

微波消解-ICP-MS法测定不同产地红花中9种无机元素的含量

何昌芬¹, 杨晓琳¹, 孙好强¹, 马玲¹, 卢新义², 康杰芳^{1*}

(1. 陕西师范大学生命科学学院, 教育部药用资源与天然药物化学重点实验室, 西北濒危药材资源开发国家工程实验室, 西安 710119; 2. 陕西步长制药有限公司, 西安 710075)

摘要: 为了建立红花药材中无机元素的电感耦合等离子体质谱分析方法, 并对不同产地红花药材中无机元素进行分析测定, 采用微波消解法对红花样品进行前处理, 采用 ICP-MS 法测定不同产地红花中 9 种无机元素含量, 并用 SPSS 22.0 软件对无机元素含量进行聚类分析。含量测定结果显示红花中含有丰富的无机元素, 其中 Mg、Ca 含量最丰富, Fe、Mn、Cu 含量次之, Cr、Co、Zn、Cd 含量较少。方法学考察结果显示各元素的线性相关性良好, 重复性和精密度的相对标准偏差(RSD)符合要求, 加标回收率在 96.2% ~ 109.5%; 聚类分析结果显示 32 个产地的红花可分为两类: 新疆和青海红花聚为一类; 河南、山东、云南和甘肃的红花聚为一类。研究所建立的方法具有方便快捷、精确灵敏的优点, 可为红花中无机元素的测定及质量标准的制定提供参考。

关键词: 红花; 微波消解; ICP-MS; 无机元素

中图分类号: S567.219; R282.71

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2022)03-0521-06

Determination of nine inorganic elements in Carthami Flos from different places by microwave digestion with ICP-MS

HE Changfen¹, YANG Xiaolin¹, SUN Haoqiang¹, MA Ling¹, LU Xinyi², KANG Jiefang¹

(1. College of Life Sciences, Shaanxi Normal University, Key Laboratory of Medicinal Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Ministry of Education, National Engineering Laboratory for Resource Developing of Endangered Crude Drugs in Northwest China, Xi'an 710119; 2. Shaanxi Buchang Pharmaceutical Co., Ltd., Xi'an 710075)

Abstract: To establish a method for the determination of inorganic elements in Carthami Flos by microwave digestion-inductive coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), the microwave digestion technology was used to pretreat Carthami Flos samples, nine inorganic elements were determined by ICP-MS simultaneously, and the contents were analyzed by the statistical method with SPSS22.0 software. The result showed that there were rich inorganic elements in Carthami Flos, among which, Mg and Ca were the most abundant, Fe, Mn and Cu listed the second, and Cr, Co, Zn and Cd were less abundant. The linear correlation of each element was fine, the relative standard deviation (RSD) of repeatability and precision met the requirements, and the recoveries were in the range of 96.2% - 109.5%. Carthami Flos from 32 areas could be divided into two categories: Carthami Flos from Xinjiang and Qinghai were in the same category; Carthami Flos from other areas (Henan, Shandong, Yunnan and Gansu) belonged to the same category. The method is convenient and accurate, which is helpful for evaluating the quality and distinguishing the real producing area of Carthami Flos.

Key words: Carthami Flos; microwave digestion; ICP-MS; inorganic elements

红花 (Carthami Flos) 是菊科植物红花 (*Carthamus tinctorius* L.) 的干燥管状花, 是我国传统的中药材, 具有活血化瘀、通经止痛的功效, 临

床上主要用于治疗经闭痛经、癥瘕结块、跌打损伤等^[1]。红花主要含有黄酮类、挥发油类、亚精胺类、酚酸类等化学物质^[2-3]。新疆、云南和甘肃是我国红

收稿日期: 2021-09-08

基金项目: 国家重点研发计划中医药现代化研究重点专项(2017YFC1701302)和陕西省重点产业创新链项目(2020ZDLSF05-10, 2021ZDLSF04-04) 共同资助。

