

ICP-MS法同时测定白石脂药材中27种重金属及微量元素的含量^Δ

朱仁愿^{1*}, 姬良亮¹, 张晓萍¹, 邱国玉¹, 马 潇^{2#}(1.兰州市食品药品检验所, 兰州 730050; 2.甘肃省药品检验研究院/甘肃省中藏药检验检测技术工程实验室, 兰州 730070)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2019)10-1380-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2019.10.18

摘要 目的:建立同时测定不同产地白石脂药材中27种重金属及微量元素含量的方法。方法:样品经湿法消解后,采用电感耦合等离子体质谱法进行测定。载气为氦气,碰撞气为氦气,等离子体气流速为15.0 L/min,载气流速为1.17 L/min,碰撞气体流量为5.0 mL/min,雾化器为Barbinton,采样深度为8.0 mm,雾化室温度为2℃,等离子体射频功率为1.3 kW,蠕动泵转速为30 r/min;采用全定量分析模式,测点数为3,分析时间为0.1 s,重复3次。采用PASW Statistics 18.0软件进行聚类分析。结果:27种重金属及微量元素检测质量浓度的线性范围为0~200 μg/L($r \geq 0.9965$);定量限为0.003 41~75.485 μg/L,检测限为0.001 1~24.350 0 μg/L;精密性、稳定性、重复性试验的RSD均小于7%;平均加样回收率为72.3%~129.1%,RSD为0.9%~9.4%($n=6$);铝含量为0.01~123 220.20 mg/kg,铝是含量最高的元素,锂、钠、镁、钾、钙、钒、锰、铁、钴、镍、锌、镓、硒、铷、铈、钡和铀是微量元素的主成分,可作为特征元素;26批白石脂样品可聚为4类。结论:该方法操作简便、分析快速、灵敏度高,能提高测定结果的精密性和准确性,适用于白石脂中重金属及微量元素的测定。

关键词 白石脂;不同产地;电感耦合等离子体质谱法;重金属;微量元素

Simultaneous Determination of 27 Kinds of Heavy Metals and Trace Elements in *Halloysitum album* by ICP-MS

ZHU Renyuan¹, JI Liangliang¹, ZHANG Xiaoping¹, QIU Guoyu¹, MA Xiao²(1. Lanzhou Institute for Food and Drug Control, Lanzhou 730050, China; 2. Gansu Institute for Drug Control/Gansu Inspection and Testing Technical Engineering Laboratory for Chinese Herbal and Tibetan Medicine, Lanzhou 730070, China)

- 志, 2018, 33(7):3143-3146.
- [16] 孙玲, 樊晓兰, 戴小丽. HPLC-QAMS法测定不同产地19批山茱萸中5种环烯醚萜苷类成分的含量[J]. 中国药房, 2018, 29(15):2063-2067.
- [17] 胡丹. HPLC-QAMS同时测定复方黄芩片中6种活性成分的含量[J]. 中国药房, 2018, 29(11):1510-1514.
- [18] 沈莎莎, 张振凌, 吴若男, 等. 不同炮制方法对薏苡仁抗肿瘤成分甘油三油酸酯含量的影响[J]. 时珍国医国药, 2015, 26(9):2138-2140.
- [19] 杨阳, 杜疏扬, 孙艺琦, 等. 不同产地薏苡仁中有效成分甘油三油酸酯和薏苡素的测定[J]. 中草药, 2017, 48(3):578-581.
- [20] 赵丽沙, 王娜妮, 董宇, 等. 麸炒炮制对薏苡仁中甘油三油酸酯含量的影响[J]. 浙江中医杂志, 2018, 53(3):226-227.
- [21] 田雪萍. 不同产地薏苡仁的质量评价[J]. 中医临床研究, 2011, 3(7):4-6.
- [22] 郑利, 陈丹, 曾令军, 等. UPLC-MS测定不同产地薏苡仁中甘油三油酸酯的含量[J]. 中国现代应用药学, 2014, 31(2):200-204.
- [23] 程夏倩, 周建良, 高向波, 等. HPLC-ELSD法测定破壁灵芝孢子粉中8个油脂类成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2017, 37(3):407-413.
- [24] 刘聪燕, 黄萌萌, 周静, 等. 不同产地薏苡仁药效成分含量与体外抗肿瘤活性的相关性分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(11):7-10.

