

超级微波消解-串联四极杆电感耦合等离子体质谱法测定当归中 27 种无机元素

赵波*, 潘建忠, 闫君, 李志俊, 吴福祥, 贾汝玲

(兰州市食品药品检验检测研究院, 兰州 730000)

摘要: **目的** 建立超级微波消解-串联四极杆电感耦合等离子体质谱法(tandem quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS/MS)测定当归中 27 种无机元素含量的分析方法。**方法** 以当归为材料, 通过优化消解酸体系与超级消解平台工作参数进行试样消解, 在线引入 500 $\mu\text{g/L}$ 混合内标以校正信号漂移。在等离子气流速为 15.0 L/min、辅助气流速为 0.9 L/min、功率为 1550 W 时, 采用 ICP-MS/MS 测定试样中 27 种无机元素的含量。**结果** 所测 27 种元素线性关系良好, 相关系数在 0.9993~1.0000 之间, 检出限为 0.00003~0.13548 mg/kg, 定量限为 0.00010~0.40643 mg/kg, 回收率为 93.90%~115.40%, 精密度在 0.02%~2.55%之间; 国家标准物质-黄芪的测定结果均在推荐值范围以内。**结论** 该方法操作简单、灵敏度高, 适用于当归中 27 种无机元素含量的测定。

关键词: 当归; 无机元素; 串联四极杆电感耦合等离子体质谱法; 超级微波化学平台

Determination of 27 kinds of inorganic elements in *Angelica sinensis* by super microwave digestion-tandem quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry

ZHAO Bo*, PAN Jian-Zhong, YAN Jun, LI Zhi-Jun, WU Fu-Xiang, JIA Ru-Ling

(Lanzhou Food and Drug Inspection Institute, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the determination of 27 kinds of inorganic elements in *Angelica sinensis* by super microwave digestion-tandem quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS/MS). **Methods** Using *Angelica sinensis* as the material, the samples were digested by optimizing the digestion acid system and the working parameters of the super digestion platform, and the signal drift was corrected by introducing a 500 $\mu\text{g/L}$ mixed internal standard online. The content of 27 kinds of inorganic elements in samples were determined by ICP-MS/MS when the flow rate of plasma gas was 15.0 L/min, the flow rate of auxiliary gas was 0.9 L/min, and the power was 1550 W. **Results** The linear relationships of the 27 kinds of elements were good, with the correlation coefficient between 0.9993 and 1.0000, the detection limits between 0.00003 and 0.13548 mg/kg, and the limits of quantitation between 0.00010 and 0.40643 mg/kg. The recoveries were 93.90%-115.40%, and the precision were 0.02%-2.55%; the results of the determination of the national standard substance-*Astragalus*

基金项目: 甘肃省药品监督管理局青年科技创新项目(2020GSMPA015)

Fund: Supported by the Youth Science and Technology Innovation Project of Gansu Medical Products Administration (2020GSMPA015)

*通信作者: 赵波, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品与药品质量安全。E-mail: 123859811@qq.com

*Corresponding author: ZHAO Bo, Master, Engineer, Lanzhou Food and Drug Inspection Institute, No.988, Pengjiaping Road, Qilihe District, Lanzhou 730000, China. E-mail: 123859811@qq.com

membranaceus were within the recommended values. **Conclusion** This method is simple and sensitive, and is suitable for the determination of 27 kinds of inorganic elements in *Angelica sinensis*.

KEY WORDS: *Angelica sinensis*; inorganic elements; tandem quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry; super microwave chemistry platform

0 引言

当归为多年生伞形科[*Angelica sinensis* (Oliv.) Diels]干燥的根,具有很高的药食两用价值,既可作为调味品也可用于提高机体免疫、补血活血、抑制肿瘤增殖等^[1-4]。无机元素含量和分布与中药材产地溯源、内在质量和功效的发挥关系密切,分析当归中无机元素含量对评价其营养价值及药效成分研究等具有重要意义。

无机元素含量测定方法主要有原子荧光法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)^[5-6]、原子吸收法(atomic absorption spectrometry, AAS)^[7-8]、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)^[9-10]、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[11-12]。原子荧光法和原子吸收法,测定元素种类有限且不能同时测定多个元素,效率低;电感耦合等离子体发射光谱法,可以同时测定多个元素,但是部分元素检出限较高,动态线性范围相对较窄;电感耦合等离子体质谱法已被广泛采用,但消除质谱干扰能力有待进一步提升。串联四极杆电感耦合等离子体质谱法(tandem quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS/MS)采用了串联四极杆技术,较 ICP-MS 具有更低的检出限、更宽的动态线性范围,消除干扰能力更强、痕量测定结果更加精准^[13-14]。

常见植物无机元素分析前处理方法有湿法消解^[15-16]、干法消解^[17-18]和普通微波消解^[19-22]。湿法消解常采用多种酸组合,如高氯酸-硝酸、盐酸-硝酸,此法用酸量大且消解耗时,如果酸的质量控制不严格还会随着用酸种类的增多引入更多的杂质,干扰后续测定;干法消解,部分易挥发性元素易在高温下损失,回收率低;普通微波消解,消解压力与温度较低,经常消解不彻底。超级微波化学平台消解温度高、用酸量少、试样消解彻底且试样再无需赶酸步骤,工作效率较传统技术大幅提高^[23-25]。

