

中图分类号: R917; R927 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2024)16-0078-04
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2024.16.017



电感耦合等离子体质谱法结合化学计量学分析车前草药材中 12 种元素

卫蓓蓓, 陈维中[△], 邬倩

(中国人民解放军联勤保障部队第九〇〇医院, 福建 福州 350000)

摘要:目的 建立同时测定车前草药材中 12 种元素的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法, 并进行化学计量学分析。方法 射频功率为 1 800 W, 等离子体气流量为 15 L/min, 载气流量为 1 L/min, 采样深度为 12 mm, 辅助器流量为 1 L/min, 雾化室温度为 2.0 °C, 测量模式为动能歧视(KED)模式, 碰撞气体积流量为 6.0 mL/min, 进样冲洗时间为 35 s, 蠕动泵泵速为 50 r/min, 扫描 3 次。根据 3 个产地 15 批车前草药材样品中 12 种元素的含量测定结果, 建立特征图谱, 并进行主成分分析。结果 镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、钠(Na)、锌(Zn)、钾(K)、铝(Al)、汞(Hg)、钙(Ca)、镁(Mg)、砷(As)、铁(Fe)质量浓度分别在 0~100 ng/mL、0~100 ng/mL、0~500 ng/mL、0~500 ng/mL、0~1 000 ng/mL、0~500 ng/mL、0~500 ng/mL、0~20 ng/mL、0~500 ng/mL、0~1 000 ng/mL、0~100 ng/mL、0~1 000 ng/mL 范围内与仪器响应值线性关系良好($r \geq 0.999 2, n = 6$); 精密性、重复性、稳定性试验结果的 RSD 均小于 5%; 平均加样回收率为 82.72%~91.10%, RSD 为 1.55%~4.69% ($n = 6$)。15 批车前草 12 种无机元素的平均含量分别为 0.36, 1.58, 9.16, 10.51, 54.71, 9.35, 34.86, 0.16, 16.81, 112.64, 1.08, 100.04 mg/kg。3 个产地车前草药材中 12 种元素特征图谱的峰形基本相似。Mg、Fe、Zn、Al 是车前草药材的特征元素; 15 批车前草药材样品的质量存在一定差异, 其中贵州毕节所产的质量较好。结论 建立的 ICP-MS 法操作简单、结果准确, 可用于车前草药材中 12 种元素的含量测定; 特征图谱及主成分分析可为车前草药材的开发利用和质量控制提供参考。

关键词: 车前草; 电感耦合等离子体质谱法; 无机元素; 特征图谱; 主成分分析; 含量测定

Analysis of 12 Elements in Plantaginis Herba by ICP-MS Combined with Chemometric Methods

WEI Beibei, CHEN Weizhong, WU Qian

(The 900th Hospital of the Joint Logistics Support Force of PLA, Fuzhou, Fujian, China 350000)

Abstract: Objective To establish an inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) method for simultaneous determination of 12 elements in Plantaginis Herba, and to perform chemometric analysis. **Methods** The radio frequency power was 1 800 W, the plasma gas flow rate was 15 L/min, the carrier gas flow rate was 1 L/min, the sampling depth was 12 mm, the auxiliary flow rate was 1 L/min, the atomization chamber temperature was 2.0 °C, the measurement mode was kinetic energy discrimination (KED) mode, the collision gas flow rate was 6.0 mL/min, the injection flushing time was 35 s, the peristaltic pump speed was 50 r/min, and the scanning frequency was three times. Based on the contents of 12 elements in 15 batches of Plantaginis Herba from three producing areas, the characteristic spectra were established, and the principal component analysis was performed. **Results** The linear ranges of cadmium (Cd), lead (Pb), copper (Cu), sodium (Na), zinc (Zn), potassium (K), aluminum (Al), mercury (Hg), calcium (Ca), magnesium (Mg), arsenic (As) and iron (Fe) were in the range of 0-100 ng/mL, 0-100 ng/mL, 0-500 ng/mL, 0-500 ng/mL, 0-1 000 ng/mL, 0-500 ng/mL, 0-500 ng/mL, 0-20 ng/mL, 0-500 ng/mL, 0-1 000 ng/mL, 0-100 ng/mL, 0-1 000 ng/mL ($r \geq 0.999 2, n = 6$) respectively. The RSDs of precision, repeatability and stability tests were all lower than 5%. The average recovery rates of the above 12 elements were in the range of 82.72% - 91.10%, with RSDs of 1.55% - 4.69% ($n = 6$). The average contents of 12 inorganic elements in 15 batches of Plantaginis Herba were 0.36, 1.58, 9.16, 10.51, 54.71, 9.35, 34.86, 0.16, 16.81, 112.64, 1.08, 100.04 mg/kg, respectively. The peak shapes of characteristic spectra of 12 elements in Plantaginis Herba from three different producing areas were similar. Mg, Fe, Zn and Al were the characteristic elements of Plantaginis Herba. The quality of 15 batches of Plantaginis Herba was different, and that in Bijie,