作者简介: 何昌芬, 硕士研究生。E-mail: hcf14416106@163.com

* 通信作者: 康杰芳, 教授。E-mail: kangjiefang@snnu.edu.cn

花的三大产区,其中新疆是红花的最大栽培种植区,出产的红花质量好、疗效高且品质优良^[4-5]。

无机元素是中药单方制剂和复方制剂的质量特征参数,是中药药效物质基础的重要组成部分,是区分产地和药用部分的重要标志。近年来,无机元素已作为中药材、香料和食品的质量评估和安全性评价的指标之一^[6-7]。研究报道,红花功效与无机元素的含量具有一定的相关性,无机元素也可作为衡量红花质量的标准^[8-11],同时,镉、铜等无机元素含量的测定,对于评价红花的药用安全性有着重要意义^[12]。

中药材中无机元素含量的测定常用原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光谱法等^[13],相比之下,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定分析具有灵敏度高、检出限低、多元素同时测量分析的优点^[14-17]。药材前处理的方法有微波消解法、石墨消解法等,微波消解作为一种经典的样品预处理方法,具有安全高效、简便快捷、环保节能等优点^[18-20]。本研究采用微波消解技术对红花样品进行前处理,以硅(²⁸Si)、钪(⁴⁵Sc)、锆(⁷²Ge)和铟(¹¹⁵In)为内标元素,以ICP-MS法测定9种无机元素含量,并运用统计学方法对无机元素含量进行聚类分析,为评价红花质量、区分红花的道地产区及揭示红花在临床应用中的作用机理提供指导。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器 SB25-12DTD型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司);DHG-9240A电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);LC-2030高效液相色谱仪(岛津株式会社);AL204型分析天平(Mettler-Toledo公司);马弗炉(株洲双菱科技公司);HH-6B数显恒温水浴锅(江苏常州国华电器有限公司);MARS 6 CLASSIC微波消解仪(MATTHEWS NC公司);Agilent 7700电感耦合等离子体质谱仪(安捷伦公司);聚四氟乙烯微波消解管(西安莫吉娜仪器制造有限公司);石墨消解仪(北京中兴伟业仪器有限公司);超纯水仪(美国Milipore公司)。

1.1.2 试剂 高纯氦气(陕西沁蓝化工科技有限公司);ICP-MS调谐溶液(美国PerkinElmer公司);镁(Mg)、钙(Ca)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、铬(Cr)、锌(Zn)、镉(Cd)、钴(Co)标准溶液

(国家有色金属及电子材料分析测试中心);乙腈、硝酸(色谱纯,Fisher公司);甲醇、盐酸(天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.1.3 供试样品 红花样品于2017年8月采自于新疆、山东、河南、甘肃、青海和云南6个不同产地,共32批样品。经陕西师范大学西北濒危药材资源开发国家工程实验室鉴定为菊科植物红花(*Carthamus tinctorius* L.)的干燥花,样品信息见表1。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 将红花药材粉碎,过3号筛,置干燥箱中干燥至恒重,留样备用。

1.2.2 供试品溶液的配制 聚四氟乙烯微波消解管和实验所用玻璃仪器使用30% HNO₃溶液浸泡24 h后取出洗净,烘干备用。准确称取红花粉末0.20 g放于耐高温的微波消解管中,随后精确加入8 mL浓硝酸,静置过夜,预消解后按照表2的微波消解程序在微波消解仪中进行消解,待消解液冷却后取出消解管,加热赶酸后将管内的消解液转移至50 mL容量瓶中,用纯净水清洗消解管并将洗液并入容量瓶中,定容后即得供试品溶液。

用2% HNO₃溶液作为空白对照溶液,供试品溶液和空白对照溶液均1式3份。

1.2.3 标准溶液的配制 标准溶液的配制:精密量取镁(Mg)、钙(Ca)、铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)、铬(Cr)、锌(Zn)、镉(Cd)和钴(Co)元素的标准液适量,用2% HNO₃稀释定容成浓度梯度为2、5、10、25、50和100 μg·L⁻¹的标准品溶液。

内标溶液的配制:精密量取标准储备液适量,用2% HNO₃稀释定容成含Si、Sc、Ge和In元素、浓度为10 μg·L⁻¹的内标溶液。

1.2.4 ICP-MS工作条件 ICP-MS测定分析主要受到质谱干扰和非质谱干扰,为规避质谱干扰,本研究采用He碰撞池反应模式;为规避非质谱干扰,本研究选择硅(²⁸Si)、钪(⁴⁵Sc)、锆(⁷²Ge)和铟(¹¹⁵In)为内标元素,校正一般的基体效应。

