

ICP-MS 分析不同产地侧柏叶中 18 种重金属及微量元素

张平^{1,2}, 马潇^{1,2}, 张明童^{1,2}, 李冬华^{1,2}, 杨静^{1,2}, 王娟弟^{1,2}, 杨平荣^{1,2}, 王晓琳^{3,4*}

(1. 甘肃省药品检验研究院, 兰州 730070; 2. 甘肃省中藏药检验检测工程技术实验室, 兰州 730070;
3. 甘肃省中医院, 兰州 730050; 4. 甘肃省中医药研究院, 兰州 730050)

[摘要] **目的:**建立采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定中药材侧柏叶中 18 种重金属及微量元素(Pb, TI, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be, Ge, In)的方法,该方法的建立对全面修订完善侧柏叶质量标准,提高侧柏叶质量控制水平提供实验基础。**方法:**侧柏叶样品经微波消解后,18 种元素中质量 <100 的元素采用 Ge 作为内标,质量 >100 的元素采用 In 作为内标,采用 ICP-MS 法进行测定。**结果:**检测的 Pb, TI, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be 18 种元素线性关系良好,相关系数 $R^2 \geq 0.974 6$,各元素的检出限在 $0.224 \sim 1.792 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,回收率在 81.0% ~ 117.1%。测定来自不同产地 63 批侧柏叶样品, Hg, Cu, Cd, Sb 4 种元素的量均较低, As 均未检出, Ba 有部分样品超出限度要求, Pb 绝大部分样品超出限度要求, Al 超出限度范围较高,分析测定结果, Ni, Cr, Mn, Al, Cu, Ba 是侧柏叶无机元素的主成分,可作为特征元素,来自不同产区的侧柏叶样品表现出一定的聚类性特征。**结论:**建立的方法操作简便,分析速度快,灵敏度高,内标法更能提高测定结果的精密度和准确性,该方法适用于中药材侧柏叶中重金属及微量元素的测定。

[关键词] 侧柏叶; 重金属; 微量元素; 电感耦合等离子体质谱; 微波消解

[中图分类号] R284.1; R22; R2-03; R282.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)07-0075-07

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20180615

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171226.1334.011.html>

[网络出版时间] 2017-12-27 14:49

Determination and Analysis of Trace Elements and Heavy Metals Content in Platycladi Cacumen from Different Origins by ICP-MS

ZHANG Ping^{1,2}, MA Xiao^{1,2}, ZHANG Ming-tong^{1,2}, LI Dong-hua^{1,2}, YANG Jing^{1,2},
WANG Juan-di^{1,2}, YANG Ping-rong^{1,2}, WANG Xiao-lin^{3,4*}

(1. Gansu Institute for Drug Control, Lanzhou 730070 China;

2. Gansu Tibetan Medicine in the Examination Engineering Laboratory, Lanzhou 730070, China;

3. Gansu Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine (TCM), Lanzhou 730050, China;

4. Gansu Institute of TCM, Lanzhou 730050, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for the simultaneous determination and analysis of 18 trace elements and heavy metals in Platycladi Cacumen, including Pb, TI, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be, Ge and In by using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), and provide an experimental basis for revising and improving the quality standard of the Platycladi Cacumen and improving the quality control of the Platycladi Cacumen. **Method:** After the samples were digested via microwave, Ge was used as the internal standard for the elements with the mass number of less than 100, and In was used as the internal standard for the elements with the mass number of more than 100 to analyze the contents of the 18 trace elements and heavy metals by using ICP-MS. **Result:** The detection limits of the 18 elements were in

[收稿日期] 20170623(014)

[基金项目] 名贵中药资源可持续利用能力建设项目(2060302-1508-13)

[第一作者] 张平, 主管中药师, 从事中药材鉴定与检验, 中药材藏药质量标准控制和评价, Tel:0931-7822987, E-mail:58735870@qq.com

[通信作者] * 王晓琳, 硕士, 执业中药师, 主管中药师, 从事中药炮制及制剂质量标准研究, E-mail: 253656393@qq.com

the range of $0.224-1.792 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The 18 trace elements and heavy metals showed the good linearity in the selected concentration ranges ($R^2 \geq 0.9746$), with the average recovery from 81.0% -117.1%. In the determination of 63 batches of Platycladi Cacumen samples from different regions, four elements of Hg, Cu, Cd and Sb were low, As was not detected, some of Ba samples exceeded the limit, most of Pb samples was beyond the limit, Al was far beyond the limit; Ni, Cr, Mn, Al, Cu and Ba were the main inorganic elements in Platycladi Cacumen, which can be used as the characteristic elements; and Platycladi Cacumen samples from different regions showed some clustering characteristics. **Conclusion:** The established method is simple with fast analysis and high sensitivity; the internal standard method can improve the precision and accuracy of test results, and the method is suitable for determination of heavy metals and trace elements in Platycladi Cacumen.

