

# 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定衢枳壳中 17 种微量元素的含量

雷美康<sup>1\*</sup>, 汪小红<sup>1</sup>, 杨 珺<sup>2</sup>, 王思为<sup>3</sup>, 祝子铜<sup>1</sup>, 彭 芳<sup>1</sup>, 徐思绮<sup>1</sup>, 许 源<sup>1</sup>

(1. 衢州海关技术中心, 衢州 324003; 2. 衢州市第二人民医院, 衢州 324022; 3. 衢州市人民医院, 衢州 324000)

**摘 要:** **目的** 建立微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱-质谱法测定衢枳壳药材中 17 种元素的分析方法。**方法** 采用微波消解进行前处理, 电感耦合等离子体原子发射光谱-质谱联用技术结合内标元素校正基体抑制效应, 外标法定量。**结果** 在 0.5~500  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内, 各元素有良好的线性关系, 相关系数均大于 0.999。各元素的检出限为 2  $\text{ng/L}$ ~1  $\mu\text{g/L}$ , 加标回收率为 67.3%~109%, 相对标准偏差均小于 15%。**结论** 本研究建立的方法准确、可靠、灵敏度高, 适用于衢枳壳基质中多元素测定。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱法; 衢枳壳; 元素

## Determination of 17 trace elements in *Qu aurantii fructus* by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

LEI Mei-Kang<sup>1\*</sup>, WANG Xiao-Hong<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>, WANG Si-Wei<sup>1</sup>, ZHU Zi-Tong<sup>1</sup>,  
PENG Fang<sup>1</sup>, XU Si-Qi<sup>1</sup>, XU Yuan<sup>1</sup>

(1. Technical Center of Quzhou Customs, Quzhou 324003, China; 2. The Second People's Hospital of Quzhou, Quzhou 324022, China; 3. People's Hospital of Quzhou, Quzhou 324000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of 17 elements in *Quzhou fructus aurantii* by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-mass spectrometry. **Methods** Based on microwave digestion as pre-treatment, the samples were detected by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-mass spectrometer, adjusted system shift and matrix depression by internal standard element and quantified by external standard method. **Results** In the concentration range of 0.5–500  $\mu\text{g/L}$ , each element had a good linear relationship, and the correlation coefficients were greater than 0.999. The limits of detection of each element were 2  $\text{ng/L}$ –1  $\mu\text{g/L}$ . The recoveries were 67.3%–109%, and relative standard deviations were less than 15%. **Conclusion** This method is accurate, reliable and sensitive, suitable for the quantitative determination of elements in Chinese traditional medicine *Qu aurantii fructus*.

**KEY WORDS:** inductively coupled plasma mass spectrometry; *Qu aurantii fructus*; elements

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究计划项目(2016C37088)、衢州市科技计划重点项目(2016J016)、浙江省科技计划项目(2016C37088)

Fund: Supported by Research on Public Welfare Technology Application Projects of Zhejiang Province (2016C37088), Key Projects of Quzhou Science and Technology Plan (2016J016), and Quzhou technology projects, China (2016J016)

\*通讯作者: 雷美康, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量分析与检测。E-mail: leimeikang@163.com

\*Corresponding author: LEI Mei-Kang, Senior Engineer, Technical Center of Quzhou Customs, Quzhou 324003, China. E-mail: leimeikang@163.com

## 1 引言

衢枳壳是芸香科植物常山胡柚的干燥未成熟果实,主产于浙江,2015 版《浙江省中药炮制规范》修订后,将“常山胡柚片”收录其中,并正式命名为“衢枳壳”<sup>[1,2]</sup>。衢枳壳味苦、辛、酸,性微寒,归脾、胃经,有理气宽中、行滞消胀功效,可用于胸胁气滞、胀满疼痛、食积不化、痰饮内停、胃下垂、脱肛、子宫脱垂等症<sup>[3]</sup>。2018 年,“衢枳壳”被列入浙江省“新浙八味”中药材培育品种。

近年来虽然关于衢枳壳的研究报道逐年增多,但主要集中在衢枳壳中橙皮苷、新橙皮苷等功能成分的分析及其临床功效领域<sup>[1-8]</sup>,未见关于衢枳壳中多种元素同时测定的报道。目前,中药材中重金属含量超标越来越受到人们的关注,关于中药材中元素的测定仪器主要有原子吸收仪、原子荧光仪、电感耦合光谱仪和电感耦合等离子体质谱仪,由于电感耦合等离子体质谱仪有同时测定多元素、高灵敏度等优点,近年来广泛应用于中药材、食品等多元素检测<sup>[9-12]</sup>。但关于衢枳壳中重金属元素的检测相对较少。

