

中图分类号: R932; R284.1; R286.0 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2025)07-0085-05
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2025.07.018



电感耦合等离子体质谱法结合化学计量学分析连钱草中 19种无机元素含量

黄萍

(中国人民解放军联勤保障部队第九〇〇医院, 福建 福州 350025)

摘要:目的 建立同时测定连钱草中钾(K)、钙(Ca)、钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、锌(Zn)、铁(Fe)、锰(Mn)、硒(Se)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、硼(B)、铬(Cr)、钡(Ba)、汞(Hg)、钼(Mo)、钴(Co)、砷(As) 19种无机元素含量的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法, 确定无机元素分布特征的化学计量学分析方法。方法 采用微波消解法对样品进行前处理, 等离子体氩气流量为 17 L/min, 载气流量为 1.5 L/min, 采样深度为 11 mm, 雾化室温度为 3.0 °C, 测量模式为碰撞池动能歧视(KED)模式, 碰撞气流量为 6.5 mL/min, 进样冲洗时间为 45 s, 蠕动泵泵速为 60 r/min, 以钪(⁴⁵Sc)、铟(¹¹⁵In)、铋(²⁰⁹Bi)为内标, 建立无机元素特征图谱, 并采用主成分分析(PCA)及正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)评价其特征元素。结果 19种无机元素在各自质量浓度范围内与待测元素和内标元素响应值的比值线性关系良好($r \geq 0.999 0$); 精密度、重复性、稳定性试验结果的 RSD 均小于 4% ($n = 6$); 加样回收率为 80.69%~99.85%, RSD 为 0.92%~4.03% ($n = 6$)。20批样品中, 主要含常量元素 Ca, Na, Mg, K (> 45 mg/kg), 微量元素含量较多的为 Fe, Zn, Al, Ba, B, Mo, 重金属及有害元素 Pb, As, Cd, Cu 均未超标, Co 和 Hg 元素均未检出。无机元素特征图谱整体相似, 其中 Ca, Zn, Fe, Cu, B 5种无机元素为不同批次连钱草的质量差异性成分。结论 该方法操作简便、结果准确、重复性好, 可用于连钱草药材中 19种无机元素的含量测定及其质量评价。

关键词:连钱草; 电感耦合等离子体质谱法; 主成分分析; 正交偏最小二乘法判别分析; 无机元素; 特征图谱

Quantitative Analysis of Nineteen Inorganic Elements in Glechomae Herba by ICP - MS Combined with Chemometrics

HUANG Ping

(The 900th Hospital of Joint Logistics Force of the PLA, Fuzhou, Fujian, China 350025)

Abstract: Objective To establish an inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP - MS) method for simultaneous determination of 19 inorganic elements [potassium (K), calcium (Ca), sodium (Na), magnesium (Mg), aluminum (Al), zinc (Zn), iron (Fe), manganese (Mn), selenium (Se), cadmium (Cd), lead (Pb), copper (Cu), boron (B), Cr (Cr), barium (Ba), mercury (Hg), molybdenum (Mo), cobalt (Co), and arsenic (As)] in Glechomae Herba, and to determine the chemical stoichiometry analysis method for the distribution characteristics of inorganic elements. **Methods** Microwave digestion was used for sample pre - treatment, the flow rate was set at 17 L / min for the plasma argon and 1.5 L / min for the carrier gas, the sampling depth was 11 mm, the temperature of the atomization chamber 3.0 °C, the measurement mode was collision pool kinetic energy discrimination (KED) mode, the collision airflow was 6.5 mL / min, the injection flushing time was 45 s, and the peristaltic pump speed was 60 r / min. With scandium (⁴⁵Sc), indium (¹¹⁵In), and bismuth (²⁰⁹Bi) as internal standards, the fingerprints of inorganic elements were established, and principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS - DA) were used to evaluate its characteristic elements. **Results** The linear relationship between the response values of 19 inorganic elements within their respective mass concentration ranges and the measured elements / internal standard elements was good ($r \geq 0.999 0$). The RSDs of precision, repeatability, and stability test results were all lower than 4% ($n = 6$). The recovery rates of inorganic elements were in the range of 80.69% - 99.85%, with RSDs of 0.92% - 4.03% ($n = 6$). Among the 20 batches of samples, they mainly contained constant elements Ca, Na, Mg, K (> 45 mg / kg), the elements with a high content of trace elements were Fe, Zn, Al, Ba, B, Mo, while the heavy metals and harmful elements Pb, As, Cd, Cu did not exceed the standard, and Co and Hg elements were not detected. The fingerprints of inorganic elements were generally similar, among which Ca, Zn, Fe, Cu, and B were the quality differential components of different batches of Glechomae Herba. **Conclusion** This method is simple, accurate, and has good reproducibility, which can be used for the determination and quality evaluation of 19 inorganic elements in Glechomae Herba.