[Key words] Platycladi Cacumen; heavy metals; trace elements; ICP-MS; microwave digestion

侧柏^[1]又名扁柏、香柏、柏树、柏子树、柏叶,属常绿乔木,树龄长达数百年,被称为“百木之长”,《本草纲目》中有“入药惟取叶扁而侧生者”的说法。侧柏叶自汉代沿用至今,始载于《神农本草经》并列为木部上品,是一剂重要的传统治血良药,具有凉血止血、化痰止咳、生发乌发功效,常用于吐血、鼻出血、咳血、便血、崩漏下血、肺热咳嗽、血热脱发、须发早白^[2-4]。侧柏叶内主要含有杜松酸、侧柏酮等,以及丁香油烯、松柏苦味素、鞣质树脂,还含有钾、钠、氮、磷、钙、镁、锰、锌等微量元素和维生素 C 等保健成分^[5]。

药材中的微量元素常作为评价药材质量的特征指标之一,目前对中药的重金属测定方法主要有原子吸收光谱法(AAS),原子荧光光谱法(AFS),电感耦合等离子体光谱法(ICP-AES),电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。常规的分析方法如 AAS, AFS 存在分析速度慢,检出限高而难以达到分析要求,使用量减少,而 ICP-MS 法具有灵敏度高、干扰小、线性范围宽、检出限低和同时或顺序测定多元素等特点。现代的 ICP-MS 光谱仪可以在不到 1 min 内消耗样品溶液 < 1 mL 就完成 70 多种元素的定量测定,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。

侧柏叶中的微量元素与其疗效有密切关系,有文献报道过采用空气-乙炔火焰原子吸收测定法和等离子体发射光谱法,测定侧柏叶中微量元素,但侧柏叶样品产地仅有 3 个, TI, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Ag, Mo, Se, As, Al, Be 未见报道^[6-7]。本实验采用微波消解, ICP-MS 法测定了 63 批国内不同产地的侧柏叶药材样品中 18 种重金属及微量元素,即 Pb, TI, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be, 为侧柏叶中无机元素测定方法提供更多实验支持。

1 材料

Milestone ETHOS A 型高压微波消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司), Mettler AE240 型电子分析天平(德国梅特勒公司), Molecular 系列摩尔超纯水仪(重庆摩尔水处理设备有限公司), Agilent ICP-MS 7700e 型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技股份有限公司)。

Pb, TI, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be 单元素对照品溶液(质量浓度均为 $1000 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 批号分别为 161211, 160761, 161111, 164029, 160520, 160255, 160993, 161268, 160614, 160179, 160355, 160420, 161110, 160256, 161271, 160131, 160347, 160245)均购自坛墨质检-国家标准物质中心;标准调谐液(含 Ce, Co, Li, Mg, Ti, Y, 质量浓度均为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 编号 5190-0465, 美国 Agilent 公司);硝酸(德国默克公司)优级纯;氩气、氦气(99.999%, 兰州西联化工供应站);水为超纯水。

收集国内不同产地的侧柏叶药材样品 63 批, 编号及来源见表 1, 侧柏叶经甘肃省药品检验研究院宋平顺主任药师鉴定为柏科植物侧柏 *Platycladus orientalis* 的干燥枝梢和叶。

2 方法与结果

2.1 ICP-MS 工作条件^[8-11] 采用氦气碰撞反应池模式, 用 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Li, Co, Y, Ce, Tl, Mg 的调谐溶液对仪器条件进行优化, 对其质量轴、分辨率、灵敏度、双电荷、氧化物进行调谐。仪器参数设置, 载气氩气, 氦气为碰撞气体, 等离子体流量为 $15 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采样深度 8.00 mm, 载气体积流量 $1.0 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 雾化器为 Barbinton, 石英双通道雾化室, 等离子体射频功率 1.55 kW, 碰撞模式为氦气流量 $4.5 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 蠕动泵转数为 $30 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 分析模式为全定量。

