中 37 种无机元素含量

郭晓霞<sup>1,2</sup>, 李欣<sup>1,2</sup>, 王娟弟<sup>1,2</sup>, 李冬华<sup>1,2</sup>, 张明童<sup>1,2\*</sup>, 马潇<sup>1,2\*</sup>, 宋平顺<sup>1,2</sup>(1.甘肃省药品检验研究院, 兰州 730070; 2.国家药品监督管理局中药材及饮片质量控制重点实验室, 兰州 730070)

**摘要:** 目的 测定紫花地丁中 37 种无机元素的含量, 并建立多元素的电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定方法, 初步探索研究紫花地丁药材中重金属元素的污染情况。方法 以 HNO<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为消解溶剂, 采用微波消解法前处理样品, 通过 ICP-MS 同时测定紫花地丁中 37 种无机元素的含量。结果 37 种无机元素在 0.5~500 ng·mL<sup>-1</sup> 内与峰面积呈良好的线性关系( $r \geq 0.99$ ), 在 0.1, 1 和 10  $\mu\text{g}$  3 个添加水平下, 大多数元素的平均回收率介于 85.1%~120.6%, RSD( $n=6$ )<6%, 仪器精密度和重复性的 RSD 值均<3%; 19 批紫花地丁中 5 种中国药典 2015 年版明确需要控制的有害重金属元素(铜、铅、砷、汞、镉)的检出率分别为铜和铅 100%, 砷和汞 89.5%和 10.5%, 镉在所有样品中均未检出; 钼元素和锶元素在 19 批样品检出率均为 100%, 且含量远远高于其他元素, 钼元素的最高含量为 24.8 mg·kg<sup>-1</sup>; 锶元素的含量则可高达 67.6 mg·kg<sup>-1</sup>。结论 该方法具有简便、快速、准确的优点, 可用于紫花地丁中 37 种无机元素的含量测定。

**关键词:** 紫花地丁; ICP-MS; 无机元素

中图分类号: R917 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2022)13-1731-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2022.13.011

引用本文: 郭晓霞, 李欣, 王娟弟, 等. ICP-MS 检测紫花地丁中 37 种无机元素含量[J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(13): 1731-1736.

## Content Determination of 37 Inorganic Element in *Viola yedoensis* Makino by ICP-MS

GUO Xiaoxia<sup>1,2</sup>, LI Xin<sup>1,2</sup>, WANG Juandi<sup>1,2</sup>, LI Donghua<sup>1,2</sup>, ZHANG Mingtong<sup>1,2\*</sup>, MA Xiao<sup>1,2\*</sup>, SONG Pingshun<sup>1,2</sup>(1.Gansu Institute for Drug Control, Lanzhou 730070, China; 2.NMPA Key Laboratory for Quality Control of TCM, Lanzhou 730070, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To determine the content of 37 kinds of inorganic element in *Viola yedoensis* Makino, and to establish the multi-element inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) method to preliminary explore the pollution of heavy inorganic element in *Viola yedoensis* Makino. **METHODS** With HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as digestion solvent, the samples were pretreated by microwave digestion method, and the contents of 37 kinds of inorganic element were determined simultaneously by ICP-MS method. **RESULTS** In the range of 0.5~500 ng·mL<sup>-1</sup>, 37 inorganic element showed good linear relationship( $r \geq 0.99$ ). At three supplemental levels of 0.1, 1 and 10  $\mu\text{g}$ , the average recoveries of most elements ranged from 85.1% to 120.6%, the RSDs( $n=6$ ) were <6%, and the RSDs of instrument precision and reproducibility were <3%; the detection rates of 5 kinds of harmful heavy inorganic element(Cu, Pb, As, Hg, Cd) that needed to be controlled in the Chinese Pharmacopoeia(2015 Edition) of 19 batches of *Viola yedoensis* Makino were as followed: the detection rates of Cu and Pb were 100%, As and Hg were 89.5% and 10.5%, respectively, and Cd was not detected in all the samples. The detection rates of molybdenum and strontium in 19 batches of samples were 100%, and there content were much higher than other elements. The highest content of molybdenum was 24.8 mg·kg<sup>-1</sup>. The content of strontium could be as high as 67.6 mg·kg<sup>-1</sup>. **CONCLUSION** The method has the advantages of simplicity, rapidness and accuracy. It can be used for the determination of 37 kinds of inorganic element in *Viola yedoensis* Makino.