Key words: Glechomae Herba; ICP - MS; PCA; OPLS - DA; inorganic elements; fingerprints

连钱草为唇形科植物活血丹 *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr. 的干燥地上部分, 含挥发油类、有机酸

第一作者: 黄萍, 女, 大学本科, 药师, 研究方向为药物分析与药理学, (电子信箱)823262917@qq.com。

类、黄酮类等成分^[1],具有利湿通淋、清热解毒、散瘀消肿功效,可用于治疗热淋、石淋、湿热黄疸、肝胆结石等疾病^[2]。目前,连钱草已被2020年版《中国药典(一部)》收录,但其质量标准仅有薄层层析法,无法全面控制其质量。中药中存在大量无机元素,与人体健康、药效、品质等密切相关,也可用于标识植物产地^[3-4]。传统的中药分析方法主要有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[5-7]等,尤其是ICP-MS法具有多元素同步分析、快速简便、检测限低等优点,在食品、药品、农产品等领域得到了广泛应用^[8-9]。本研究中参考文献^[10-12],建立了测定4个地区20个品种连钱草样品中19种无机元素含量的ICP-MS法,并通过主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)探讨连钱草中无机元素的组成,比较不同品种间的异同,进而综合评价连钱草的品质。现报道如下。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

Agilent 7800型ICP-MS仪(美国Agilent公司); MW5000型微波消解仪(奥地利Anton Paar公司); BT125D型电子分析天平(德国Satorious公司,精度为0.01 mg);试验中所用玻璃仪器均在30%硝酸溶液中浸泡24 h后,用怡宝饮用纯净水冲洗干净,晾干,备用。

1.2 试剂

钾(K)、钙(Ca)、钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、锌(Zn)、铁(Fe)、锰(Mn)、硒(Se)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、硼(B)、铬(Cr)、钡(Ba)、钼(Mo)、Co(钴)、砷(As)18种元素混合标准溶液(批号为R2-MFB841651,质量浓度为100 μg/mL),汞(Hg)元素标准溶液(批号为R3-MEB87642,质量浓度为1 000 μg/mL),金(Au)元素标准溶液(批号为22DC1128,质量浓度为1.0 μg/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)内标元素标准溶液(批号为56-149CRY7,质量浓度为100 μg/mL),硝酸(68.0%,UPS级),过氧化氢(32.0%,UPS级),均购自美国Agilent公司;水为怡宝饮用纯净水;20批连钱草药材均为市售,经江苏省药品检验检测中心谭南平主任药师鉴定为正品,药材样品信息见表1。

表1 连钱草药材样品信息

Tab. 1 Information of Glechomae Herba

编号	产地	批号
S1-S5	河南信阳	230708, 230619, 230822, 230601, 230810
S6-S10	江西九江	2300514, 2300607, 2300720, 2300812, 2300831
S11-S15	安徽六安	220527, 220613, 220729, 220806, 230831
S16-S20	江苏淮安	236001, 236016, 237018, 238015, 238031