^Δ 基金项目:甘肃省科技重大专项计划项目(No.17ZD2FA009)
* 高级工程师。研究方向:药物分析、中药质量控制。电话:0931-2312648。E-mail:380886244@qq.com

通信作者:主任中药师, 硕士。研究方向:中药材检验、质量评价及资源开发利用。电话:0931-7822924。E-mail:37028163@qq.com

(收稿日期:2018-09-21 修回日期:2019-04-02)

(编辑:余庆华)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for simultaneous determination of 27 kinds of heavy metals and trace elements in *Halloysitum album* from different origins. METHODS: The sample was dissolved by wet digestion. Using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), carrier gas was argon and collision gas was helium; plasma gas flow rate was 15.0 L/min; flow rate of carrier gas was 1.17 L/min and collision gas flow rate was 5.0 mL/min; atomizer was Barblinton, and sampling depth was 8.0 mm; atomizing chamber temperature was 2 °C; radio frequency power was 1.3 kW; peristaltic pump revolutions was 30 r/min. In full quantitative analysis model, the number of test points was 3, the analysis time was 0.1 s, the repetition was 3 times, clustering analysis was conducted by using PASW Statistics 18.0 software. RESULTS: The linear range of 27 kinds of heavy metals and trace elements were 0-200 μg/L ($r \geq 0.9965$); the quantitative limit was 0.003 41-75.485 μg/L and the detection limit was 0.001 1-24.350 0 μg/L. RSDs of precision, stability and repeatability tests were all less than 7%; average recovery was 72.3%-129.1% (RSD was 0.9%-9.4%, $n=6$). The content of Al was 0.01-123 220.20 mg/kg, and Al was the element with the highest content. Li, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Ba and U were the principal components of trace elements and could be used as characteristic elements; 26 batches of *Halloysitum Album* samples could be grouped into 4 categories. CONCLUSIONS: The established method is simple, fast and highly sensitive, can improve the precision and accuracy of test results, and it is suitable for the determination of heavy metals and trace elements in *Halloysitum album*.

KEYWORDS *Halloysitum album*; Different origins; ICP-MS; Heavy metals; Trace elements

白石膏(*Halloysitum album*)属于矿物药,为硅酸盐类多水高岭石族矿物多水高岭石。《新编中药志》^[1]对其药用历史进行了考证,发现白石膏始载于《神农本草经》“青赤黄白黑石膏”条,列为上品,为甘肃省地方习用药材。该药材未收录于《中国药典》历版及现行版中,仅收载于2009年版《甘肃省中药材标准》中,来源为硅酸盐类多水高岭石族矿物多水高岭石。其全年可采挖,采挖后除去杂质、泥土,挑选白色者。该药材味甘、酸,性平,无毒,具涩肠止泻、固脱、敛疮之效,用于久泻久痢、大便出血、崩漏、带下、遗精,外治疮疡不敛,湿疹脓水浸淫^[2]。白石膏主要成分为水化硅酸铝,含二氧化硅46.5%、三氧化二铝39.5%、水14.0%,但常含铁(Fe)、镁(Mg)、钙(Ca)等杂质^[3]。

重金属及微量元素作为中药材、尤其是矿物药的重要组成部分,与药材的药性、药效乃至毒副作用密切相关^[4]。高慧慧等^[5]研究表明,矿物药的毒性、药效与重金属及微量元素的溶出情况密切相关。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)作为2015年版《中国药典》(四部)中推荐的一种重金属测定方法^[6],具有灵敏度高、干扰小、线性范围宽、检测限低和同时或顺序测定多元素等特点,可在短时间内完成70多种元素的定量检测,是现代科学研究和生产中的一种重要分析测试手段,也是当前国内外普遍采用的一种痕量元素分析工具^[7]。湿法消解是目前进行元素分析的最直接、最有效、最经济的一种样品前处理手段^[8]。鉴于此,本研究以湿法消解对样品进行前处理,采用ICP-MS法对26批不同产地白石膏中锂(Li)、铍(Be)、钠(Na)、Mg、铝(Al)、钾(K)、Ca、铬(Cr)、锰(Mn)、Fe、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、砷(As)、硒(Se)、铷(Rb)、锶(Sr)、银(Ag)、镉