第一作者: 卫蓓蓓, 女, 主管药师, 研究方向为药物质量研究与分析, (电子信箱)1054761986@qq.com。

[△]通信作者: 陈维中, 男, 大学本科, 主任药师, 研究方向为药物质量分析及中药分析, (电子信箱)1145750405@qq.com。

[18] 廖金花, 叶勇树, 杨宜婷, 等. 广陈皮的超临界流体萃取和水蒸气蒸馏挥发油的比较分析[J]. 中国药房, 2011, 22(43): 4079-4080.
[19] 田丁, 史梦琪, 王赞. 连翘挥发油化学成分及其药理作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2018, 30(10): 1834-1842.
[20] ARRAIS A, BONA E, TODESCHINI V, et al. Thymus vulgaris essential oil in beta-cyclodextrin for solid-state pharma-

ceutical applications[J]. Pharmaceuticals, 2023, 15(3): 914.

[21] DI PIETRO ME, FERRO M, MELE A. Inclusion complexes of tricyclic drugs and β -cyclodextrin: Inherent chirality and dynamic behaviour[J]. Int J Pharm, 2020, 588: 119775.

[22] 熊丹, 尹天竹, 谢橙, 等. 薄荷醇糖苷- β -环糊精包合物的制备及其热释放研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(7): 1501-1508.

(收稿日期: 2023-08-03; 修回日期: 2024-04-02)

Guizhou was the best. **Conclusion** The established ICP - MS method is simple and accurate, which can be used for the content determination of 12 elements in Plantaginis Herba. The characteristic spectra and principal component analysis can provide a reference for the development, utilization and quality control of Plantaginis Herba.

Key words: Plantaginis Herba; inductively coupled plasma - mass spectrometry; inorganic element; characteristic spectra; principal component analysis; content determination

车前草为车前科植物车前 *Plantago asiatica* L. 或平车前 *Plantago depressa* Willd. 的干燥全草, 性寒、味甘, 归肝、肾、膀胱经^[1], 主要含苯乙醇苷类、环烯醚萜类、黄酮类、有机酸类等成分及多种微量元素, 具有利尿通淋、清热解毒、抗菌消炎、祛痰等功效, 常用于治疗热淋涩痛、水肿尿少、暑湿泄泻、痰热咳嗽等病症^[2-4]。作为传统的药食同源药材, 车前草在我国分布区域广泛, 其在生长过程中会选择性地富集多种微量元素, 且微量元素的含量与其药效的发挥密切相关^[5-6]; 且全草类中药中重金属及有害元素的残留量高于根茎类、果实种子类、花类中药材^[7]。2020年版《中国药典(一部)》收录了车前草药材及其饮片的相关质量标准, 但未规定重金属及其他无机元素的含量测定方法。电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)法是一种可同时测定中药材中多种元素的准确、便捷的技术手段, 且检测限低^[8-10]。基于此, 本研究中建立了同时测定车前草药材中镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、钠(Na)、锌(Zn)、钾(K)、铝(Al)、汞(Hg)、钙(Ca)、镁(Mg)、砷(As)、铁(Fe) 12种元素的ICP - MS法, 同时从元素组学的角度建立元素特征图谱, 并对结果进行主成分分析, 为研究车前草中的微量元素提供参考。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent 7800型电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司); MW5000型微波消解仪(奥地利Anton Paar公司); BHW - 09C型赶酸仪(上海博通化学科技有限公司); AUW220D型电子天平(日本Shimadzu公司, 精度为0.01 mg)。

