

中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2024)08-0062-06
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2024.08.015



宿州产香茶菜无机元素指纹图谱研究及安全性评价*

余秀萍,汪正宇,李变变,崔 灿

(安徽省宿州市食品药品检验检测中心,安徽 宿州 234000)

摘要:目的 建立香茶菜中19种无机元素的指纹图谱,并对其中5种进行安全性评价。方法 收集宿州产13批香茶菜样品,以微波消解法进行前处理,采用电感耦合等离子体质谱法建立19种无机元素的指纹图谱。采用主成分分析法对样品进行质量评价,采用单因子污染指数法及内梅罗综合指数法对其中砷、镉、汞、铅、铜元素进行安全性评价。结果 钠、铝、铁、硼、钛、锰、铜、锌、钡、铬、镍、钼、铅、砷、镉、汞、镁、钾、钙质量浓度分别在0~5 000 ng/mL、0~500 ng/mL、0~50 ng/mL、0~10 ng/mL及0~50 μg/mL、0~200 μg/mL范围内与各元素仪器响应值线性关系良好($r > 0.990 0$),检测限为0.000 3~0.300 ng/mL;精密性、重复性试验结果的RSD均小于5.0%;平均加样回收率为92.46%~102.26%,RSD为1.06%~3.19% ($n = 6$)。13批样品中无机元素指纹图谱的相似度均大于0.920,主成分1~7的累积方差贡献率达92.871%。5种元素的污染情况均较轻。结论 13批宿州产香茶菜样品中前述5种元素的整体潜在风险较低。

关键词:宿州;香茶菜;电感耦合等离子体质谱法;指纹图谱;无机元素;主成分分析;风险评估

Study on Inorganic Element Fingerprint and Safety Evaluation of *Herba Rabdosiae Amethystoidis* Produced by Suzhou

YU Xiuping, WANG Zhengyu, LI Bianbian, CUI Can

(Suzhou Center for Food and Drug Inspection and Testing, Suzhou, Anhui, China 234000)

Abstract: Objective To establish the fingerprint of 19 inorganic elements in *Herba Rabdosiae Amethystoidis*, and to evaluate the safety of five elements among them. **Methods** Thirteen batches of *Herba Rabdosiae Amethystoidis* produced by Suzhou were collected, the microwave digestion was used for pretreatment of samples, and the inductively coupled plasma-mass spectrometry was used to establish the fingerprint of 19 inorganic elements. The principal component analysis was used to evaluate the quality of the samples, the single-factor pollution index and Nemero composite index methods were used for safety evaluation of the arsenic, cadmium, mercury, lead and copper. **Results** The linear range of sodium, aluminum and iron was 0-5 000 ng/mL, that of boron, titanium, manganese, copper, zinc and barium was 0-500 ng/mL, that of chromium, nickel, molybdenum and lead was 0-50 ng/mL, that of arsenic, cadmium and mercury was 0-10 ng/mL, that of magnesium was 0-50 μg/mL, and that of potassium and calcium was 0-200 μg/mL ($r > 0.990 0$). The limit of detection was in the range of 0.000 3 to 0.300 ng/mL. The RSDs of precision and repeatability tests were lower than 5.0%. The average recovery rate of the above 19 inorganic elements was in the range of 92.46% to 102.26%, with the RSDs in the range of 1.06% to 3.19% ($n = 6$). The similarity of fingerprints of inorganic elements in 13 batches of samples was greater than 0.920, the cumulative variance contribution rate of principal components one to seven was 92.871%. The samples were slightly polluted with five elements. **Conclusion** The overall potential risk of the above five elements is relatively low in the 13 batches of *Herba Rabdosiae Amethystoidis* produced by Suzhou.

Key words: Suzhou; *Herba Rabdosiae Amethystoidis*; inductively coupled plasma-mass spectrometry; fingerprint; inorganic element; principal component analysis; risk assessment

香茶菜为唇形科植物香茶菜 *Rabdosia amethystoides* (Benth.) Hara 的干燥地上部分^[1],有清热解毒、抗菌消炎、调节免疫等功效,主产于安徽、贵州、广西、江西、浙江、台湾、湖北等^[2-4]。香茶菜在安徽省宿州市已有20多年人工种植历史和6 000余亩药材示范种植基地。目前,以香茶菜入药的制剂主要有胃复春片、人参香茶片、抗癌平丸等^[5]。中药材中的所有元素(包括无机元素及微量元素)均与其药效有紧密关系^[6-7]。香茶菜中含

