

基于 ICP-MS 法分析九味熄风颗粒中 25 种重金属及微量元素

付娟^{1,2}, 张海弢^{1,2}, 杨素德^{1,2}, 李家春^{1,2}, 黄文哲^{1,2}, 王振中^{1,2}, 萧伟^{1,2*}

1. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222001

2. 中药制药过程新技术国家重点实验室, 江苏 连云港 222001

摘要: 目的 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法建立九味熄风颗粒中 25 种重金属及微量元素 (Li、Mg、Cd、Sn、Al、Mn、Fe、Ti、V、Co、Zn、Ga、Cr、Ni、Tl、Pb、Cu、As、Be、B、Sb、Ba、Sr、Hg、Bi) 的测定方法。方法 九味熄风颗粒样品经微波消解后, 以 Ge、In 元素为内标, 以灌木枝叶标准物质作为质控标准物质, 采用 ICP-MS 法进行测定。结果 检测的 25 种元素线性关系良好, 相关系数 $R^2 \geq 0.999 2$, 各元素的检出限在 0.009~16.051 $\mu\text{g/L}$, 回收率在 70.75%~107.66%, $\text{RSD} \leq 6.44\%$ 。测定的 6 批样品中 Cr、Sn、Hg、Pb 均未检出, Tl、Cd、As、Cu 的量均较低或未检出, $\text{Cd} \leq 0.011 \mu\text{g/g}$, $\text{Cu} \leq 0.373 \mu\text{g/g}$, $\text{Tl} \leq 0.021 \mu\text{g/g}$, $\text{As} \leq 0.571 \mu\text{g/g}$ 。结论 该方法操作简便, 分析速度快, 灵敏度高, 适用于九味熄风颗粒中重金属及微量元素的测定。

关键词: 九味熄风颗粒; 重金属; 微量元素; 电感耦合等离子体质谱; 微波消解; Li; Be; B; Mg; Al; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Ga; As; Sr; Cd; Sn; Sb; Ba; Hg; Tl; Pb; Bi; Ge; In

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2015)21-3185-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.21.010

Analysis of trace elements and heavy metals in Jiuwei Xifeng Granules by ICP-MS

FU Juan^{1,2}, ZHANG Hai-tao^{1,2}, YANG Su-de^{1,2}, LI Jia-chun^{1,2}, HUANG Wen-zhe^{1,2}, WANG Zhen-zhong^{1,2}, XIAO Wei^{1,2}

1. Jiangsu Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China

2. State Key Laboratory of Pharmaceutical Process New-tech for Chinese Medicine, Lianyungang 222001, China

Abstract: Objective To establish a method for the simultaneous analysis of 25 trace elements and heavy metals in Jiuwei Xifeng Granules, including Li, Mg, Cd, Sn, Al, Mn, Fe, Ti, V, Co, Zn, Ga, Cr, Ni, Tl, Pb, Cu, As, Be, B, Sb, Ba, Sr, Hg, and Bi. **Methods** The samples, digested via microwave, calibrated by internal standard elements, such as Ge and In, with bush branches and leaves as the controlled reference standard, were inlet into ICP-MS to analyze the contents of the 25 trace elements and heavy metals. **Results** The detection limits of the 25 elements were in the range of 0.009—16.051 $\mu\text{g/L}$. The 25 trace elements and heavy metals showed the good linearity in the selected concentration ranges ($R^2 \geq 0.999 2$), with the average recovery from 70.75% to 107.66%, while their RSD was below $\leq 6.44\%$. Cr, Sn, Hg, and Pb were not detected in the six batches of samples, and the contents of Tl, Cd, As, and Cu were lower or not detected. $\text{Cd} \leq 0.011 \mu\text{g/g}$, $\text{Cu} \leq 0.373 \mu\text{g/g}$, $\text{Tl} \leq 0.021 \mu\text{g/g}$, $\text{As} \leq 0.571 \mu\text{g/g}$. **Conclusion** The method is simple, rapid, and accurate, and can be used for the quality control of trace elements and heavy metals in Jiuwei-xifeng Granules.

