

ICP-MS 法测定江苏种道地中药材芦根中 16 种元素的含量

王文郁 (淮南市食品药品检验所, 江苏 淮安 223000)

摘要: 采用 ICP-MS 法建立了一种同时测江苏道地中药材芦根中钒、铜、铅、钼、镉、镍、钛、砷、汞、锰、铈、硒、铬、锌、铋、钴共 16 种微量金属元素含量的方法。同时测定了 10 批不同产地、不同厂家的芦根中 16 种金属元素的含量。方法对试样中各元素测定的相对标准偏差范围为 0.1%~0.3%, 回收率在 90.0%~106.5% 之间。研究表明, 方法简便、快速、灵敏, 适合于芦根这种江苏道地中药材中 16 种金属元素的含量测定。试样分析结果显示, 江苏芦根样品中, 铜、锌、锰含量高于其他产区, 汞、砷、铋、铈含量小于其他产区, 铅、镉含量与其他产区持平。

关键词: ICP-MS; 芦根; 微量金属元素

0 引言

芦根为禾本科植物芦苇 *Phragmites communis Trin.* 新鲜或者干燥根茎的新鲜或干燥根茎^[1], 具有清热生津、除烦、止呕、利尿的功能, 为《中国药典》2015 年版一部所收载, 为水生中药材, 且是药食同源的中药材, 是江苏道地药材^[2], 含有丰富的微量金属元素、多种化学成分和丰富的无机营养元素。但由于环境等因素, 会有不同程度的重金属污染, 人体重金属含量过高可能会造成机体不可逆的损害^[3]。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 是一项用于分析金属微量元素的先进技术, 在多元素研究以及超痕量研究方面具有独特的优势^[4]。本文结合微波消解技术, 利用 ICP-MS 法对 10 批芦根中 16 种金属元素的含量进行了同时测定, 比较了江苏道地产区的芦根和其他产区在金属元素含量上的差别, 为芦根的相关研究提供了基础参考数据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

超纯水仪器: Milli-QR F2NA71747C NO:060 (制造商: 美国密理博有限公司); 烘箱: FD53 序列号 12-05603 NO:117 (制造商: BINDER); 电感耦合等离子体质谱仪: NexION 350X 序列号: 85XN6050301 No:208 (制造商: PerkinElmer); 赶酸仪: BHW-09A16 (制造商: 博通); 电子天平: XS205DU 序列号: B036064990 NO:090 (制造商: METTLER TOLEDO); 微波消解仪: Multiwave PRO 序列号: 80286928 (制造商: 奥地利安东帕公司) 色谱纯。

1.2 试剂与标准溶液

试剂: 多元素标准溶液 ICP 分析用: 167045-1 (Perkin Elmer 公司), 汞标准溶液 (国家有色金属及电子材料分析测试中心), 硝酸: 分析纯 (Merck KGaA 公司) 金元素 (AU) 标准溶液: 166079-1: (国家有色金属及电子材料分析测试中心), 内标溶液 (含 Ge、In、Sc、Tb、Y、Bi、Li) (Perkin Elmer 公司), 水为超纯水, 其他试剂均为分析纯。

1.3 供试品

芦根中药材样品: 1 号样品, 供样单位为盱眙县中药饮片厂, 产地为江苏; 2 号样品, 供样单位为盱眙县中药饮片厂, 产地为江苏; 3 号样品, 供样单位为徐州医药股份有限公司, 产地为江苏; 4 号样品, 供样单位为江苏华康中药饮片有限公司, 产地为安徽; 5 号样品, 供样单位为广大药业, 产地为新疆; 6 号样品, 供样单位为张家港

绿色中药饮片有限公司, 产地为河北; 7 号样品, 供样单位为盱眙县中药饮片厂, 产地为河北; 8 号样品, 供样单位为常州泰和国药制品有限公司, 产地为山东; 9 号样品, 供样单位为亳州市永刚饮片厂有限公司, 产地为安徽; 10 号样品, 供样单位为江苏致和堂药业, 产地为河南。

2 实验方法与结果

2.1 仪器条件

ICP-MS 工作条件: 电感耦合高频等离子射频功率为 1200W, 等离子气体流量为 14.0L/min, 碰撞气体流量为 3.5L/min, 辅助气体流量为 1.3L/min, 载气流量为 0.60L/min, 雾化器流量为 0.8L/min, 重复次数为 2, 重复次数为 2, 检测方式为自动, 分析模式为全定量。

内标元素的选择: Y 作为 V、Cr、Ni、Cu、As、Se、Mn、Ti、Zn、Co 的内标元素, 采用 KED 模式; In 作为 Sb、Cd、Mo 的内标元素, 采用 STD 模式; Bi 作为 Pb、Tl 的内标元素, 采用 STD 模式。