有多种无机元素,有人体必需的微量元素[如铜(Cu)],还有如铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)等对人体有害的元素,过量摄入有害元素会对肾脏、肝脏、肺脏等造成危害,引发各种身体病变甚至癌症^[8-10]。建立中药材元素指纹图谱可反映药材中元素的特异性和差异性^[11]。综合多种元素的分析,对中药材药用效能的进一步开发具有重要意义。基于此,本研究中采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定香茶菜中19种无机元

*基金项目:安徽省药品监督管理局科技创新项目[AHYJ-KJ-202117];安徽省中药材标准研究课题[AHYJ-YP055-2022]。

第一作者:余秀萍,女,硕士,主管中药师,研究方向为中药质量控制和质量评价,(电子信箱)1054262410@qq.com。

素的含量,考察其特征,绘制相应指纹图谱,并评价各批次样品间的相似度;采用主成分分析法评估样品的批间差异,并对As、Cd、Hg、Pb、Cu 5种元素进行安全性评价,从元素层面为香茶菜的质量评价提供依据。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

ICAP-MS型电感耦合等离子体质谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司);MARS 6型微波消解仪(美国CEM公司);Sartorius BSA124S型电子天平(德国Sartorius公司,精度为0.1 mg)。

1.2 试剂

混合元素标准溶液[含硼(B)、钠(Na)、铝(Al)、钛(Ti)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、镍(Ni)、Cu、锌(Zn)、砷(As)、钼(Mo)、Cd、钡(Ba)、Hg、Pb、镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca)各100 μg/mL],混合内标溶液[含铋(Bi)、铟(In)、钪(Sc)各100 μg/mL],K、Ca、金(Au)单元素标准溶液(1 000,1 000,100 μg/mL),均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸、过氧化氢均为优级纯,水为去离子水。香茶菜样品13批(均采自安徽省宿州市,样品信息见表1),经安徽中医药大学刘守金教授和杨青山教授鉴定为正品。

表1 样品信息

Tab. 1 Information of samples

编号	采集地	采集日期	编号	采集地	采集日期
Q1	埇桥区夹沟镇	2022-05-05	Q8	埇桥区夹沟镇	2021-08-20
Q2	埇桥区夹沟镇	2022-05-30	Q9	埇桥区夹沟镇	2021-09-17
Q3	埇桥区夹沟镇	2022-06-24	Q10	萧县官桥镇	2022-05-30
Q4	埇桥区夹沟镇	2022-07-15	Q11	萧县官桥镇	2022-07-22
Q5	埇桥区夹沟镇	2022-08-08	Q12	萧县官桥镇	2022-08-30
Q6	埇桥区夹沟镇	2022-09-05	Q13	萧县官桥镇	2022-09-22
Q7	埇桥区夹沟镇	2021-08-10			

2 方法与结果

2.1 试验条件

测量模式:KED碰撞池模式;气体流速:载气(氩气)0.8 L/min;碰撞气(氦气)4.0 mL/min,辅助气(氩气)0.4 L/min,等离子体气15 L/min;泵速:40 r/min。

2.2 溶液制备

混合标准系列溶液:精密移取混合元素标准溶液适量,加入混合内标溶液,用2%硝酸稀释并定容,得17种待测元素(除K和Ca外)质量浓度分别为0.5,1.0,5.0,10,50,100,500 ng/mL和1.0,5.0,10.0,50.0 μg/mL,内标元素质量浓度为1 μg/mL的混合标准系列溶液。由于样品中K和Ca含量较大,又在标准系列溶液中加入两者的单元素标准溶液,最终K和Ca的质量浓度为25,50,250,500 ng/mL和2,5,10,20,50,100,200 μg/mL。

¹¹B, ²³Na, ²⁴Mg, ²⁷Al, ³⁹K, ⁴⁴Ca, ⁴⁸Ti, ⁵²Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe的检测以⁴⁵Sc为内标,⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁷⁵As, ⁹⁵Mo, ¹¹¹Cd, ¹³⁷Ba以¹¹⁵In为内标,²⁰²Hg和²⁰⁸Pb以²⁰⁹Bi为内标。

