

基于 ICP-MS 法的麝香保心丸中 26 种无机元素分析

丁华永¹, 彭华毅^{2,3*}, 林 绥^{3*}

1. 驻马店市中心医院 心内一科, 河南 驻马店 463000

2. 福建出入境检验检疫局 检验检疫技术中心, 福建 福州 350003

3. 福建省医学科学研究院 福建省医学测试重点实验室, 福建 福州 350001

摘要: 目的 采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法建立麝香保心丸中 26 种无机元素 (Li、Na、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Bi) 的测定方法。方法 麝香保心丸样品以浓硝酸为消解试剂经微波消解后, 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 法测定其中 26 种无机元素的量。结果 待检测的 26 种元素线性关系良好, 相关系数 $r \geq 0.999\ 4$, 各元素的检出限在 0.010~2.987 $\mu\text{g/L}$, 定量限在 0.035~10.000 $\mu\text{g/L}$, 回收率在 79.88%~105.76%, $\text{RSD} \leq 4.55\%$ 。测定的 12 批样品中 Ca、Mg、Na、Fe 量较高, 均超过 1.000 mg/g ; Mn、Cu、Zn、Al、Ga 量也相对较高, 而 Sb、Hg、Tl、Bi 量相对较低, 均在 0.050 $\mu\text{g/g}$ 以下。结论 该方法操作简便, 分析速度快, 灵敏度高, 适用于麝香保心丸中无机元素的测定。

关键词: 麝香保心丸; 电感耦合等离子体质谱; 微波消解; Li; Na; Mg; Al; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Ga; As; Se; Sr; Mo; Cd; Sb; Ba; Hg; Tl; Pb; Bi

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)04-0847-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.04.015

Analysis of inorganic elements in Shexiang Baoxin Pills by ICP-MS

DING Hua-yong¹, PENG Hua-yi^{2,3}, LIN Sui³

1. Department of Heart Internal Medicine, Zhumadian Central Hospital, Zhumadian 463000, China

2. Inspection & Quarantine Technique Centre of Fujian Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Fuzhou 350003, China

3. Fujian Provincial Key Laboratory of Medical Testing, Institute of Medical Sciences of Fujian Province, Fuzhou 350001, China

Abstract: **Objective** To establish a method for the simultaneous analysis of 26 trace elements in Shexiang Baoxin Pills (SBP), including Li, Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb, and Bi. **Methods** The sample of SBP was digested by microwave with concentrated nitric acid, calibrated by internal standard elements, such as Ge and In, with bush branches and leaves as the controlled reference standard, and inlet into ICP-MS to analyze the contents of 26 inorganic elements. **Results** The detection limits and quantification limits of 26 elements were in the range of 0.010—2.987 $\mu\text{g/L}$ and 0.035—10.000 $\mu\text{g/L}$. The 15 trace elements showed the good linearity in the selected concentration ranges ($r \geq 0.999\ 4$), with the average recovery from 79.88% to 105.76%, while their RSD was below 4.55%. In the 12 batches of samples, the quantities of Ca, Mg, Na, and Fe were higher than 1.000 mg/g . The quantities of Mn, Cu, Zn, Al, and Ga were also relatively high, while the amount of Sb, Hg, Tl, and Bi was relatively low, which was below 0.050 $\mu\text{g/g}$. **Conclusion** The method is simple, rapid, and accurate, and can be used for the quality control of trace elements and heavy metals in SBP.

Key words: Shexiang Baoxin Pills; ICP-MS; microwave digestion; Li; Na; Mg; Al; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Ga; As; Se; Sr; Mo; Cd; Sb; Ba; Hg; Tl; Pb; Bi

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2014J01028, 2017J01141, 2017J01142); 福建检验检疫局科技计划项目 (FK2014-3); 福建省省属公益类科研院所基本科研专项 (2016R1029-3); 福建省医学创新科研项目 (2017-CX-12); 福建省中医药科研项目 (2017FJZYZY101)