本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定衢枳壳中 17 种重金属元素的方法,拟为衢枳壳的检测和安全性评价提供一种可靠的技术。

## 2 材料与方 法

### 2.1 仪器与试剂

7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司); MARS 6 微波消解系统(美国 CEM 公司); AL204 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司); 200 g 高速粉碎机(浙江屹立工贸有限公司); Milli-Q Advantage A10 超纯水系统(美国密理博公司); EHD-24 赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司)。

标准储备液: Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Fe、Mn、Mo、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Tl、V 等混合元素校准标样(100 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 内标储备液: 铋(Bi)、锗(Ge)、钪(Sc)、铟(In)标准溶液(1000 μg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心)。调谐液: Li、Y、Ce、Tl、Co 混合标准溶液(10 mg/L, 美国安捷伦公司)。

硝酸(70%, 优级纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司)。实验使用超纯水均由 Milli-Q 超纯水处理系统提供。

衢枳壳样品由衢州南孔中药有限公司提供。

### 2.2 仪器工作条件

射频功率为 1550 W, 玻璃同心雾化器(MicroMist 雾化器), 玻璃 Scott 型雾化室, 采样深度: 10.0 mm, 载气流速 1.03 L/min, 等离子体气流速 15 L/min, 碰撞气体 He 流速 0.9 L/min; 采样锥: Ni; 截取锥: Ni; 分析模式: Quantity;

测量方式: Jump, 重复次数: 3 次。

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 标准和内标溶液的制备

用吸量管准确量取元素标准母液, 用 5% HNO<sub>3</sub> 逐级稀释成 0.5、1.0、2.5、10、50、100、200、300、500 μg/L 标准溶液系列。将内标储备液用 5% HNO<sub>3</sub> 稀释为 500 μg/L 内标溶液。

### 2.3.2 样品前处理

称取粉碎样品 0.5 g±0.01 g, 加入 7 mL 硝酸, 放置过夜, 旋紧罐盖, 按照微波消解仪设定的消解程序进行消解, 冷却后取出, 缓慢打开罐盖排气, 用少量水冲洗内盖, 将消解罐放在控温电热板中, 于 100 °C 加热 30 min, 冷却后用水定容至 50 mL, 混匀备用, 同时做空白试验。

微波消解程序: 第 1 步 25 min 内到 185 °C; 第 2 步 185 °C 保持 25 min, 第 3 步, 降温 15 min 以上, 消解液温度降至 90 °C 以下。

## 3 结果与分析

### 3.1 消解方法的选择

微波消解、湿法消解、干法消解及压力罐消解是样品中元素测定的常用前处理方法。微波消解作为一种高效的样品前处理方法, 能够很好的满足现代仪器分析对样品前处理过程的要求, 具备加热速度快、加热均匀、试剂用量少、低空白、节能高效等优点, 同时封闭的环境和较低的消解温度不会引起 Hg、As 易挥发元素的损失<sup>[13-15]</sup>。此外, 微波消解体系只引入元素 H、N、O, 这与等离体体系的元素一致, 不会带入新的光谱干扰<sup>[15]</sup>。因此选择微波消解作为前处理方法。

### 3.2 内标物的选择

分析信号会因试样液酸度、含盐量等因素不同, 相同浓度的元素可能产生强度不同的信号, 在试样液中加入与标准溶液相同浓度的内标元素, 把待测元素产生的信号与内标元素产生的信号的比值, 作为标准曲线的纵坐标, 能有效排除试样液与标准溶液因基质不同而产生的误差<sup>[16]</sup>。选择元素 <sup>45</sup>Sc、<sup>209</sup>Bi、<sup>115</sup>In、<sup>72</sup>Ge 作为内标元素, 这些元素在被分析样品中含量一般都很低, 与被分析元素之间相互干扰很小, 覆盖了被分析元素的质量数范围, 且与被分析元素间有相近的电离能, 内标元素选择与待测元素质量数相近还是选择电离能相近, 业界还未有一致意见。

### 3.3 标准曲线和检出限

在测定条件已经选择完毕的情况下, 把实验得到的各元素数据经过分析处理, 绘制成各条曲线, 得到的线性相关系数结果较好, 基本都在 0.999 以上, 个别数据达到 1.000。取空白对照溶液 13 份, 分别测定, 以测定结果的 3