供试品溶液与空白溶液:取样品粉末(过3号筛)约0.3 g,精密称定,置微波消解罐中,加浓硝酸10.0 mL,充分混匀,静置过夜。预消解完成后,放入微波消解仪消解(程序见表2)。冷却,取出,缓慢拧松罐盖,将消解罐放入赶酸器中,缓慢加热至红棕色蒸气挥尽,关闭赶酸器,取出,冷却至室温,置50 mL容量瓶中,加入0.5 mL混合内标溶液(100 μg/mL),再加入Au单元素标准溶液(1 μg/mL)200 μL,用2%硝酸定容,混匀,作为供试品溶液。不取样品,同供试品溶液制备方法制备空白溶液。

表2 微波消解仪工作参数

Tab. 2 Operating parameter of microwave digestion instrument

步骤	最大功率(W)	升温时间(min)	控制温度(°C)	恒温时间(min)
1	1 200	10	120	5
2	1 200	5	150	10
3	1 200	5	180	20

2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2项下混合标准系列溶液适量,按2.1项下试验条件进样测定,以待测元素的质量浓度(X , ng/mL或μg/mL)为横坐标、仪器响应值(Y)为纵坐标进行线性回归。取空白溶液测定1次,记录仪器响应值并计算检测限。结果见表3。可见,19种元素在相应质量浓度范围内与各自仪器响应值线性关系良好, r 均大于0.998。

精密度试验:取同一混合标准系列溶液(100 ng/mL)适量,按2.1项下试验条件连续进样测定6次,记录仪器响应值并计算各元素含量。结果的 RSD 为1.37%~3.18%($n=6$),均小于5%,表明仪器精密度良好。详见表3。

重复性试验:取样品(编号Q6)约0.3 g,精密称定,共6份,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,记录仪器响应值,并计算各元素含量。结果的 RSD 为1.25%~3.49%($n=6$),均小于5%,表明方法重复性良好。详见表3。

加样回收试验:取已知含量的香茶菜样品(编号Q6)适量,各6份,每份约0.15 g,精密称定,分别加入As、Cd、Hg各0.1 μg;Cr、Ni、Mo、Pb各1.0 μg;B、Ti、Mn、Cu、Zn、Ba各10.0 μg;Na、Al、Fe各50.0 μg;Mg 300 μg;K、Ca各3 000 μg。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,记录仪器响应值,并计算加样回收率。结果19种元素的平均加样回收率为92.46%~102.26%, RSD 为1.06%~3.19%($n=6$),均小于5%。详见表3。

表 3 方法学考察结果
Tab. 3 Results of methodological investigation

待测元素	回归方程	<i>r</i>	线性范围	检测限(ng / mL)	精密度的RSD(%)	重复性的RSD(%)	平均加样回收率(%) / RSD(%)
B	$Y_1 = 10\,519.36 X_1 + 180\,121.81$	0.999 0	0~500 ng / mL	0.030	1.93	3.17	98.65 / 1.06
Na	$Y_2 = 41\,217.15 X_2 + 39\,770\,865.13$	0.998 5	0~5 000 ng / mL	0.150	2.59	2.24	99.71 / 2.43
Al	$Y_3 = 38\,264.03 X_3 + 282\,207.84$	1.000 0	0~5 000 ng / mL	0.200	1.76	2.44	99.37 / 2.31
Ti	$Y_4 = 32\,930.73 X_4 + 347\,500.28$	0.999 9	0~500 ng / mL	0.005	1.37	1.77	98.52 / 2.15
Cr	$Y_5 = 37\,366.76 X_5 + 278\,185.68$	0.999 9	0~50 ng / mL	0.020	2.92	2.14	100.25 / 2.44
Mn	$Y_6 = 63.15.16 X_6 + 39\,890.57$	1.000 0	0~500 ng / mL	0.030	1.87	3.02	99.63 / 1.56
Fe	$Y_7 = 1\,356.48 X_7 + 134\,236.79$	0.999 3	0~5 000 ng / mL	0.300	2.58	2.75	98.22 / 1.98
Ni	$Y_8 = 9\,129.34 X_8 + 2\,964.56$	0.999 1	0~50 ng / mL	0.050	1.74	2.87	97.39 / 2.15
Cu	$Y_9 = 20\,440.65 X_9 + 35\,382.41$	0.999 8	0~500 ng / mL	0.020	1.65	1.82	95.41 / 1.06
Zn	$Y_{10} = 6\,826.81 X_{10} + 100\,671.96$	0.999 1	0~500 ng / mL	0.200	2.18	3.15	102.26 / 1.52
As	$Y_{11} = 5\,845.99 X_{11} + 4\,521.66$	0.999 2	0~10 ng / mL	0.000 5	1.97	1.44	96.53 / 2.19
Mo	$Y_{12} = 11\,314.65 X_{12} + 3\,834.56$	0.999 2	0~50 ng / mL	0.003	3.11	3.49	98.47 / 1.89
Cd	$Y_{13} = 7\,855.79 X_{13} + 528.18$	0.999 4	0~10 ng / mL	0.000 5	1.73	2.17	100.63 / 2.68
Ba	$Y_{14} = 10\,529.05 X_{14} + 29\,972.92$	0.999 4	0~500 ng / mL	0.005	3.18	3.14	97.44 / 2.77
Hg	$Y_{15} = 6\,434.86 X_{15} + 15\,399.48$	0.999 2	0~10 ng / mL	0.000 3	3.15	2.67	94.28 / 3.19
Pb	$Y_{16} = 45\,124.01 X_{16} + 254\,906.89$	0.999 8	0~50 ng / mL	0.005	1.84	1.25	93.85 / 2.51
Mg	$Y_{17} = 29\,060.84 X_{17} + 680\,180.08$	0.999 9	0~50 μg / mL	0.300	2.65	1.81	93.67 / 1.53
K	$Y_{18} = 37\,110.36 X_{18} + 25\,827\,071.43$	0.998 4	0~200 μg / mL	0.300	2.24	1.65	92.46 / 1.74
Ca	$Y_{19} = 687.32 X_{19} + 3\,300\,033.50$	0.999 1	0~200 μg / mL	0.300	1.51	2.13	98.65 / 1.06