目前,当归无机元素检测方法主要采用普通微波消解,原子吸收光谱仪、原子荧光仪、电感耦合等离子体质谱进行测定,其测定元素种类较少、效率较低^[26-27]。随着当归产地溯源方法探究的深入及质量多元化评价研究深入,需要更为高效、准确、高通量的检测方法做基础支撑^[28-30]。因此,本研究以当归为试验材料,通过优化酸解体系及超级微波化学平台工作条件、采用 ICP-MS/MS 测定,建立当归中 27 种无机元素[锂(Li)、铍(Be)、钠(Na)、镁(Mg)、铝

(Al)、钾(K)、钙(Ca)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、镓(Ga)、砷(As)、硒(Se)、铷(Rb)、锶(Sr)、银(Ag)、镉(Cd)、铯(Cs)、钡(Ba)、铊(Tl)、铋(Bi)、铀(U)]的检测方法,为当归中多元素的快速准确分析提供方法基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

当归采挖于甘肃省岷县,共采挖 12 份;硝酸(分析纯,德国默克公司);过氧化氢(分析纯,广州化学试剂厂);Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U 标准溶液(1000 μg/mL,中国计量科学研究院);混合内标溶液(Sc、Ge、Rh、In、Bi, 10 μg/mL,美国安捷伦科技有限公司)。

BSA-323S 电子天平(德国赛多利斯科学仪器有限公司); Milli-Q IQ7000 超纯水机(德国默克公司); Ultra CLAVE 超级微波化学消解平台(意大利迈尔斯通有限公司); 8900 串联四极杆电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 试验材料处理

取当归适量,经自来水、超纯水依次冲洗,凉干表面水分,于 65 °C 下烘干,经粉碎、混匀后装入离心管备用。

1.2.2 仪器工作条件

ICP-MS/MS 点火稳定 30 min 后,用调谐液将仪器优化至最佳工作状态,优化后工作参数如下:等离子气流量: 15.0 L/min; 辅助载气流量: 0.9 L/min; 功率: 1550 W; 雾化器室温: 2 °C; 采样深度: 10.0 mm; 测点数: 3; 分析时间: 0.1 s。

经过优化的超级微波化学平台工作参数见表 1。

表 1 超级微波化学平台工作参数
Table 1 Working parameters of super microwave chemistry platform

步骤	时间/min	保持时间/min	温度/°C	压力/bar	功率/W
1	8	0	130	80	1200
2	8	2	190	100	1200
3	8	2	220	120	1200
4	8	10	240	150	1200

1.2.3 混合标准溶液及内标溶液的配制

精密移取各元素标准溶液, 用 2% 的硝酸配制含 Li、Be、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Ag、Cd、Cs、Ba、Tl、Pb、U 质量浓度分别为 0.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/L}$, Na、Mg、Al、K、Ca 质量浓度分别为 0.0、0.4、2.0、4.0、12.0、20.0 mg/L , Fe 质量浓度为 0.0、0.5、1.0、3.0、5.0、10.0 mg/L 的混合标准溶液。

取适量混合内标溶液(含 Sc、Ge、Rh、In、Bi), 用超纯水稀释, 配制成质量浓度均为 500 $\mu\text{g/L}$ 的工作内标溶液。

1.2.4 试样消解

样品及空白溶液制备: 称取制备好的当归粉末约 0.3 g, 放入超级微波消解罐, 依次加入 HNO_3 3.0 mL、 H_2O_2 1.0 mL, 放入超级微波消解化学平台依照工作程序消解。转移消解液至 50 mL 容量瓶中, 超纯水定容。同时做试剂空白溶液。

1.2.5 标准曲线与试样测定

在 ICP-MS/MS 预热稳定及质谱调谐后, 依次引入梯度多元素混合标准溶液测定。以所测元素标准溶液浓度为横坐标, 信号强度 CPS 为纵坐标, 建立测定多元素标准曲线。试样通过外标法定量, 通过公式(1)计算。

$$X = \frac{C \times V \times N}{m} \quad (1)$$

X: 所测元素的含量, mg/kg ; C: 所测元素的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; V: 试样定容体积, mL; m: 称样量, g; N: 单位换算系数。

1.2.6 方法检出限与定量限

重复测定试剂空白溶液 11 次, 分别以 3、10 倍标准偏差所对应的浓度计算检出限与定量限。

1.3 数据处理

采用 Excel 2007 统计分析数据。

2 结果与分析

2.1 前处理优化

试验对消解酸体系及超级微波化学平台工作参数进行了优化。以完成消解时试样溶液的色泽状态和试样所测 27 种元素的仪器响应值总和(以下简称 T 值)的变化为依据来确定最佳参数。消解试样颜色以透明清澈状液体为佳, T 值越大消解越彻底^[31-33]。