Key words: Jiuwei Xifeng Granules; heavy metals; trace elements; ICP-MS; microwave digestion; Li; Be; B; Mg; Al; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Ga; As; Sr; Cd; Sn; Sb; Ba; Hg; Tl; Pb; Bi; Ge; In

九味熄风颗粒是由天麻、龙胆、龟板、僵蚕、青礞石等组成的中药复方制剂, 具有滋阴平肝、熄风化痰的功效, 用于轻中度小儿多发性抽动症属中医肾阴亏损、肝风内动证者。相关文献报道中药中所含的微量元素对治疗某些疾病有着积极作用^[1-2]。另一方面, 中药及中药制剂中超标的重金属及微量

元素严重危害了人体健康, 导致重金属及微量元素超标的原因有很多, 日益严重的环境污染也是其中原因之一。因此对于重金属及微量元素特别是有毒重金属限量问题, 越来越多地得到重视。所以, 建立中药中重金属及微量元素限量标准, 全面提高中药质量迫在眉睫。

收稿日期: 2015-05-05

基金项目: 现代中药创新集群与数字制药技术平台 (2013ZX09402203)

作者简介: 付娟, 助理研究员, 研究方向为中药质量标准研究。E-mail: jsfujian@163.com

*通信作者 萧伟, 男, 博士, 研究员级高级工程师, 研究方向为中药新药的研究与开发。Tel: (0518)81152337 E-mail: wzhhz-nj@163.net

目前电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法发展越来越成熟,其在进行多元素分析时具有快速和检出限低等特点,广泛应用于各类样品的痕量元素分析^[3-10]。本实验采用微波消解 ICP-MS 法测定九味熄风颗粒中 25 种重金属及微量元素,即 ²⁰⁹Bi、²⁰⁸Pb、²⁰⁵Tl、²⁰²Hg、¹³⁸Ba、¹²¹Sb、¹²⁰Sn、¹¹⁴Cd、⁸⁸Sr、⁷⁵As、⁶⁹Ga、⁶⁶Zn、⁶³Cu、⁶⁰Ni、⁵⁹Co、⁵⁷Fe、⁵⁵Mn、⁵²Cr、⁵¹V、⁴⁷Ti、²⁷Al、²⁴Mg、¹¹B、⁹Be、⁷Li,对正确认识九味熄风颗粒中重金属及微量元素的组成及其量范围有参考意义,对于保证有效性和安全性以及全面提高九味熄风颗粒质量控制水平提供了实验基础。

1 仪器和试剂

Mars 高压微波消解仪(美国 CEM 公司);Mettler AE240 电子分析天平(德国梅特勒公司);Milli-Q Academic 纯水仪(美国密理博公司);NexION 300 电感耦合等离子体质谱仪(美国珀金埃尔默股份有限公司)。

灌木枝叶标准物质(GBW07063,地矿部物化探研究所,批号 06074);In 单元素标准溶液(1 mg/mL,批号 129100)、Hg 单元素标准溶液(1 mg/mL,批号 12664)、Ge 单元素标准溶液(1 mg/mL,批号 12910)、Au 单元素标准溶液(1 mg/mL,批号 12616-1)和混合标准品溶液(含 ²⁰⁹Bi、²⁰⁸Pb、²⁰⁵Tl、¹³⁸Ba、¹²¹Sb、¹²⁰Sn、¹¹⁴Cd、⁸⁸Sr、⁷⁵As、⁶⁹Ga、⁶⁶Zn、⁶³Cu、⁶⁰Ni、⁵⁹Co、⁵⁷Fe、⁵⁵Mn、⁵²Cr、⁵¹V、⁴⁷Ti、²⁷Al、²⁴Mg、¹¹B、⁹Be、⁷Li,均为 100.0 μg/mL,批号 13926)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;硝酸,优级纯,南京化学试剂有限公司;水为超纯水。

九味熄风颗粒,江苏康缘药业股份有限公司生产,批号为 130101、130103、130702、130703、140503、141203。

2 方法与结果

2.1 ICP-MS 工作条件

等离子流为 17 L/min;载气流量为 1.03 L/min;等离子体射频(RF)功率为 1.5 kW;脉冲电压为 1 050 V;模拟阶段电压为-1 800 V;蠕动泵转速为 20 r/min;扫描方式为跳峰;测定模式为 KED 模式。