作者简介: 丁华永 (1980—), 男, 硕士, 主治医师, 研究方向为 PCI 术前强化他汀治疗对预后的影响。

Tel: 18401546299 E-mail: wjxql123@163.com

***通信作者** 彭华毅, 博士, 高级工程师。Tel: 13559449776 E-mail: 298104993@qq.com

林 绥, 研究员。Tel: 13605948318 E-mail: linsui_syy@sina.com.cn

麝香保心丸是根据中医络病理论研制的复方制剂,由人工麝香、人参提取物、人工牛黄、肉桂、苏合香、蟾酥、冰片7味中药组成。现代药理研究已证实麝香保心丸具有促进治疗性血管新生;保护血管内皮,阻遏动脉粥样硬化;抑制动脉壁炎症,稳定已经形成的粥样斑块;优化血管新生作用,不促进肿瘤等血管新生;扩张冠状动脉、强心、降低血液黏稠度等功能^[1-10]。临床主要应用于气滞血瘀所致的胸痹,症见心前区疼痛、固定不移;心肌缺血所致的心绞痛、心肌梗死见上述证候者。

相关文献报道中药中所含的无机元素对治疗某些疾病有着积极作用^[11-12],中药药效发挥过程中无机元素的协同作用不可忽视^[13]。另一方面,中药及中药制剂中超标的重金属及有害元素严重危害了人体健康,导致重金属及有害元素量超标的原因有很多,日益严重的环境污染也是其中原因之一。因此对于重金属及有害元素量特别是有毒重金属限量问题,得到越来越多地重视。所以,建立中药中无机元素测定方法,对全面控制中药质量具有重要意义。

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分析速度快、检出限低和线性范围宽等特点,广泛应用于各类样品中的微量元素及痕量元素分析^[14-20]。本实验采用微波消解ICP-MS法测定麝香保心丸中26种微量元素,即Li、Na、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Bi,对正确认识麝香保心丸中无机元素的组成及其含量范围有参考意义,为保证有效性和安全性以及全面提高其质量控制水平提供了实验基础。

1 仪器与试药

1.1 仪器

DT164-T991 高压微波消解仪,北京百万电子科技中心;Mettler AE240 电子分析天平,德国Mettler Toled 公司;Milli-Q Academic 纯水仪,美国Millipore 公司;NexION 300 电感耦合等离子体质谱仪,美国Perkin Elmer 股份有限公司。

1.2 试剂与试药

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)和混合标准品溶液(含Li、Na、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、

Cd、Sb、Ba、Tl、Pb、Bi,均为100.0 μg/mL,批号13928)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;灌木枝叶标准物质,GBW07063,地矿部物化探研究所,批号06074;硝酸(HNO₃,质量分数为68%~70%),优级纯,南京化学试剂有限公司;水为超纯水,由Milli-Q 制水系统制得。

麝香保心丸,上海和黄药业有限公司,批号为G160201、G160203、G160204、G160205、G160802、G160803、G160804、G160805、G170303、G170304、G170305、G170306。

2 方法与结果

2.1 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Li、Na、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb、Bi 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0.1、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、500.0、750.0 μg/L 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、10.0 ng/mL 的标准品溶液(临用时现配)。

2.2 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 的混合标准品溶液,作为内标溶液。

2.3 供试品溶液的制备

取麝香保心丸样品粉末约0.5 g,精密称定,放于聚四氟乙烯消解罐中,加入20 mL 浓硝酸,混匀,静置1.0 h,待无气泡后,放置于微波消解仪中,消解的功率为1 650 W,在25 min 内温度升至185 °C,消解时间为25 min。取出,待蒸气挥尽后,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,加水定容至100 mL,摇匀,即得。同法制得试剂空白溶液。

2.4 ICP-MS 工作条件

等离子流为17 L/min;载气体积流量为1.15

L/min; 等离子体射频 (RF) 功率为 1 350 W; 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。Babington 雾化器; 雾化室: 石英双通道; 雾化室温度 2 ℃; 炬管: 石英一体化, 2.5 mm 中心通道; 取样锥/截取锥 1.0/0.4 Ni 锥; 样品提升率 0.4 mL/min; 样品提升时间 45 s; 稳定时间 45 s; 采样深度 7.6 mm。