2.1.1 消解酸体系优化

试验选用 HNO_3 消解试样, 消解液呈黄绿色, 无其他可见杂质。在 HNO_3 中加入 H_2O_2 可使得酸解体系氧化性增强, 样品分解能力进一步提升, 可有效去除消解液中的颜色, 经 HNO_3 - H_2O_2 消解的试样呈无色澄清状。因此, 本研究选用 HNO_3 - H_2O_2 组成的消解酸体系对样品进行处理。

2.1.2 HNO_3 使用量的优化

为优化 HNO_3 的用量, 在试样中分别加入 1.0、2.0、3.0、4.0 mL HNO_3 , 于 240 $^\circ\text{C}$ 消解 20 min(超级微波化学平

台推荐工作参数), 结果显示当 HNO_3 用量为 3.0 mL 时, 消解液呈浅黄透明状, T 值最大, 当 HNO_3 用量为 4.0 mL 时, 消解液的色泽变化与 T 值提升不明显, 故选择 3.0 mL HNO_3 为最佳使用量。

2.1.3 H_2O_2 使用量的优化

为优化 H_2O_2 的用量, 试样中加入 3.0 mL HNO_3 , 再分别加入 0.5、1.0、2.0 mL H_2O_2 , 于 240 $^\circ\text{C}$ 消解 20 min, 结果显示 H_2O_2 用量为 1.0 mL 时, 样品消解液呈无色澄清状, T 值较单独使用 3.0 mL 硝酸时有部分增加, 故选择 3.0 mL HNO_3 +1.0 mL H_2O_2 为最佳消解酸系用量。

2.1.4 超级微波化学平台消解温度的优化

在试样中加入 3.0 mL HNO_3 +1.0 mL H_2O_2 , 在超级微波化学平台中分别以 220、230、240、250 $^\circ\text{C}$ 的温度消解试样 20 min, 结果随着温度的升高 T 值变大, 在 240 $^\circ\text{C}$ 时达到峰值, 故选择 240 $^\circ\text{C}$ 为最佳消解温度。

2.1.5 超级微波化学平台消解时间的优化

在试样中加入 3.0 mL HNO_3 +1.0 mL H_2O_2 , 在超级微波化学平台中以 240 $^\circ\text{C}$ 分别消解试样 5、10、15、20 min, 结果显示消解 10 min 时, T 值不再随消解时间的延长而升高, 故选择 10 min 为最佳时间。

2.2 ICP-MS/MS 测定存在的干扰及校正

ICP-MS/MS 测定过程中存在的干扰主要有物理和质谱干扰。本研究通过在线引入 500 $\mu\text{g/L}$ 内标液来校正信号漂移, 结果内标液回收率均在 80%~120%, 满足分析要求。故采用 500 $\mu\text{g/L}$ 的内标液以消除由于基体效应带来的物理干扰。背景等效浓度与仪器背景信号、空白溶液污染、多原子离子干扰等影响测定结果的因素密切相关, 在超痕量分析中更能代表仪器的抗干扰和检出能力^[34-35]。选择氮碰撞与串接四极杆模式来减少相应的质谱干扰, 获得了较低的背景等效浓度, 故选择此种组合模式来减少干扰。结果见表 2。

表 2 各元素的背景等效浓度

Table 2 Background equivalent concentration of each elements

测定元素	背景等效浓度 /($\mu\text{g/L}$)	测定元素	背景等效浓度 /($\mu\text{g/L}$)
Li	4.372	Zn	0.6298
Be	0.03802	Ga	0.0005502
Na	0.03498	As	0.0656
Mg	0.002199	Se	0.1889
Al	0.001976	Rb	0.0104
K	0.1224	Sr	0.05775
Ca	0.01108	Ag	0.001537
V	0.004416	Cd	0.001106
Cr	0.4004	Cs	0.0003115
Mn	0.09014	Ba	0.0584
Fe	0.001919	Tl	0.006045
Co	0.008639	Pb	0.054
Ni	0.2752	U	0.0008404
Cu	0.127		

2.3 线性关系及检出限

所测元素的线性关系良好, 相关系数均在 0.9993~1.0000 之间, 结果见表 3; 检出限为 0.00003~0.13548 mg/kg, 定量限为 0.00010~0.40643 mg/kg, 检出限及定量限较低, 可以满足分析需要, 结果见表 4。

2.4 精密度

为考察测定方法的精密度, 在相同试验条件下, 依次测定 6 份平行样, 求相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)。所测元素的相对标准偏差在 0.02%~2.55% 之间, 满足精密度要求。结果见表 5。

表 3 混合标准溶液的线性方程、线性相关系数、线性范围
Table 3 Linear equations, linear correlation coefficients, linear ranges of mixed standard solutions

