

中图分类号: R917; R927 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2023)14-0092-04
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2023.14.020



微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法同时测定桑白皮药材中 7 种元素含量*

李 姮, 王玺宁, 杨 颖

(江苏省连云港市食品药品检验检测中心, 江苏 连云港 222006)

摘要:目的 建立同时测定桑白皮药材中 7 种元素含量的微波消解 - 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法。方法 采用微波消解法处理药材样品,以锗、铍、铋为内标元素,射频功率为 1.1 kW,载气为氩气,流速为 15.00 L/min,检测器电压为 -12.50 V,模拟电压为 -2 000 V,脉冲电压为 1 200 V,辅助气为氩气,流速为 1.20 L/min,雾化室温度为 2 ℃,雾化器流速为 0.86 L/min,碰撞气为氦气,流速为 0.25 mL/min,调谐模式为 KED 碰撞模式,采用跳峰采集模式采集数据,采样深度为 10 mm,重复 3 次。结果 铅、镉、砷、汞、铜、铬、铁元素质量浓度均在 1~100 ng/mL 范围内与各自及相应内标元素响应值的比值线性关系良好($r > 0.9997$);检测限分别为 0.002 7, 0.002 1, 0.029 1, 0.002 9, 0.015 0, 0.020 1, 1.153 0 ng/mL;精密性、重复性试验结果的 RSD 均小于 5.1%;平均加样回收率为 89.16%~96.47%, RSD 为 2.02%~4.58% ($n=6$)。3 批药材样品中有 1 批未检出汞,3 批均未检出铬。结论 该方法操作简便,结果准确,可用于桑白皮药材中 7 种元素的含量测定。

关键词:微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法;桑白皮;重金属;含量测定

Simultaneous Determination of Seven Elements in Mori Cortex by Microwave Digestion - ICP - MS

LI Heng, WANG Xining, YANG Ying

(Lianyungang Food and Drug Inspection Center, Lianyungang, Jiangsu, China 222006)

Abstract: Objective To establish a microwave digestion - inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP - MS) method for the simultaneous determination of seven elements in Mori Cortex. **Methods** The medicinal samples were digested by the microwave digestion method, seven elements were determined with germanium (Ge), rhodium (Rh) and bismuth (Bi) as the internal standard elements. The radio frequency power was 1.1 kW, the carrier gas was argon with a flow rate of 15.00 L/min, the detector voltage was -12.50 V, the analog voltage was -2 000 V, the pulse voltage was 1 200 V, the auxiliary gas was argon with a flow rate of 1.20 L/min, the atomization chamber temperature was 2 ℃, the atomizer flow rate was 0.86 L/min, the collision gas was helium with a flow rate of 0.25 L/min, the tuning mode was KED collision mode, and data were collected by the peak hopping mode with a sampling depth of 10 mm, repeating three times. **Results** The linear ranges of lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg), copper (Cu), chromium (Cr) and iron (Fe) elements were 1 - 100 ng/mL ($r > 0.9997$). The limits of detection were 0.002 7, 0.002 1, 0.029 1, 0.002 9, 0.015 0, 0.020 1, 1.153 0 ng/mL respectively. The RSDs of precision and repeatability tests were lower than 5.1%. The average recovery rates of seven elements were in the range of 89.16% - 96.47%, with RSDs in the range of 2.02% - 4.58% ($n=6$). Among the three batches of medicinal samples, Hg was not detected in one batch, and Cr was not detected in three batches. **Conclusion** This method is simple and accurate, which can be used for the content determination of seven elements in Mori Cortex.

Key words: microwave digestion - inductively coupled plasma - mass spectrometry; Mori Cortex; heavy metal; content determination

桑白皮为桑科植物桑 *Morus alba* L. 的干燥根皮,始载于《神农本草经》,具有泻肺平喘及利水消肿功效^[1]。桑白皮中含黄酮类、生物碱类和芪类成分,具有抗菌、美白、抗炎和调脂特性,药理作用包括抗血小板聚集、抗焦虑、抗哮喘、驱虫、抗抑郁、心脏保护和免疫调节活性,可作为饲料、化妆品原料和药物^[2]。近年来有研究表明,桑白皮提取物有美白功效,且毒性较低,应用前景广阔^[3]。桑树叶片的毛状体和凹槽结构能有效捕获富含