(Cd)、铯(Cs)、钡(Ba)、铅(Pb)、铊(Tl)、铀(U)、钒(V)等27种重金属及微量元素进行定量分析,并结合聚类分析对其进行综合评价,旨在为有效控制其质量提供参考依据。

1 材料

1.1 仪器

7900型ICP-MS仪,包括真空系统、自动进样器、四级杆、检测器、碰撞池、雾化器、离子透镜和蠕动泵等(美国Agilent公司);MS105DU型十万分之一电子天平[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];Milli-Q IQ7000型超纯水系统[密理博(中国)有限公司];SCG-4型数控恒温水浴锅(宁波新芝生物科技股份有限公司);BHW-09C型恒温消解仪(上海博通化学科技有限公司)。

1.2 试剂

27种元素混合对照品溶液(含有Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Pb、Tl、U、V,批号:K2-MEB653023,美国Inorganic Ventures公司,各元素质量浓度均为10 000 μg/L);铋(Bi)、铈(Ce)、铟(In)、镧(Lu)、铈(Rh)、钪(Sc)、铽(Tb)混合内标溶液(Part#:5188-6525,各元素质量浓度均为100 000 μg/L)和Ce、Co、Li、Mg、Tl、钇(Y)标准调谐液(Part#:5185-5959,各元素质量浓度均为1 μg/L)均由美国Agilent公司提供;氢氟酸、高氯酸均为分析纯,其余试剂均为分析纯,水为超纯水。

1.3 药材

26批白石膏药材样品经兰州市食品药品检验所张彩霞副主任中药师鉴定为硅酸盐类多水高岭石族矿物多水高岭石(Kaolinite),来源及性状见表1。

表1 药材来源及性状

Tab 1 Source and characteristics of medicinal material

编号	来源或产地	性状
S1	兰州市食品药品检验所收藏标本	类白色块状
S2	兰州市食品药品检验所收藏标本	淡黄色块状
S3	兰州市食品药品检验所收藏标本	红白相间色块状
S4	兰州市食品药品检验所收藏标本	灰黑色块状
S5	甘肃	粉白色块状
S6	甘肃	类白色块状
S7	安徽	类白色块状,间有红色条纹
S8	安徽	类白色块状,少量红色、棕色斑点
S9	安徽	类白色块状,间有棕红色条纹
S10	河南	类白色块状,少量红色斑点
S11	河南	淡粉色块状,间有棕色条纹
S12	陕西	类白色块状
S13	陕西	黑白相间色块状,少量棕色斑点
S14	陕西	粉白色块状,间有红色条纹
S15	江苏	类粉色块状,间有棕色条纹
S16	江苏	类白色块状,间有黑色、棕色条纹
S17	江苏	类白色块状,少量黑褐色斑点
S18	山东	粉色块状,间有白色、棕色条纹
S19	山东	类粉色块状,少量棕色斑点
S20	山东	类白色块状,间有红棕色条纹
S21	山西	黑白相间色块状,间有棕色斑点
S22	山西	粉色块状,少量棕色斑点
S23	湖北	类白色块状,间有黑色斑点
S24	湖北	类白色块状,间有黑色、棕色斑点
S25	湖北	类白色块状,间有红棕色条纹
S26	湖北	类白色块状,间有黑色条纹

2 方法与结果

2.1 ICP-MS条件

采用氦气碰撞反应池模式,用调谐液对仪器质量轴、分辨率、灵敏度、双电荷、氧化物进行优化。仪器参数设置:载气为氦气;碰撞气体为氦气;等离子体气流速为15.0 L/min;载气流速为1.17 L/min;碰撞气体流速为5.0 mL/min;雾化器为Barbinton;采样深度为8.0 mm;石英双通道雾化室,雾化室温度为2 ℃;等离子体射频功率为1.3 kw;蠕动泵转速为30 r/min;采用全定量分析模式^[9-12],测点数为3,分析时间为0.1 s,重复次数为3。