表 4 样品中无机元素含量(mg / kg, *n* = 2)
Tab. 4 Content of inorganic elements in samples (mg / kg, *n* = 2)

待测元素	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12	Q13
B	18.27	19.58	28.46	16.48	17.03	15.21	17.81	15.86	15.02	20.97	21.36	22.42	19.89
Na	299.44	272.52	344.21	228.24	243.87	314.00	239.02	235.28	388.33	381.48	324.91	397.55	242.21
Al	94.75	92.07	71.70	89.50	67.95	91.94	122.20	44.84	73.66	102.68	67.66	94.50	61.30
Ti	62.00	59.91	49.67	59.44	71.81	66.96	68.04	52.33	44.97	56.87	76.30	60.39	52.22
Cr	12.71	7.26	8.90	4.72	15.84	3.82	5.61	3.72	4.57	5.66	6.53	4.56	7.00
Mn	27.88	22.30	24.09	19.81	21.80	32.47	38.35	18.12	20.9	21.93	36.38	26.41	19.78
Fe	405.54	306.07	300.01	297.06	378.02	453.06	500.22	221.59	253.36	297.57	426.19	385.99	307.94
Ni	2.51	2.23	2.18	2.26	4.14	4.96	7.94	3.70	3.00	4.90	3.55	2.26	3.89
Cu	5.85	7.43	7.62	6.52	6.48	7.55	8.77	5.79	6.18	8.68	6.23	7.63	7.24
Zn	77.58	59.43	69.52	75.26	53.86	38.97	71.11	58.10	59.63	46.77	61.05	82.51	52.12
As	0.26	0.15	0.14	0.15	0.16	0.25	0.19	0.12	0.18	0.15	0.28	0.25	0.25
Mo	3.38	3.41	3.40	3.37	3.43	3.37	3.36	3.39	3.35	3.34	3.39	3.48	3.84
Cd	0.09	0.07	0.06	0.14	0.08	0.07	0.05	0.06	0.05	0.03	0.09	0.09	0.09
Ba	17.14	20.81	22.88	20.55	24.22	22.23	22.96	29.81	23.13	24.52	23.19	20.04	25.65
Hg	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Pb	3.45	3.14	2.70	4.80	2.50	1.46	2.15	2.06	1.65	1.61	2.75	3.35	2.35
Mg	3 581.10	1 842.10	2 905.30	2 131.10	1 818.00	2 564.00	1 906.90	2 216.30	2 559.20	3 427.00	3 073.00	3 489.10	1 932.30
K	15 715.67	16 889.83	12 589.49	16 279.01	14 750.85	19 416.80	18 675.24	19 425.68	14 943.72	13 009.22	11 764.25	15 903.24	17 761.43
Ca	23 522.48	24 439.47	19 821.20	24 449.69	22 641.01	25 454.00	25 752.38	22 075.82	18 789.82	22 387.89	30 799.03	23 402.08	20 286.37