倍标准偏差对应的元素质量浓度作为检测下限<sup>[17]</sup>。各元素的相关数据见表 1。

表 1 回归方程、线性相关系数和检出限  
Table 1 Regression equations, linear correlation coefficients and detection limits

元素	回归方程	线性相关系数	检出限
Be	$Y=4.322 \times 10^{-4}X+1.755 \times 10^{-3}$	0.9999	11 ng/L
Al	$Y=4.592 \times 10^{-3}X+7.776 \times 10^{-3}$	0.9997	1 μg/L
V	$Y=1.117 \times 10^{-1}X+1.194 \times 10^{-3}$	0.9999	4 ng/L
Cr	$Y=1.379 \times 10^{-1}X+2.305 \times 10^{-2}$	0.9995	4 ng/L
Mn	$Y=9.291 \times 10^{-2}X+1.750 \times 10^{-2}$	0.9998	63 ng/L
Fe	$Y=1.769 \times 10^{-1}X+4.151 \times 10^{-1}$	0.9999	0.8 μg/L
Co	$Y=2.072 \times 10^{-1}X+2.096 \times 10^{-3}$	0.9995	2 ng/L
As	$Y=2.959 \times 10^{-2}X+7.768 \times 10^{-5}$	0.9999	12 ng/L
Se	$Y=2.424 \times 10^{-3}X+1.152 \times 10^{-3}$	0.9996	25 ng/L
Sr	$Y=1.387 \times 10^{-1}X+2.998 \times 10^{-3}$	0.9997	33 ng/L
Mo	$Y=1.083 \times 10^{-2}X+7.262 \times 10^{-5}$	0.9999	4 ng/L
Cd	$Y=5.883 \times 10^{-3}X+2.646 \times 10^{-5}$	1.0000	2 ng/L
Sn	$Y=1.403 \times 10^{-2}X+1.554 \times 10^{-3}$	0.9995	5 ng/L
Sb	$Y=1.891 \times 10^{-2}X+1.987 \times 10^{-5}$	0.9996	2 ng/L
Ba	$Y=6.242 \times 10^{-3}X+5.255 \times 10^{-5}$	0.9996	12 ng/L
Tl	$Y=4.078 \times 10^{-2}X+5.715 \times 10^{-4}$	1.0000	2 ng/L
Pb	$Y=5.804 \times 10^{-2}X+2.850 \times 10^{-3}$	1.0000	3 ng/L

### 3.4 回收率和精密度

称取已知元素的含量的衢枳壳样品, 加入一定量的标准物质进行加标回收率实验。于 0.5 g 样品中加入 1.0 μg

或 5.0 μg 混合标准品的添加量, 按 2.3 项步骤操作, 每个添加量做 6 次平行。通过表 2 可知, 衢枳壳样品加标回收率在 67.3%~109%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)均小于 15%。

### 3.5 实际样品中元素含量测定

对 10 个衢枳壳样品进行微波消解后, 再用电感耦合等离子质谱仪进行 17 种元素(重金属)含量的测定, 测定数据见表 3, 衢枳壳中 Pb、Cd、As、Cr、Co、Mn 等重金属元素的含量均较低。目前中国药典中未有枳壳中重金属限量的规定, 衢枳壳中各重金属元素的含量远低于黄芪等中药材中重金属含量的规定<sup>[18]</sup>。

表 2 加标回收率及精密度(n=6)  
Table 2 Results of recovery test and precision test (n=6)

元素	添加量/μg	加标回收率/%	相对标准偏差/%
Be	1.0	91.4	2.7
Al	5.0	109	11
V	1.0	91.6	1.7
Cr	1.0	92.0	9.4
Mn	1.0	87.0	14
Fe	5.0	83.3	13
Co	1.0	94.3	1.4
As	1.0	99.1	1.6
Se	1.0	104.2	4.6
Sr	1.0	90.2	10.0
Mo	1.0	97.8	2.7
Cd	1.0	98.5	2.5
Sn	1.0	103.0	7.5
Sb	1.0	96.9	1.4
Ba	1.0	67.3	4.2
Tl	1.0	95.7	1.2
Pb	1.0	88.9	5.2

表 3 实际样品中 17 种元素含量  
Table 3 Test results of seventeen elements in *Qu aurantii fructus*