ICP-MS测定条件:射频功率(RF)功率为1 550 W,载气流量(Ar)为1.02 min·L⁻¹,辅助气流量(Ar)为0.35 min·L⁻¹,碰撞气流量(He)为5 min·L⁻¹,蠕动泵为0.1 r·s⁻¹,采样深度为8 mm,数据重复采集次数为3次,雾化室温度为2 °C,调谐模式为He气模式,稳定时间为25 s。

1.2.5 无机元素含量测定 在1.2.4项仪器参数条件下对各标准品溶液及供试品溶液进行测定,由ICP-MS工作站记录数据。

表 1 红花样品信息
Table 1 Carthami Flos and its origins

编号	产地	海拔/m	纬度	经度
1	新疆乌鲁木齐	935.92	43°54'48.22" N	87°49'53.72" E
2	新疆乌鲁木齐	924.63	43°54'53.36" N	87°49'51.49" E
3	新疆乌鲁木齐	917.09	43°57'13.54" N	87°53'30.18" E
4	新疆乌鲁木齐	974.02	43°49'25.65" N	87°46'52.70" E
5	新疆塔城	555.37	46°41'50.27" N	83°08'17.20" E
6	新疆塔城	274.00	45°0'20.63" N	84°17'28.42" E
7	新疆昌吉	420.25	44°23'11.43" N	86°17'10.84" E
8	新疆塔城	686.54	46°11'11.62" N	83°09'16.58" E
9	新疆塔城	747.86	46°05'46.84" N	83°36'57.61" E
10	新疆塔城	530.65	46°28'27.18" N	83°42'22.35" E
11	新疆昌吉	818.10	44°0'3.30" N	86°49'34.65" E
12	新疆昌吉	789.11	44°03'29.31" N	89°49'31.91" E
13	新疆昌吉	1 304.90	43°44'5.96" N	90°03'43.94" E
14	新疆昌吉	1 361.85	43°50'8.97" N	89°03'13.54" E
15	新疆伊犁	764.18	44°14'24.21" N	80°36'56.83" E
16	新疆伊犁	790.40	43°31'10.97" N	82°02'50.00" E
17	新疆伊犁	1 094.83	43°55'18.40" N	82°02'51.55" E
18	新疆伊犁	1 220.39	43°13'38.37" N	81°50'15.78" E
19	新疆伊犁	1 487.54	43°30'23.41" N	80°56'24.57" E
20	新疆伊犁	773.91	43°39'15.25" N	82°01'46.81" E
21	新疆乌鲁木齐	635.35	44°01'38.06" N	87°47'4.18" E
22	新疆乌鲁木齐	1 133.56	43°54'20.96" N	87°54'0.07" E
23	新疆昌吉	1 390.09	43°39'38.39" N	89°45'46.17" E
24	新疆昌吉	1 219.62	43°57'51.11" N	88°01'28.77" E
25	新疆昌吉	507.95	44°11'29.19" N	87°53'4.91" E
26	河南商丘	37.95	34°09'10.68" N	116°05'48.15" E
27	河南新乡	70.00	35°23'55.19" N	114°03'30.24" E
28	河南济源	1 264.36	35°12'0.73" N	112°16'32.06" E
29	山东菏泽	54.26	35°25'43.64" N	115°28'41.94" E
30	甘肃酒泉	1 276.34	40°15'32.96" N	97°42'32.12" E
31	青海海南	2 875.37	36°15'42.93" N	100°16'31.09" E
32	云南丽江	1 494.86	26°0'22.79" N	100°34'59.28" E

表 2 红花微波消解程序
Table 2 Microwave digestion of Carthami Flos

步骤	爬升时间/min	保持时间/min	温度/°C	功率/W
1	6	3	120	1 600
2	8	15	180	1 600

2 结果与分析

2.1 方法学考察

2.1.1 线性回归方程及相关系数考察 在 1.2.4 项仪器条件下,依次将各浓度系列标准溶液吸入 ICP-MS 仪器进行分析,以待测元素的含量为横坐标,待测元素与相应内标元素的相对信号强度为纵坐标,其中 ^{24}Mg 选用 ^{28}Si 做内标元素; ^{56}Fe 、 ^{43}Ca 、