2 方法与结果

2.1 ICP-MS仪参数与试验条件

等离子体氩气流量:17 L/min;载气流量:1.5 L/min;采样深度:11 mm;雾化室温度:3.0 °C;测量模式:碰撞池动能歧视(KED)模式;碰撞气流量:6.5 mL/min;进样冲洗时间:45 s;蠕动泵泵速:60 r/min。内标溶液通过蠕动泵在线加入。

2.2 溶液制备

精密量取18种元素混合标准溶液适量,置100 mL容量瓶中,加5%硝酸溶液稀释,即得质量浓度为1 000 ng/mL的混合标准贮备液。再吸取Hg元素标准溶液适量,加100 μL Au元素标准液(质量浓度为1.0 μg/mL),加5%硝酸溶液制成每1 mL分别含0, 0.4, 0.8, 1.5, 5.0, 15.0 ng的系列Hg元素标准溶液。取⁴⁵Sc, ¹¹⁵In, ²⁰⁹Bi内标元素标准溶液适量,加5%硝酸溶液制成质量浓度为20 ng/mL的内标溶液。取连钱草样品粉末(过3号筛)0.45 g,精密称定,置消解罐中,加5 mL 5%硝酸溶液、2 mL过氧化氢静置过夜,次日置微波消解仪消解(程序见表2),消解完成后赶酸,调节温度至110 °C,将硝酸挥发至约2 mL时取出,冷却至室温,并用纯净水将消解液数次转移至50 mL容量瓶中,加水定容,摇匀,即得。不加连钱草样品,同法制得空白溶液。

表2 微波消解程序

Tab. 2 Microwave digestion program

步骤	升温时间(min)	消解温度(°C)	恒温时间(min)	消解功率(W)
1	5	130	8	1 300
2	5	150	9	1 600
3	5	190	9	1 800

2.3 方法学考察

线性关系考察:取2.2项下混合标准贮备液及Hg元素标准溶液各适量,加5%硝酸溶液制成系列质量浓度的标准溶液,以无机元素质量浓度(X , μg/mL)为横坐标、元素与相应内标元素计数值的比值(Y)为纵坐标进行线性回归。结果见表3。

检测限与定量限确定: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,计算空白溶液中各无机元素的标准偏差(s),以 $3s$ 与各元素标准曲线斜率(k)的比值($3s/k$)为仪器的检测限, $10s/k$ 为仪器的定量限。结果见表3。

精密度试验:分别取多元素混合标准溶液(质量浓度分别为50, 100 ng/mL)及Hg元素标准溶液(质量浓度分别为5, 10 ng/mL)各适量,1个工作日内或连续3个工作日按2.1项下试验条件进样测定6次,计算各无机元素的质量浓度。结果见表3,表明仪器精密度良好。