**KEYWORDS:** *Viola yedoensis* Makino; ICP-MS; inorganic element

金属元素在植物的生长过程中起着重要的作用, 由于生长环境的影响, 在植物体中的残留量也有所不同, 对人体来说, 当其处于最适浓度范围内时人体健康保持在最佳状态<sup>[1-5]</sup>。有些属于外源性有害元素, 例如铅、镉、铬、铁、铜、锌、

镍和钨等重金属是中药的重要污染物; 还有一些虽然是人体必需的微量元素<sup>[6]</sup>, 如铜、铁、锌, 但是在体内, 它们蓄积一定量或价态改变仍具有很强的毒性。随着中药的不断现代化和国际化, 对其中有害元素的研究和检测已经成为中药安全性

**基金项目:** 中药材及饮片质量控制重点实验室项目(2020GSMPA-KL06-1, 2020GSMPA-KL07, 2020GSMPA-KL15); 甘肃省药品产业技术扶持项目(2019KF008); 甘肃省科学技术协会—2019 年度甘肃海智计划特色示范项目; 甘肃省 2020 年度重点人才项目(2020RCXM084)

**作者简介:** 郭晓霞, 女, 硕士, 工程师 E-mail: 1142906208@qq.com \*通信作者: 张明童, 男, 硕士, 主管中药师 E-mail: 519815751@qq.com 马潇, 男, 主任中药师 E-mail: 2484649834@qq.com

的关注焦点,许多国家和地区都对进口中药材及中成药中有害元素含量做出了明确的规定。铅、镉、汞、砷 4 种有害元素在中成药中的含量不仅对药物的出口造成影响,而且直接关系到患者的临床用药安全。铀、钍、铯 3 种有害元素可在人体蓄积,对人体许多脏器组织有毒性作用。

中药材中金属含量检测属于痕量或微量分析<sup>[7-8]</sup>,用的样品前处理方法有干法灰化、湿法消化、酸溶解法和微波消解法等,分析方法有原子吸收光谱法和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS),其中原子化方法主要有火焰法、石墨炉法、氢化物法及冷原子吸收法,其缺点主要有灵敏度相对较低、部分元素背景干扰较大且不能同时测定多种元素。相比原子吸收光谱法,ICP-MS<sup>[9]</sup>综合了电感耦合等离子体较高的离子化能力和质谱的高分辨、高灵敏度及连续测定多种元素等优点,具有更低的检出限,更宽的线性范围,更强的抗干扰能力,更高的精密度和分析速度,是目前痕量分析领域较先进的方法。紫花地丁作为一种常用于清热解毒、凉血消肿的中药<sup>[10-12]</sup>,市场需求量较大,伴随着近年来生态环境的恶化,容易蓄积环境中各种金属元素,因此有必要对紫花地丁药材中的金属元素进行测定。中国药典 2015 年版对制品规定了铅、铬、砷、汞、铜的限量要求<sup>[13]</sup>,而未对其他有害元素如钡、钴、钼等作出规定,因此,本研究在中国药典 2015 年版的基础上,增加了对紫花地丁药材中铬、铍、钼、镍等 32 种金属元素的含量测定,为紫花地丁中药材及其饮片的安全评价提供了依据。

## 1 仪器与试剂

### 1.1 仪器

ICP-MS-2030 电感耦合等离子体质谱仪(日本岛津公司,ASX-560 自动进样器);Milestone ETHOSA 高压微波消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司);AE 240 电子分析天平(德国梅特勒公司);Molecular 摩尔超纯水仪(重庆摩尔水处理设备有限公司)。

### 1.2 试剂

Pb<sup>208</sup>、Cd<sup>111</sup>、As<sup>75</sup>、Hg<sup>202</sup>、Cu<sup>63</sup>等 37 种混合元素标准溶液(质量浓度均为 10 mg·L<sup>-1</sup>,美国 Inorganic Ventures 公司,批号: N2-MEB670479);含铈 200 ng·mL<sup>-1</sup>、钴 500 ng·mL<sup>-1</sup>、锰 500 ng·mL<sup>-1</sup>、铋 200 ng·mL<sup>-1</sup>、铟 200 ng·mL<sup>-1</sup>、铍 1 ng·mL<sup>-1</sup>的标

准调谐液(日本岛津公司,批号: 95732416);铈内标溶液(质量浓度 1 000 μg·mL<sup>-1</sup>,批号: 5190-8507)、铈内标溶液(质量浓度: 10 μg·mL<sup>-1</sup>,批号: 7647-01-0)均购自美国 Agilent;65%硝酸(优级纯,德国默克公司);30%过氧化氢(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);氩气、氦气(99.999%,兰州西联化工供应站);水为屈臣氏水。