表 1 侧柏叶样品编号及来源

Table 1 Sample number and source of *Platycladi Cacumen*

No.	来源	No.	来源	No.	来源
1	山西省天镇县新城	22	重庆市武隆县土地乡沿昌河电站	43	河南省戌阳县
2	湖南省益阳市安化县乐宁乡快马岭村	23	河北省邢台县石店村	44	河南省驻马店市遂平县蝎子沟
3	湖南省凤凰县兴隆乡燕山	24	河北省井陘县威州镇新蒿亭村	45	河南省濮阳县八公桥镇燕寨村
4	湖南省怀化市通道县临口乡所里村凹门五组	25	湖南省长沙市浏阳县大周山同幸村	46	河南省汝阳县
5	湖南省怀化市阮陵县深溪口乡卢家湾村	26	湖南省桂东县	47	安徽省全椒县玉屏山凤凰山北坡
6	山西省保德县东关镇	27	湖南省张家界市慈利县东岳观镇大岩村	48	安徽省太和县桑营镇漚南村
7	山西省清徐县东马峪	28	湖南省常德市临澧县太浮乡双福村	49	安徽潜山县黄柏镇黄柏村
8	湖南省宁远县禾亭镇长江头螺狮岭	29	湖南省株洲市炎陵县大院乡小院村	50	安徽省和县善厚镇王庄村
9	山西省阳城县町店镇刘腰村	30	湖南省安阳市平江县	51	安徽省含山县运漕镇新河村
10	山西省洪洞县明姜镇长畛里村	31	河北省内邱县獐么乡米家沟村	52	山西省永济县万固寺后的中条山
11	山西省应县镇子梁乡龙首山	32	河北省禅房乡前欠村	53	山西省方山县圪洞镇
12	山西省定襄县白村	33	河北省行唐县口头镇乌庄村	54	山西省清徐县桐峪乡莲花岩
13	山西省武乡县丰州镇龙湖	34	甘肃省合水县	55	山西省临县西山
14	山西省万荣县万泉乡孤峰山山门边	35	河北省内邱县獐么乡米家沟村	56	山西省昔阳县大寨镇大寨
15	海南省海口市琼山区海南师范大学	36	湖南省溆浦县舒溪溪乡竹坡坳皱组	57	湖南省保靖县白云山自然保护区
16	海南省临高县	37	河南省焦作市温县祥云镇	58	湖南省张家界市桑植县河口乡
17	海南省海口市瑞溪镇	38	河南省内乡县	59	湖南省凤凰县官庄乡黄栗村
18	山西省壶关县龙泉镇南关村	39	河南省洛宁县	60	山西省襄汾县南贾沟
19	河北省涞源县上庄乡沙岭村	40	河南省襄城县紫云镇	61	山西省长子县乔麦山
20	重庆市巫山铜鼓镇鲍田村	41	河南省郸城县洺南办事处花卉园	62	山西省右玉县威远镇威远村
21	重庆市奉节县兴隆镇四十二坎水库	42	河南省灵宝县焦村镇西册村	63	山西省永和县十一湾

2.2 对照品溶液的制备 精密移取适量的混合对照品溶液,用水溶液稀释制成含 Pb, Ti, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be 质量浓度均为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品储备液。精密移取对照品储备液,用 2% 硝酸溶液依次稀释,配制含上述各元素质量浓度分别为 2.0, 5.0, 10.0, 50.0, 100.0, 200.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品溶液。精密移取适量的 Hg 单元素对照溶液,用 2% 硝酸溶液稀释,配制质量浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,作为 Hg 的对照品储备液,精密量取 Hg 对照品储备液,用 2% 硝酸溶液稀释,制成质量浓度分别为 2.0, 5.0, 10.0, 50.0, 100.0, 200.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品溶液(临用时现配)。

2.3 内标溶液的制备 分别精密量取适量的 Ge 和 In 单元素对照溶液,用 2% 硝酸溶液稀释,配制质量浓度分别为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合对照溶液,作为内标溶液。

2.4 供试品溶液的制备 取侧柏叶样品粉末约 0.3 g,精密称定,放于聚四氟乙烯消解罐中,加入硝

酸 8 mL,混匀,待无气泡后,放置于微波消解仪中,消解功率为 1 000 W,在 25 min 内温度升至 $185 \text{ }^\circ\text{C}$,消解时间为 20 min。取出,待蒸气挥尽后,转入 25 mL 量瓶中,用少量水洗涤消解罐,洗涤 3 次,洗液同时合并于量瓶中,摇匀,即得。同方法制得试剂空白溶液。

2.5 测定方法 测定 Pb, Ti, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be 共 18 种元素,其中质量 < 100 的元素采用 Ge 作为内标,质量 > 100 的元素采用 In 作为内标。