1.2 试剂

Cd(批号为21B039 - 1)、Pb(批号为21B034 - 3)、Cu(批号为21A013 - 8)、Na(批号为2022007 - 3)、Zn(批号为21A004 - 2)、K(批号为2109042 - 3)、Al(批号为21A041 - 1)、Hg(批号为21B013 - 3)、Ca(批号为219016 - 5)、Mg(批号为21A001 - 1)、As(批号为21A034 - 2)、Fe(批号为22A003 - 4)单元素标准品溶液(质量浓度均为1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 金(Au)单元素标准品溶液(批号为21DC1116, 质量浓度为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 钪(Sc)、铟(In)、铋(Bi)元素混合内标溶液(美国Agilent公司, 批号为56 - 139CRY2, 质量浓度为100 $\mu\text{g}/\text{mL}$); 硝酸为优级纯, 水为屈臣氏蒸馏水。车前草药材样品(共

15批, 分别购自广西河池、贵州毕节、河南信阳, 编号分别为S1 - S5, S6 - S10, S11 - S15), 经福建省泉州市食品药品检验所李兰鑫主任中药师鉴定为正品。

2 方法与结果

2.1 试验条件

射频功率: 1 800 W; 等离子体气(氩气)流量: 15 L/min; 载气流量: 1 L/min; 采样深度: 12 mm; 辅助器流量: 1 L/min; 雾化室温度: 2.0 $^{\circ}\text{C}$; 测量模式: 动能歧视(KED)模式; 碰撞气体积流量: 6.0 mL/min; 进样冲洗时间: 35 s; 蠕动泵泵速: 50 r/min; 扫描次数: 3次。测定时, ^{23}Na 、 ^{24}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{39}K 、 ^{44}Ca 、 ^{57}Fe 以 ^{45}Sc 为内标; ^{63}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 以 ^{115}In 为内标; ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 为内标。

2.2 溶液制备

对照品溶液: 精密量取Hg单元素标准品溶液适量, 用5%硝酸稀释, 加入Au单元素标准品溶液(质量浓度为1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 100 μL , 制成质量浓度分别为0, 0.5, 2, 5, 10, 20 ng/mL的Hg单元素系列对照品溶液; 另精密量取其11种单元素标准品溶液, 用5%硝酸稀释, 制成Mg, Zn, Fe质量浓度均分别为0, 50, 100, 200, 500, 1 000 ng/mL, Cd, Pb, As质量浓度均分别为0, 1, 5, 25, 50, 100 ng/mL, Cu, Na, K, Al, Ca质量浓度均分别为0, 5, 25, 50, 100, 500 ng/mL的混合元素系列对照品溶液。

供试品溶液: 取样品适量, 置烘箱(温度为60 $^{\circ}\text{C}$)中干燥2 h, 粉碎, 取粗粉0.4 g, 精密称定, 置消解罐中, 加入6 mL硝酸及1 mL过氧化氢, 预消解, 放置过夜后, 置微波消解仪中消解(分3步, 升温时间均为5 min, 控制温度分别为130, 160, 200 $^{\circ}\text{C}$, 恒温时间均为8 min)^[11], 冷却至60 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 将消解罐置赶酸仪中, 缓慢加热至红棕色蒸气挥尽, 并继续浓缩至2 mL, 冷却至室温; 转移至50 mL容量瓶中, 加水定容, 摇匀, 即得供试品溶液。

空白溶液: 以5%硝酸溶液为空白溶液。

2.3 方法学考察

线性关系考察: 取2.2项下2种系列对照品溶液各适量, 按2.1项下试验条件进样测定, 记录仪器响应值。以待测元素的质量浓度(X , ng/mL)为横坐标、仪器响应值(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表1。

检测限和定量限考察: 取2.2项下空白溶液适量, 按2.1项下试验条件连续进样测定11次, 记录仪器响应值。以响应值的3倍及10倍标准偏差对应的各待测元素质量浓度分别作为检测限和定量限。结果见表1。

精密度试验: 取混合元素对照品溶液(质量浓度为

表1 线性关系、检测限及定量限考察结果 ($n = 6$)

Tab. 1 Results of the linear relation test, limit of detection and limit of quantification investigation ($n = 6$)