## 1.3 样品

19 批次紫花地丁药材及饮片收集于各生产企业及自采,经甘肃省药品检验研究院宋平顺主任药师鉴定为正品,收集的样品除去泥沙等杂质洗净,晾干,备用,来源见表 1。

表 1 样品信息表

Tab. 1 Information of the sample

编号	名称	批号	来源
S1	紫花地丁	/	兰州市政协公园 1 号自采
S2	紫花地丁	/	北京动物园 1 号自采
S3	紫花地丁	/	北京动物园 2 号自采
S4	紫花地丁	/	北京动物园 3 号自采
S5	紫花地丁	/	兰州市政协公园 2 号自采
S6	紫花地丁	20170201	甘肃省渭源县
S7	紫花地丁	170713	甘肃省张掖市
S8	紫花地丁	160801	甘肃省兰州市
S9	紫花地丁	20151001-3	甘肃省平凉市
S10	紫花地丁	20170601-2	甘肃省平凉市
S11	紫花地丁	170701	甘肃省定西市
S12	紫花地丁	17092003	河北省安国市
S13	紫花地丁	151126	甘肃省天水市
S14	紫花地丁	20161223	甘肃省庆阳市
S15	紫花地丁	20170525	甘肃省庆阳市
S16	紫花地丁	170601	陕西省杨林市
S17	紫花地丁	161101	安徽省亳州市
S18	紫花地丁	20170405	甘肃省张掖市
S19	紫花地丁	17050306	安徽省亳州市

## 2 方法与结果

### 2.1 标准储备液的制备

准确量取含 Pb<sup>208</sup>、Cd<sup>111</sup>、As<sup>75</sup>、Hg<sup>202</sup>、Cu<sup>63</sup>等 37 种无机元素(10 mg·L<sup>-1</sup>)的混合标准品溶液,用 2%的硝酸溶液配制质量浓度为 1 μg·mL<sup>-1</sup>的标准品储备液,于-20 °C 冰箱中保存备用。

### 2.2 内标溶液的制备

准确量取铈、铈内标溶液,用 2%的硝酸溶液配制质量浓度为 1 μg·mL<sup>-1</sup>的混合内标溶液,通过蠕动泵在线加入与样品混合。

### 2.3 供试品溶液的制备

准确称取紫花地丁样品粉末(过 3 号筛)约 0.3 g,置聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 硝酸和 3 mL 30%过氧化氢,混匀,放置过夜,置微波消解仪内消解(消解程序见表 2),待消解完全后,取

出,把消解罐置电热板上(100℃)缓缓加热至红棕色蒸气挥尽,并继续缓缓浓缩至2~3 mL,放冷,用2%的硝酸转入25 mL量瓶中,用少量水洗涤,洗液合并于量瓶中,摇匀,即得。同方法制得试剂空白溶液。

表2 微波消解程序

Tab. 2 Microwave digestion program

t/min	功率/W	温度/℃
0~10	1 000	180
10~20	1 000	210
20~45	1 000	45

## 2.4 ICP-MS 工作条件

采用氦气碰撞反应池模式,以氦气为载气,氦气为碰撞气体;等离子体流量为8 L·min<sup>-1</sup>;辅助气流速:1.1 L·min<sup>-1</sup>;载气流量为0.7 L·min<sup>-1</sup>;采样深度5.00 mm;等离子体高频功率为

1.20 kW;碰撞模式为氦气流量4.5 mL·min<sup>-1</sup>;蠕动泵转速为30 r·min<sup>-1</sup>,分析模式为全定量;用含铈200 μg·mL<sup>-1</sup>、钴500 μg·mL<sup>-1</sup>、锰500 μg·mL<sup>-1</sup>、铋200 μg·mL<sup>-1</sup>、铜200 μg·mL<sup>-1</sup>、铍1 μg·mL<sup>-1</sup>的标准调谐液对其质量轴、灵敏度、分辨率、双电荷、氧化物等仪器条件进行调谐优化,调谐模式为氦模式。

## 2.5 线性范围、相关系数(*r*)、定量限及检出限

精密移取标准品储备液,用2%硝酸溶液依次稀释,配制成质量浓度分别为0.5, 5, 50, 100, 500 ng·mL<sup>-1</sup>的系列标准品溶液(现配现用)。以标准品的浓度为横坐标,测量值(3次读数的平均值)为纵坐标,绘制标准曲线,并计算得到线性方程和相关系数(*r*),见表3。结果表明37种无机元素在0.5~500 ng·mL<sup>-1</sup>呈良好的线性关系,检出限为0.000 1~0.339 4 ng·mL<sup>-1</sup>。