重金属的颗粒,并将金属积累到植物不同部位,并通过其维管汁液主要转移到下部茎和根部^[4],桑树中各种金属离子的积累和迁移规律不同,但其中铅(Pb)含量为根 > 叶 > 茎,镉(Cd)含量则为根 > 茎 > 叶^[5],而其现行质量标准中未涉及重金属检查。本研究中参考文献[6 - 14],建立了同时测定桑白皮药材中 7 种元素 [Pb、Cd、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)、铬(Cr)、铁(Fe),下文顺序同]含量的微波消解 - 电感耦合等离子体质谱

* 基金项目:江苏省市场监督管理局科技计划项目[KJ2022046]。

第一作者:李姮,女,硕士研究生,副主任药师,研究方向为药物分析及业务管理,(电子信箱)154605621@qq.com。

(ICP-MS)法,旨在为桑白皮药材质量标准提升和安全性评估提供参考。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Multiwave 7000型微波消解仪(安东帕<上海>商贸有限公司);NexION 350X型电感耦合等离子质谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司);Milli-Q超纯水处理制备系统(美国Merck Millipore公司);BWH-09C型加热器(上海博通化学科技有限公司);AE200型电子天平(瑞士Mettler Toledo公司,精度为0.1 mg)。

1.2 试剂

多(25种)元素混合标准溶液(美国Inorganic Ventures公司,批号为P2-MEB678634,质量浓度为1 000 μg/mL);汞单元素标准溶液(北京北方伟业计量技术研究院,批号BWB2336-2016,质量浓度为1 000 μg/mL);内标元素[锆(⁷²Ce)、铑(¹⁰³Rh)、铋(²⁰⁹Bi)]单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,批号分别为GSB04-1728-2004,GSB04-1746-2004,GSB04-1719-2004,质量浓度均为1 000 μg/mL);硝酸(优级纯,德国Merck公司,批号为Z0353941532);水为超纯水;桑白皮(产地安徽,购自江苏仟草堂药业有限公司,批号分别为211001,211003,211206),经江苏省连云港市食品药品检验检测中心张艳主任中药师鉴定为正品。

2 方法与结果

2.1 试验条件

ICP-MS仪参数:射频功率为1.1 kW;载气为氩气(Ar),流速为15.00 L/min;检测器电压为-12.50 V;模拟电压为-2 000 V,脉冲电压为1 200 V;辅助气为Ar,流速为1.20 L/min;雾化室温度为2℃;雾化器流速为0.86 L/min;碰撞气为氦气,流速为0.25 mL/min;调谐模式为KED碰撞模式;数据采样采用跳峰采集模式,采样深度10 mm;重复3次。

微波消解程序:消解启动压力为40 bar,冷却温度为80℃,压力释放速率为10 bar/min,20 min升至250℃,保持10 min后开始降温,温度降至80℃以下可打开仪器取出消解样品。

2.2 溶液制备

标准溶液:精密量取多元素混合标准溶液(质量浓度为1 000 μg/mL)及汞单元素标准溶液(质量浓度为1 000 μg/mL)各1 mL,置100 mL容量瓶中,加2%硝酸溶液定容,摇匀;精密量取1 mL,置10 mL容量瓶中,用2%硝酸溶液定容,摇匀,制成每1 mL含7种元素各1 μg的溶液,作为混合标准品贮备液;精密量取适量,用2%硝酸溶液稀释,制成每1 mL分别含7种元素1,5,25,50,100 ng的系列标准溶液。

混合内标溶液:精密量取质量浓度为1 000 μg/mL

的锆、铑、铋单元素标准溶液各1 mL,置同一100 mL容量瓶中,加水定容,摇匀;精密量取1 mL,置10 mL容量瓶中,加水定容,摇匀,制成每1 mL含各元素1 μg的混合内标溶液。

供试品溶液:将样品置60℃的烘箱中干燥12 h,电子搅拌器研磨,过筛,粉末保存于聚乙烯塑料袋中(避免金属元素污染)。取约0.5 g,精密称定,置聚四氟乙烯罐内,加硝酸3 mL、盐酸1 mL,加盖密封,置微波消解仪内按程序完成消解,取消解内罐置电热板上缓慢加热至近干,将其定量转移至50 mL容量瓶中,用水洗涤内罐,洗液合并于容量瓶中,用水定容,摇匀,即得供试品溶液。