2.5 测定方法

测定 Li、Na、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、Cd、Sb、Ba、Hg、Tl、Pb、Bi 共 26 种元素, 其中相对分子质量小于 100 的元素采用 Ge 作为内标, 相对分子质量大于 100 的元素采用 In 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质量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 (X), 以测量值与内标测量值 (3 次读数的平均值) 的比值为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线。将仪器的样品管放于供试品溶液中, 测定。根据标准曲线计算相应的质量浓度。

2.6 线性关系考察

取“2.1”项下配制的不同质量浓度的混合标准品溶液及不同质量浓度的 Hg 单元素标准品溶液, 根据“2.5”项下方法进行测定, 以标准品的质量浓度为横坐标, 各无机元素测量值与内标测量值的比值为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到各无机元素的线性方程及相关系数, 结果见表 1。

2.7 方法检出限和定量限

连续测定样品空白溶液 11 次, 测定元素的信号

表 1 26 种待分析元素的线性关系、检出限、定量限、精密度及重复性考察结果

Table 1 Linearity, LODs, precision, and repeatability of 26 elements

元素	回归方程	r	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	精密度 RSD/%	重复性试验	
							测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%
Li	$Y=2.372\times 10^{-4}X-0.010$	0.999 8	0.5~25.0	0.047	0.200	2.78	0.713	2.29
Na	$Y=1.369\times 10^{-4}X+0.002$	0.999 9	1.0~250	0.017	0.570	3.11	1 821.773	2.91
Mg	$Y=3.103\times 10^{-4}X+0.255$	0.999 5	7.5~250.0	0.584	2.000	1.84	2 318.351	1.13
Al	$Y=1.586\times 10^{-4}X+0.048$	0.999 4	15.0~250.0	2.987	10.000	2.53	27.673	1.75
Ca	$Y=1.381\times 10^{-5}X+0.003$	1.000 0	25.0~750.0	1.550	5.400	2.28	5 182.422	2.35
Ti	$Y=2.396\times 10^{-5}X-0.004$	0.999 7	5.0~100.0	0.578	2.000	2.52	2.910	3.50
V	$Y=4.931\times 10^{-4}X-0.015$	0.999 8	1.0~25.0	0.016	0.600	2.36	1.312	3.14
Cr	$Y=7.052\times 10^{-4}X+0.014$	0.999 9	10.0~50.0	2.545	8.700	3.68	4.797	1.99
Mn	$Y=4.125\times 10^{-4}X+0.026$	0.999 9	5.0~200.0	0.247	0.870	2.61	120.753	2.27
Fe	$Y=2.479\times 10^{-5}X+0.028$	0.999 5	15.0~250.0	1.605	5.370	1.87	1 318.351	3.48
Co	$Y=1.532\times 10^{-3}X+0.041$	0.999 7	0.5~25.0	0.018	0.063	2.77	0.241	2.44
Ni	$Y=4.067\times 10^{-4}X+0.063$	0.999 8	10.0~125.0	1.178	4.000	3.08	3.222	3.87
Cu	$Y=1.376\times 10^{-4}X+0.119$	1.000 0	10.0~200.0	1.375	4.800	2.74	107.942	2.38
Zn	$Y=7.985\times 10^{-5}X+0.103$	0.999 8	10.0~250.0	1.879	6.300	1.34	96.005	3.03
Ga	$Y=9.948\times 10^{-5}X-0.005$	1.000 0	0.5~175.0	0.078	0.270	2.43	20.754	2.75
As	$Y=1.170\times 10^{-4}X-0.003$	0.999 8	0.5~10.0	0.049	0.180	3.07	0.701	2.35
Se	$Y=6.148\times 10^{-5}X+0.015$	0.999 9	0.5~50.0	0.015	0.050	2.73	0.244	2.54
Sr	$Y=3.567\times 10^{-4}X+0.026$	0.999 9	0.5~125.0	0.078	0.270	2.81	14.891	1.83
Mo	$Y=8.992\times 10^{-5}X+0.058$	0.999 8	0.5~75.0	0.012	0.045	2.53	0.155	2.25
Cd	$Y=2.378\times 10^{-5}X-0.002$	0.999 8	0.5~10.0	0.014	0.050	2.49	0.477	1.89
Sb	$Y=4.499\times 10^{-5}X+0.001$	0.999 8	0.1~10.0	0.016	0.060	2.31	0.045	4.15
Ba	$Y=9.612\times 10^{-5}X+0.069$	0.999 8	1.0~250.0	0.167	0.570	2.13	4.497	2.57
Hg	$Y=3.179\times 10^{-5}X-0.002$	0.999 8	0.1~5.0	0.042	0.140	2.72	0.037	2.04
Tl	$Y=2.319\times 10^{-4}X+0.077$	0.999 9	0.1~10.0	0.013	0.045	2.40	0.022	4.67
Pb	$Y=8.718\times 10^{-5}X+0.080$	0.999 9	0.5~200.0	0.010	0.035	1.88	0.456	3.96
Bi	$Y=1.243\times 10^{-4}X-0.061$	1.000 0	0.1~15.0	2.306	7.800	1.64	0.024	4.55