表3 37种无机元素的线性范围、相关系数、定量限及检出限

Tab. 3 Linear range, correlation coefficient, limit of quantification, limit of detection of 37 inorganic element

序号	元素名称	线性范围/ng·mL <sup>-1</sup>	<i>r</i>	线性回归方程	定量限/ng·mL <sup>-1</sup>	检出限/ng·mL <sup>-1</sup>
1	银 Ag	0.5~500	0.999 9	$Y=0.018\ 701\ 7X-0.145\ 835\ 4$	0.035 1	0.010 5
2	砷 As	0.5~500	0.999 6	$Y=0.089\ 434\ 6X-0.273\ 085\ 2$	0.263 2	0.079 0
3	钡 Ba	0.5~500	0.997 3	$Y=0.008\ 295\ 1X-1.181\ 342$	0.084 7	0.025 4
4	铍 Be	0.5~500	0.999 1	$Y=0.123\ 787\ 8X-0.000\ 8$	0.000 9	0.000 3
5	铋 Bi	0.5~500	0.997 2	$Y=0.011\ 470\ 7X-0.047\ 045\ 3$	0.037 0	0.011 1
6	镉 Cd	0.5~500	0.997 6	$Y=0.042\ 354\ 1X-0.023\ 288\ 4$	0.014 4	0.004 3
7	铈 Ce	0.5~500	0.998 6	$Y=0.006\ 862\ 6X-0.055\ 534\ 0$	0.026 8	0.008 0
8	钴 Co	0.5~500	0.997 7	$Y=0.012\ 955\ 7X-0.115\ 729\ 5$	0.006 9	0.002 1
9	铬 Cr	0.5~500	0.999 6	$Y=0.018\ 046\ 8X-1.707\ 119$	0.062 7	0.018 8
10	铯 Cs	0.5~500	0.997 6	$Y=0.006\ 345\ 0X-0.030\ 228\ 4$	0.007 9	0.002 4
11	铜 Cu	0.5~500	1.000 0	$Y=0.023\ 841\ 7X-0.205\ 116\ 3$	0.275 2	0.082 6
12	镧 Dy	0.5~500	1.000 0	$Y=0.019\ 781\ 6X-0.049\ 907\ 3$	0.000 8	0.000 3
13	铒 Er	0.5~500	1.000 0	$Y=0.018\ 104\ 6X-0.082\ 672\ 8$	0.004 5	0.001 4
14	铕 Eu	0.5~500	0.999 5	$Y=0.011\ 020\ 0X-0.000\ 6$	0.001 0	0.000 3
15	钆 Gd	0.5~500	0.999 4	$Y=0.023\ 876\ 5X-0.002\ 223\ 9$	0.001 4	0.000 4
16	汞 Hg	0.5~500	0.996 3	$Y=0.327\ 850\ 6X-0.008\ 872\ 3$	0.070 4	0.021 1
17	钬 Ho	0.5~500	0.998 5	$Y=0.006\ 194\ 8X-0.000\ 3$	0.000 4	0.000 1
18	铟 In	0.5~500	0.998 1	$Y=0.008\ 197\ 4X-0.001\ 813\ 7$	0.000 8	0.000 2
19	镧 La	0.5~500	1.000 0	$Y=0.006\ 312\ 0X-0.082\ 761\ 5$	0.007 1	0.002 1
20	锂 Li	0.5~500	1.000 0	$Y=0.032\ 014\ 3X-0.151\ 515\ 2$	0.014 1	0.004 2
21	镱 Lu	0.5~500	0.998 9	$Y=0.006\ 493\ 3X-0.000\ 9$	0.001 6	0.000 5
22	钼 Mo	0.5~500	0.999 9	$Y=0.012\ 095\ 2X-1.181\ 910$	0.055 4	0.016 6
23	铈 Nd	0.5~500	1.000 0	$Y=0.013\ 846\ 0X-0.088\ 477\ 3$	0.011 7	0.003 5
24	镍 Ni	0.5~500	0.998 1	$Y=0.025\ 986\ 6X-0.290\ 032\ 0$	0.070 3	0.021 1
25	铅 Pb	0.5~500	0.998 9	$Y=0.016\ 506\ 7X-0.426\ 949\ 3$	0.431 6	0.129 5
26	镨 Pr	0.5~500	1.000 0	$Y=0.005\ 311\ 9X-0.186\ 341\ 6$	0.001 1	0.000 3
27	铷 Rb	0.5~500	0.997 2	$Y=0.010\ 837\ 2X-0.400\ 248\ 7$	0.065 9	0.019 8
28	钪 Sc	0.5~500	1.000 0	$Y=0.015\ 061\ 0X-0.226\ 594\ 5$	0.026 8	0.008 1
29	钐 Sm	0.5~500	0.999 9	$Y=0.021\ 896\ 4X+0.025\ 815\ 0$	0.002 2	0.000 7
30	锶 Sr	0.5~500	0.999 9	$Y=0.008\ 188\ 4X-0.964\ 431\ 4$	0.315 1	0.039 4
31	铽 Tb	0.5~500	0.998 4	$Y=0.006\ 205\ 0X-0.000\ 9$	0.001 4	0.000 4
32	钍 Th	0.5~500	0.998 9	$Y=0.009\ 923\ 3X-0.006\ 032\ 5$	0.001 8	0.000 5
33	铊 Tl	0.5~500	1.000 0	$Y=0.011\ 913\ 9X+0.014\ 633\ 0$	0.001 8	0.000 5
34	铟 Tm	0.5~500	0.994 8	$Y=0.005\ 852\ 1X-0.001\ 5$	0.000 2	0.000 1
35	钒 V	0.5~500	0.999 9	$Y=0.014\ 448\ 9X+0.279\ 348\ 0$	0.025 0	0.007 5
36	钇 Y	0.5~500	0.999 9	$Y=0.007\ 921\ 0X+0.023\ 446\ 2$	0.003 1	0.000 9
37	镱 Yb	0.5~500	0.998 9	$Y=0.018\ 846\ 1X-0.001\ 071\ 0$	0.000 8	0.000 2