2.2 溶液的制备

2.2.1 混合对照品溶液 精密量取27种元素混合对照品溶液适量,用2%硝酸稀释制成Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Pb、Tl、U、V质量浓度均分别为0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、100.0、200.0 μg/L的系列混合对照品溶液。

2.2.2 混合内标溶液 精密量取混合内标溶液0.5 mL,置于100 mL量瓶中,用水稀释制成Bi、Ce、In、Lu、Rh、Sc、Tb质量浓度均为500 μg/L的混合内标溶液。

2.2.3 供试品溶液 白石脂样品捣碎,研细,取细粉约0.2 g,精密称定,置于150 mL聚四氟乙烯烧杯中,加5%氢氟酸溶液30 mL,于沸水浴上加热溶解,再加高氯酸1

mL,混匀后将溶液转移至聚四氟乙烯消解罐中,用少量水清洗烧杯内壁3次,洗液并入消解罐中,放置于恒温加热消解仪中,150 ℃加热蒸发至约1 mL,取出,放冷,置于50 mL量瓶中,用少量水洗涤聚四氟乙烯消解罐3次,洗液置于量瓶中,摇匀,作为供试品原液;取上述供试品原液1 mL用水稀释至100 mL,作为供试品稀释液1;取上述供试品原液1 mL用水稀释至1 000 mL,作为供试品稀释液2。其中,供试品原液用于测定Li、Be、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Pb、Tl、U、V,供试品稀释液1用于测定Na、Mg、K、Ca,供试品稀释液2用于测定Al、Fe。

2.2.4 空白对照溶液 不加白石脂样品细粉,其余按“2.2.3”项下供试品原液方法操作,即得空白对照溶液。

2.3 线性关系考察

取“2.2.1”项下系列质量浓度的混合对照品溶液和“2.2.2”项下混合内标溶液各适量,按“2.1”项下ICP-MS条件进样测定,记录仪器响应值。以各待测元素质量浓度(x , μg/L)为横坐标、各待测元素与内标(以Sc为内标测定Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、V,以Ce为内标测定Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr,以Rh为内标测定Ag,以In为内标测定Cd、Cs、Ba、U,以Bi为内标测定Pb、Tl)仪器响应值的比值(y)为纵坐标进行线性回归,回归方程与线性范围见表2^[13]。

2.4 定量限与检测限考察

精密吸取“2.2.4”项下空白对照溶液和混合对照品溶液(质量浓度为50.0 μg/L)适量,倍比稀释,按“2.1”项下ICP-MS条件进样测定,记录仪器响应值,以连续测定空白对照溶液仪器响应值的10倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度为定量限,以连续测定空白对照溶液仪器响应值的3倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度为检测限,结果见表2。

2.5 精密度试验

取“2.2.1”项下混合对照品溶液(质量浓度为50.0 μg/L)适量,按“2.1”项下ICP-MS条件连续进样6次,记录仪器响应值。结果,Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U仪器响应值的RSD分别为2.3%、6.1%、1.3%、1.0%、0.7%、0.8%、1.7%、0.8%、0.5%、1.0%、0.8%、0.8%、0.7%、2.0%、1.9%、3.6%、2.0%、6.6%、2.6%、1.5%、4.3%、4.7%、3.7%、1.4%、2.5%、2.0%、2.4%($n=6$),表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性试验

取“2.2.3”项下供试品溶液(编号:S5)适量,共6份,分别于室温下放置0、3、6、9、12、24 h时按“2.1”项下ICP-MS条件进样测定,记录仪器响应值。结果,Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、