测定元素	质量数	内标	线性方程	相关系数	线性范围
Li	7	Sc	$Y=4.197E-4X+1.835E-3$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Be	9	Sc	$Y=4.655E-4X+1.615E-5$	0.9998	0~200 $\mu\text{g/L}$
Na	23	Sc	$Y=6.542E0X+2.288E-1$	0.9997	0~20 mg/L
Mg	24	Sc	$Y=3.185E0X+7.005E-3$	0.9995	0~20 mg/L
Al	27	Sc	$Y=1.175E0X+2.321E-3$	0.9995	0~20 mg/L
K	39	Sc	$Y=2.956E0X+3.619E-1$	1.0000	0~20 mg/L
Ca	44	Sc	$Y=2.093E-1X+3.456E-3$	0.9999	0~20 mg/L
V	51	Sc	$Y=6.884E-2X+3.040E-4$	0.9999	0~200 $\mu\text{g/L}$
Cr	52	Sc	$Y=8.951E-2X+3.584E-2$	0.9999	0~200 $\mu\text{g/L}$
Mn	55	Sc	$Y=4.875E-2X+4.394E-3$	0.9997	0~200 $\mu\text{g/L}$
Fe	56	Sc	$Y=7.172E1X+1.376E-1$	0.9999	0~10 mg/L
Co	59	Sc	$Y=1.349E-1X+1.166E-3$	0.9999	0~200 $\mu\text{g/L}$
Ni	60	Sc	$Y=3.693E-2X+1.016E-2$	0.9997	0~200 $\mu\text{g/L}$
Cu	63	Sc	$Y=9.964E-2X+1.265E-2$	0.9993	0~200 $\mu\text{g/L}$
Zn	66	Ge	$Y=1.804E-2X+1.136E-2$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Ga	71	Ge	$Y=3.003E-2X+1.652E-5$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
As	75	Ge	$Y=1.401E-2X+9.189E-4$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Se	78	Ge	$Y=1.058E-3X+1.999E-4$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Rb	85	Ge	$Y=6.128E-3X+6.374E-5$	0.9995	0~200 $\mu\text{g/L}$
Sr	86	Ge	$Y=8.101E-3X+4.678E-4$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Ag	107	Rh	$Y=8.298E-3X+2.268E-5$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Cd	111	Rh	$Y=1.581E-3X+1.748E-6$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Cs	133	In	$Y=1.562E-2X+3.446E-5$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Ba	137	In	$Y=3.084E-3X+1.801E-4$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$
Tl	205	Bi	$Y=1.888E-2X+1.142E-4$	0.9999	0~200 $\mu\text{g/L}$
Pb	208	Bi	$Y=1.308E-2X+7.061E-4$	0.9999	0~200 $\mu\text{g/L}$
U	238	Bi	$Y=2.502E-2X+2.103E-5$	1.0000	0~200 $\mu\text{g/L}$

表 4 混合标准溶液的检出限和定量限

Table 4 Limits of detection and limits of quantification of mixed standard solutions

测定元素	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)	测定元素	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
Li	0.03952	0.11855	Zn	0.00321	0.00962
Be	0.00497	0.01491	Ga	0.00008	0.00024
Na	0.05573	0.16719	As	0.00092	0.00276
Mg	0.01416	0.04247	Se	0.00660	0.01980
Al	0.02692	0.08077	Rb	0.00019	0.00057
K	0.13548	0.40643	Sr	0.00214	0.00641
Ca	0.03709	0.11127	Ag	0.00008	0.00024
V	0.00014	0.00042	Cd	0.00008	0.00024
Cr	0.00146	0.00437	Cs	0.00004	0.00012
Mn	0.00039	0.00116	Ba	0.00055	0.00166
Fe	0.00457	0.01372	Tl	0.00004	0.00012
Co	0.00018	0.00054	Pb	0.00027	0.00082
Ni	0.00234	0.00703	U	0.00003	0.00010
Cu	0.00014	0.00043			

表 5 方法精密度($n=6$)
Table 5 Precision of the method ($n=6$)

测定元素	重复性	
	样品浓度平均值	精密度/%
Li	4.440 $\mu\text{g/L}$	0.69
Be	0.148 $\mu\text{g/L}$	2.38
Na	1.307 mg/L	0.85
Mg	13.02 mg/L	0.19
Al	6.761 mg/L	0.53
K	9.960 mg/L	0.04
Ca	16.25 mg/L	0.21
V	14.50 $\mu\text{g/L}$	0.28
Cr	21.18 $\mu\text{g/L}$	0.17
Mn	176.4 $\mu\text{g/L}$	0.02
Fe	4.233 mg/L	0.50
Co	2.256 $\mu\text{g/L}$	1.50
Ni	13.65 $\mu\text{g/L}$	0.26
Cu	52.77 $\mu\text{g/L}$	0.04
Zn	146.2 $\mu\text{g/L}$	0.02
Ga	2.135 $\mu\text{g/L}$	1.81
As	2.257 $\mu\text{g/L}$	1.57
Se	0.369 $\mu\text{g/L}$	1.96
Rb	69.62 $\mu\text{g/L}$	0.04
Sr	121.6 $\mu\text{g/L}$	0.03
Ag	0.679 $\mu\text{g/L}$	1.09
Cd	1.091 $\mu\text{g/L}$	2.55
Cs	1.729 $\mu\text{g/L}$	1.91
Ba	90.70 $\mu\text{g/L}$	0.04
Tl	0.229 $\mu\text{g/L}$	2.51
Pb	3.521 $\mu\text{g/L}$	0.91
U	0.394 $\mu\text{g/L}$	1.85