对样品进行检测分析时,内标进样管置于内标溶液中,仪器样品管插入浓度由低到高的对照品溶液中,依次进行测定。以对照品的浓度为横坐标,测量值(3 次读数的平均值)为纵坐标,绘制标准曲线。将仪器的样品管放于供试品溶液中,测定。根据标准曲线计算,即得相应的质量浓度。

2.6 标准曲线的绘制 取 2.2 项下配置的不同浓度的混合标准溶液、不同浓度的 Hg 单元素对照溶液以及内标液,根据 2.5 项下测定法进行测定。以对照品的浓度为横坐标,测量值(3 次读数的平均

值)为纵坐标,绘制标准曲线,得到各元素的线性方程及相关系数。结果见表 2。

表 2 各元素的线性关系、检出限、精密度及重复性试验

Table 2 Linear relationship, detection limit, precision and repeatability test results of each element

元素	回归方程	<i>r</i>	检出限 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	精密度 RSD/%	重复性试验	
					测定值 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	RSD /%
Be	$Y=48.2310X+48.8900$	0.9879	1.1420	2.2	0.008	-
Al	$Y=120.5090X+637.8000$	0.9913	1.7920	3.8	54.508	7.6
Cr	$Y=11624.6894X+13159.5500$	0.9895	0.4056	1.5	0.600	3.5
Mn	$Y=3987.8975X+4761.8367$	0.9883	0.3385	2.1	10.906	2.1
Ni	$Y=6236.3334X+9079.1167$	0.9887	0.3656	1.7	1.286	4.6
Cu	$Y=17086.8968X+33918.5767$	0.9890	0.2933	1.8	2.112	6.5
As	$Y=361.2634X+290764.4533$	0.9907	0.1888	1.9	-	-
Se	$Y=65.0143X+61.1133$	0.9897	0.7892	3.9	0.039	2.2
Mo	$Y=7046.5012X+7142.7233$	0.9888	0.4644	2.7	0.324	5.8
Ag	$Y=7664.2277X+10055.4067$	0.9741	0.5956	3.1	0.024	3.6
Cd	$Y=2875.1535X+2760.5733$	0.9887	0.3847	1.1	0.056	2.5
Sn	$Y=4894.7666X+4710.7367$	0.9894	0.4134	2.9	0.019	2.9
Sb	$Y=6335.1166X+7935.3200$	0.9887	0.3471	4.5	0.024	-
Ba	$Y=1884.2216X+2080.1667$	0.9889	0.2245	2.0	8.251	5.6
Dy	$Y=8840.8043X+1926.8233$	0.9859	0.2381	3.3	0.006	-
Hg	$Y=1369.4034X+2858.0767$	0.9894	0.3197	1.9	0.012	-
Tl	$Y=3230.6951X+4477.3700$	0.9885	0.2306	2.5	0.031	6.8
Pb	$Y=324.3966X+328.8967$	0.9799	0.2567	2.5	1.048	4.9

2.7 方法检出限 检出限采用基于响应值的标准偏差和标准曲线斜率而定义的检出限: $DL = 3.3\delta/S$ (δ 响应值的偏差; S 标准曲线的斜率)。对已知浓度样品溶液,重复进样测定(不少于 6 次),计算峰面积值的偏差。

2.8 精密度试验 取 2.2 项下配制的混合对照溶液, Hg 单元素对照溶液以及内标溶液,连续进样 6 次,精密度 RSD 在 1.1% ~ 4.5%,结果见表 2。

2.9 重复性试验 取侧柏叶样品(1 号),精密称定,根据 2.4 项下方法,平行制备 6 份供试品溶液,测定结果见表 2。

2.10 稳定性试验 取侧柏叶样品(1 号),精密称定,按照 2.4 项下方法制备供试品溶液,分别于 0, 1, 2, 4, 6, 10, 12 h 测定,得各元素 RSD,结果见表 2。

2.11 加样回收率试验 取已知含量的侧柏叶样品,分别精密加入各元素 70%, 50%, 30% 量的混合对照品溶液,按 2.4 项下方法,平行制备 6 份供试品

溶液,进样分析,计算各元素的回收率, Pb, Tl, Hg, Dy, Ba, Sb, Sn, Cd, Ag, Mo, Se, As, Cu, Ni, Mn, Cr, Al, Be 共 18 种元素平均回收率为 81.0% ~ 117.1%, RSD 1% ~ 4.5%,该方法准确可靠,能基本满足样品中各元素的分析测定。