2.2 标准品溶液的制备

用移液管精密移取适量的混合标准品溶液,用 10%硝酸溶液稀释,制成含 ²⁰⁹Bi、²⁰⁸Pb、²⁰⁵Tl、¹³⁸Ba、¹²¹Sb、¹²⁰Sn、¹¹⁴Cd、⁸⁸Sr、⁷⁵As、⁶⁹Ga、⁶⁶Zn、⁶³Cu、⁶⁰Ni、⁵⁹Co、⁵⁷Fe、⁵⁵Mn、⁵²Cr、⁵¹V、⁴⁷Ti、²⁷Al、

²⁴Mg、¹¹B、⁹Be、⁷Li 质量浓度均为 1 μg/mL 的标准品储备液。精密移取标准品储备液,用 10%硝酸溶液依次稀释,配制成含上述各元素质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、2.5、5.0、7.5、10.0、15.0、25.0、50.0、75.0、100.0、125.0、150.0、175.0、200.0、250.0 ng/mL 的标准品溶液。

精密移取适量的 Hg 单元素标准溶液,用 10%硝酸溶液稀释,配制成质量浓度为 0.5 μg/mL 的溶液,作为 Hg 的标准品储备液,精密量取 Hg 标准品储备液,用 10%硝酸溶液稀释,制成质量浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 ng/mL 的标准品溶液(临用时现配)。

精密移取适量的 Au 单元素标准溶液,用 10%硝酸溶液稀释,配制成浓度为 1 μg/mL 的溶液,作为 Au 的标准品储备液。

2.3 内标溶液的制备

分别精密量取适量的 Ge 和 In 单元素标准溶液,用 10%硝酸溶液稀释,配制成质量浓度分别为 1 μg/mL 的混合标准溶液,作为内标溶液。

2.4 供试品溶液的制备

取九味熄风颗粒样品粉末约 0.5 g,精密称定,放于聚四氟乙烯消解罐中,加入 10 mL 硝酸,混匀,待无气泡后,放置于微波消解仪中,消解的功率为 1 600 W,在 25 min 内温度升至 185 °C,消解时间为 20 min。取出,待蒸汽挥尽后,转入 100 mL 量瓶中,用少量的水洗涤消解罐,洗涤 3 次,洗液同时合并于量瓶中,再加入 200 μL 质量浓度为 1 μg/mL 的 Au 单元素标准溶液,加水定容至 100 mL,摇匀,即得。除了不加 Au 单元素标准溶液外,按上述方法制得试剂空白溶液。

2.5 测定方法

测定 ²⁰⁹Bi、²⁰⁸Pb、²⁰⁵Tl、²⁰²Hg、¹³⁸Ba、¹²¹Sb、¹²⁰Sn、¹¹⁴Cd、⁸⁸Sr、⁷⁵As、⁶⁹Ga、⁶⁶Zn、⁶³Cu、⁶⁰Ni、⁵⁹Co、⁵⁷Fe、⁵⁵Mn、⁵²Cr、⁵¹V、⁴⁷Ti、²⁷Al、²⁴Mg、¹¹B、⁹Be、⁷Li 共 25 种元素,其中质量数小于 100 的元素采用 ⁷⁴Ge 作为内标,质量数大于 100 的元素采用 ¹¹⁵In 作为内标。

仪器在对样品进行检测分析时,内标进样管需要一直放于内标溶液中,同时仪器的样品管插入浓度由低到高的标准品溶液中,依次进行测定。以标准品的质量浓度为横坐标,以测量值与内标测量值的比值(3 次读数的平均值)为纵坐标,绘制标准曲线。将仪器的样品管放于供试品溶液中,测定。

根据标准曲线计算,即得相应的质量浓度。

2.6 线性范围考察

取“2.2”项下配制的不同质量浓度的混合标准溶液、不同质量浓度的 Hg 单元素标准溶液以及内

标溶液,根据“2.5”项下的测定方法进行测定,以标准品的质量浓度为横坐标,测量值与内标测量值的比值为纵坐标,绘制标准曲线,得到各元素的线性方程及相关系数,结果见表1。