## 2.6 仪器精密度试验

取“2.5”项下配制的混合标准溶液(质量浓度 $100\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ),连续进样6次,仪器精密度RSD值均在 $0\%\sim 2.7\%$ ,结果见表4。

## 2.7 重复性试验

准确称取紫花地丁样品1份(批号:20170201),按“2.3”项下方法制备,平行6份,按“2.4”项下条件检测测定。重复性RSD值均在 $0.2\%\sim 2.4\%$ ,表明重复性良好,结果见表4。

## 2.8 稳定性试验

准确称取紫花地丁样品1份(批号:20170201),

按“2.3”项下方法制备供试品溶液,分别于0,1,2,4,6h测定,各元素的RSD值为 $0.1\%\sim 2.7\%$ ,结果表明各元素在6h内稳定性良好,结果见表4。

## 2.9 加样回收率试验

为进一步验证检验方法的准确性,本试验做3个添加水平的加样回收试验。取含量已知的紫花地丁样品6份,分别精密加入相应的标准溶液适量,计算各元素的回收率,37种元素的平均加样回收率为 $85.1\%\sim 120.6\%$ (RSD为 $0\%\sim 6.0\%$ ),结果见表4。

表4 加样回收率、仪器精密度、重复性、稳定性数据( $n=6$ )

Tab. 4 Data of recovery rate, instrument precision, repeatability and stability( $n=6$ )