2.12 样品的测定 取侧柏叶样品按 2.4 项下方法制备供试品溶液,按 2.5 项下方法测定样品中的 18 种元素,结果见表 3。

2.13 测定数据进行聚类分析 以 18 种微量元素含量为变量, 63 批不同产地侧柏叶为个案,采用组间联接的聚类方法,平方 Euclidean 距离为度量标准,绘制不同产地侧柏叶微量元素的树状图,明确不同产地侧柏叶中微量元素的关系,分析侧柏叶药材中主要无机元素含量与其道地性之间的关系。测定数据利用 SPSS 18.0 软件分析,结果显示, Ni, Cr, Mn, Al, Cu, Ba 是侧柏叶无机元素的主成分,并可作为其特征元素。同时,来自不同产区的侧柏叶样品

表 3 63 批次侧柏叶中各种元素含量检测

Table 3 Element test of 63 batches of *Platycladi Cacumen*

mg·kg⁻¹

批次	Be	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	Pb	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Dy	Hg	Tl
1	0.008	54.508	0.600	10.905	1.285	2.112	1.048	0.039	0.324	0.024	0.056	0.019	0.024	8.251	0.006	0.012	0.031
2	0.019	75.861	0.619	89.951	1.571	2.119	8.505	0.121	0.033	0.057	0.012	0.091	0.270	41.535	0.003	0.033	0.535
3	0.014	94.295	0.778	27.772	1.281	1.957	3.982	0.109	0.013	0.032	0.012	0.034	0.158	21.633	0.001	0.035	0.112
4	0.003	62.052	0.334	28.646	2.317	2.328	9.115	0.100	0.001	0.025	0.177	0.012	0.659	42.408	0.002	0.021	0.034
5	0.005	70.172	0.472	13.828	1.162	2.228	11.659	0.071	0.009	0.012	0.062	0.032	0.026	12.041	0.029	0.024	0.025
6	0.012	340.822	2.121	31.441	2.350	2.249	15.679	0.041	0.265	0.036	0.052	0.356	0.359	13.233	0.028	0.001	0.005
7	0.041	350.222	2.426	26.994	2.469	1.907	41.175	0.188	0.058	0.032	0.035	0.035	0.095	11.275	0.032	0.019	0.135
8	0.045	129.124	0.735	16.119	1.000	2.078	183.679	0.073	0.032	0.036	0.145	0.311	0.163	3.312	0.025	0.044	1.054
9	0.034	167.899	0.780	27.413	1.076	2.097	31.447	0.042	0.024	0.025	0.044	0.011	0.364	10.682	0.002	0.013	0.084
10	0.023	191.711	1.412	25.470	1.528	1.206	41.270	0.031	0.014	0.015	0.032	0.125	0.025	12.451	0.009	0.035	0.039
11	0.021	202.970	2.274	19.857	2.905	1.778	10.882	0.046	0.231	0.016	0.032	0.035	0.258	15.909	0.010	0.041	0.664
12	0.026	181.427	1.534	22.473	1.551	1.729	24.937	0.004	0.064	0.025	0.052	0.035	0.165	11.305	0.014	0.021	0.258
13	0.034	150.031	1.071	26.214	1.212	1.610	43.140	0.001	0.038	0.024	0.012	0.025	0.115	8.952	0.001	0.035	0.625
14	0.016	232.697	1.705	15.464	2.762	1.867	62.358	0.010	0.060	0.036	0.005	0.015	0.135	11.448	0.014	0.042	0.046
15	0.036	110.895	1.503	8.166	2.819	2.267	93.357	0.033	0.048	0.038	0.051	0.106	0.115	21.065	0.025	0.037	0.031
16	0.036	82.496	0.944	5.430	4.279	2.433	51.788	0.038	0.021	0.031	0.092	0.060	0.205	14.612	0.036	0.032	0.039
17	0.024	129.670	1.078	10.136	1.606	2.253	90.302	0.047	0.089	0.021	0.082	0.169	0.138	25.209	0.089	0.019	0.030
18	0.043	125.866	0.869	16.772	1.517	1.254	61.596	0.030	0.082	0.015	0.084	0.398	0.138	4.554	0.001	0.028	0.015
19	0.015	280.931	1.699	17.159	2.704	1.662	59.106	0.038	0.068	0.006	0.035	0.018	0.159	7.275	0.021	0.023	0.085
20	0.034	48.450	0.550	16.342	1.253	1.777	16.858	0.039	0.172	0.018	0.002	0.010	0.121	6.265	0.352	0.024	0.529