表1 分析元素的线性关系、检出限、精密度及重复性结果

Table 1 Linearity, LODs, precision, and repeatability for test of elements

元素	回归方程	<i>r</i>	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	精密度 RSD/%	重复性试验	
						测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%
^7Li	$Y=2.484\times 10^{-4}X-0.012$	0.999 7	0.5~25.0	0.046	3.81	1.724	2.14
^9Be	$Y=1.662\times 10^{-4}X+0.001$	0.999 7	0.5~7.5	0.016	4.17	未检出	—
^{11}B	$Y=1.375\times 10^{-5}X+0.006$	1.000 0	2.0~150.0	1.555	1.98	16.279	2.26
^{24}Mg	$Y=3.114\times 10^{-4}X+0.267$	0.999 3	7.5~250.0	5.842	1.94	6 013.016	1.02
^{27}Al	$Y=1.592\times 10^{-4}X+0.051$	0.999 2	5.0~250.0	2.987	2.73	20.703	1.66
^{47}Ti	$Y=2.406\times 10^{-5}X-0.003$	0.999 8	1.0~100.0	0.578	2.22	1.416	4.51
^{51}V	$Y=4.944\times 10^{-4}X-0.018$	0.999 9	0.5~10.0	0.016	2.56	0.137	3.04
^{52}Cr	$Y=7.071\times 10^{-4}X+0.017$	0.999 9	5.0~25.0	2.545	4.75	未检出	—
^{55}Mn	$Y=4.020\times 10^{-4}X+0.028$	0.999 9	50.0~200.0	0.247	2.76	20.261	2.16
^{57}Fe	$Y=2.498\times 10^{-5}X+0.033$	0.999 4	25.0~250.0	16.051	1.69	19.011	3.88
^{59}Co	$Y=1.539\times 10^{-3}X+0.042$	0.999 8	0.5~10.0	0.018	2.90	0.201	3.47
^{60}Ni	$Y=4.070\times 10^{-4}X+0.065$	0.999 8	2.0~25.0	1.178	3.39	0.471	6.67
^{63}Cu	$Y=1.386\times 10^{-4}X+0.128$	1.000 0	2.0~200.0	1.375	2.95	0.373	6.39
^{66}Zn	$Y=7.976\times 10^{-5}X+0.106$	0.999 8	2.0~250.0	1.879	1.15	5.705	3.83
^{69}Ga	$Y=9.954\times 10^{-5}X+0.006$	1.000 0	0.5~175.0	0.078	2.33	0.379	2.95
^{75}As	$Y=1.169\times 10^{-4}X-0.004$	0.999 8	0.5~10.0	0.049	3.65	0.444	2.27
^{88}Sr	$Y=3.572\times 10^{-4}X+0.029$	0.999 9	0.5~125.0	0.078	2.71	6.313	1.93
^{111}Cd	$Y=2.380\times 10^{-5}X-0.001$	0.999 8	0.5~10.0	0.014	2.57	未检出	—
^{118}Sn	$Y=3.169\times 10^{-5}X-0.005$	0.999 9	0.5~10.0	0.084	2.30	未检出	—
^{121}Sb	$Y=4.517\times 10^{-5}X-0.002$	0.999 8	0.5~10.0	0.016	2.38	0.047	7.15
^{138}Ba	$Y=9.597\times 10^{-5}X+0.071$	0.999 8	0.5~250.0	0.167	1.53	1.868	2.60
^{205}Tl	$Y=2.322\times 10^{-4}X+0.080$	0.999 9	0.5~10.0	0.013	2.21	0.017	8.37
^{208}Pb	$Y=8.723\times 10^{-5}X+0.078$	0.999 9	0.5~200.0	0.009	1.48	未检出	—
^{209}Bi	$Y=1.245\times 10^{-4}X-0.059$	1.000 0	2.5~25.0	2.306	1.00	未检出	—
^{202}Hg	$Y=3.182\times 10^{-5}X-0.001$	0.999 8	0.2~5.0	0.012	2.80	未检出	—