序号	元素名称	加样回收率(RSD)/%			仪器精密度 RSD/%	重复性 RSD/%	稳定性 RSD/%
		0.1 $\mu\text{g}$	1 $\mu\text{g}$	10 $\mu\text{g}$			
1	银 Ag	99.1(2.5)	97.6(3.3)	95.8(0.9)	0.8	0.5	0.7
2	砷 As	97.5(0.5)	90.1(1.0)	96.8(1.5)	1.8	0.2	1.5
3	钡 Ba	100.8(0.0)	95.0(0.9)	94.6(1.5)	1.7	1.1	0.4
4	铍 Be	103.9(0.9)	92.2(0.2)	90.5(5.8)	2.7	1.3	2
5	铋 Bi	98.5(2.2)	96.5(2.4)	97.8(2.7)	1.1	2.1	1.6
6	镉 Cd	94.3(0.9)	108.7(0.3)	104.7(0.8)	1.2	0.2	0.2
7	铈 Ce	97.5(3.0)	97.4(2.2)	96.2(3.5)	0.7	0.6	0.6
8	钴 Co	107.6(0.3)	95.9(2.7)	101.6(1.6)	1.0	0.5	0.2
9	铬 Cr	101.3(0.7)	97.5(4.4)	97.6(3.3)	0.8	0.9	2.3
10	铯 Cs	92.4(1.3)	103.1(1.6)	100.7(1.0)	0.7	0.3	2.7
11	铜 Cu	92.1(0.4)	97.3(0.4)	105.6(0.5)	1.5	0.5	0.3
12	镝 Dy	94.8(0.8)	106.0(3.0)	119.7(1.3)	0.3	1.3	0.5
13	铒 Er	101.5(0.7)	97.9(2.0)	100.4(0.4)	0.6	1.4	1.8
14	铕 Eu	107.4(0.6)	91.1(4.8)	92.1(3.3)	1.4	2.4	0.9
15	钆 Gd	92.7(1.4)	101.9(0.7)	120.6(0.9)	1.0	1.3	0.8
16	汞 Hg	96.4(5.7)	99.2(3.3)	118.5(3.8)	1.1	0.4	0.4
17	铥 Ho	96.0(0.8)	97.7(0.3)	104.9(1.7)	2.3	0.3	1.1
18	铟 In	105.6(2.7)	91.8(3.2)	104.6(3.4)	2.0	0.5	0.1
19	镧 La	111.2(2.9)	119.1(1.8)	108.8(5.9)	1.8	1.2	2.0
20	锂 Li	100.8(1.5)	96.8(2.6)	102.0(6.0)	0.6	0.2	1.6
21	镱 Lu	101.0(0.7)	102.6(3.4)	109.7(5.3)	1.1	0.5	1.1
22	钼 Mo	98.3(0.6)	99.8(2.6)	105.7(3.0)	1.8	1.0	0.1
23	钕 Nd	93.4(2.5)	100.6(0.8)	104.3(3.8)	0.0	0.5	0.7
24	镍 Ni	103.4(2.9)	104.0(1.7)	91.1(3.6)	0.7	1.0	0.4
25	铅 Pb	102.1(4.7)	106.3(2.7)	114.7(5.2)	0.3	0.7	0.8
26	镨 Pr	115.6(0.0)	112.9(3.1)	116.1(0.7)	1.2	1.6	1.0
27	铷 Rb	113.7(1.1)	93.2(5.9)	94.7(3.5)	0.5	1.4	2.6
28	钪 Sc	99.8(2.0)	90.3(1.2)	97.2(0.7)	1.6	0.9	0.6
29	钐 Sm	96.4(3.7)	88.0(1.0)	99.0(1.5)	1.5	1.1	0.1
30	锶 Sr	103.0(0.3)	93.9(0.2)	90.7(3.3)	0.4	1.9	1.6
31	铽 Tb	104.6(5.9)	85.1(5.2)	106.9(1.6)	1.9	1.3	0.9
32	钍 Th	99.7(4.8)	112.9(1.0)	100.4(2.4)	0.6	1.3	1.7
33	铊 Tl	95.4(3.5)	103.4(1.5)	110.0(4.0)	2.0	1.4	0.7
34	铥 Tm	97.2(2.6)	98.8(1.2)	106.5(1.1)	0.1	0.3	1.3
35	钒 V	107.6(2.4)	105.0(1.2)	105.6(2.3)	1.7	1.1	0.2
36	钇 Y	97.7(3.0)	98.6(3.4)	99.3(2.0)	0.6	2.1	0.6
37	镱 Yb	97.3(2.1)	91.7(1.2)	102.1(1.3)	1.1	0.5	0.8

## 2.10 样品测定

取紫花地丁样品,按“2.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.4”项下方法测定样品中的37种无机元素,结果见表5。结果显示,19批紫花地丁中金属元素及有害元素铜和铅的检出率为100%,砷和汞的检出率分别为89.5%和10.5%,其中S10样品中汞含量为0.4 mg·kg<sup>-1</sup>,已超出限度范围,因此需引起重视,镉在所有样品中均未检出。由此可见,紫花地丁中重金属元素的检出情况较好。另外,钼元素和锶元素在19批样品检出率均为100%,且含量远远高于其他元素,钼元素的最高含量为24.8 mg·kg<sup>-1</sup>,而锶元素的含量则可高达67.6 mg·kg<sup>-1</sup>,其他表中未列出的元素均为未检出,结果见表5。

## 3 讨论

在ICP-MS测定金属元素中,干扰主要分为2类:质谱干扰和非质谱干扰。本实验通过内标溶液蠕动泵在线加入内标,回收率在85%~116%,在可接受范围内(80%~120%),消除基体抑制效应;采用动能甄别碰撞模式消除质谱干扰,用惰性碰撞气体He作为碰撞气,减少多原子化合物的干扰。微波消解中常用酸通常分为2类:非氧化性酸,如盐酸、氢氟酸、磷酸、稀硫酸和稀高氯酸;氧化性酸,如硝酸、热浓高氯酸、浓硫酸和过氧化氢。目前应用较多的酸系组合有硝酸-过氧化氢、硝酸-高氯酸和硝酸-高氯酸-过氧化氢体系<sup>[14]</sup>。高氯酸在微波消解中与有机物反应迅速,有时会发生爆炸,具有一定的危险性,故不推荐使用<sup>[15]</sup>。紫花地丁的样