2.5 回收率试验

为进一步评估测定方法的准确性,对样品进行加标回收试验,所测元素的平均回收率在 93.90%~115.40%,方法回收率良好,满足方法要求,结果见表 6。

2.6 验证试验

在相同试验条件下对黄芪国家标准物质 GBW10028(GSB-19)进行测定,所测元素的测定值均在认定值范围内,说明该方法准确性良好,可以满足当归的含量测定,结果见表 7。

表 6 方法回收率($n=3$)
Table 6 Recoveries of the method ($n=3$)

测定元素	样品测得量	加标量	测得总量	单位	回收率/%	RSD/%
Li	4.4090	8.0	11.9212	$\mu\text{g/L}$	93.90	5.0
Be	0.1435	8.0	7.6657	$\mu\text{g/L}$	94.03	4.2
Na	1.2930	0.8	2.1641	mg/L	108.90	2.9
Mg	12.9847	0.8	13.7386	mg/L	94.24	2.2
Al	6.7143	0.8	7.6374	mg/L	115.40	2.4
K	9.9540	0.8	10.4209	mg/L	110.20	2.9
Ca	16.2020	0.8	17.0177	mg/L	102.00	5.0
V	14.4502	8.0	22.5804	$\mu\text{g/L}$	101.60	2.1
Cr	21.1294	8.0	29.2135	$\mu\text{g/L}$	101.10	1.5
Mn	176.3307	8.0	185.1884	$\mu\text{g/L}$	110.70	1.7
Fe	4.2099	0.4	4.6070	mg/L	99.28	1.9
Co	2.2143	8.0	11.3377	$\mu\text{g/L}$	114.00	2.0
Ni	13.5988	8.0	21.2707	$\mu\text{g/L}$	95.90	2.5
Cu	52.7394	8.0	61.1570	$\mu\text{g/L}$	105.20	1.5
Zn	146.1156	8.0	154.5203	$\mu\text{g/L}$	105.10	2.5
Ga	2.0681	8.0	10.4575	$\mu\text{g/L}$	104.90	1.5
As	2.2045	8.0	10.2150	$\mu\text{g/L}$	100.10	3.0
Se	0.3591	8.0	8.5155	$\mu\text{g/L}$	102.00	2.9
Rb	69.5875	8.0	77.2992	$\mu\text{g/L}$	96.40	2.2
Sr	121.5742	8.0	130.0585	$\mu\text{g/L}$	106.10	2.0
Ag	0.6716	8.0	8.8391	$\mu\text{g/L}$	102.10	3.0
Cd	1.0495	8.0	9.2428	$\mu\text{g/L}$	102.40	0.8
Cs	1.6893	8.0	10.4856	$\mu\text{g/L}$	110.00	1.4
Ba	90.6622	8.0	99.0897	$\mu\text{g/L}$	105.30	1.8
Tl	0.2222	8.0	9.1713	$\mu\text{g/L}$	111.90	1.9
Pb	3.4881	8.0	11.6483	$\mu\text{g/L}$	102.00	0.9
U	0.3851	8.0	9.2914	$\mu\text{g/L}$	111.30	1.3

表 7 国家标准物质含量测定结果
Table 7 Determination results of national standard substance content

测定元素	标准推荐值范围	测定值	单位
Li	1.25±0.12	1.235	mg/kg
Be	50±14	47.62	μg/kg
Na	0.146±0.019	0.1411	g/100 g
Mg	0.228±0.01	0.2272	g/100 g
Al	0.18±0.03	0.1901	g/100 g
K	0.7±0.04	0.7218	g/100 g
Ca	0.456±0.018	0.4492	g/100 g
V	2.56±0.32	2.661	mg/kg
Cr	2.2±0.4	2.231	mg/kg
Mn	33±1	33.15	mg/kg
Fe	0.113±0.007	0.1151	g/100 g
Co	0.44±0.03	0.4512	mg/kg
Ni	2.26±0.15	2.1914	mg/kg
Cu	8.5±0.7	8.551	mg/kg
Zn	22.3±1	22.35	mg/kg
As	0.57±0.05	0.5801	mg/kg
Se	0.071±0.024	0.07112	mg/kg
Rb	10.5±0.5	10.82	mg/kg
Sr	51±3	50.86	mg/kg
Cd	0.042±0.01	0.0431	mg/kg
Cs	0.235±0.014	0.2411	mg/kg
Ba	20.5±2.5	20.63	mg/kg
Tl	51±6	55.32	μg/kg
Pb	1.44±0.1	1.446	mg/kg
U	122±14	134.2	μg/kg

2.7 与现有方法的比较

关于当归检测已报道的研究集中在对无机元素测定结果的应用方面,对于测定方法学没有详细的报道^[7,9,18,26-29],故无法对标准曲线线性、回收率、检出限等作比较。对于普通微波消解-ICP-MS/MS技术在检测蛋制品及食用油微量元素方面已有报道^[34-36]。通过比较发现,本研究建立的方法与已报道的文献方法部分元素检出限更低、精密度更好,标准曲线线性、回收率等方面接近。因此,本研究建立的方法可用于当归中多种无机元素的测定。