元素	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	As	Se	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb
单位 序号	ng/kg	μg/kg	ng/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg	ng/kg	ng/kg	ng/kg	μg/kg	ng/kg	ng/kg	ng/kg	ng/kg	μg/kg	ng/kg	ng/kg
试样 1	N.D	12.0	36.4	0.462	13.2	51.9	134	13.9	29.8	21	167	8.79	92	5.45	22.2	6.39	85.1
试样 2	N.D	11.5	38.1	0.507	9.23	46.3	44.6	13.6	24.5	19.1	108	7.24	103	4.46	29.8	4.55	94.1
试样 3	17.1	18.2	48.4	0.627	111	64.7	82.6	18.2	46.5	9.52	656	8.18	83.9	4.58	16.7	4.32	151
试样 4	N.D	22.7	61.6	0.539	123	117	108	21.6	52	19.4	109	10.1	92.6	11.5	55.5	3.15	208

续表 3

元素	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	As	Se	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	Tl	Pb
试样 5	N.D	32.8	105	1.09	9.81	145	43.5	33.2	44.6	17.1	123	7.04	84.9	7.68	34.8	3.11	367
试样 6	N.D	14.5	44.6	0.238	8.94	75.6	50.9	16.1	64.3	15.7	313	5.96	56.5	5.33	36.6	3.41	121
试样 7	N.D	12.3	36.4	0.470	8.31	39.6	58.9	19.1	28.7	14.6	212	8.14	107	6.19	38.4	2.72	85.7
试样 8	N.D	11.3	32	0.431	28.5	60.7	108	25.3	41.8	13.4	60.6	7.97	86.1	4.64	32.5	2.76	144
试样 9	N.D	14.0	38.7	0.339	11.6	111.7	100	17.4	45.2	13.3	118	8.75	171	6.07	32.4	2.54	23.8
试样 10	N.D	11.8	35	0.406	12.2	41.8	65.5	12.9	49	17.8	82.6	6.02	76.9	5.42	46.4	1.89	107

注: N.D 为未检出。

## 4 结 论

本研究建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱检测衢枳壳中 17 种元素含量的方法, 并对其进行了方法验证。结果表明, 该方法具有操作简便, 灵敏度高, 多元素同时测定等优点, 可为衢枳壳及其制剂重金属限量控制、元素分析及质量标准的制定提供科学依据。同时利用该检测方法对实际样品进行测定, 结果表明衢枳壳中铅、砷、镉、铬等 17 种重金属元素的含量均较低, 衢枳壳饮片及其制剂重金属风险较低。