重复性试验:取连钱草药材样品(编号为S7)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

表3 方法学考察结果

Tab. 3 Results of the methodological investigation

元素	回归方程	r	线性范围 (ng/mL)	检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)	RSD(% , n = 6)				加样回收试验(% , n = 6)	
						日内精密度试验	日间精密度试验	重复性试验	稳定性试验	平均回收率	RSD
K	$Y=0.0187X-0.1458$	0.9996	0~500	4.348	12.722	0.29	1.32	1.54	0.82	90.11	1.03
Ca	$Y=0.1266X-0.0013$	0.9997	0~500	2.639	5.844	0.38	2.08	1.59	0.71	98.36	0.98
Na	$Y=0.0129X-0.0445$	0.9999	0~500	1.811	7.251	1.05	2.61	1.82	0.69	81.66	1.56
Mg	$Y=0.0472X+0.0095$	0.9995	0~500	2.125	8.276	1.01	2.17	1.93	0.93	80.69	2.04
Al	$Y=0.1254X+0.0004$	0.9990	0~300	0.707	2.969	0.21	2.44	2.01	1.02	96.85	2.67
Zn	$Y=0.0180X-1.7071$	0.9993	0~300	1.086	3.801	1.18	1.83	2.17	1.00	88.32	2.91
Fe	$Y=0.0126X-0.0011$	0.9996	0~300	1.523	5.635	1.09	1.05	2.28	1.17	95.03	3.18
Mn	$Y=0.0438X-0.0052$	0.9991	0~200	0.516	1.606	1.28	0.85	3.27	1.39	97.11	3.03
Cd	$Y=0.1172X-0.0892$	0.9998	0~200	0.342	1.183	0.44	0.99	3.11	2.01	99.04	3.85
Se	$Y=0.0226X-0.0109$	0.9993	0~200	0.426	1.561	0.82	1.16	3.06	2.23	99.85	4.03
Pb	$Y=0.0038X+0.0577$	0.9994	0~200	0.074	0.294	0.90	2.22	2.59	2.18	95.27	2.88
Cu	$Y=0.0307X-0.1106$	0.9991	0~200	0.106	0.401	0.51	2.33	2.67	1.85	94.33	2.76
B	$Y=0.0633X-1.0012$	0.9997	0~200	0.029	0.099	0.63	2.40	2.46	1.90	92.81	1.93
Cr	$Y=0.0093X-0.0624$	0.9993	0~200	0.097	0.307	1.04	1.38	1.81	1.77	91.09	1.82
Ba	$Y=0.0928X-0.4051$	0.9994	0~200	0.224	0.891	0.66	1.24	2.33	0.95	89.66	2.66
Mo	$Y=0.0297X-0.0599$	0.9992	0~200	0.101	0.348	0.71	1.45	3.04	2.07	87.30	0.92
Co	$Y=0.0168X-0.0954$	0.9998	0~200	0.112	0.382	0.59	2.55	-	-	90.07	1.04
As	$Y=0.0109X+0.0007$	0.9998	0~200	0.084	0.303	0.61	2.10	2.79	1.38	86.13	2.91
Hg	$Y=0.3012X-0.0025$	0.9995	0~15	0.206	0.780	1.20	1.71	-	-	85.44	3.33

注：- 指未检出，计算时以0计。

Note: - refers to undetected, and it is calculated as 0.

进样测定，计算各无机元素的质量浓度。结果见表3，表明方法重复性良好。

稳定性试验：取连钱草药材样品(编号为S7)适量，精密称定，按2.2项下方法制备供试品溶液，分别于0, 3, 6, 9, 12, 15 h时按2.1项下试验条件进样测定，计算各无机元素的质量浓度。结果见表3，表明供试品溶液放置15 h内稳定性良好。

加样回收试验：取6份已知元素含量的连钱草药材样品0.25 g，精密称定，加入与样品中各无机元素含量相当的标准溶液，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，计算各无机元素的质量浓度，并计算回收率。结果见表3，表明方法准确度良好。

2.4 样品含量测定

取20批连钱草样品(编号为S1-S20)，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，计算各无机元素的质量浓度，并计算含量。结果连钱草中主要含常量元素Ca, Na, Mg, K (> 45 mg/kg)，微量元素含量较多的为Fe, Zn, Al, Ba, B, Mo, 重金属及有害元素Pb, As, Cd, Cu均未超标，Co和Hg元素均未检出。详见表4。

2.5 无机元素特征图谱建立

将表4中连钱草的19种无机元素含量测定结果导入Origin 18.1软件，绘制无机元素特征图谱。由图1可

见，4个产地连钱草样品的无机元素特征图谱整体相似，其中Ca, Zn, Fe, Cu, B元素在不同批次中的含量差异明显，生成的共性无机元素特征图谱可为连钱草质量的评价提供理论参考。