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, 10 倍所对应的质量浓度为定量限, 结果见表 1。结果显示, 各元素的检出限和定量限均能够满足分析要求。

2.8 精密度试验

取“2.1”项下配制的混合标准品溶液及 Hg 单元素标准品溶液, 连续进样 6 次, 记录结果。可见各成分精密度 RSD 在 1.34%~3.68%。结果见表 1。

2.9 重复性试验

取麝香保心丸 (批号 G160805) 约 0.5 g, 精密称定, 根据“2.3”项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 测定, 计算, 可见各成分重复性 RSD 在 1.13%~4.67%。结果见表 1。

2.10 稳定性试验

取麝香保心丸 (批号 G160805) 约 0.5 g, 精密称定, 按照“2.3”项下方法制备供试品溶液, 分别于 0、1、2、4、6、8、10、12 h 测定, 计算各无机元素 RSD 值, 结果见表 2。可见各成分稳定性 RSD 在 1.32%~2.73%。

2.11 加样回收率试验

取麝香保心丸 (批号 G160805) 约 0.25 g, 精密称定, 加入浓硝酸 20 mL, 加入与样品中各元素质量相当的混合标准品溶液, 加入含 Hg 为 0.5 $\mu\text{g/mL}$ 标准品储备液 100 μL , 按照“2.3”项下方法制备供试品溶液, 平行制备 6 份。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, 可见各成分的平均回收率在 79.88%~105.76%, RSD 在 1.62%~4.55%。

2.12 准确性试验

按“2.3”项方法制备供试品溶液, 以“2.4”项工作条件和“2.5”项测定方法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。表 3 结果表明测定值均在标示值范围内, 说明该方法准确可靠。

2.13 样品测定

取 12 批 (批号 G160201、G160203、G160204、G160205、G160802、G160803、G160804、G160805、G170303、G170304、G170305、G170306) 麝香保心丸, 按照“2.3”项下方法制备供试品溶液, 按照“2.4”项工作条件和“2.5”项下测定方法测定样品中 26 种无机元素, 结果见表 4。结果表明测定的 12 批样品中 Ca、Mg、Na、Fe 量较高, 均超过 1.000 mg/g; Mn、Cu、Zn、Al、Ga 量也相对较高, 而 Sb、Hg、Tl、Bi 量相对较低, 均在 0.050 $\mu\text{g/g}$ 以下。

3 讨论

在以上分析的无机元素中, Na、Mg 和 Ca 是人

表 2 稳定性试验和加样回收率考察结果

Table 2 Results of stability and recovery tests

元素	稳定性 RSD/%	回收率/%		元素	稳定性 RSD/%	回收率/%	
		平均值	RSD			平均值	RSD
Li	2.23	102.06	4.55	Zn	2.47	93.47	4.44
Na	1.79	84.54	2.49	Ga	2.63	84.84	3.93
Mg	1.68	101.47	1.94	As	2.73	87.61	3.71
Al	2.10	105.76	3.85	Se	2.15	98.15	2.54
Ca	2.24	103.57	2.99	Sr	1.62	92.74	2.21
Ti	1.68	104.38	3.63	Mo	2.11	95.36	3.11
V	2.18	85.17	3.12	Cd	1.94	86.58	2.26
Cr	1.32	89.08	3.47	Sb	2.23	79.88	1.88
Mn	1.67	92.29	4.06	Ba	1.89	94.53	2.82
Fe	1.85	89.37	4.35	Hg	2.47	86.59	3.75
Co	2.03	79.95	3.71	Tl	2.49	87.03	1.62
Ni	2.21	84.98	4.15	Pb	1.41	90.70	2.81
Cu	1.99	102.33	2.07	Bi	2.29	82.75	1.77