## 参 考 文 献

- [1] 岳超, 马临科, 宋剑锋, 等. 衢枳壳 HPLC 指纹图谱的建立及特征成分分析[J]. 中国现代应用药学 2018, 35(8): 1217-1220.  
Yue C, Ma LK, Song JF, et al. Establishment of HPLC fingerprint and characteristic component analysis of quzhou fructus aurantii [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2018, 35(8): 1217-1220.
- [2] 王笑笑, 王思为, 方月娟, 等. 衢枳壳不同组份体外降糖活性研究及 4 种黄酮组分含量分析[J]. 中国现代应用药学 2017, 34(10): 1418-1423.  
Wang XX, Wang SW, Fang YJ, et al. Study on the hypoglycemic activity of different components of Quzhiqiao *in vitro* and analysis of four flavonoids [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2017, 34(10): 1418-1423.
- [3] 严晓丽, 闫倩倩, 刘晓政, 等. 高效液相色谱法测定衢枳壳中新橙皮苷及柚皮苷[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(21): 161-166.  
Yan XL, Yan QQ, Liu XZ, et al. Determination of neohesperidin and naringin in Quzhiqiao by high performance liquid chromatography [J]. Food Res Dev, 2018, 39(21): 161-166.
- [4] 赵维良, 郭增喜, 张文婷, 等. 药材枳壳基原植物种类及地理分布研究[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(2): 4361-4364.  
Zhao WL, Guo ZX, Zhang WT, et al. Study on original plant species and geographical distribution of fructus aurantii [J]. China J Chin Mater Med, 2018, 43(2): 4361-4364.
- [5] 黄文康, 岳超, 宋剑锋, 等. HPLC 同时测定衢枳壳中 7 种指标成分的含量[J]. 中国现代应用药学, 2018, 35(3): 404-409.  
Huang WK, Yue C, Song JF, et al. Simultaneous determination of seven constituents in citrus Changshanhuoyou Y. B. Chang by HPLC [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2018, 35(3): 404-409.
- [6] 包绍印, 许守超, 陈天翔, 等. 基于遗传神经网络的衢枳壳中橙皮苷提取工艺优选的研究[J]. 中药材, 2018, 41(11): 2381-2384.  
Bao SY, Xu SC, Chen TX, et al. Optimization of extraction process of hesperidin from *Citrus Changshan-huoyou* based on the genetic neural network [J]. J Chin Med Mater, 2018, 41(11): 2381-2384.
- [7] Guo JJ, Gao ZP, Li GY, et al. Antimicrobial and antibiofilm efficacy and mechanism of essential oil from *Citrus Changshan-Huoyou* Y. B. Chang against *Listeria monocytogenes* [J]. Food Control, 2019, 105: 256-264.
- [8] Shu WX, Wu ZF, Weng PF, et al. Comparison of quality characteristics and antioxidant activity of the fruit juice of *Citrus paradisi* cv. Changshan Huoyou fermented by *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus fermentum* [J]. Food Sci, 2019, 40(2): 152-158.
- [9] 张亚静, 汪涛, 郭巧生, 等. 不同产地野菊花及土壤中重金属元素含量比较研究[J]. 中国中药杂志, 2018, 43(14): 2908-2917.  
Z YJ, Wang T, Guo QS, et al. Comparative study on content of heavy metals in *Chrysanthemum indicum* and soil in different areas [J]. China J Chin Mater Med, 2018, 43(14): 2908-2917.
- [10] 纪国力, 刘斌. 电感耦合等离子体质谱法测定不同产地红花中 10 种重金属及有害元素[J]. 中国当代医药, 2018, 25(16): 23-27.  
Ji GL, Liu B. Method of inductively coupled plasma mass spectrometry for detecting of 10 heavy metals and hazardous elements in safflower from different habitats [J]. China Mod Med, 2018, 25(16): 23-27.
- [11] 张剑, 王祯旭, 李秀梅. 微波消解-电感耦合等离子质谱法测定蜂胶制品中 5 种重金属元素的含量[J]. 中国药业, 2016, 25(5): 52-54.  
Zhang J, Wang ZX, Li XM. Content determination of 5 detrimental elements in propolis by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. China Pharm, 2016, 25(5): 52-54.
- [12] 袁宇琳, 张静, 毛腾霄, 等. 成都市销即食中药预包装产品重金属含量分析及健康风险评估[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(24): 213-218.  
Yuan YL, Zhang J, Mao TX, et al. Concentration analysis and human health risk assessment of heavy metals in ready-to-use TCM prepackaged products in Chengdu [J]. China J Exp Tradit Med Formul, 2018, 24(24): 213-218.
- [13] 张莹, 曾丹. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定中药饮片 11 种重金属元素[J]. 分析科学学报, 2013, 29(6): 851-854.  
Zhang Y, Zeng D. Determination of eleven heavy metal elements in tradition chinese drugs decoction piece by microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. J Anal Sci, 2013, 29(6): 851-854.
- [14] 林丽, 晋玲, 高素芳, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱仪测定藏药黑果枸杞中 5 种元素含量[J]. 药物分析杂志, 2018, 38(12):

- 2135–2140.
- Lin L, Jin L, Gao SF, *et al.* Determination of five elements in Lycium ruthenicum by microwave digestion-ICP-MS [J]. *Chin J Pharma Anal*, 2018, 38(12): 2135–2140.
- [15] 杨雁芳, 张友波, 杨秀伟. 基于微波消解的 ICP-OES 和 ICP-MS 法测定中药独活中的 24 种微量元素[J]. *药物分析杂志*, 2016, 36(11): 2004–2008.
- Yang YF, Zhang YB, Yang XW. Simultaneous determination of 24 trace elements of *angelicae pubescentis radix* by ICP-OES and ICP-MS methods based on the microwave digestion [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2016, 36(11): 2004–2008.
- [16] 陈练, 王利兵, 吕小园, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱-质谱联用法测定中药石菖蒲中的元素[J]. *食品安全质量检测学报*. 2016, 7(1): 124–130.
- Chen L, Wang LB, Lv XY, *et al.* Determination of metals in *acori tatarinowii rhizoma* by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(1): 124–130.
- [17] 刘锐, 高秀梅, 乔敏莎, 等. ICP-MS 法测定消渴清颗粒原料药材中 15 种重金属和有害元素及其不确定度评估[J]. *药物分析杂志*, 2019, 39(4): 685–692.
- Liu R, Gao XM, Qiao MS. Determination of fifteen heavy metals and harmful elements in raw materials of Xiaokeqing granules by ICP-MS and evaluation of the uncertainty [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2019, 39(4): 685–692.
- [18] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
- Chinese Pharmacopoeia Commission. *Chinese pharmacopoeia* [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2015.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



雷美康, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量分析与检测。

E-mail: leimeikang@163.com