待测元素	回归方程	r	线性范围(ng/mL)	检测限(ng/mL)	定量限(ng/mL)
Cd	$Y_1 = 1.879X_1 + 0.122$	0.999 6	0~100	0.121	0.389
Pb	$Y_2 = 3.012X_2 + 0.057$	0.999 7	0~100	0.134	0.462
Cu	$Y_3 = 2.453X_3 + 0.096$	0.999 9	0~500	0.565	1.691
Na	$Y_4 = 6.368X_4 - 1.014$	0.999 5	0~500	0.241	0.665
Zn	$Y_5 = 0.752X_5 + 0.208$	0.999 3	0~1000	0.302	0.923
K	$Y_6 = 8.684X_6 - 2.722$	0.999 4	0~500	0.094	0.312
Al	$Y_7 = 4.327X_7 + 0.031$	0.999 2	0~500	0.113	0.374
Hg	$Y_8 = 1.449X_8 - 0.062$	0.999 8	0~20	0.006	0.020
Ca	$Y_9 = 0.562X_9 + 0.028$	0.999 8	0~500	0.342	1.163
Mg	$Y_{10} = 3.775X_{10} - 1.305$	0.999 5	0~1000	0.017	0.056
As	$Y_{11} = 1.525X_{11} + 0.063$	0.999 7	0~100	0.106	0.317
Fe	$Y_{12} = 2.047X_{12} - 0.987$	0.999 6	0~1000	0.029	0.092

表2 加样回收试验结果 ($n = 6$)

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

元素	回收率(%)						\bar{X} (%)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
Cd	81.67	80.50	89.00	89.00	81.33	82.33	83.97	4.69
Pb	83.41	81.36	89.15	80.88	80.49	81.02	82.72	4.01
Cu	87.73	80.49	87.99	89.30	81.15	88.44	85.85	4.59
Na	87.70	80.52	87.98	89.31	81.14	88.51	85.86	4.59
Zn	86.31	84.52	89.33	90.15	89.85	84.81	87.50	2.95
K	81.69	88.87	89.95	82.31	85.75	87.77	86.06	4.00
Al	89.89	92.76	85.05	88.36	89.07	86.83	88.66	2.98
Hg	95.65	90.46	89.84	88.17	91.77	85.22	90.19	3.88
Ca	90.79	89.93	89.12	88.60	85.18	90.97	89.10	2.39
Mg	90.91	88.75	88.51	91.62	89.22	91.41	90.07	1.55
As	90.10	89.71	85.33	86.29	87.24	89.05	87.95	2.22
Fe	91.05	95.31	90.25	88.61	89.85	91.55	91.10	2.52

50 ng/mL)及Hg单元素对照品溶液(质量浓度为5 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。结果12种待测元素仪器响应值的RSD为1.43%~4.06% ($n = 6$),表明仪器精密度高。

稳定性试验:取药材样品(编号为S3)粉末适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,室温放置0,3,6,9,12,20,24 h时按2.1项试验条件进样测定,记录仪器响应值。结果12种待测元素仪器响应值的RSD为0.88%~3.19% ($n = 7$),表明供试品溶液室温放置24 h内基本稳定。

重复性试验:取药材样品(编号为S3)粉末约0.4 g,精密称定,按2.2项下方法制备供试品溶液,平行6份,按2.1项下试验条件进样测定,计算含量。结果Cd, Pb, Cu, Na, Zn, K, Al, Ca, Mg, As, Fe的含量分别为0.31, 1.02, 8.42, 10.57, 67.79, 9.57, 35.63, 13.86, 114.31, 0.52, 99.52 mg/kg, Hg未检出;仪器响应值的RSD为1.91%~4.97% ($n = 6$),表明方法重复性良好。

加样回收试验:取已知含量药材样品(编号为S3)6份,各0.2 g,精密称定,分别加适量混合元素对照品溶液及Hg单元素对照品溶液,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。结果见表2。

含量测定:取15批药材样品各2份,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下试验条件测定,计算含量(见表3)。Mg的平均含量最高, Mg和Fe均大于100 mg/kg, Zn, Al, Ca, Na为10~60 mg/kg, Pb, Cu, K, As为1~10 mg/kg, Cd < 1 mg/kg, Hg < 0.2 mg/kg。参照2020年版《中国药典(四部)》中规定的重金属及有害元素的限值(Pb ≤ 5 mg/kg, Cd ≤ 1 mg/kg, As ≤ 2 mg/kg, Hg ≤ 0.2 mg/kg, Cu ≤ 20 mg/kg)^[12],均未超标。

2.4 元素特征图谱建立

根据3个产地待测元素含量的平均值建立待测元

表3 样品含量测定结果(mg/kg, $n = 2$)

Tab. 3 Results of content determination of elements in samples (mg/kg, $n = 2$)