^{52}Cr 和 ^{55}Mn 选用 ^{45}Sc 做内标元素; ^{59}Co 、 ^{63}Cu 和 ^{66}Zn 选用 ^{72}Ge 做内标元素; ^{111}Cd 选用 ^{115}In 做内标元素;绘制标准曲线,计算回归方程;各元素的线性回归方程及相关系数结果(表 3)显示,各元素的相关系数 $R > 0.999$,表明线性关系良好。在选定仪器工作条件下,取 11 次平行测定的空白溶液(2% HNO_3 溶液)的 3 倍标准偏差所对应的元素的浓度值为检出限。

表 3 测定元素的线性回归方程和相关系数

Table 3 Linear regression equations and correlation coefficients of standard solution elements

元素	质量数	内标元素	线性方程	相关系数 (r)	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ca	43	^{45}Sc	$Y = 0.000\ 051x + 0.000\ 37$	0.999 2	0.381 0
Mg	24	^{28}Si	$Y = 0.023\ 5x + 0.022\ 0$	0.999 6	0.237 1
Fe	56	^{45}Sc	$Y = 0.108\ 7x + 0.772\ 0$	0.999 5	0.038 5
Mn	55	^{45}Sc	$Y = 0.045\ 1x + 0.100\ 4$	0.999 1	0.008 3
Cu	63	^{72}Ge	$Y = 0.234\ 7x + 0.163\ 8$	0.999 2	0.005 6
Cr	52	^{45}Sc	$Y = 0.146\ 6x - 0.151\ 0$	0.999 3	0.004 4
Zn	66	^{72}Ge	$Y = 0.041\ 3x - 0.017\ 9$	0.999 5	0.016 2
Cd	111	^{115}In	$Y = 0.005\ 6x - 0.008\ 6$	0.999 1	0.002 0
Co	59	^{72}Ge	$Y = 0.146\ 1x - 0.151\ 2$	0.999 6	0.002 0

表 4 9种无机元素加标回收率 ($n=3$)Table 4 Standard recoveries of nine inorganic elements ($n=3$)

元素	回收率/%
Ca	105.8
Mg	96.2
Fe	109.5
Mn	99.1
Cu	101.9
Cr	107.6
Zn	106.3
Cd	100.4
Co	98.7

2.1.2 精密度考察 取同一标准品溶液, 在 1.2.4 项 ICP-MS 仪器工作条件下平行测定 6 次, 进行精密度分析, 结果显示各元素的相对标准偏差 (RSD) 在 0.34%~3.02% 范围之间, 表明仪器精密度良好。

2.1.3 加标回收率考察 精确称量红花样品, 经前处理以及微波消解后, 加入混标溶液, 在 1.2.4 项 ICP-MS 仪器工作条件下进行分析测定, 计算各元素的加标回收率。结果 (表 4) 显示各元素的回收率在 96.2%~109.5% 之间, 表明本方法准确度及精密度良好。