表2 回归方程、线性范围、定量限及检测限

Tab 2 Regression equation, linear range, quantitation limit and detection limit

元素	回归方程	r	线性范围, μg/L	定量限, μg/L	检测限, μg/L
Li	$y=2.506 \times 10^{-4}x+9.184 \times 10^{-4}$	0.999 7	0~200.0	10.248 6	3.306 0
Be	$y=3.726 \times 10^{-4}x$	0.999 7	0~200.0	0.003 72	0.001 2
Na	$y=1.148 \times 10^{-3}x+0.197 8$	0.996 5	0~200.0	8.531 2	2.752 0
Mg	$y=4.600 \times 10^{-3}x+6.199 \times 10^{-3}$	0.999 8	0~200.0	2.591 91	0.836 1
Al	$y=1.319 \times 10^{-3}x+1.918 \times 10^{-3}$	0.999 7	0~200.0	2.272 92	0.733 2
K	$y=3.742 \times 10^{-3}x+0.491 7$	0.999 6	0~200.0	75.485	24.350 0
Ca	$y=1.059 \times 10^{-3}x+2.086 \times 10^{-4}$	0.998 5	0~200.0	4.870 1	1.571 0
V	$y=6.054 \times 10^{-3}x+2.266 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.033 48	0.010 8
Cr	$y=7.837 \times 10^{-3}x+5.784 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.093 31	0.030 1
Mn	$y=3.363 \times 10^{-2}x+2.213 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.173 91	0.056 1
Fe	$y=6.143 \times 10^{-2}x+6.318 \times 10^{-2}$	0.999 7	0~200.0	0.405 79	0.130 9
Co	$y=0.133 1x+4.465 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.013 95	0.004 5
Ni	$y=3.628 \times 10^{-2}x+3.387 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.064 79	0.020 9
Cu	$y=0.134 8x+4.669 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.019 84	0.006 4
Zn	$y=1.746 \times 10^{-2}x+7.935 \times 10^{-3}$	0.999 8	0~200.0	1.001 61	0.323 1
Ga	$y=3.640 \times 10^{-3}x+3.921 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.083 39	0.026 9
As	$y=1.305 \times 10^{-3}x+3.146 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.203 05	0.065 5
Se	$y=1.975 \times 10^{-3}x+3.695 \times 10^{-3}$	0.999 0	0~200.0	2.984 99	0.962 9
Rb	$y=4.577 \times 10^{-3}x+6.249 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.047 43	0.015 3
Sr	$y=5.192 \times 10^{-2}x+5.016 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.096 1	0.031 0
Ag	$y=8.238 \times 10^{-3}x+1.017 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.003 72	0.001 2
Cd	$y=7.805 \times 10^{-3}x+4.343 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.008 99	0.002 9
Cs	$y=1.440 \times 10^{-2}x+8.194 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.004 65	0.001 5
Ba	$y=2.756 \times 10^{-3}x+1.727 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.294 81	0.095 1
Tl	$y=1.815 \times 10^{-3}x+5.222 \times 10^{-3}$	0.999 9	0~200.0	0.011 47	0.003 7
Pb	$y=1.294 \times 10^{-3}x+2.304 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.028 52	0.009 2
U	$y=2.500 \times 10^{-3}x+1.357 \times 10^{-4}$	0.999 9	0~200.0	0.003 41	0.001 1

Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U 仪器响应值的 RSD 分别为 1.3%、5.4%、0.8%、0.2%、1.1%、2.1%、0.5%、3.1%、3.7%、2.7%、2.8%、2.6%、2.7%、1.8%、2.5%、1.4%、2.7%、4.2%、3.2%、2.4%、3.4%、3.6%、1.2%、1.0%、1.5%、0.7%、1.0% (n=6), 表明供试品溶液在室温下放置 24 h 稳定性良好。

2.7 重复性试验

精密称取白石脂样品细粉(编号:S5)适量,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下 ICP-MS 条件进样测定,记录仪器响应值,并按标准曲线法计算含量。结果, Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U 的平均含量分别为 9.95、0.23、738.05、80.03、21 620.35、1 583.37、127.97、0.45、3.57、0.98、388.99、0.60、4.85、89.66、6.76、32.70、4.78、2.09、9.30、1 006.35、0.07、0.01、0.21、229.34、0.11、64.93、2.90 mg/kg (n=6), 仪器响应值的 RSD 分别为 2.3%、2.6%、1.3%、1.0%、0.7%、0.8%、2.0%、0.5%、0.5%、0.8%、0.7%、0.6%、0.7%、1.9%、1.8%、3.7%、1.8%、5.8%、2.5%、1.5%、0.7%、0.3%、1.4%、1.4%、0.6%、2.0%、2.1% (n=6), 表明本方法重复性良好。