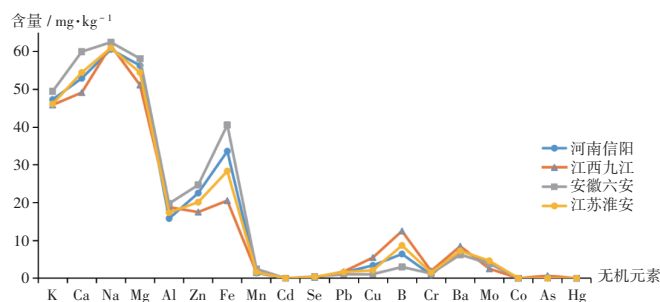


图1 无机元素特征图谱

Fig. 1 Fingerprints of inorganic elements

2.6 PCA与OPLS-DA

除去连钱草中含量极少及未检出的Cd, Co, As, Hg元素，将其余15种无机元素的含量测定结果导入SIMCA 18.1软件，进行化学计量学分析。结果显示，3个主成分的特征值大于1，主成分1的方差贡献率为65.875%，主要反映K, Ca, Na, Fe元素的信息；主成分2的方差贡献率为10.701%，主要反映Al, Zn, Cu, B元素的信息；主成分3的方差贡献率为6.999%，主要反映Mg, Mn, Se元素的信息。详见表5和表6。前3个主成分的累计方差贡献率为

表4 连钱草中19种无机元素含量测定结果(mg/kg)

Tab. 4 Results of the content determination of 19 elements in Glechomae Herba (mg/kg)

编号	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Mn	Cd	Se	Pb	Cu	B	Cr	Ba	Mo	Co	As	Hg
S1	47.92	52.58	60.45	57.61	15.85	22.89	33.69	1.61	-	0.25	1.66	3.28	4.85	0.93	7.28	4.52	-	-	-
S2	47.75	52.62	60.22	57.73	16.52	22.54	33.75	1.33	-	0.22	1.85	3.57	5.45	0.95	7.57	4.25	-	-	-
S3	47.57	53.86	60.57	57.86	15.63	22.79	33.52	1.59	-	0.21	1.23	3.42	7.67	0.87	7.42	4.65	-	-	-
S4	47.45	53.32	60.86	57.09	16.63	22.26	33.58	1.41	-	0.25	1.72	3.47	6.26	0.82	7.09	4.52	-	-	-
S5	47.89	52.24	60.79	51.24	14.41	22.22	33.56	1.12	-	0.27	1.19	3.19	7.86	0.94	7.19	4.12	-	-	-
S6	45.89	49.25	61.61	50.75	18.87	16.63	20.83	1.56	0.02	0.21	1.62	5.32	12.66	1.88	8.32	2.56	-	0.75	-
S7	45.72	49.12	61.41	52.06	19.17	17.46	20.66	1.12	0.04	0.27	1.74	5.27	11.63	1.91	8.27	2.12	-	0.72	-
S8	45.96	48.65	61.83	51.19	19.41	17.22	20.53	1.84	0.03	0.23	1.99	6.41	11.33	1.97	8.41	2.84	-	0.64	-
S9	45.85	49.21	61.95	51.68	18.45	18.95	20.44	1.98	0.07	0.21	1.62	5.52	14.36	2.01	8.52	2.98	-	0.52	-
S10	45.93	49.47	61.06	50.05	18.15	17.26	20.25	1.12	0.01	0.29	1.81	4.85	12.56	1.86	8.85	2.12	-	0.69	-
S11	49.23	59.75	62.19	57.37	19.58	24.32	39.25	2.74	-	0.46	1.06	1.07	3.69	1.33	6.06	3.74	-	-	-
S12	49.97	59.85	62.37	57.12	19.64	25.36	41.94	2.02	-	0.42	1.14	1.16	2.87	1.25	6.14	3.02	-	-	-
S13	49.11	59.52	62.91	58.02	20.41	24.74	41.82	2.63	-	0.43	0.85	1.03	2.23	1.18	6.32	4.63	-	-	-
S14	49.96	60.23	62.08	59.14	20.11	24.47	39.47	2.14	-	0.45	1.01	1.24	3.87	1.09	6.36	3.14	-	-	-
S15	49.08	60.52	62.77	59.03	19.12	24.54	40.36	2.85	-	0.48	1.06	0.93	2.25	1.41	6.34	4.85	-	-	-
S16	46.13	54.33	60.59	58.96	17.05	20.03	28.66	1.95	-	0.34	1.89	1.96	9.36	1.07	7.06	4.95	-	-	-
S17	46.22	53.11	61.12	53.23	17.36	20.26	28.18	1.85	-	0.36	1.91	2.94	8.63	1.23	7.63	3.85	-	-	-
S18	46.09	55.26	61.36	53.24	17.29	20.77	28.39	1.12	-	0.38	1.57	2.02	8.65	1.69	7.34	4.12	-	-	-
S19	46.07	53.45	60.44	53.21	17.81	19.41	28.07	1.58	-	0.31	1.36	2.06	7.52	1.55	7.11	5.58	-	-	-
S20	46.03	56.09	61.29	53.52	17.44	20.19	28.43	1.56	-	0.33	1.41	1.52	9.23	1.88	7.09	4.56	-	-	-