表5 19批紫花地丁中37种无机元素的含量

Tab. 5 Content of 37 heavy inorganic element in 19 batches of *Viola yedoensis* Makino

序号	元素	含量/mg·kg <sup>-1</sup>																			检出率/ %
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	
1	砷 As	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	89.5
2	钡 Ba	3.8	7.6	3.7	8.4	6.7	6.1	9.0	7.0	6.1	4.1	5.2	7.2	1.0	4.4	7.7	9.5	7.1	8.1	6.2	100.0
3	铈 Ce	0.2	0.6	0.3	0.8	0.3	0.4	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.8	0.7	0.4	0.3	0.7	0.6	0.5	0.4	100.0
4	钴 Co	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	100.0
5	铬 Cr	0.5	2.9	1.8	3.7	1.6	2.0	2.4	2.7	1.2	2.1	1.0	4.3	3.9	1.9	1.4	4.5	2.2	2.3	2.2	100.0
6	铯 Cs	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.1	89.5
7	铜 Cu	1.3	2.1	2.1	2.2	2.9	2.1	2.6	2.2	1.8	2.2	1.7	2.8	2.7	2.1	1.9	2.5	2.9	1.4	2.1	100.0
8	钆 Gd	-	0.1	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-	-	0.1	-	-	-	26.3
9	汞 Hg	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5
10	镧 La	0.1	0.3	0.1	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2	100.0
11	锂 Li	0.2	0.6	0.4	0.7	0.4	0.6	0.5	0.6	0.5	0.6	0.2	0.9	0.7	0.6	0.4	0.9	0.9	0.6	0.9	100.0
12	钼 Mo	0.9	19.8	12.9	22.2	16.8	19.1	21.3	20.6	15.5	15.0	11.6	24.7	22.0	17.4	13.5	24.8	17.7	17.8	16.9	100.0
13	钕 Nd	0.1	0.4	0.2	0.5	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.5	0.4	0.2	0.2	0.5	0.4	0.3	0.3	100.0
14	镍 Ni	1.0	3.6	2.7	4.6	2.0	2.8	2.6	2.8	2.3	2.9	1.4	5.7	3.9	3.1	1.9	4.8	4.0	2.0	3.2	100.0
15	铅 Pb	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.4	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.4	100.0
16	镨 Pr	-	0.1	-	0.1	-	-	-	0.1	-	-	-	0.1	0.1	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	57.9
17	铷 Rb	10.6	7.8	3.5	8.5	10.9	1.9	7.4	5.4	7.0	4.1	10.3	4.2	7.5	2.4	7.2	8.4	4.9	3.1	6.8	100.0
18	钪 Sc	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	0.2	100.0
19	钐 Sm	-	0.1	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1	-	-	0.1	0.1	-	-	36.8
20	锶 Sr	29.9	42.9	45.9	45.8	47.4	57.6	55.4	46.2	57.0	39.2	29.2	47.8	60.8	36.8	49.3	48.3	67.6	50.9	48.1	100.0
21	钍 Th	-	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	89.5
22	铊 Tl	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	0.1	-	-	-	31.6
23	钒 V	0.2	1.3	0.9	1.5	0.6	0.9	0.9	1.0	0.7	0.9	0.4	1.8	1.2	0.9	0.6	1.6	1.0	0.5	1.1	100.0
24	钇 Y	-	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	94.7
25	镉 Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0

注:“-”表示未检出,其他表中未列出的元素均为未检出。

Note:“-”meant not detected, elements not listed in the table are not checked out.

品前处理选用硝酸-过氧化氢的酸系消解,因紫花地丁中含有多种有机物,直接加入消解溶剂微波消解可能会引起剧烈反应且消解不完全,因此在微波消解前样品用消解溶剂浸泡过夜。通过比较发现 5 mL 硝酸和 3 mL 30%的过氧化氢对紫花地丁的处理后溶液澄清消解完全且回收率能够满足要求,故选择此组合为最佳前处理条件。

中国药典 2015 年版中规定了 17 种药材的重金属及有害元素含量,铅 $\leq 5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;镉 $\leq 0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;砷 $\leq 2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;汞 $\leq 0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;铜 $\leq 20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,虽然紫花地丁未列入其中,但可参考其标准限量,由表 5 可知,这 5 种重金属及有害元素均在限度范围内。