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/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	元素	标示值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	元素	标示值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	测定值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
Li	2.4 ± 0.4	2.438 ± 0.196	Fe	$1\ 020 \pm 67$	$1\ 022.871 \pm 40.429$	Mo	0.26 ± 0.04	0.273 ± 0.039
Na	$11\ 000 \pm 1\ 000$	$11\ 301 \pm 697$	Co	0.39 ± 0.05	0.407 ± 0.037	Cd	0.14 ± 0.06	0.128 ± 0.052
Mg	$2\ 870 \pm 180$	$2\ 818 \pm 126$	Ni	1.7 ± 0.4	1.664 ± 0.269	Sb	0.078 ± 0.020	0.083 ± 0.015
Al	0.214 ± 0.022	0.209 ± 0.027	Cu	5.2 ± 0.5	5.310 ± 0.327	Ba	19 ± 3	19.316 ± 1.950
Ca	2.22 ± 0.13	2.192 ± 0.098	Zn	20.6 ± 2.2	22.043 ± 1.526	Hg	—	—
Ti	95 ± 18	92.887 ± 2.651	Ga	—	—	Tl	—	—
V	2.4 ± 0.3	2.348 ± 0.235	As	0.95 ± 0.12	1.007 ± 0.101	Pb	7.1 ± 1.1	6.89 ± 0.82
Cr	2.3 ± 0.3	2.341 ± 0.199	Se	0.184 ± 0.013	0.177 ± 0.014	Bi	0.022 ± 0.005	0.023 ± 0.002
Mn	58 ± 6	61.250 ± 3.094	Sr	345 ± 11	338.019 ± 14.647			

表 4 不同批次麝香保心丸无机元素检测结果 ($n = 3$)Table 4 Measurement results for different batches of Shexiang Baoxin Granules ($n = 3$)

批号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)												
	Li	Na	Mg	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
G160201	0.797	1 824.874	2 315.237	37.175	5 180.008	2.578	1.460	4.811	123.894	1 341.489	0.292	3.303	104.951
G160203	0.791	1 828.354	2 306.350	37.823	5 188.141	1.724	1.361	4.762	127.374	1 328.906	0.317	3.116	111.312
G160204	0.843	1 819.268	2 305.832	26.952	5 175.961	1.749	1.388	4.954	118.278	1 320.333	0.299	3.127	101.007
G160205	0.874	1 810.320	2 323.780	24.079	5 169.783	1.695	1.284	4.618	109.340	1 337.407	0.302	3.366	108.994
G160802	0.866	1 818.746	2 334.556	20.954	5 199.015	1.720	1.378	4.745	116.766	1 329.596	0.301	3.601	105.364
G160803	0.724	1 823.556	2 313.016	20.703	5 190.745	1.416	1.371	4.713	121.566	1 319.011	0.201	3.559	103.378
G160804	0.669	1 819.584	2 315.274	23.814	5 185.559	2.807	1.354	4.682	117.564	1 315.274	0.288	3.497	110.011
G160805	0.713	1 821.773	2 318.351	27.673	5 182.422	2.910	1.312	4.797	120.753	1 318.351	0.241	3.222	107.942
G170303	0.794	1 816.169	2 320.745	30.055	5 176.753	1.994	1.289	4.891	115.159	1 320.745	0.295	3.189	104.224
G170304	0.817	1 824.337	2 311.125	34.408	5 173.149	1.818	1.296	4.924	122.357	1 311.125	0.222	3.355	106.766
G170305	0.830	1 815.862	2 310.973	29.901	5 171.749	2.469	1.305	4.835	113.852	1 310.973	0.278	3.422	102.998
G170306	0.758	1 824.157	2 316.147	32.289	5 179.101	2.228	1.346	4.687	125.147	1 316.147	0.239	3.337	106.117