2.7 方法检出限

连续测定样品空白溶液11次,测定元素的信号响应值,以其信号响应值的标准偏差(δ)的3倍所对应的质量浓度为检出限,结果见表1。结果显示,各元素的检出限均能够满足分析要求。

2.8 精密度试验

取“2.2”项下配制的混合标准溶液、Hg 单元素标准溶液以及内标溶液,连续进样6次,记录结果。精密度 RSD 在 1.00%~4.75%。结果见表1。

2.9 重复性试验

取九味熄风颗粒(批号 141203)约 0.5 g,分析

天平精密称定,根据“2.4”项下供试品溶液制备方法,平行制备6份供试品溶液,测定,计算结果,结果见表1。

2.10 稳定性试验

取九味熄风颗粒(批号 141203)约 0.5 g,精密称定,按照“2.4”项下方法制备供试品溶液,分别于 0、1、2、4、6、10、12 h 测定,计算结果,各元素 RSD 值结果见表2。

2.11 加样回收率试验

取九味熄风颗粒(批号 141203)约 0.25 g,精密称定,加入硝酸 10 mL,加入与样品中各元素质

表 2 稳定性试验和加样回收率试验结果
Table 2 Results of stability and recovery tests

元素	稳定性		回收率/%		元素	稳定性		回收率/%	
	RSD/%	平均值	RSD			RSD/%	平均值	RSD	
⁷ Li	2.33	101.46	5.54		⁶⁶ Zn	2.97	93.88	6.44	
⁹ Be	1.58	74.44	2.45		⁶⁹ Ga	2.84	82.89	4.93	
¹¹ B	2.14	100.27	4.89		⁷⁵ As	2.91	80.51	3.11	
²⁴ Mg	1.65	100.46	0.97		⁸⁸ Sr	1.50	91.71	2.21	
²⁷ Al	2.01	107.66	5.89		¹¹¹ Cd	1.99	76.08	2.06	
⁴⁷ Ti	1.48	105.79	4.63		¹¹⁸ Sn	1.77	83.81	2.55	
⁵¹ V	2.09	75.67	3.02		¹²¹ Sb	2.00	79.66	1.91	
⁵² Cr	1.22	84.28	3.95		¹³⁸ Ba	1.81	93.44	2.99	
⁵⁵ Mn	1.74	91.27	5.86		²⁰² Hg	2.55	86.67	5.05	
⁵⁷ Fe	1.88	89.00	4.83		²⁰⁵ Tl	2.54	77.83	1.82	
⁵⁹ Co	2.17	79.01	3.94		²⁰⁸ Pb	1.35	70.75	0.82	
⁶⁰ Ni	2.12	82.97	4.84		²⁰⁹ Bi	2.46	72.15	0.73	
⁶³ Cu	1.96	101.38	1.70						

量相当的混合标准品,加入含 Hg 为 0.4 μg/mL 标准品储备液 100 μL,按照“2.4”项下方法制备供试品溶液,平行制备 6 份供试品溶液。除不加 Au 单元素标准溶液外,同法制备试剂空白溶液。测定并计算各元素的测得量,计算回收率。结果见表 2。

2.12 方法准确性试验

测定灌木枝叶标准物质,将测定值作为参考来评价方法的准确度。结果(表 3)表明测定值在标示值范围内,说明该方法准确可靠。

2.13 样品测定

取 6 批(批号 130101、130103、130702、130703、140503、141203)九味熄风颗粒,按“2.4”项下供试品溶液制备方法制备供试品溶液,按“2.5”项下测定方法测定样品中的 25 种元素,结果见表 4。

3 讨论

在采用 ICP-MS 进行 Hg 元素测定时容易产生

表 3 标准参考物质测定结果 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 3 Measurement results of certificate reference substances ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