2.2 微波消解条件

时间 0~10min, 温度 25~120℃, 功率 500W; 时间 10~20min, 温度 120~180℃, 功率 600W; 时间 20~25min, 温度 180℃, 功率 600W; 时间 25~30min, 温度 100℃, 功率 600W。

2.3 15 种元素混合标准溶液的制备、金元素标准使用液的制备

准确量取 10mL 的 15 种元素的混合元素标准溶液, 浓度为 100 μg/mL, 置于 100mL 的容量瓶中, 加 3% 硝酸溶液, 定容至刻度, 摇匀, 再精密量取 20mL, 置 200mL 量瓶中, 加 3% 硝酸稀释到刻度, 摇匀得到混合元素标准储备液, 浓度为 1 μg/mL。作为 15 种元素的混合元素标准储备液。

精密量取 15 种元素混合标准储备液, 加 3% 的硝酸溶液, 配制下述质量浓度的 15 种元素混合标准系列溶液钒、铜、铅、钼、镉、镍、钛、砷、锰、钴、铈、硒、铬、锌、铋: 5ng/mL, 10ng/mL, 20ng/mL, 40ng/mL, 50ng/mL)。

精密吸取 0.2mL 的 Au 标准溶液, 标示浓度为 1000 μg/mL, 置 200mL 量瓶中, 加水至刻度, 配制成浓度为 1 μg/mL 标准储备液。作为金元素标准使用液。

2.4 汞元素标准储备液制备

精密量取汞元素标准溶液 10mL, 浓度为 1000 μg/mL, 置 100mL 量瓶中, 加 3% 硝酸溶液, 定容至刻度, 摇匀, 再精密量取 2mL, 置 200mL 量瓶中, 加 3% 硝酸溶液至刻度, 摇匀, 得到浓度为 1 μg/mL 的汞元素标准储备液。

精密量取汞元素标准储备液，加3%硝酸溶液，配制成汞元素浓度分别为0ng/mL、0.2ng/mL、0.5ng/mL、1ng/mL、2ng/mL、5ng/mL的汞元素标准储备液。

2.5 内标溶液的制备

精密量取Ge、In、Sc、Tb、Y、Bi、Li的混合标准溶液20mL，置200mL量瓶中，加水至刻度，配制成浓度为1 μ g/mL的混合内标储备液，精密量取混合内标储备液2mL、金元素标准使用液40mL，置同一200mL的量瓶中，加水至刻度，得到混合内标溶液，浓度为0.01 μ g/mL的，Au的浓度为0.2 μ g/mL。

2.6 样品溶液的制备

将芦根中药材样品置于烘箱中，于50℃下烘3h，用粉碎机粉碎成粗粉，精密称取约0.5g于在微波消解罐中，加5mL硝酸，把消解罐置于微波消解仪中，样品消解条件参数参照2.2项下的微波消解条件，消解完成后把样品溶液转移到50mL的聚四氟乙烯量管中，加水定容，摇匀，得到供试品溶液。取标准品溶液、标准空白溶液、内标溶液、供试品溶液、供试品空白溶液，参照2.1项中仪器ICP-MS工作条件进行测定。

2.7 标准曲线的制备

将2.3项下的15种混合元素标准溶液系列、汞元素标准系列和2.5项下的含金元素的内标溶液同时进行测定，绘制标准曲线，曲线的横坐标为各待测元素标准溶液的浓度，曲线的纵坐标为各待测元素响应与内标响应的比值，以下是16种元素的回归方程。Ti：回归方程为 $Y=0.002x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，V：回归方程为 $Y=0.049x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Cr：回归方程为 $Y=0.055x+0.000$ ， $r=0.999$ ，Co：回归方程为 $Y=0.116x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Ni： $Y=0.032x+0.000$ ， $r=0.999$ ，Cu：回归方程为 $Y=0.082x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Zn：回归方程为 $Y=0.012x+0.000$ ， $r=0.999$ ，As：回归方程为 $Y=0.007x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Se：回归方程为 $Y=4.41275e-006x+0.000$ ， $r=0.9998$ ，Mo：Se：回归方程为 $Y=0.010x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Sb：回归方程为 $Y=0.021x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Cd：回归方程为 $Y=0.015x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Tl：回归方程为 $Y=0.097x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Pb：回归方程为 $Y=0.071x+0.000$ ， $r=0.9999$ ，Hg：回归方程为 $Y=0.130x+0.000$ ， $r=0.998$ 。结果表明线性关系好。