21	0.054	273.154	3.582	20.861	4.499	1.839	152.665	0.114	0.212	0.009	0.138	0.075	0.003	13.650	0.026	0.031	0.091
22	0.014	137.893	0.865	35.300	2.312	2.082	72.774	0.062	0.098	0.021	0.325	0.035	0.185	16.666	0.015	0.027	0.004
23	0.024	434.557	3.228	31.212	3.459	2.322	381.270	0.161	0.048	0.035	0.081	0.056	0.002	16.173	0.043	0.037	0.353
24	0.025	285.789	3.326	23.039	3.302	1.692	152.543	0.029	0.058	0.005	0.084	0.025	0.106	8.665	0.026	0.021	0.071
25	0.035	69.700	0.417	33.627	1.959	2.858	55.408	0.021	0.025	0.082	0.003	0.159	0.064	15.375	0.321	0.025	0.007
26	0.039	87.144	0.511	105.418	4.537	2.490	88.573	0.221	0.036	0.092	0.422	0.017	0.015	89.561	0.210	0.032	0.006
27	0.025	121.233	0.855	16.094	1.093	1.650	123.907	0.072	0.081	0.085	0.033	0.080	0.082	7.172	0.058	0.015	0.091
28	0.015	89.369	0.739	17.316	1.338	1.803	61.197	0.109	0.019	0.026	0.024	0.026	0.039	18.931	0.007	0.005	0.028
29	0.002	245.447	3.150	23.563	5.071	1.692	174.305	0.061	0.024	0.045	0.035	0.004	0.108	6.443	0.022	0.009	0.047
30	0.042	121.183	1.045	30.726	1.837	1.943	75.269	0.062	0.028	0.065	0.263	0.014	0.057	13.921	0.019	0.099	0.022
31	0.039	259.990	2.850	22.723	3.722	2.114	272.544	0.146	0.005	0.082	0.013	0.009	0.035	15.499	0.051	0.025	0.177
32	0.006	271.284	3.244	28.955	5.139	2.205	317.528	0.070	0.009	0.065	0.012	0.082	0.065	11.159	0.022	0.031	0.182
33	0.038	362.806	4.586	26.470	5.355	1.971	192.292	0.042	0.081	0.042	0.054	0.007	0.057	10.254	0.041	0.005	0.101
34	0.026	184.950	1.758	32.188	2.548	1.957	78.195	0.036	0.115	0.062	0.051	0.025	0.158	11.175	0.010	0.015	0.128
35	0.016	222.593	1.959	25.022	2.603	2.027	379.337	0.075	0.074	0.042	0.032	0.028	0.105	14.823	0.023	0.038	0.359
36	0.002	121.328	0.848	31.592	2.102	2.070	147.484	0.050	0.065	0.082	0.023	0.043	0.019	19.962	0.002	0.781	0.088
37	0.062	225.449	2.263	13.559	2.369	2.393	213.292	0.102	0.264	0.047	0.058	0.095	0.016	8.551	0.016	0.043	0.034
38	0.075	257.219	1.401	11.109	2.356	1.439	40.251	0.065	0.040	0.049	0.024	0.052	0.005	7.437	0.007	0.005	0.043
39	0.008	203.722	1.953	15.695	1.527	2.217	58.971	0.028	0.193	0.032	0.064	0.011	0.115	10.560	0.011	0.101	0.246
40	0.025	538.848	8.564	36.102	8.059	2.272	14.147	0.085	0.067	0.051	0.104	0.127	0.108	17.057	0.042	0.021	0.185
41	0.018	637.548	4.621	17.601	5.026	2.070	14.320	0.102	0.040	0.053	0.023	0.146	0.137	13.959	0.045	0.021	0.220
42	0.098	210.465	1.331	11.696	2.815	2.610	33.683	0.025	0.093	0.082	0.134	0.025	0.128	7.809	0.006	0.325	0.402
43	0.180	202.014	0.896	32.595	1.475	1.439	21.302	0.043	1.462	0.032	0.242	0.015	0.168	104.561	0.033	0.025	0.181
44	0.016	195.739	1.371	16.365	2.641	2.183	2.864	0.024	0.041	0.072	0.099	0.053	0.151	23.295	0.018	0.205	0.116