2.8 加样回收率试验

采用加样回收法,称取已知含量的白石脂样品细粉(编号:S5)共6份,每份约0.15 g,加入5%氢氟酸溶液30 mL,再加入50.0 μg/L 混合对照品溶液1 mL,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下 ICP-MS 条件进样测定,记录仪器响应值并计算加样回收率。结果, Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U 仪器响应值的加样回收率范围分别为 78.5%~87.3%、90.2%~92.6%、106.9%~115.8%、102.1%~106.8%、121.3%~124.1%、113.5%~121.1%、116.2%~122.7%、70.1%~77.4%、100.6%~105.9%、122.2%~128.4%、102.3%~106.9%、89.6%~95.2%、111.4%~120.1%、105.3%~118.9%、97.4%~105.7%、91.6%~112.3%、125.6%~135.5%、101.2%~111.1%、75.9%~87.6%、122.1%~131.9%、71.8%~76.5%、91.2%~119.6%、110.4%~124.4%、127.1%~129.9%、95.3%~108.7%、106.8%~117.7%、105.5%~124.0%, 平均加样回收率分别为 83.8%、91.4%、111.6%、104.6%、112.8%、118.3%、119.1%、72.3%、102.6%、125.6%、104.7%、92.7%、115.8%、112.8%、100.8%、103.6%、129.1%、106.6%、82.6%、127.3%、74.1%、111.2%、118.3%、128.5%、104.6%、111.4%、116.1%, RSD 分别为 4.5%、1.0%、3.4%、1.7%、0.9%、2.4%、2.2%、3.8%、1.8%、1.7%、1.8%、2.4%、2.5%、4.8%、2.8%、7.0%、2.7%、3.1%、5.0%、2.6%、2.3%、9.4%、5.0%、1.0%、4.7%、3.5%、5.9% (n=6)。

2.9 药材样品27种元素的含量测定

取26批白石脂样品细粉适量,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下 ICP-MS 条件进样测定,平行测定3次,记录仪器响应值并按标准曲线法计算药材样品中重金属及微量元素的含量,结果见表3。

2.10 白石脂重金属及微量元素测定数据聚类分析

采用 Excel 2007 软件汇总原始数据,结果显示, Al 含量最高,此外 Li、Na、Mg、K、Ca、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Se、Rb、Sr、Ba 和 U 是白石脂中微量元素的主成分。采用 PASW Statistics 18.0 软件,使用组间联接的聚类方法进行聚类分析,以“平方 Euclidean 距离”为度量标准,绘制不同产地白石脂中重金属及微量元素的树状图,见图1。

由图1可知,白石脂所有样品可分为4类,第一类为 S1、S2、S6、S12,第二类为 S3、S5,第三类为 S7、S8、S9、S10、S11、S14、S15、S18、S19、S20、S22、S25,第四类为 S4、S13、S16、S17、S21、S23、S24、S26。

白石脂质量,笔者建议相关部门修订白石脂质量标准,增加重金属检测项目并制定合理的限度指标。此外本研究并未对汞进行测定,有待后续研究予以完善。本研究结果还显示,Al是白石脂中含量最高的元素,以三氧化二铝的形式存在^[9],可能与白石脂发挥止泻、止血、黏膜保护作用有关;本试验个别样品的Al元素含量超出了标准曲线范围,可考虑在试验过程中,适当增加2个高浓度的对照品溶液。同时,通过白石脂中通过27种重金属及微量元素的含量测定结果可以看出,Li、Na、Mg、K、Ca、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Se、Rb、Sr、Ba和U是白石脂微量元素的主成分,可作为其特征元素,而Be、Ag、Cs和Tl的含量则相对较低。由此,考虑到试验中所用试剂对测定结果的影响,按“2.1”项下方法同时对空白溶液进行了检测,其测定结果中各元素含量与白石脂样品相比,均低于0.5%,故认为试剂无干扰^[16-20]。