批号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)												
	Zn	Ga	As	Se	Sr	Mo	Cd	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	Bi
G160201	95.255	25.388	0.715	0.272	15.895	0.152	0.483	0.030	4.407	0.040	0.028	0.463	0.026
G160203	96.991	25.559	0.706	0.297	13.418	0.163	0.494	0.029	4.096	0.044	0.027	0.415	0.023
G160204	92.247	21.979	0.692	0.310	15.068	0.157	0.440	0.041	4.500	0.049	0.039	0.352	0.029
G160205	102.761	23.973	0.711	0.265	15.196	0.145	0.484	0.039	4.543	0.039	0.031	0.331	0.028
G160802	100.089	20.987	0.702	0.257	15.459	0.149	0.431	0.044	4.611	0.041	0.030	0.472	0.026
G160803	97.773	22.380	0.714	0.279	16.313	0.148	0.481	0.047	3.868	0.038	0.037	0.297	0.020
G160804	94.911	24.563	0.710	0.256	14.007	0.150	0.429	0.033	4.372	0.034	0.024	0.380	0.021
G160805	96.005	20.754	0.701	0.244	14.891	0.155	0.477	0.045	4.497	0.037	0.022	0.456	0.024
G170303	93.438	25.157	0.704	0.291	13.895	0.156	0.463	0.032	4.510	0.035	0.034	0.364	0.027
G170304	98.182	22.359	0.707	0.285	14.494	0.159	0.437	0.035	4.165	0.042	0.036	0.451	0.022
G170305	101.096	23.842	0.703	0.277	15.713	0.161	0.458	0.044	3.957	0.036	0.033	0.385	0.025
G170306	95.775	22.148	0.698	0.308	13.762	0.152	0.449	0.038	4.079	0.033	0.025	0.467	0.018

体必需的常量元素, Fe、Zn、Cu、Mn、Cr、Co、Ni、Ga 和 V 这 9 种微量元素对人体健康有重要的调控作用, 虽然这 9 种微量元素量少。另一些元素如 Al 是非必需的微量元素; Li 是可能必需的微量元素; 而 Cd、Ti、Pb、Sb、Hg、Tl 则为有害微量元素。

实验中进行微波消解时, 试剂主要选择浓硝酸、高氯酸、浓盐酸, 选择浓硝酸是因为其对仪器的损害较小, 且较其他 2 种而言产生多原子离子的干扰较少。以对样品消解完全的程度为指标, 考察了浓硝酸用量 10、20、30 mL 的消解程度, 结果显示 10 mL 浓硝酸消解不完全, 20 mL 与 30 mL 浓硝酸消解效果差异不明显, 所以选择浓硝酸用量为 20 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, 所以本实验选择碰撞模式。

《中国药典》2015 年版一部中明确规定了冰片中含重金属不得过 5 mg/kg、含砷量不得过 2 mg/kg, 人参总皂苷中 Pb 不得过 3 mg/kg、Cd 不得过 0.2 mg/kg、As 不得过 2 mg/kg、Hg 不得过 0.2 mg/kg、Cu 不得过 20 mg/kg^[21], 但是有关麝香保心丸中的限度并未做出相关规定。本实验采用 ICP-MS 法测定麝香保心丸中多种元素, 该方法快速、灵敏度及准确度高, 可适用于麝香保心丸中无机元素的测定。

研究表明冠心病患者体内元素 Cu、Mg 的量较正常人低, 且冠心病患者多伴有 Cu/Zn 值降低^[22]。

麝香保心丸中含有较为丰富的 Mg、Cu 元素,对调节冠心病患者体内元素平衡是十分有益的。Cu 元素量丰富,可以有效提高患者体内 Cu/Zn 值,缓解冠心病病人发病的危险^[23]。Fe 对 Cu 元素具有协同作用,麝香保心丸中含有丰富的 Fe 元素,它有利于促进人体对 Cu 元素的吸收。Mn 是超氧化物歧化酶(MnSoD)的活性组分,机体缺锰后,脂质过氧化作用增强,自由基增多,易诱发冠心病。Mg 对血管张力及血管反应性有直接的作用,对急性心肌缺血具有保护作用。