2.8 当归中无机元素含量分析

当归中 27 种无机元素均有检出,其中多种对人体有益的无机元素含量较高,如 K、Ca、Mg、Fe 等;重金属元素 Pb、Cd、As、Cu 的含量分别为 0.5794、0.1743、0.3662、8.7607 mg/kg,远低于 2020 年版《中国药典》、WM/T 2—2004《药用植物及制剂进口绿色行业标准》关于重金属

的限量标准,可见甘肃岷县当归食用重金属安全风险较低。结果见表 8。

表 8 当归中无机元素含量分析
Table 8 Content of inorganic elements in *Angelica sinensis*

测定元素	样品测定值/(mg/kg)	测定元素	样品测定值/(mg/kg)
Li	0.7324	Zn	24.2717
Be	0.0238	Ga	0.3435
Na	0.2148	As	0.3662
Mg	2.1569	Se	0.0596
Al	1.1153	Rb	11.5594
K	1.6535	Sr	20.1951
Ca	2.6914	Ag	0.1116
V	2.4004	Cd	0.1743
Cr	3.5099	Cs	0.2806
Mn	29.2908	Ba	15.0602
Fe	0.6993	Tl	0.0369
Co	0.3678	Pb	0.5794
Ni	2.2589	U	0.0640
Cu	8.7607		

3 结 论

在中药材多元化质量评价、药效成分研究及产地溯源探究深入的大背景下,当归作为重要的药食同源中药材,非常有必要建立当归科学准确的无机元素高通量分析方法,以作基础方法支撑。本研究建立了超级微波消解-串联四极杆电感耦合等离子体质谱法测定当归中 27 种无机元素的方法。研究中采用超级微波化学平台对样品进行消解,有效地降低了交叉污染的风险,减少了待测元素的损失,同时,避免了传统消解技术需要赶酸的步骤,大幅提升了工作效率;氦碰撞与串接四极杆模式有效减少了质谱干扰,多内标的选择对基体效应与信号漂移产生的影响进行了有效校正;采用自动进样器 ICP-MS/MS 可在 3 min 完成对消解试样 27 种无机元素的同时测定;对研究建立的方法进行了方法学考察,结果方法线性良好,检出限、定量限较低,精密度良好,样品加标回收率满意,同时,国家标准物质所测结果均在推荐值范围。因此,本研究建立的方法可准确、快速地测定多批量当归中的 27 种无机元素。

参考文献

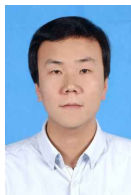
- [1] 栗孟飞,康天兰,晋玲,等.当归抽薹开花及其调控途径研究进展[J].中草药,2020,681(22):231-236.
LI MF, KANG TL, JIN L, et al. Research progress on bolting and