2.4 含量测定

取 13 批样品,各 2 份,分别按 2.2 项下方法制备供试品溶液和空白溶液,按 2.1 项下试验条件进样测定,记录仪器响应值,并计算含量。结果见表 4。可见,19 种

无机元素整体含量差异较大,Ni,As,Mo,Cd,Hg,Pb 等有害元素含量较低,K,Ca,Mg,Fe,Na,Al 等人体必需元素含量较高;尤其人体常量元素 K 和 Ca 含量均大于 10 000 mg / kg。

2.5 指纹图谱建立及相似度评价

采用 Origin Pro 2021 软件绘制无机元素指纹图谱。由于不同批次样品中所含的无机元素含量差异较大,因此采用相对含量生成指纹图谱,将含量较大的元素缩小相同倍数,将含量较小的元素扩大相同倍数,使所有元素相对含量在同一数量级。以元素种类为横坐标、相对含量为纵坐标绘制指纹图谱(见图1)。分别以含量的 $\bar{X}$ 和 M 值为对照数据,生成香茶菜无机元素对照指纹图谱,采用夹角余弦法计算 13 批样品与对照指纹图谱的相似度(分别记为 A, B),结果见表5。可见,13 批样品无机元素指纹图谱与对照图谱的相似度均大于 0.920(余弦值越接近 1,相似度就越高),表明相似度较好。13 批香茶菜样品中,有 10 批的 $\bar{X}$ 值指纹图谱相似度优于其 M 值指纹图谱,故最终决定用 $\bar{X}$ 指纹图谱作为香茶菜无机元素对照指纹图谱(见图2)。

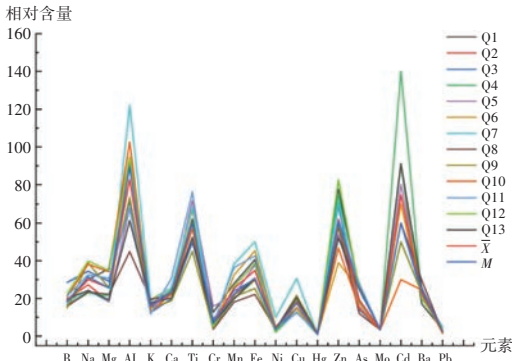


图1 13批样品中19种无机元素指纹图谱

Fig. 1 Fingerprint of 19 inorganic elements in 13 batches of samples

表5 相似度分析结果

Tab. 5 Results of similarity analysis

编号	A	B	编号	A	B	编号	A	B
Q1	0.995	0.987	Q6	0.982	0.981	Q11	0.984	0.966
Q2	0.995	0.994	Q7	0.963	0.977	Q12	0.995	0.987
Q3	0.988	0.985	Q8	0.974	0.961	Q13	0.980	0.958
Q4	0.955	0.925	Q9	0.985	0.991			
Q5	0.987	0.972	Q10	0.943	0.969			

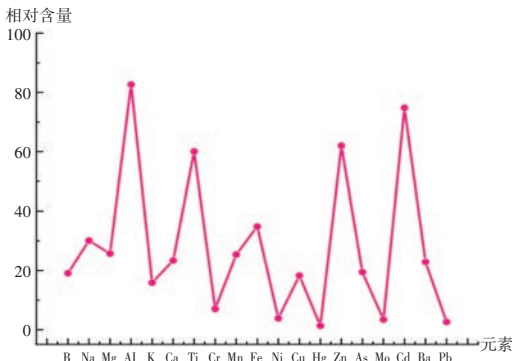


图2 样品中19种无机元素对照指纹图谱

Fig. 2 Reference fingerprint of 19 inorganic elements in samples

2.6 主成分分析

采用 SPSS 27.0 统计学软件对 13 批样品进行主成分分析,特征值及方差贡献率见表6,以特征值大于 1 为提取条件,提取了 7 个主成分,累积方差贡献率达 92.871%。主成分 1-7 的主要影响因子分别为 Fe、Mn、Zn、Ni、Na、Al、K、Mo、As、B。