3.3 测定结果的聚类分析

由图1可知,白石脂大体可以分为4类。从产地的角度来看,这种分类并不存在相关性,但是结合白石脂的性状特征发现,其分类与白石脂性状具有一定的关联性,第一类的性状特征为表面类白色或淡黄色,体轻,质略软,手摸有滑润感,轻砸破碎,断面颗粒状;第二类为表面粉白色,有大片红色或粉红色纹理,体重,质硬,不易砸碎,断面较平坦;第三类则是介于第一类和第二类之间,为类白块状集合体,间有红色或棕色条纹,其中红色矿物较第二类少,且质地比第二类略软;第四类为不规则块状,表面为黑白相间色,粗糙,或间有黄褐色条斑,体重,质硬,手摸有沙粒感。由此可见,性状特征是鉴别该药材的重要依据。

综上,本试验通过对白石脂中重金属及微量元素进行测定,为全面认识其元素的组成及其含量范围提供了数据支持,同时对修订完善白石脂质量标准、保证药材有效性和安全性提供了实验基础。

参考文献

[1] 肖培根.新编中药志:四卷[M].北京:化学工业出版社,2002:393-396.
 [2] 甘肃省食品药品监督管理局.甘肃省中药材标准:2009年版[S].兰州:甘肃文化出版社,2009:375-376.
 [3] 国家中医药管理局《中华本草》编委会.中华本草:二卷[M].上海:上海科学技术出版社,1999:332-336.
 [4] 萨日娜,王丽霞,陈雯,等.20种风药中7种无机元素含量及其相关性研究[J].中国中医药信息杂志,2018,25

(5):90-95.

[5] 高慧慧,杨立梅,张超,等. ICP-MS法测定赤石脂煅制前后21种可溶性无机元素[J].中成药,2016,38(6):1346-1350.
 [6] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:206-207,523.
 [7] 张平,马潇,张明童,等. ICP-MS分析不同产地侧柏叶中18种重金属及微量元素[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(7):75-81.
 [8] 王欣美,吴思霖,杨仁康,等.快速湿法消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定紫菜中铅、砷、汞、镉含量[J].中国卫生检验杂志,2018,28(23):2835-2837.
 [9] 严赞,王娟,罗轶.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定健骨注射液中微量元素的含量[J].中国药房,2016,27(36):5153-5155.
 [10] 刘永利,苏建,范圣浩,等. ICP-MS法测定血栓通注射剂中14种重金属元素含量[J].中医药导报,2016,22(14):51-53.
 [11] 陈喆.ICP-MS测定螺旋藻保健品中16种稀土元素的含量[J].海峡药学,2016,28(11):52-55.
 [12] 高斯祺,刘芳.ICP-MS法测定9种降压类中药材中的微量元素[J].湖南农业科学,2017(4):101-103.
 [13] 林红强,谭静,王涵,等. ICP-MS法同时测定林下西洋参和园地栽培西洋参中14种微量元素的含量[J].中国药房,2018,19(16):2203-2208.
 [14] 陈蓉,李阳,白静,等.湿法消解电感耦合等离子体质谱法测定冬虫夏草产区土壤铅、砷、铬、镉、铜含量[J].成都中医药大学学报,2018,41(4):3-5,11.
 [15] 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,2015:87,302.
 [16] 付娟,张海弢,杨素德,等.基于ICP-MS法分析九味熄风颗粒中25种重金属及微量元素[J].中草药,2015,46(21):3185-3189.
 [17] 张先彩,张春华,黄晓兰,等. ICP-MS法测定英德红茶中的45种元素[J].食品与机械,2018,34(2):62-66,96.
 [18] 张昂,王飞,钟亚莉,等.微量乙醇对59种无机元素ICP-MS行为的影响[J].分析试验室,2018,37(3):275-279.
 [19] 邓建,李浩洋,李蓉,等. ICP-AES和ICP-MS测定稻壳中的14种化学元素[J].食品工业,2017,38(7):301-304.
 [20] 张源和,何敬愉,马娜,等. ICP-MS法测定刺梨和无籽刺梨果实中有害重金属元素[J].食品工业,2017,38(3):283-286.

(收稿日期:2018-09-05 修回日期:2019-04-12)

(编辑:余庆华)