空白溶液:不加样品,同供试品溶液制备方法制备,即得。

2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2项下系列标准溶液适量,按2.1项下试验条件进样测定,以2%硝酸溶液为空白,以各元素质量浓度(X , ng/mL)为横坐标,各元素的响应值与相应内标元素响应值的比值(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表1。

表1 线性关系考察结果

Tab. 1 Results of the linear relation test

待测元素	内标元素	回归方程	r	线性范围(ng/mL)
Pb	²⁰⁹ Bi	$Y_1 = 0.037X_1 + 0.001$	0.999 992	1~100
Cd	¹⁰³ Rh	$Y_2 = 0.005X_2 - 0.001$	0.999 963	1~100
As	⁷² Ce	$Y_3 = 0.028X_3 + 0.000$	0.999 996	1~100
Hg	²⁰⁹ Bi	$Y_4 = 0.006X_4 + 0.000$	0.999 706	1~100
Cu	⁷² Ce	$Y_5 = 0.127X_5 + 0.286$	0.999 738	1~100
Cr	⁷² Ce	$Y_6 = 0.256X_6 - 0.329$	0.999 778	1~100
Fe	⁷² Ce	$Y_7 = 6.737X_7 - 0.007$	0.999 943	1~100

检测限考察:取2.2项下空白溶液11份,按2.1项下试验条件进样测定,以空白溶液响应值的3倍标准偏差对应质量浓度为检测限,结果分别为0.002 7,0.002 1,0.029 1,0.002 9,0.015 0,0.020 1,1.153 0 ng/mL。

精密度试验:取多元素混合标准溶液(各元素质量浓度均为25 ng/mL)适量,按2.1项下试验条件连续测定6次,记录响应值。结果7种元素响应值的RSD分别为3.56%,2.38%,2.56%,1.98%,1.43%,1.67%,1.79%($n=6$),表明仪器精密度良好。

重复性试验:取样品(批号为211001)粉末约0.5 g,精密称定,按2.2项下方法平行制备供试品溶液6份,按2.1项下试验条件进样测定,记录响应值并计算含量。结果7种元素的平均含量分别为0.886 7,0.379 3,2.390 7,0.002 4,18.201,0(未检出),18.201 mg/kg,RSD分别为4.11%,3.54%,2.62%,5.01%,1.03%,0(未计算),2.10%($n=6$),表明方法重复性良好。

加样回收试验:称取已知含量样品(批号为211001)

表2 加样回收试验结果(n=6)

Tab. 2 Results of the recovery test (n=6)