表6 主成分分析特征值及方差贡献率

Tab. 6 Eigenvalues and variance contribution rates of principal component analysis

主成分	特征值	方差贡献率(%)	累积方差贡献率(%)	主成分	特征值	方差贡献率(%)	累积方差贡献率(%)
1	5.096	26.824	26.824	7	1.014	5.336	92.871
2	3.639	19.155	45.979	8	0.734	3.866	96.736
3	3.258	17.146	63.125	9	0.280	1.472	98.208
4	1.865	9.816	72.941	10	0.204	1.072	99.280
5	1.532	8.066	81.006	11	0.137	0.720	100.000
6	1.240	6.528	87.535				

2.7 安全性评价

单因子污染指数法:以公式 $P_i = C_i / S_i$ 计算 i 元素(As, Cd, Hg, Pb, Cu)的污染指数(P_i),式中, C_i 为元素 i 的测量值, S_i 为元素 i 的限量标准值。 $P_i \leq 0.7$ 为优良, $> 0.7 \sim 1.0$ 为安全, $< 1.0 \sim 2.0$ 为轻污染, $> 2.0 \sim 3.0$ 为中污染, > 3.0 为重污染。限量标准值根据 2020 年版《中国药典(四部)》重金属及有害元素一致性限量指导值^[12]: As, Cd, Hg, Pb, Cu 分别不得过 2, 1, 0.2, 5, 20 mg/kg。结果见表7。可见,13 批样品单项污染指数(除 Q4 样品的 Pb 外)均小于 0.7。

内梅罗综合指数法:计算公式为 $P_{\text{综}} = \sqrt{(P_{\text{max}}^2 + P_{\text{ave}}^2)/2}$, 其中, $P_{\text{综}}$ 为样品有害元素污染综合指数(≤ 0.7 为安全级, $> 0.7 \sim 1.0$ 为警戒线, $> 1.0 \sim 2.0$ 为轻度污染, $> 2.0 \sim 3.0$ 为中度污染, > 3.0 为重度污染), P_{max} 和 P_{ave} 分别为样品中有害元素污染物单因子指数的最大值和平均值。结果见表7。结果显示,13 批样品中有 12 批的评价结果为安全级。

3 讨论

3.1 前处理方法选择

预试验中考察了湿法消解、干灰化法消解及微波消解 3 种前处理方法对元素含量结果的影响,发现湿法消解温度不易控制,实验人员因素对结果影响较大;干灰化法消解由于马弗炉温度高,易造成易挥发元素的损失,且灰化不完全或溶解不完全均会导致测定结果偏低。因此,本研究中选取微波消解法作为样品的消解方式。

3.2 赶酸温度选择

本研究所测香茶菜 19 种无机元素中 As 和 Hg 为易

表 7 13 批样品中 5 种元素污染评价结果

Tab.7 Results of pollution evaluation of five elements in 13 batches of samples							
编号	单因子污染指数法(P_i)					内梅罗综合指数法	
	As	Cd	Hg	Pb	Cu	$P_{综合}$	评价结果
Q1	0.13	0.09	0.10	0.69	0.29	0.52	安全级
Q2	0.08	0.07	0.05	0.63	0.37	0.48	安全级
Q3	0.07	0.06	0.10	0.54	0.38	0.42	安全级
Q4	0.08	0.14	0.05	0.96	0.33	0.71	警戒线
Q5	0.08	0.08	0.05	0.50	0.32	0.38	安全级
Q6	0.13	0.07	0.05	0.29	0.38	0.30	安全级
Q7	0.10	0.05	0.05	0.43	0.44	0.35	安全级
Q8	0.06	0.06	0.05	0.41	0.29	0.31	安全级
Q9	0.09	0.05	0.05	0.33	0.31	0.26	安全级
Q10	0.08	0.03	0.05	0.32	0.43	0.33	安全级
Q11	0.14	0.09	0.05	0.55	0.31	0.42	安全级
Q12	0.12	0.09	0.10	0.67	0.38	0.51	安全级
Q13	0.12	0.09	0.05	0.47	0.36	0.28	安全级

挥发元素^[13-14],为避免赶酸温度过高导致其损失,预试验中考察了不同赶酸温度对结果的影响。发现温度较低时,赶酸时间较长;而赶酸温度较高时,某些易挥发元素含量明显偏低。综合考虑元素损失和节省赶酸时间,赶酸温度宜控制在 120~130℃。