续表 3

批次	Be	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	Pb	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Dy	Hg	Tl
45	0.035	132.977	0.893	13.405	1.098	2.907	0.848	0.036	0.259	0.052	0.067	0.035	0.136	11.636	0.078	0.014	0.055
46	0.012	208.025	1.206	33.201	1.341	1.517	4.652	0.052	1.612	0.081	0.266	0.027	0.125	109.959	0.031	0.034	1.433
47	0.055	879.040	8.007	51.392	8.008	5.296	8.810	0.257	0.489	0.166	0.139	0.547	0.150	39.525	0.103	0.165	0.127
48	0.048	1303.359	4.619	38.795	4.927	4.027	9.557	0.311	0.374	0.102	0.198	0.392	0.127	37.245	0.130	0.157	0.066
49	0.049	209.470	1.522	39.717	4.832	3.027	3.353	0.103	0.320	0.048	0.278	0.197	0.057	120.744	0.053	0.119	0.080
50	0.036	698.990	5.502	49.557	5.090	5.199	10.087	0.275	0.324	0.108	0.119	0.423	0.143	24.369	0.089	0.201	0.105
51	0.011	615.361	5.385	31.123	5.085	6.436	7.976	0.185	0.296	0.070	0.216	0.406	0.140	34.825	0.072	0.123	0.062
52	0.021	495.011	8.353	63.000	7.197	3.339	5.267	0.144	0.371	0.041	0.105	0.278	0.082	31.264	0.054	0.082	0.032
53	0.116	3087.788	14.702	92.375	10.287	5.283	7.963	1.097	0.520	0.091	0.116	0.547	0.107	41.173	0.382	0.529	0.074
54	0.006	287.018	1.862	49.783	6.974	4.146	7.316	0.130	0.265	0.090	0.054	0.282	0.043	71.937	0.354	0.149	0.019
55	0.018	586.193	3.361	74.474	6.577	3.000	4.954	0.129	0.322	0.034	0.055	0.201	0.045	41.660	0.660	0.124	0.023
56	0.029	1126.593	8.757	28.636	15.629	4.495	6.482	0.297	0.257	0.051	0.081	0.255	0.084	26.468	0.095	0.071	0.033
57	0.008	244.975	1.500	56.358	5.335	3.814	10.714	0.389	0.129	0.063	0.208	0.403	0.185	30.962	0.095	0.106	0.061
58	0.026	227.605	1.886	49.013	5.886	8.090	1.824	0.200	0.281	0.023	0.182	0.151	0.041	36.454	0.034	0.154	0.033
59	0.030	629.566	3.374	56.607	6.115	3.594	10.197	0.286	0.332	0.073	0.444	0.807	0.336	37.784	0.094	0.947	0.083
60	0.041	872.097	10.110	64.607	13.671	6.083	15.902	0.317	0.434	0.112	0.190	0.496	0.146	22.494	0.104	0.107	0.050
61	0.028	617.953	3.648	30.467	5.364	4.071	8.505	0.183	0.151	0.048	0.147	0.219	0.104	22.637	0.071	0.052	0.048
62	0.009	593.416	4.204	49.445	17.445	2.596	2.447	0.085	0.249	0.018	0.097	0.126	0.018	35.130	0.077	0.056	0.018
63	0.008	600.900	2.987	75.031	6.070	3.485	3.787	0.136	0.966	0.034	0.075	0.152	0.034	71.522	0.076	0.059	0.018

注:重金属 As 在 63 批侧柏叶中均未检出。

表现出一定的聚类性特征。结果见图 1。可以看出侧柏叶微量元素按分不同产地聚类为 3 类,河南、山西、河北样品聚为第一类,重庆、湖南、安徽样品聚为第二类,海南样品聚为第三类。按地域分第一类为北方地区,第二、三类为南方地区。聚类分析结果反应出我国土壤、水质、气候等环境因素的地区差异明显。

3 讨论

3.1 方法的选择 在进行 ICP-MS 分析过程中,待测元素的信号由于基体效应出现降低或增强的情况,为消除基体效应的影响,应选用适当内标元素进行校正。实验过程中比较了外标法和内标法 2 种测定方法,结果内标法更能提高测定结果的精密度和准确性。

3.2 湿法消解样品体系的考察 对微波消解样品的条件进行了考察,分别选取了不同酸,如高氯酸体系、盐酸体系、硝酸和双氧水体系等进行消解实验比较,从测定结果看选用硝酸和双氧水体系具备完全对样品消解、对环境污染小、仪器损伤低、基质离子干扰小等优点。同时对硝酸的消解用量也进行了比较和考察,最后选择硝酸用量 8 mL,双氧水用量

5 mL 体系,程序升温消解方法。

3.3 所测样品中各元素结果分析 对文中所测元素进行分类,人体必需微量元素为 Mo, Cu, Mn, TI, Sn, Se, Ni, 有害微量元素为 Pb, Hg, As, Cr, Ba, Cd, Sb, Al, 其他元素为 Ag, Dy, Be。从测定结果看,人体必需微量元素 Mo, Cu, Mn, TI, Sn, Se, Ni 的元素的量均在合适范围内。