人体的化学元素由常量元素和微量元素组成,超过人体比重万分之一的元素称为常量元素,包括钙、钾、镁、钠等;含量在人体总量万分之一以下且每日需摄入量 $<100 \text{ mg}$ 的元素称为微量元素<sup>[2,14]</sup>;微量元素又分为必需微量元素,如铜、铁、铬、锰、钴、钼等和可能必需微量元素,如硅、镍、硼、钒等,具有潜在毒性,但低剂量时可能具有功能作用的元素如铅、镉、汞、铝、铊、砷和锡等<sup>[13]</sup>。微量元素在人体中摄入过多或过少都会对身体健康产生影响,例如,铬元素的主要功能是铬(III)使胰岛素发挥正常功能,但铬元素摄入过多会导致肺癌,鼻膜穿孔,缺少则导致糖尿病,糖代谢反常,粥样动脉硬化,心血管病;钼元素的主要功能是染色体有关酶的要害部位,过多会摄入会导致龋齿、肾结石、营养不良。缺少钼元素对神经、智力发育、骨骼生长等方面都有影响,严重者会导致高发病率的食管癌。因此紫花地丁中除重金属元素的含量外,其他元素的含量也应引起重视。

#### 4 结论

本研究通过微波消解法对紫花地丁样品进行前处理,结合 ICP-MS 对 37 种无机元素进行定量分析,建立了紫花地丁中 37 种无机元素的测定方法。该方法具有简便、快速、准确的优点,可用于紫花地丁中 37 种无机元素的含量测定。

#### REFERENCES

- [1] GE Y L, TANG Z H. Trace elements and health of human body[J]. Beverage Ind(饮料工业), 2013, 16(3): 4-6.
- [2] XIONG C, LI Q, MA Q W. Recent advances in human trace element determination methods and clinical application[J]. Chin Gen Pract(中国全科医学), 2018, 21(8): 888-895.
- [3] SUN C F, GUO N. Trace element iron effects on human health[J]. Stud Trace Elem Heal(微量元素与健康研究), 2011, 28(2): 64-66.
- [4] 周媛媛. 药食同源中药资源的综合开发与利用[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2013.
- [5] 路浩. 铅镉联合对新生大鼠中枢神经系统的毒性损伤及 NAC 保护效应的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2008.
- [6] GUO H L, ZHANG S, LIU L Y, et al. Determination of 13 kinds of metal elements in 10 common Chinese materia medica injections by ICP-MS[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2015, 46(17): 2568-2572.
- [7] WU G H, CHEN A T, LI L. Application of atomic absorption spectrometry to determining trace elements and heavy metals in Chinese traditional medicine[J]. J Jiangsu Univ Sci Technol Nat Sci Ed(江苏科技大学学报: 自然科学版), 2012, 26(6): 615-623.
- [8] LIAO J. The determination of 17 elements in *Allium chinense* G. Don was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Appl Prev Med(应用预防医学), 2021, 27(1): 16-21.
- [9] 中国药典. 一部[S]. 2020: 352.
- [10] 黄坤, 钟国跃. 中药紫花地丁的鉴定方法研究进展[C]// 中华中医药学会. 中华中医药学会第十届中药鉴定学术会议暨 WHO 中药材鉴定方法和技术研讨会论文集. 2010: 159-161.
- [11] 姚秀兰, 王爱平. 中药重金属测试方法的分析及建议[J]. 微量元素与健康研究, 2012, 29(2): 25-27.
- [12] CHENG C G, WU X H, WANG S Q. Application horizontal attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy combined with principle component analysis to the identification of *Viola yedoensis* Makino and its confusable varieties[J]. Chin J Anal Chem(分析化学), 2004, 32(11): 1529-1531.
- [13] 陈燕. 电感耦合等离子体质谱法测定脉络宁注射液中重金属及有害元素铅、砷、镉、汞、铜的含量[J]. 山西医药杂志, 2011, 40(10): 1035-1036.
- [14] GAO H X, SUN S B, LIU Y L, et al. Simultaneous determination of 10 metal elements in *Angelica sinensis* and other Chinese herbal medicines[J]. Mod Prev Med(现代预防医学), 2015, 42(3): 427-428, 430.
- [15] YAN L Y, ZHENG L S. Determination of 18 elements in *Citrus* peel by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Food Saf Qual(食品安全质量检测学报), 2021, 12(3): 975-979.

收稿日期: 2021-05-24  
(本文责编: 李艳芳)