3.3 进样酸度条件优化

仪器进样时的酸度环境对测定结果也有一定影响,故预试验中分别考察了体积分数为 0(纯水),1%,2%,3%,5% 的硝酸溶液为稀释剂制备混合标准溶液(质量浓度为 50.0 ng/mL)的效果。结果表明,硝酸溶液体积分数大于 2% 时,标准溶液回收率趋于最大且稳定,为满足试验要求并节约成本,同时为避免酸度过大对仪器造成损坏和浪费,选择在 2% 的硝酸体系中测定。

3.4 仪器干扰消除

ICP-MS 分析法测定过程中会存在基体、记忆效应、物理、质谱等方面干扰^[15-17]。基体干扰主要为仪器的空间电荷效应和在采样锥与截取锥之间的物理变化导致,可通过内标校正、控制样品盐分、延长样品冲洗时间、清洗锥体和稀释样品消除。记忆效应是由于上一个样品在进样系统内壁过量分析物挥发引起的,可采用 2% 硝酸溶液冲洗加以消除。物理干扰可通过多次清洗雾化室、进样锥及进样管路消除,同时可增加测样时管路冲洗时间。质谱干扰可通过选择合适的同位素离子及仪器校正消除,同时加入内标校正仪器漂移及 KED 碰撞池模式消除干扰^[18-20]。

3.5 指纹图谱无机元素选择

全元素半定量测定中发现,香茶菜药材中含有 60 多种

无机元素,部分元素含量较低,结合该药材功效及无机元素在人体内的生理作用,除去含量特别低的元素,本研究中选择了 19 种元素生成香茶菜无机元素指纹图谱。其中 Na, Mg, K, Ca 是人体必需常量元素, Fe, Mo, Ni, Cr, Cu, Sn 为人体必需微量元素,香茶菜所含无机元素是其药用功效不可或缺的物质基础,若要探明香茶菜中无机元素与药效成分的关系,还需后续进一步研究。

3.6 方法评价

本研究中建立了对 19 种无机元素进行定量分析的 ICP-MS 法,并建立了其指纹图谱,可用于从无机元素层面评价香茶菜药材的质量和均一性,也为其在元素层面的质量控制提供了参考。

参考文献

[1] 安徽省药品监督管理局. 安徽省中药饮片炮制规范[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,2019:226.

[2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,2004:429-430.

[3] 周艳萍,翟科峰,段红,等. 宿州特色植物王枣子的研究进展[J]. 凯里学院学报,2018,36(6):47-51.

[4] 汪正宇,郭秀秀,方敏,等. 香茶菜质量标准研究[J]. 中国药业,2022,31(17):68-73.

[5] 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,2020:1265.

[6] 李扬,冯旭,宋舸,等. 中药药性的研究方法进展[J]. 医学信息,2018,31(13):38-40.

[7] 赵一懿,陈炼明,郭洪祝,等. 基于 ICP-MS 技术在中药无机元素的分析应用与评价方法探讨[J]. 中国新药杂志,2019,28(1):54-59.

[8] 左甜甜,王莹,张磊,等. 中药中外源性有害残留物安全风险评估技术指导原则[J]. 药物分析杂志,2019,39(10):1902-1907.

[9] 李耀磊,张晓朦,张冰,等. 基于临床用药导向的中药有害成分风险评估方法应用研究[J]. 中国药物警戒,2022,19(5):475-480.

[10] 聂黎行,钱秀玉,蒋沁悦,等. 中成药中重金属及有害元素残留分析、风险评估和限量制定建议[J]. 药学报,2020,55(11):2695-2701.

[11] 李耀磊,巨珊珊,张冰,等. 基于化学计量学结合 ICP-MS 的菊苣不同药用部位微量元素指纹谱研究及其安全性评价[J]. 中华中医药杂志,2023,38(3):1190-1195.

[12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:522.

[13] 刘慧,王健,张璐,等. 电感耦合等离子体-质谱法测定益肾壮骨丸中 6 种重金属含量[J]. 中国药业,2022,31(2):87-90.

[14] 邵大志,张亦萌,张强,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定参苓白术散中重金属及有害元素含量[J]. 质量安全与检验检测,2022,32(2):21-23.

[15] 卢森华,高源,丘一仙,等. 强力枇杷露中 20 种无机元