元素	标示值/(μg·g ⁻¹)	测定值/(μg·g ⁻¹)	元素	标示值/(μg·g ⁻¹)	测定值/(μg·g ⁻¹)	元素	标示值/(μg·g ⁻¹)	测定值/(μg·g ⁻¹)
⁷ Li	2.6±0.4	2.2±0.096	⁵⁷ Fe	1 070±57	1 022±20.42	¹¹⁸ Sn	0.27	0.26±0.01
⁹ Be	0.051±0.004	0.048±0.001	⁵⁹ Co	0.41±0.05	0.41±0.01	¹²¹ Sb	0.095±0.014	0.084±0.005
¹¹ B	38±6	39.87±0.67	⁶⁰ Ni	1.7±0.3	1.57±0.06	¹³⁸ Ba	18±2	16.31±0.950
²⁴ Mg	0.48±0.04	0.46±0.04	⁶³ Cu	6.6±0.8	5.91±0.32	²⁰² Hg	—	未检出
²⁷ Al	0.20±0.03	0.16±0.03	⁶⁶ Zn	55±4	58±1.5	²⁰⁵ Tl	—	未检出
⁴⁷ Ti	95±20	80±2.10	⁶⁹ Ga	—	未检出	²⁰⁸ Pb	47±3	45.49±7.42
⁵¹ V	2.4±0.4	2.21±0.09	⁷⁵ As	1.25±0.15	1.15±0.10	²⁰⁹ Bi	0.023±0.005	0.022±0.001
⁵² Cr	2.6±0.2	2.46±0.13	⁸⁸ Sr	246±16	239±20			
⁵⁵ Mn	61±5	64.25±1.00	¹¹¹ Cd	0.38	0.41±0.06			

记忆效应和吸附效应,导致测定结果不准确,可采用加入 Au 单标元素来抑制 Hg 的这种吸附效应和记忆效应,使测定结果更加准确。

在进行 ICP-MS 分析过程中,待测元素的信号由于基体效应出现降低或增强的情况,为消除基体效应的影响,应选用适当内标元素进行校正。实验过程中比较了外标法和内标法 2 种测定方法,结果内标法更能提高测定结果的精密度和准确性。

在以上分析的元素中 Mg 是人体必需的常量元素。Fe、Zn、Cu、Mn、Cr、Co、Ni、Ga、V 和 Sn 这 10 种微量元素对人体健康有重要的调控作用,虽然这 10 种微量元素的量少,如果摄取 Cu 的量过多可能会出现中毒现象。另一些元素如 B、Al 是非必需的微量元素;Li 是可能必需的微量元素;而 Cd、

Ti、Be、Pb、Sb、Hg、Tl 则为有害微量元素。

实验中微波消解时试剂主要选择硝酸、高氯酸、盐酸进行消解,选择硝酸是因为对仪器的损害较小,且较其他两种而言产生多原子离子的干扰较少。在考察硝酸用量时,以对样品消解完全的程度为指标,考察了 5、10、15 mL 硝酸,结果显示 5 mL 硝酸消解不完全,10 mL 与 15 mL 硝酸差异不明显,所以在进行样品消解时选择硝酸用量为 10 mL。在进行工作模式选择时,主要对标准工作模式与碰撞模式进行比较,碰撞模式较标准模式的回收率更高,所以在实验中选择的工作模式为碰撞模式。

《中国药典》2010 年版一部中明确规定了白芍、甘草等中药材的重金属及有害元素的限度,即 Cd≤3×10⁻⁷,Hg≤2×10⁻⁷,Pb≤5×10⁻⁶,Cu≤2×10⁻⁵,

表 4 不同批次九味熄风颗粒检测结果 (n = 3)

Table 4 Measurement results for different batches of Jiwei Xifeng Granules (n = 3)

批号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)												
	^7Li	^9Be	^{11}B	^{24}Mg	^{27}Al	^{47}Ti	^{51}V	^{52}Cr	^{55}Mn	^{57}Fe	^{59}Co	^{60}Ni	^{63}Cu
130101	0.797	0.004	16.080	1 715.237	37.175	3.578	0.390	—	20.649	38.489	0.292	0.873	—
130103	0.791	0.004	16.723	1 106.350	37.823	1.724	0.359	—	21.229	38.906	0.317	0.948	—
130702	0.843	—	16.921	1 245.832	26.952	1.749	0.095	—	14.713	20.333	0.299	0.838	—
130703	0.874	—	17.092	1 563.780	24.079	1.695	0.096	—	14.890	17.407	0.302	0.926	—
140503	0.866	0.004	17.460	1 334.556	20.954	1.720	0.097	—	14.461	16.596	0.301	0.972	—
141203	1.724	—	16.279	6 013.016	20.703	1.416	0.137	—	20.261	19.011	0.201	0.471	0.373