研究显示,Cr、Ni、V、Se、Mo 等元素有利于冠心病治疗^[24-26],麝香保心丸含有一定量的 Cr、Ni、V,但 Se、Mo 量较低。Pb、As、Cd 和 Hg 是对人体有害的微量元素,有害微量元素超标是影响中成药质量的关键因素之一,麝香保心丸中 Cd、Hg、As、Pb 量均较低^[27]。实验采用 ICP-MS 法测定了麝香保心丸中 26 种无机元素量,结果表明麝香保心丸含有治疗心血管病人需要的必需元素。测定结果为进一步研究该类中成药中无机元素与治疗心血管病之间的关系提供了参考数据。

参考文献

- [1] 刘群,吕超,张卫东,等.麝香保心丸研究进展[J].中草药,2016,47(8):1409-1417.
- [2] 肖明,杨列铭,陈志,等.麝香保心丸联合藻酸双酯钠治疗不稳定型心绞痛的疗效观察[J].现代药物与临床,2017,32(5):800-803.
- [3] 刘士福,张文勇.麝香保心丸联合异山梨酯治疗不稳定型心绞痛的疗效及安全性分析[J].药物评价研究,2017,40(10):1445-1448.
- [4] 徐标,曾昆,黄妍.麝香保心丸对急性心肌梗死大鼠梗死边缘带心肌中 IL-18 时间差异性表达与室性心律失常的影响[J].中草药,2015,46(8):1195-1199.
- [5] 景强强,白峥嵘,贺继忠.麝香保心丸联合稳心颗粒治疗不稳定型心绞痛的临床研究[J].现代药物与临床,2017,32(1):34-37.
- [6] 符会妮,吕树志.麝香保心丸对冠心病患者胰岛素抵抗影响及机制研究[J].药物评价研究,2017,40(7):959-962.
- [7] 徐标,曾昆,肖政.麝香保心丸对肝硬化大鼠心肌重构的抑制作用及其机制[J].中草药,2013,44(16):2275-2277.
- [8] 张清文,姚惠,昌翠,等.麝香保心丸联合米力农注射液治疗充血性心力衰竭的临床研究[J].现代药物与临床,2016,31(12):1913-1916.
- [9] 徐标,曾昆,杨虹,等.麝香保心丸对肝硬化大鼠心肌组织即早基因与结缔组织生长因子的影响[J].中草药,2012,43(5):940-946.
- [10] 胡开宇,韩志华,张金伟.麝香保心丸联合卡维地洛治疗缺血性心脏病心力衰竭的疗效观察[J].现代药物与临床,2016,31(3):294-297.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 尤丽芬,陈钟英.黄芪的免疫及抗病毒作用机理[J].江苏医药,1992,24(1):52.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 聂黎行,刘燕,王钢力,等.ICP-MS 直接测定中药参麦注射液 26 种元素[J].中国药学杂志,2011,46(11):866-868.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 中国药典[S].一部.2015.
- [22] 程薇莉,林云卿.老年糖尿病、冠心病及高脂血症患者血清中微量元素含量的测定[J].微量元素与健康研究,1995,12(4):15.
- [23] 潘幡.铜锌与动脉粥样硬化[J].微量元素与健康研究,1995,12(3):58.
- [24] 周华维.老年肺心病病人头发微量元素测定研究[J].贵州医药,1992,16(4):203.
- [25] 王夔,唐任寰,徐辉碧.生命科学中的微量元素[M].北京:中国计量出版社,1996.
- [26] 陈昭,张晶,佟冬青,等.微量元素与心血管疾病关系研究现状[J].北华大学学报:自然科学版,2003,4(3):211.
- [27] 顾丽贞,段颖健.中成药中铅镉汞砷 4 种有害元素的含量测定及其意义[J].微量元素与健康研究,1998,15(1):44.