表 5 不同产地红花无机元素含量测定

Table 5 Inorganic elements measurement of Carthami Flos from different places

编号	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Cr	Zn	Cd	Co
1	3 014	1 758	311.52	36.94	9.47	0.57	0.96	0.05	/
2	2 861	981	297.33	39.21	13.58	0.22	1.00	0.04	0.01
3	2 408	1 263	251.49	39.37	14.01	0.29	1.13	0.04	0.09
4	2 458	837	236.17	35.95	13.69	0.56	0.87	0.03	/
5	2 145	1 627	246.90	22.61	10.29	0.38	0.52	0.03	/
6	1 981	1 136	204.52	20.79	8.37	0.26	0.39	0.02	/
7	3 018	1 773	310.66	36.02	13.71	0.55	0.95	0.05	0.05
8	1 062	2 034	269.52	27.73	13.09	0.49	0.66	0.03	0.03
9	1 684	1 538	239.96	22.81	9.31	0.21	0.29	0.04	/
10	2 297	1 041	200.72	19.34	13.14	0.20	0.68	0.03	/
11	3 017	1 780	311.29	39.47	13.64	0.52	0.91	0.04	0.05
12	2 068	1 104	295.83	38.66	13.76	0.19	0.96	0.06	0.08
13	1 993	1 382	256.31	19.84	13.73	0.29	0.37	0.04	0.10
14	2 986	894	310.72	35.53	13.68	0.55	0.94	0.05	0.08
15	2 949	1 721	245.67	25.04	12.61	0.36	0.46	0.02	0.03
16	2 541	2 163	239.81	23.62	12.77	0.29	0.39	0.03	/
17	2 162	1 725	226.69	22.95	12.28	0.33	0.37	0.02	0.01
18	2 946	1 719	241.73	24.50	12.43	0.25	0.41	0.03	/
19	2 951	1 733	243.95	23.87	12.67	0.40	0.44	0.01	/
20	2 948	1 724	238.68	23.96	12.59	0.37	0.35	0.02	0.01
21	2 170	849	310.57	37.36	13.91	0.52	1.06	0.06	/
22	2 979	1 771	311.03	36.44	13.75	0.56	0.92	0.05	0.10
23	2 028	1 006	226.72	30.19	9.83	0.60	0.90	0.05	0.07
24	2 977	1 083	200.49	29.16	13.84	0.21	1.13	0.06	0.03
25	3 012	1 772	310.87	39.50	13.72	0.59	0.99	0.03	0.05
26	4 237	2 688	1 151	43.42	14.13	1.26	1.24	0.04	0.21
27	4 260	2 775	1 217	46.31	14.05	2.21	2.37	0.04	0.25
28	4 205	2 733	1 147	44.92	13.72	1.76	2.42	0.02	0.23
29	3 487	2 106	648.32	35.88	14.39	1.22	1.19	0.03	0.06
30	3 045	2 433	1 013	23.94	16.47	4.31	3.21	0.06	0.35
31	2 976	1 770	300.85	38.06	13.81	0.57	1.15	0.01	0.06
32	4 058	2 311	890.00	42.37	13.02	1.15	2.98	0.03	0.07

注: “/” 代表未检出无机元素的含量。

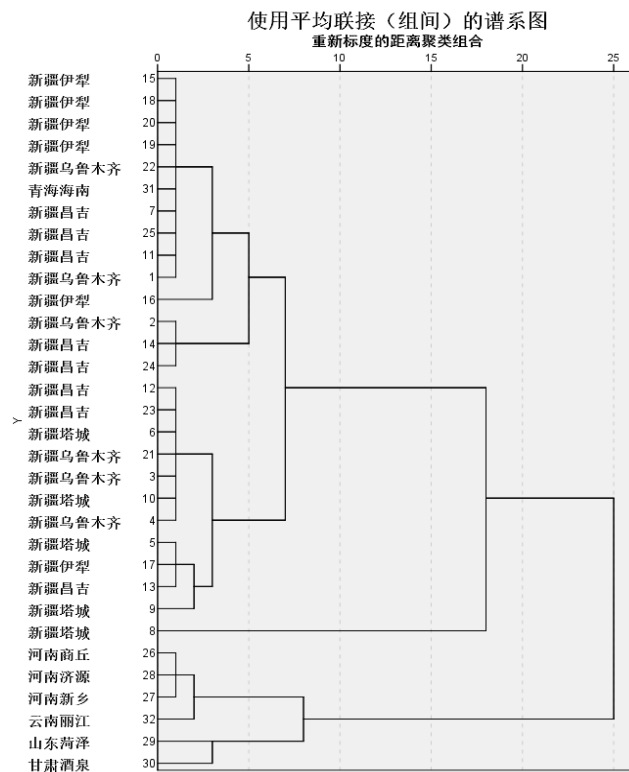


Figure 1 Cluster analysis of inorganic element contents in different Carthami Flos samples

2.1.4 重复性考察 取红花样品 6 份, 经样品前处理后, 按 1.2.2 项制备供试品溶液, 在 1.2.4 项 ICP-MS 仪器工作条件下进行重复性分析, 结果显示各元素的相对标准偏差(RSD)在 1.01%~3.18% 范围之间, 表明该试验条件方法的重复性良好。

2.2 无机元素含量测定

32 批不同产地的红花按 1.2.2 项的程序条件下进行微波消解, 按 1.2.4 项仪器参数条件进行分析测定。结果(表 5)显示, 红花中含有丰富的无机元素, 一个产区红花中 9 种无机元素含量趋势基本服从 $Ca > Mg > Fe > Mn > Cu > Zn > Cr > Cd > Co$, 其中 Mg、Ca 含量最为丰富, Fe、Mn、Cu 含量次之, Cr、Co、Zn 和 Cd 含量较少。从不同产区来看, 河南红花的无机元素含量整体更高, 新疆各产区红花的无机元素含量基本保持在较高水平。