注：- 为含量低于检测限，计算时以0计。

Note: - refers to the content below the detection limit, and it is calculated as 0.

83.575%，能反映连钱草不同批次中不同无机元素的大部分信息。以连钱草 OPLS-DA 模型的变量重要性投影 (VIP) 值大于 1 为筛选标准发现，Fe, Ca, B, Cu, Zn 5 种无机元素为不同批次连钱草的质量差异性成分。详见图 2。

表5 主成分特征值与方差贡献率

Tab. 5 Principal component eigenvalues and variance contribution rates

主成分	特征值	方差贡献率(%)	累计方差贡献率(%)
1	9.881	65.875	65.875
2	2.655	10.701	76.576
3	1.723	6.999	83.575

3 讨论

本研究中采用 ICP-MS 法对 20 批连钱草药材中 19 种无机元素的含量进行了检测，结果显示，均检出 K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Mn, Se, Pb, Cu, B, Cr, Ba, Mo 元素，其中 K, Ca, Na, Mg, Al, Ba, Mo 元素在 4 个产地样品的含量相差不大，表明这 7 种无机元素含量的地区差异不显著；Co 和 Hg 元素均未检出，Cd 和 As 元素仅在产地为江西的样品中检出，且产地为江西的样品中 Cu 元素含量最高，提示江西九江的土壤中 Cd, Cu, As 的污染较其他 3 个地区严重；产地为安徽的样品中 Fe 和 Cu 元素含量最大值分别为 41.94, 1.24 mg/kg，产地为江西的

表6 旋转成分矩阵

Tab. 6 Rotating component matrix

无机元素	主成分			无机元素	主成分		
	1	2	3		1	2	3
K	0.916	-0.090	0.314	Se	0.397	0.346	0.706
Ca	0.965	0.064	0.287	Pb	-0.632	-0.177	0.032
Na	0.903	0.526	-0.111	Cu	-0.632	0.734	-0.177
Mg	0.285	-0.354	0.783	B	-0.526	0.793	0.188
Al	0.316	0.853	0.124	Cr	-0.326	0.234	0.196
Zn	-0.283	0.731	0.092	Ba	-0.567	0.101	0.088
Fe	0.950	-0.165	0.215	Mo	-0.451	0.124	0.256
Mn	0.726	0.415	0.752				

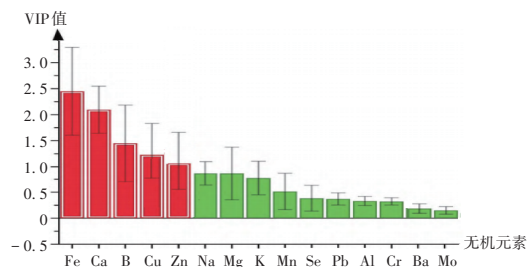


图2 OPLS-DA 模型的 VIP 图

Fig. 2 VIP plot of the OPLS-DA model

样品中 B 元素含量最大值为 14.36 mg/kg，表明连钱草中 Fe, Cu, B 元素的区域分布存在显著差异。试验中发现，