待测元素	取样量 (g)	样品含量 (μg)	加入量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)	\bar{X} (%)	RSD (%)	待测元素	取样量 (g)	样品含量 (μg)	加入量 (μg)	测得量 (μg)	回收率 (%)	\bar{X} (%)	RSD (%)
Pb	0.510 9	0.453 0	0.075	0.521 4	91.20	90.53	4.58	Cu	0.520 5	0.001 2	0.075	0.071 0	93.07	95.27	3.58
	0.505 4	0.448 1	0.075	0.513 4	87.07				0.516 3	0.001 2	0.075	0.067 9	88.93		
	0.502 5	0.445 6	0.075	0.515 5	93.20				0.513 1	0.001 2	0.075	0.065 7	86.00		
	0.510 7	0.452 8	0.075	0.515 9	84.13				0.510 3	9.288 0	0.075	9.360 1	96.13		
	0.509 3	0.451 6	0.075	0.520 9	92.40				0.508 9	9.262 5	0.075	9.335 6	97.47		
	0.499 6	0.443 0	0.075	0.514 4	95.20				0.503 9	9.171 5	0.075	9.241 1	92.80		
Cd	0.510 9	0.193 8	0.075	0.263 6	93.07	91.98	2.58	Cr	0.520 5	9.473 6	0.075	9.540 9	89.73	92.91	2.75
	0.505 4	0.191 7	0.075	0.261 4	92.93				0.516 3	9.397 2	0.075	9.471 5	99.07		
	0.502 5	0.190 6	0.075	0.259 6	92.00				0.513 1	9.338 9	0.075	9.411 2	96.40		
	0.510 7	0.193 7	0.075	0.260 7	89.33				0.510 3	0.000 0	0.075	0.069 7	92.93		
	0.509 3	0.193 2	0.075	0.260 1	89.20				0.508 9	0.000 0	0.075	0.070 2	93.60		
	0.499 6	0.189 5	0.075	0.261 0	95.33				0.503 9	0.000 0	0.075	0.066 3	88.40		
As	0.510 3	1.220 0	0.075	1.293 8	98.40	96.47	2.02	Fe	0.520 5	0.000 0	0.075	0.070 5	94.00	93.98	4.18
	0.508 9	1.216 6	0.075	1.288 1	95.33				0.516 3	0.000 0	0.075	0.069 3	92.40		
	0.503 9	1.204 7	0.075	1.275 0	93.73				0.513 1	0.000 0	0.075	0.072 1	96.13		
	0.520 5	1.244 4	0.075	1.315 9	95.33				0.510 3	0.506 8	0.075	0.580 1	97.73		
	0.516 3	1.234 3	0.075	1.308 2	98.53				0.508 9	0.505 4	0.075	0.579 6	98.93		
	0.513 1	1.226 7	0.075	1.299 8	97.47				0.503 9	0.500 5	0.075	0.567 0	88.67		
Hg	0.510 3	0.001 2	0.075	0.069 4	90.93	89.16	3.23		0.520 5	0.517 0	0.075	0.585 1	90.80		
	0.508 9	0.001 2	0.075	0.065 5	85.73				0.516 3	0.512 8	0.075	0.583 1	93.73		
	0.503 9	0.001 2	0.075	0.068 9	90.27				0.513 1	0.509 6	0.075	0.580 1	94.00		

约0.5 g,精密称定,共6份,分别精密加入混合标准品溶液(各元素质量浓度均为50 ng/mL)适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,再按2.1项下试验条件进样测定,记录响应值,并计算加样回收率。结果见表2。

2.4 样品含量测定

取3批样品,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下试验条件进样测定,以标准曲线法计算各批样品中7种元素的含量。结果见表3。

表3 桑白皮药材样品中7种元素含量(mg/kg, n=2)

Tab. 3 Results of the content determination of seven elements in Mori Cortex samples (mg/kg, n=2)

批号	Pb	Cd	As	Hg	Cu	Cr	Fe
211001	0.886 7	0.379 3	2.390 7	0.002 4	18.201 0	未检出	0.993 2
211003	0.756 0	0.256 1	1.265 0	0.003 6	10.322 0	未检出	1.023 0
211206	0.985 2	0.295 0	0.956 7	未检出	11.209 0	未检出	0.856 0

3 讨论

目前,2020年版《中国药典》仅对部分药材品种的重金属及有害物质有限值要求,而在桑白皮药材的质量标准中并无重金属及有害物质检查项。但《化妆品安全技术规范》(2015年版)中明确要求化妆品中的有害物质主要指As, Pb, Hg, Cd, 标准限值分别为2, 10,

1, 5 mg/kg, 传统植物化妆品中的Pb和Cd的浓度普遍较高,对公众(尤其是女性使用者)健康构成重大危害。尽管As浓度相对较低,但As的缓慢释放仍可能对人体产生有害影响。本研究结果显示,3批桑白皮药材样品的有害物质含量较均低,但如作为植物化妆品原料,其重金属及有害物质的含量监测仍十分必要。

综上所述,本研究中建立了同时测定桑白皮药材中7种元素含量的微波消解-ICP-MS法,操作简便、精密度、重复性良好,可用于桑白皮药材的重金属及有害元素的检测及质量控制。

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, 2020: 311.
- [2] 刘红森, 李艳玲, 黄志云. 桑白皮药理作用研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(20): 229-234.
- [3] 林婧, 宁平. 常用根茎类中药在美白化妆品中的应用现状研究[J]. 香料香精化妆品, 2020(2): 62-65.
- [4] SI LQ, ZHANG JT, HUSSAIN A, et al. Accumulation and translocation of food chain in soil - mulberry (*Morus alba* L.) - silkworm (*Bombyx mori*) under single and combined stress of lead and cadmium[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208(1): 111582-111592.