批号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)												
	^{66}Zn	^{69}Ga	^{75}As	^{88}Sr	^{111}Cd	^{118}Sn	^{121}Sb	^{138}Ba	^{205}Tl	^{208}Pb	^{209}Bi	^{202}Hg	
130101	—	25.388	0.571	15.895	—	—	0.030	4.407	0.018	—	0.026	—	
130103	—	25.559	0.556	13.418	0.004	—	0.029	4.096	0.017	—	0.023	—	
130702	—	0.979	0.392	5.068	—	—	0.041	4.500	0.019	—	0.029	—	
130703	—	0.973	0.381	5.196	0.004	—	0.039	4.543	0.021	—	0.028	—	
140503	—	0.987	0.402	5.459	0.011	—	0.044	4.611	0.020	—	0.026	—	
141203	5.705	0.380	0.444	6.313	—	—	0.047	1.868	0.017	—	—	—	

“—” 未检出
 “—” undetected

$\text{As} \leq 2 \times 10^{-6}$ ^[11], 但是有关中成药的限度并未做出相关规定。本实验测定的 6 批 (批号 130101、130103、130702、130703、140503、141203) 九味熄风颗粒中 $\text{Cd} \leq 0.011 \mu\text{g/g}$, $\text{Cu} \leq 0.373 \mu\text{g/g}$, $\text{As} \leq 0.571 \mu\text{g/g}$, 3 种元素的量均较低, 而 Pb 、 Hg 均未检出, 其量均未超出《中国药典》2010 年版一部对中药重金属和有害元素的限度要求。

药材受其生长环境中水、土壤等因素的影响, 导致中药材所含微量元素与重金属的量和种类均有差异, 而且会直接影响到成品中的重金属及微量元素的种类及其量, 在实际生产中通过严格控制药材中微量元素与重金属的量, 才能更好地控制成品的质量。本实验采用 ICP-MS 法测定九味熄风颗粒中多种元素, 该方法快速、灵敏度及准确度高, 可适用于九味熄风颗粒中重金属及微量元素的测定。

参考文献

[1] 王懿萍, 张小荣, 杨巧艳, 等. 中药微量元素与药效的关系 [J]. 山西中医, 2006, 27(12): 1573-1575.
 [2] 田柱萍, 何邦平, 王小燕, 等. 中药材的药效与其所含微量元素关系的研究进展 [J]. 微量元素与健康研究, 2005, 22(4): 54-56.
 [3] 陶海腾, 张春江, 陈晓明, 等. ICP-MS 测定木薯生产副

产物的矿质元素和有害重金属元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1983-1985.

[4] 赵洪芝, 孟宪生, 陈秋生, 等. 用 ICP-MS 对不同厂家六味地黄丸 (胶囊) 进行元素分析素 [J]. 药物分析杂志, 2008, 28(11): 1804-1809.
 [5] 聂西度, 梁逸曾, 符 靛, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定甜味剂中重金属元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 2838-2841.
 [6] 聂黎行, 刘 燕, 王钢力, 等. ICP-MS 直接测定中药参麦注射液中的 26 种元素 [J]. 中国药理学杂志, 2011, 46(11): 866-868.
 [7] 郑玲娜, 王 萌, 王华建, 等. 基于 ICP-MS 的蛋白质定量方法 [J]. 化学进展, 2010, 22(11): 2199-2206.
 [8] 唐文勇, 许春风, 周智勇, 等. ICP-MS 同时测定饮用水中的 19 种元素 [J]. 光谱实验室, 2012, 29(6): 3508-3511.
 [9] 陈 佳, 金红宇, 宋娟娥, 等. 带不连续进样方式的电感耦合等离子体质谱联用法测定川乌药材中重金属元素含量 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(13): 125-127.
 [10] 利毛才让, 热增才旦, 李春婷, 等. 微波消解 ICP-MS 法测定唐古特青兰中无机元素 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(9): 80-83.
 [11] 中国药典 [S]. 一部. 2010.