根据 2015 年版《中国药典》三七、黄芪、甘草项下重金属及有害元素的限度指标,即铅不得超过 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;镉不得超过 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;砷不得超过 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;汞不得超过 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;铜不得超过 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,参照比较侧柏叶中有害微量元素的含量,本实验测定的 63 批侧柏叶中, Hg, Cu, Cd, Sb 4 种元素的量均较低或未检出, As 均未检出, Ba 有部分样品超出限度要求, Pb 绝大部分样品超出限度要求, Al 超出限度范围较高。

同类中药材微量元素含量差异,可反应出我国土壤、水质、气候等环境因素的地区差异。中药材重金属污染现状不容乐观,应当引起药材使用单位的注意。减少中药材的重金属污染是从源头上保证中药材质量,保障中药用药安全的重要指标。本文对

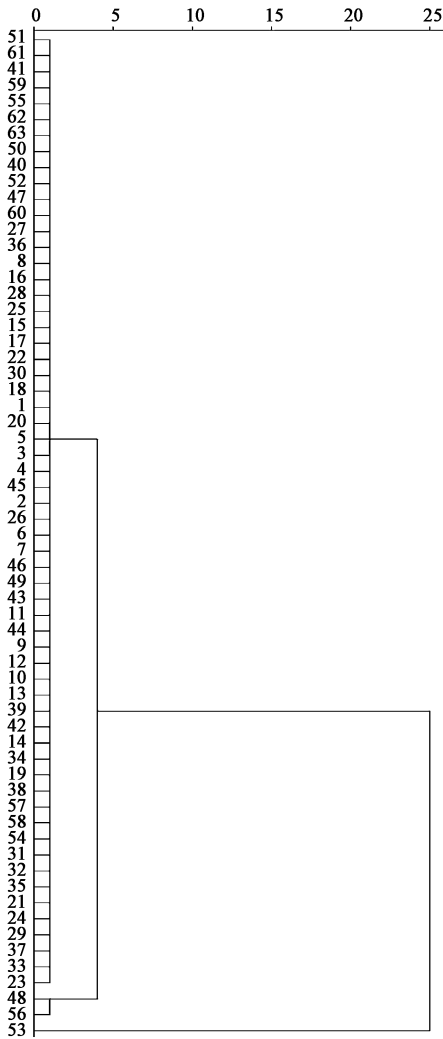


图 1 不同产地侧柏叶各元素树状聚类分析
Fig. 1 Cluster analysis diagram of element in 63 batches of Platycladi Cacumen

正确认识中药材侧柏叶中重金属及微量元素的组成及其含量范围,提供了数据支持,对侧柏叶药材的地理分布与其重金属及微量元素的含量存在关系提供一定的参考依据,对修订完善侧柏叶质量标准,保证

药材有效性和安全性以及全面提高侧柏叶质量控制水平提供了实验基础。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:215-216.
[2] 邱根祥,赵倩倩. 生侧柏叶在儿科临床中的应用举隅 [J]. 中医儿科杂志,2014,10(4):21-23.
[3] 梁振钰,刘茜,陈桂敏. 侧柏叶在柏叶汤中的配伍意义探讨 [J]. 中华中医药杂志,2016,31(8):2971-2973.
[4] 单鸣秋,钱雯,高静,等. UPLC-MS 分析侧柏叶中黄酮类化合物 [J]. 中国中药杂志,2011,36(12):1626-1629.
[5] 张俊飞,孙广璐,张彬,等. 侧柏叶药理作用的研究进展 [J]. 时珍国医国药,2013,24(9):2231-2233.
[6] 孙立靖,任建成. 中药侧柏叶饮片中无机元素的含量测定 [J]. 山东师大学报:自然科学版,1999,12(4):400-402.
[7] 丁航,揭新明,梁统,等. 不同产地侧柏叶中微量元素的测定分析 [J]. 广东微量元素科学,2002,9(12):38-40.
[8] 付娟,张海骏,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.
[9] 李丽敏,王柯,季申. 电感耦合等离子质谱法测定肾康注射液中重金属及有害元素 [J]. 药物分析杂志,2012,32(2):277-281.
[10] 赵静,刘勇,张艾华,等. 不同产地三七中重金属元素的含量测定及分析 [J]. 中国中药杂志,2014,39(20):4001-4006.
[11] 吴文辉,冯健,潘新,等. ICP-MS 半定量分析箭叶淫羊藿中重金属元素种类 [J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(8):56-60.

[责任编辑 顾雪竹]