- flowering of *Angelica sinensis* and regulation pathways [J]. *Chin Herbal Med*, 2020, 681(22): 231–236.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
- National Pharmacopoeia Committee. *Chinese Pharmacopoeia* [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015.
- [3] 韩黎明. 甘肃道地药材“岷县当归”无公害栽培关键技术研究进展[J]. *山西中医学院学报*, 2009, 10(5): 69–73.
- HAN LM. Research review of key technologies in the pollution-free cultivation of radix *Angelicae sinensis* [J]. *J Shanxi Coll Tradit Chin Med*, 2009, 10(5): 69–73.
- [4] WEI WL, ZENG R, GU CM, *et al.* *Angelica sinensis* in China-A review of botanical profile, ethnopharmacology, phytochemistry and chemical analysis [J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 190: 116–141.
- [5] 刘桂英, 王少斌. 微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定中药材中痕量砷[J]. *理化检验(化学分册)*, 2012, (1): 53–55.
- LIU GY, WANG SB. HG-AFS determination of trace amount of arsenic in traditional Chinese medicines with microwave assisted sample digestion [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2012, (1): 53–55.
- [6] 郎春燕, 周向飞, 邓程桔, 等. 微波消解-双道原子荧光法测定天麻等 5 种药材中的硒和锗[J]. *药物分析杂志*, 2014, (8): 1492–1496.
- LANG CY, ZHOU XF, DENG CJ, *et al.* Microwave digestion-dual channel atomic fluorescence spectrometry for determination of selenium and germanium in Chinese herbs [J]. *J Drug Anal*, 2014, (8): 1492–1496.
- [7] 宋正蕊, 陈秀粮, 熊启瑞. 不同产地当归中 7 种微量元素含量检测分析[J]. *现代测量与实验室管理*, 2019, 27(2): 39–40.
- SONG ZR, CHEN XL, XIONG QR. Detection and analysis of 7 trace elements in *Angelica sinensis* [J]. *Adv Meas Lab Manage*, 2019, 27(2): 39–40.
- [8] 杨昊华, 蔡奇林, 王馨雪, 等. 火焰原子吸收光谱法测定山竹, 油桃, 菠萝蜜中七种微量元素含量[J]. *长春师范学院学报(自然科学版)*, 2020, 39(1): 197–200.
- YANG HH, CAI QL, WANG XX, *et al.* Admeasurement of seven microelements in mangosteen, nectarine and jackfruit by flame atomic absorption spectrometry [J]. *J Changchun Norm Univ (Nat Sci Ed)*, 2020, 39(1): 197–200.
- [9] 欧阳晓玫, 何英梅, 朱俊儒, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定甘肃五大宗药材中人体必需微量元素[J]. *时珍国医国药*, 2006, 17(7): 1126–1127.
- OUYANG XM, HE YM, ZHU JR, *et al.* Determination of essential trace elements for human body in five staple herb-medicine of Gansu province with ICP-AES [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res*, 2006, 17(7): 1126–1127.
- [10] 陈红艳, 苑婷婷, 储成群. 微波消解-ICP-OES 法测定拐枣中几种矿物质元素的含量[J]. *山东化工*, 2018, (9): 63–65.
- CHEN HY, YUAN TT, CHU CQ. Determination of several mineral elements in Turnjube by microwave digestion-ICP-OES [J]. *Shandong Chem Ind*, 2018, (9): 63–65.
- [11] 荣跃文, 张轶. 微波消解-ICP-MS 测定当归中铅、镉、汞、砷的含量[J]. *海峡药学*, 2017, 29(1): 63–64.
- RONG YW, ZHANG Y. Determination of Pb, Cd, Hg in *Angelica sinensis* by microwave digestion-ICP-MS [J]. *Strait Pharma J*, 2017, 29(1): 63–64.
- [12] 高振杰, 高红霞, 刘英莉, 等. ICP-MS 法测定 5 种中药材粉剂中 5 种重金属的含量[J]. *中国药房*, 2015, (27): 3847–3848, 3849.
- GAO ZJ, GAO HX, LIU YL, *et al.* Contents determination of 5 heavy metals in 5 TCM powders by ICP-MS [J]. *China Pharm*, 2015, (27): 3847–3848, 3849.
- [13] HEITLAND P, KÖSTER HD. Human biomonitoring of 73 elements in blood, serum, erythrocytes and urine [J]. *J Trace Elem Med Bio*, 2021, 64: 126706.
- [14] FU L, SHI SY. A novel strategy to determine the compositions of inorganic elements in fruit wines using ICP-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2019, 299(30): 125172.
- [15] 武慧欣, 崔文龙, 朱凤鸣, 等. 蔬菜中铜, 锌, 铅, 镉含量测定方法的研究[J]. *现代食品*, 2020, (17): 150–153.
- WU HX, CUI WL, ZHU FM, *et al.* An assay method research for Cu, Zn, Pb, Cd in vegetables [J]. *Mod Food*, 2020, (17): 150–153.
- [16] 张强, 陈秋生, 刘烨潼, 等. 天津地区 5 种大樱桃中金属元素含量的比较[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(4): 1202–1206.
- ZHANG Q, CHEN QS, LIU YT, *et al.* Comparison of metal elements content of 5 kinds of *Cerasus pseudocerasus* in Tianjin area [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(4): 1202–1206.
- [17] 蒋昭琼, 程方平, 罗芳, 等. 干法消解测定大米中的铅镉铬[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(14): 136–139.
- JIANG ZQ, CHENG FP, LUO F, *et al.* Determination of plumbum, cadmium and chromium in rice by dry digestion process [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(14): 136–139.
- [18] 陈飞, 姚成, 欧阳平凯. ICP-AES 法测定甘肃当归中的微量元素[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2002, (3): 103–105.
- CHEN F, YAO C, OUYANG PK. Determination of trace elements for *Angelica sinensis* by using ICP-AES [J]. *J Nanjing Tech Univ (Nat Sci Ed)*, 2002, (3): 103–105.
- [19] 金黎明, 齐昭京, 郑铭旻, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定核桃果皮中金属元素含量[J]. *保鲜与加工*, 2020, 20(3): 181–184.
- JIN LM, QI ZJ, ZHENG MM, *et al.* FAAS determination of metal content in bark of *Juglans mandshurica* maxim after microwave assisted digestion [J]. *Storage Proc*, 2020, 20(3): 181–184.
- [20] 李伟, 吴英婷, 郝晶晶. 微波消解-电感耦合等离子体质谱仪法测定三七粉中重金属元素[J]. *分析仪器*, 2019, (1): 36–39.
- LI W, WU YT, HAO JJ. Determination of heavy metals in notoginseng powder by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Instrum*, 2019, (1): 36–39.
- [21] THABIT T, ABDELSALAM SS, ELGEDDAWY D, *et al.* Determination of heavy metals in wheat and barley grains using ICP-MS/MS [J]. *J AOAC Int*, 2020, (5): 5.
- [22] 李珂, 林顺顺, 张剑, 等. 微波消解法提取玉米中铅镉含量的条件优化[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(5): 46–51.
- LI K, LIN SS, ZHANG J, *et al.* Optimization of extraction conditions of lead and cadmium content in corn by microwave digestion [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(5): 46–51.
- [23] 倪明龙, 邱志超, 薛雪. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测砂仁中的 8 种元素[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(8): 326–332.
- NI ML, QIU ZC, XUE X. Determination of eight elements in *Amomum villosum* by super microwave digestion/inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2021, 37(8): 326–332.