编号	Cd	Pb	Cu	Na	Zn	K	Al	Hg	Ca	Mg	As	Fe
S1	0.33	0.96	8.28	10.45	63.89	9.92	35.85	-	12.58	112.36	0.56	100.69
S2	0.35	1.05	8.57	10.22	64.54	9.75	36.52	-	14.62	110.24	0.54	99.75
S3	0.31	1.02	8.42	10.57	67.79	9.57	35.63	-	13.86	114.31	0.52	99.52
S4	0.32	1.06	8.47	10.86	61.26	9.45	36.63	-	13.32	111.54	0.57	98.58
S5	0.34	0.95	8.19	10.71	65.22	9.89	34.41	-	11.24	115.52	0.53	99.56
S6	0.28	1.89	9.32	11.61	55.63	10.89	38.87	-	22.25	120.36	0.78	109.83
S7	0.29	2.13	9.27	11.41	52.46	10.72	39.17	-	20.12	122.74	0.79	111.66
S8	0.27	2.12	9.41	11.83	51.22	10.96	39.41	-	20.65	124.98	0.82	112.53
S9	0.30	2.88	9.52	11.95	54.95	10.85	39.45	-	21.21	123.65	0.84	111.44
S10	0.26	2.44	9.85	12.06	55.26	10.93	38.15	-	20.47	121.47	0.81	110.25
S11	0.43	1.49	9.96	9.16	44.32	7.23	29.58	-	15.75	100.45	1.90	89.25
S12	0.45	1.13	9.14	9.42	46.36	7.97	29.64	-	16.85	102.95	1.85	89.94
S13	0.48	1.63	9.32	9.63	48.74	7.11	30.41	0.13	16.52	104.12	1.91	89.82
S14	0.49	1.33	9.36	8.99	43.47	7.96	30.11	0.18	15.23	101.36	1.93	89.47
S15	0.47	1.67	10.34	8.77	45.54	7.08	29.12	-	17.52	103.51	1.87	88.36
\bar{X}	0.36	1.58	9.16	10.51	54.71	9.35	34.86	0.16	16.81	112.64	1.08	100.04

注: - 表示含量低于检测限。

Note: - indicates that the content is below the limit of detection.

素特征图谱(见图1)。可见,3个产地车前草药材中待测元素特征图谱的峰形基本相似,各待测元素含量在一定程度上呈有规律的高低分布。

2.5 主成分分析

采用SPSS 24.0统计学软件(对除Hg外的其余元素含量测定结果)进行主成分分析。结果主成分1和主成分2的特征值分别为7.255, 3.234(均大于1),方差贡献率分别为65.950%, 29.398%, 累积方差贡献率达

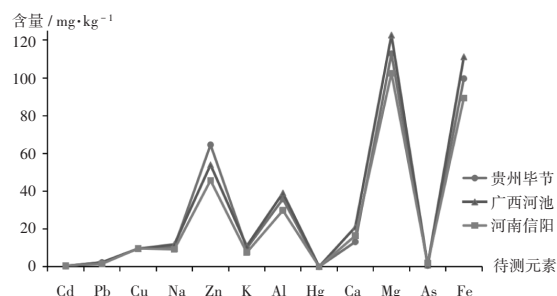


图1 待测元素特征图谱

Fig. 1 Characteristic spectra of the elements to be tested

表4 旋转成分矩阵

Tab. 4 Rotating component matrix

待测元素	相关系数		待测元素	相关系数	
	主成分1	主成分2		主成分1	主成分2
Cd	-0.924	0.077	Al	0.228	0.874
Pb	0.469	0.148	Ca	0.417	-0.048
Cu	-0.260	0.194	Mg	0.975	-0.055
Na	0.547	0.123	As	-0.855	0.493
Zn	0.426	0.904	Fe	0.981	0.517
K	0.493	-0.033			

表5 2种主成分的得分及其排序

Tab. 5 Scores and ranking of two principal components

编号	得分(分)			综合排序	编号	得分(分)			综合排序
	主成分1	主成分2	综合			主成分1	主成分2	综合	
S1	-4.05	-0.21	0.64	10	S9	3.35	1.17	1.85	4
S2	3.30	-0.13	1.46	7	S10	4.1	1.83	2.42	3
S3	2.79	-0.65	1.70	6	S11	-3.56	1.88	-1.19	13
S4	-4.19	1.10	1.03	9	S12	-1.08	-2.25	-0.63	11
S5	2.97	0.87	1.15	8	S13	-3.63	2.32	-1.57	14
S6	5.41	-1.12	3.17	1	S14	-3.14	-0.01	-1.81	15
S7	4.12	1.89	2.54	2	S15	-1.46	-0.88	-0.92	12
S8	3.81	-0.91	1.79	5					