2.8 重复性实验

精密称取芦根1号药材约0.5g，按供试品溶液的制备方法制成样品溶液，重复测定5份，除了硒以外，计算RSD值范围在0.1%~0.9%，结果表明：样品中未检出硒，其他元素重复性好。

2.9 精密度试验

取所要测定的15种元素浓度均为40ng/mL的混合标准溶液，平行测定5次，计算RSD值范围为0.1%~0.3%，结果表明：精密度好。

2.10 稳定性试验

取芦根1号药材的供试品溶液，分别在0h、2h、4h、8h、24h不同时间点测定，结果表面：样品中未检出硒，其他元素在24h内的稳定性好。计算RSD值范围在0.1%~0.7%。

2.11 加样回收率实验

精密称取芦根1号样品约0.5g，平行测定6份，按照芦根样品中所含有的各元素的含量，用各元素本底值的100%作为加标量，精密加入各元素相应的标准溶液，参照供试品溶液的制备方法，制成供试品溶液，按照仪器条件进行测定，依据测定值与加入对照品溶液的值计算平均回收率及RSD值范围在1.8%~2.9%。结果表明：回收率都在90%以上，回收率好。

2.12 实验结果

按供试品溶液制备方法，将10批芦根药材制成样品溶液，采用ICP-MS在线内标加入法对芦根药材中16种金属元素进行定量分析。结果见表1、表2、表3。

表1 10批芦根样品中金属微量元素(Ti、V、Cr、Mn、Co)的含量(ng/g) (n=2)

样品序号	Ti	V	Cr	Mn	Co
1号	2840.840	1069.180	2694.821	18276.620	99.341
2号	2809.621	1364.902	6189.810	18481.271	96.100
3号	37316.610	1032.451	2938.900	19993.322	543.140
4号	16260.760	931.467	3881.065	14587.820	83.482
5号	1496.420	910.752	1290.181	9786.580	106.841
6号	3847.490	1036.482	1682.216	17592.010	328.900
7号	31060.410	812.610	6195.830	5340.490	90.321
8号	2801.520	714.181	1805.161	4281.701	99.850
9号	7254.220	1021.560	1692.121	21109.602	326.102
10号	15918.660	897.410	2878.680	17216.221	212.530

表2 10批芦根样品中金属微量元素(Pb、Cd、As、Hg、Cu)的含量(ng/g) (n=2)

样品序号	Pb	Cd	As	Hg	Cu
1号	350.850	38.131	28.411	4.470	3701.710
2号	343.670	29.961	11.640	未检出	3692.132
3号	263.412	37.891	19.250	3.260	2470.211
4号	264.990	38.341	37.452	62.561	2206.000
5号	204.034	40.372	59.123	51.482	1972.261
6号	376.890	36.892	30.691	7.980	1901.750
7号	354.641	39.652	38.630	6.301	3051.740
8号	346.521	37.782	68.522	12.123	1226.860
9号	309.380	41.830	11.660	15.092	1878.430
10号	299.281	39.761	28.702	19.182	1684.293

表3 10批芦根样品中金属微量元素(Ni、Zn、Se、Mn、Sb、Tl)的含量(ng/g) (n=2)

样品序号	Ni	Zn	Se	Mn	Co	Tl
1号	639.600	6467.721	未检出	145.760	1.210	2.481
2号	619.882	6285.390		139.502	0.981	2.250
3号	772.911	5137.682		26.812	1.013	3.262
4号	612.670	3219.462		12.052	3.893	8.391
5号	469.882	3736.162		14.211	6.690	2.680
6号	373.823	4979.311		23.520	6.322	3.293
7号	371.633	5266.712		98.432	5.241	11.981
8号	712.562	4868.592		15.270	5.810	3.031
9号	639.601	6467.720		145.760	1.210	2.482
10号	619.882	6285.390		139.500	0.981	2.252

3 结论

采用 ICP-MS 法同时测定芦根中的 16 种金属元素含量。结果表明：各产地的芦根中的 Pb、Cd、As、Hg、Cu 含量均在限度范围内，江苏芦根样品中 Hg、As 污染程度要小于其他非道地产区，其中江苏 2 号样品未检出汞，Pb、Cd 元素含量与其地区持平，Cu 含量较其他地区高，有毒元素 Sb 和 Tl 含量较其他产区要低；10 批芦根中都含有丰富的 Ti、Mn、Ni、Zn 等金属微量元素，江苏产区 1 号、2 号样品 Zn 含量高于其他产区。同时 7 号非道地产区的芦根样品 Zn 含量也较高。各产地芦根中的 Zn、Ni、Se 元素都在限度范围内，Mn 元素含量都较高，最高 21.1mg/kg，最低 4.2mg/kg，机体可耐受 Mn 的浓度为 2.0mg/kg，芦根中 Mn 元素含量已超标。江苏 3 个样品中 Mn 含量比其他产区