- [24] 王志雄, 梁俊发, 陈悦铭. 超级微波消解-ICP-MS/GFAAS 法测定根茎类中药材中6种重金属元素含量的对比研究[J]. 当代化工, 2020, 49(1): 217-221.
WANG ZX, LIANG JF, CHEN YM. Comparative study on determination of six heavy metals in rhizome Chinese herbs by ultrawave digestion-ICP-MS/GFAAS [J]. Contemp Chem Ind, 2020, 49(1): 217-221.
- [25] 李樾, 邓文娟, 陈景周, 等. 超级微波消解-ICP-OES/ICP-MS 测定特殊医学用途配方食品中13种元素[J]. 广东化工, 2020, 47(13): 4.
LI L, DENG WJ, CHEN JZ, *et al.* Determination of 13 elements in food for special medical purpose by super microwave digestion coupled with ICP-OES and ICP-MS [J]. Guangdong Chem Ind, 2020, 47(13): 4.
- [26] 崔琴, 李拥军, 刘小云. 甘肃道地当归中元素分布特征及主成分分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(7): 784-788.
CUI Q, LI YJ, LIU XY. Distribution character and principal component analysis of inorganic elements in *Angelicae sinensis* in Daodi, Gansu [J]. Chin J Health Lab Technol, 2021, 31(7): 784-788.
- [27] 陈俊. 同产地当归药材中16种无机元素的含量分析[J]. 内蒙古中医药, 2014, 33(17): 79.
CHEN J. Content analysis of 16 inorganic elements in *Angelica sinensis* from the same origin [J]. Inn Mongolia J Tradit Chin Med, 2014, 33(17): 79.
- [28] 杨燕, 刘峰, 李晓波. 基于稳定同位素比率及微量元素含量差异的当归产地溯源分析[J]. 中药材, 2020, 43(11): 2650-2656.
YANG Y, LIU F, LI XB. Origin traceability analysis of the origin of *Angelica sinensis* radix based on stable isotope ratio and trace element content differences [J]. J Chin Med Mater, 2020, 43(11): 2650-2656.
- [29] 赵波, 闫君, 许晓辉, 等. 岷县当归无机元素分析及重金属安全研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 238-244.
ZHAO B, YAN J, XU XH, *et al.* Analysis of inorganic elements in *Angelica sinensis* and study on the safety of heavy metals [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(21): 238-244.
- [30] 赵一懿, 陈炼明, 郭洪祝, 等. 基于 ICP-MS 技术在中药无机元素的分析应用与评价方法探讨[J]. 中国新药杂志, 2019, 28(1): 54-59.
ZHAO YY, CHEN LM, GUO HZ, *et al.* Research and evaluation of inorganic elements in tradition Chinese medicine based on ICP-MS [J]. Chin New Drug J, 2019, 28(1): 54-59.
- [31] 陶曙华, 龚浩如, 陈祖武, 等. 微波消解-火焰光度法测定植物中全钾[J]. 湖北农业科学, 2019, 58(10): 142-145.
TAO SH, GONG HR, CHEN ZW, *et al.* Determination of total potassium in plants samples by microwave digestion-flame photometry [J]. Hubei Agric Sci, 2019, 58(10): 142-145.
- [32] 苗雪雪, 龚浩如, 陶曙华, 等. 微波消解-钼锶抗光度法测定蔬菜中总磷[J]. 中国测试, 2017, 43(12): 52-56.
MIAO XX, GONG HR, TAO SH, *et al.* Microwave digestion combined with molybdenum antimony resistance spectrophotometric method for the determination of total phosphorus in vegetables [J]. China Meas Test, 2017, 43(12): 52-56.
- [33] 赵良成, 姜云军, 郭秀平, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法/质谱法检测地衣样品中主次微量元素的方法优化[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 3320-3325.
ZHAO LC, JIANG YJ, GUO XP, *et al.* Optimization of ICP-AES and ICP-MS techniques for the determination of major, minor and micro elements in lichens [J]. Spectrosc Spect Anal, 2016, 36(10): 3320-3325.
- [34] 张萍, 刘宏伟. 基于 ICP-MS/MS 技术测定食用植物油中22种微量元素[J]. 中国食品学报, 2019, 19(12): 250-257.
ZHANG P, LIU HW. Determination of 22 kinds of trace elements in edible vegetable oil using ICP-MS/MS [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2019, 19(12): 250-257.
- [35] 刘永林, 周萍, 张智怡, 等. 微波消解-ICP-MS/MS 同时测定蛋及蛋制品中9种重金属元素[J]. 现代食品, 2019, (24): 179-184.
LIU YL, ZHOU P, ZHANG ZY, *et al.* Simultaneous determination of nine heavy metal elements in eggs and egg products by ICP-MS/MS with microwave digestion [J]. Mod Food, 2019, (24): 179-184.
- [36] 杨雯懿, 郝婧, 田佳于, 等. 不同产地菜籽油中微量元素的 ICP-MS/MS 法测定及统计比较[J]. 中国油脂, 2020, 45(6): 120-125.
YANG WY, HAO J, TIAN JY, *et al.* Determination and statistical comparison of trace elements in rapeseed oil from different producing areas by ICP-MS/MS [J]. China Oils Fats, 2020, 45(6): 120-125.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



赵波, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品与药品质量安全。
E-mail: 123859811@qq.com