95.348%,故选择上述2个主成分进行分析。2个主成分的旋转成分矩阵见表4。主成分1与Mg, Fe呈正相关(以相关系数 > 0.8为界限,下同),主成分2与Zn, Al呈正相关,故推断Mg, Fe, Zn, Al是车前草药材的特征元素,对于车前草药材的质量控制有重要作用。选取主成分1和主成分2对不同产地的车前草进行评分,计算2个主成分的单得分,以每个主成分因子对应的方差贡献率为权重得到每个样品的综合得分及排序^[13-14](见表5)。结果不同产地车前草药材的质量存在差异,综合排序前5的是贵州毕节所产(S6-S10),其次是广西河池所产(S1-S5),最后是河南信阳所产(S11-S15)。

3 讨论

研究发现,无机元素的种类及其含量与中药的四气五味密切相关^[15],可作为评价中药品质的重要指标。本研究中,15批车前草药材中含有人体必需的常量元素

和微量元素K, Ca, Na, Mg, Fe, 重金属及有害元素(Pb, Cd, As, Hg, Cu)的含量均在限定范围内,其中河南信阳所产车前草(S11-S15)中As含量为1.85~1.93 mg/kg,接近其临界值(2 mg/kg),提示该地区的车前草中As存在一定的土壤污染风险。通过元素特征图谱可知3个产地车前草中部分无机元素(如Zn, Al, Ca等)含量有差异,可能是不同产地的生长环境不同所致。

综上所述,本研究建立了测定车前草药材中12种元素含量的ICP-MS法,并建立了3个不同产地12种元素的特征图谱,该方法检测快速、灵敏度高、结果准确;并通过主成分分析筛选出Mg, Fe, Zn, Al 4个特征元素,可为分析和评价车前草药材的质量提供参考。

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: 70.
- [2] 崔琳琳, 包永睿, 王帅, 等. 车前草不同药用部位抗炎、抗肿瘤、抗氧化的活性研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2019, 21(3): 395-400.
- [3] 侯英泽, 李宇洋, 周彤宇, 等. 中药材车前草本草考证及现代药理学分析[J]. 微量元素与健康研究, 2022, 39(6): 45-47.
- [4] 钟春琳, 曹斯琼, 孙冬梅, 等. 基于UPLC特征图谱的不同基原车前草差异成分研究[J]. 广东药科大学学报, 2021, 37(2): 40-46.
- [5] 魏小成, 李成义, 周瑞娟, 等. 无机元素与中药关系研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2022, 29(7): 140-144.
- [6] 刘丽杰, 刘凯, 孙玉婷, 等. 车前草对重金属铜和镍的积累及生理响应[J]. 甘肃农业大学学报, 2020, 55(5): 171-179.
- [7] 左甜甜, 刘佳琳, 李依玲, 等. 中草药重金属及有害元素健康风险评估新视角——概率风险评估, 以车前草为例[J]. 药学学报, 2022, 57(11): 3365-3370.
- [8] 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.
- [9] 陈广云, 金鹏, 陈小红, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定玉米须中26种无机元素[J]. 中国药业, 2020, 29(23): 28-32.
- [10] 彭政, 郭秀芝, 周利, 等. ICP-MS结合化学计量学分析不同来源陈皮中38种无机元素[J]. 中国现代中药, 2021, 23(7): 1204-1212.
- [11] 常欣, 崔慧芳, 李莉. 微波消解-ICP-MS法同时测定川贝母中27种矿质元素[J]. 中成药, 2021, 43(12): 3539-3542.
- [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: 520.
- [13] 高天阳, 蒋亚奇, 李启艳, 等. 基于聚类分析和主成分分析的红参高效液相色谱特征图谱研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(16): 6621-6627.
- [14] 黄莉, 金凯, 蔡嘉洛, 等. 湘产黄精中24种矿质元素含量测定及主成分分析[J]. 中国药业, 2022, 31(14): 79-83.
- [15] 刘长利, 尹艳, 张淑华, 等. 中药甘草中微量元素与有效成分相关性研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(17): 3335-3338.

(收稿日期: 2023-08-22; 修回日期: 2023-11-20)