高一些。10 批芦根中均未检出 Se。该方法简便、准确、快速，可为进一步控制芦根的质量提供依据，为芦根资源的开发提供参考。

参考文献：

- [1] 陈灵然, 李萍莉. 常用中草药芦根、竹叶、寒水石 [J]. 中兽医医药杂志, 2000(1):46.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006:3078.
- [3] 沈蔚, 任晓婷, 张建等. 芦根多糖的提取及其抗氧化活性的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(5):1078-1080.
- [4] 帅琴. 高效液相色谱-等离子体光谱/质谱联用技术研究及其在痕量分析中的应用 [D]. 武汉: 武汉大学, 2000.

(上接第 128 页) 前处理过程, 得到方法检出限, 以 3 倍检出限计算定量限。当取样量 0.5g, 定容体积为 25mL, 方法的检出限为 0.001mg/kg, 定量限为 0.003mg/kg。

2.2 样品测定

对 3 批次破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊样品进行总硒、无机硒含量测定, 并用差减法计算有机硒含量, 测定结果见表 1。结果表明样品中的硒主要以有机硒形式存在, 易被基体吸收利用。

2.3 准确度和精密密度

根据样品中硒含量测定结果, 对样品进行 80%、100%、120% 三个水平添加回收试验, 每个水平加标回收测定 6 份试样, 测定方法精密密度, 检测结果见表 2。总硒加标回收率为 96.8%~98.5%, 精密密度为 2.8%~3.4%。无机硒加标回收率为 95.9%~99.4%, 精密密度为 1.3%~2.6%。说明该测定方法准确性和精密密度较好。

3 结论

建立了测定破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒和有机硒的方法, 该方法操作简单、重复性好、准确性高, 为破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒和有机硒含量测定提供参考。

参考文献：

- [1] 卢岚, 鲁兵, 王春娥. 保健食品中有机硒和无机硒的分析探讨 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(4):767-768.
- [2] 戴舒春, 周华生, 成恒嵩. 硒化卡拉胶中有机硒比率的测定 [J]. 中国食品添加剂, 2014, 7:188-190.
- [3] 刘恒, 马盼, 王浩东, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒杂粮中的有机硒和无机硒 [J]. 食品科学, 2014, 35(10):170-173.

作者简介：

杨晶 (1986-), 女, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为光谱检测分析。

(上接第 129 页) 极板电导率, 而另一方面取决于炭材料添加剂种类。经过试验表明炭材料表面积越高, 电池性能越优。但是负极电位却达不到析氢电位要求。一般来说, 电池在 HRPSoC 工况下的循环性能改善状况, 不是所有负极电位的炭材料添加剂都可以把控的^[5]。

5 电容炭电极片的使用

超级电容器及铅酸电池组成微型石墨烯超级电容, 简称超级电池。其优势在于通过并联的方式, 节省电池制作成本, 形成简单电路。其中电容炭电极具有大功率特性, 为了保护铅负极, 充放电及脉冲放电性能需在大功率的环境下进行, 大部分电流会来自于电容炭电极或被其吸收, 减弱大功率电流密度, 流向铅负极电流形成分流效应, 进而降低伤害力度^[6]。

6 结论

综上所述, 应用炭材料于铅酸电池正负极, 所形成的铅酸电池可广泛使用在新能源汽车、风光发电储能等新能源领域, 在未来应采用新兴技术, 改善充放电性能, 打造

成绿色能源, 降低污染, 拓宽其在交通、军工等领域的应用, 使铅酸蓄电池在未来有更为宽广的发展空间。

参考文献：

- [1] 朱忠军, 杨乔, 陈昱, 耿立东. 可持续发展条件下的铅酸电池回收利用 [J]. 科技创新导报, 2013(23).
- [2] 杨银生. 铅酸电池回收管理是治理铅污染的重要环节 [J]. 经营管理者, 2012(22).
- [3] 任晴晴, 蔡晓祥, 马永泉, 沈浩宇, 刘孝伟, 伊廷锋. 碳纤维正极添加剂对调控铅酸蓄电池性能的影响 [J]. 蓄电池, 2014(01).
- [4] 张静, 徐坤. 铅酸蓄电池正极板添加剂的研究进展 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2009(S1).
- [5] 范娜, 孔德龙, 李现红, 等. 石墨烯对调控式铅酸蓄电池循环性能的影响研究 [J]. 蓄电池, 2015(5):201-205.
- [6] 高军, 蔡跃宗, 陈学能, 等. 炭黑与石墨混合炭材料对铅酸蓄电池负极性能的影响 [J]. 蓄电池, 2014(2):64-67.