2.3 无机元素含量聚类分析

用 SPSS 22.0 软件对数据进行处理, 以无机元素含量为变量, 对 32 个红花样品进行聚类分析。结果(图 1)表明, 各个产区红花样品的无机元素含量在遗传距离大于 20 时, 新疆和青海的红花聚为一类, 河南、山东、云南和甘肃的红花聚为一类。

3 讨论与结论

红花具有活血通经, 散瘀止痛等作用。现代药

理研究学表明, 红花以及相关的提取物、口服液、注射剂、胶囊、复方制剂等有治疗心、脑血管疾病, 跌打损伤, 冠心病, 脉管炎, 疮疡肿痛, 经闭痛经以及糖尿病并发症等疗效^[4, 21-22], 这与红花中丰富的无机元素含量紧密相连。Ca 元素参与调节神经和肌肉相关活动, 维持机体组织应激性和体内酸碱平衡, 维持毛细血管以及细胞膜的正常生理功能, 调节心律和保护心脏等^[23]。Mg 元素能降低血压, 扩张血管, 增强成骨细胞碱性磷酸酶活性, 促进心肌代谢, 维持心律正常等。Ca、Mg 协同作用, 能保护神经、肌肉和骨骼相关生理功能, 降低血液中的胆固醇, 防治冠心病等, 这与红花具有治疗心、脑血管疾病及冠心病的药理活性一致。Fe 元素是人体所需的造血无机元素, 参与人体内氧气的运输、酶的形成以及一系列新陈代谢等^[24]。Cu 元素能保护血管壁内膜完整性, 防止动脉粥样化和心肌细胞代谢紊乱, 是血红蛋白的活化剂和机体多种酶的主成分, 影响 Fe 的吸收转运从而影响机体的造血过程, 这与红花活血通经、治疗疮疡肿痛及经闭痛经的药理活性一致。Zn 元素能维持肾气的兴衰, 维持心肌细胞的正常功能, 延缓机体衰老, 加速人体生长发育和创伤组织愈合, 参与能量代谢等^[25]。Mn 元素能促进骨骼生长, 保护机体免疫系统, 修复机体造血功能, 促进多种营养物质合成和代谢氧化, 参与

传递生物遗传信息等。Zn、Mn 元素被认为是中医中“归肾经”的物质基础。Co 元素参与维持人体生命健康和疾病预防等。Cr 元素参与维持胰岛素受体生理功能, 机体缺 Cr 影响机体糖脂代谢, 诱发动脉硬化等, 镉、铜既是无机元素又是重金属元素, 重金属在人体内不易降解易积聚, 从而使蛋白变性、酶失去活性, 因此重金属元素的超标会危害人体健康^[26]。根据《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》的限量标准: 镉 (Cd) $\leq 0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 铜 (Cu) $\leq 20.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。表 5 显示, 32 批不同产地红花中所含的 Cr、Cu 均符合标准要求。

本研究采用 ICP-MS 法测定分析新疆、山东、河南、甘肃、青海和云南 6 个产区 32 批不同红花样品中 9 种无机元素。经方法学考察, 该方法具有物理干扰少、测定速度快、方法重复性好、回归方程线性相关性好、准确度及精确度好等优点。元素含量测定结果显示, 新疆、河南、甘肃及云南几个产区的红花中均含有丰富的 Ca、Mg、Fe、Mn 和 Zn 元素, 其中尤以 Ca、Mg 和 Fe 含量最为丰富; 甘肃产区的红花含有较高的 Zn、Cr 元素, 河南产区的红花含有较高的 Ca、Mg、Fe 和 Mn 元素, 其中 Ca、Mg 含量最高的是河南新乡产区。无机元素含量聚类分析结果显示, 当遗传距离大于 20 时, 新疆和青海产区红花的聚为一类, 其他几个产区的红花聚为一类, 揭示了无机元素具有地域性差异。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典一部: 2020 年版 分辑号: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 157-158.
- [2] 邵礼梅, 许世伟, 苏玉娟. 红花药物分析、化学成分及现代药理研究进展[J]. 中医药信息, 2017, 34(2): 123-125.
- [3] 范胜莲, 刘光兴. 不同干燥方法对红花中羟基红花黄色素 A、山奈素及红花黄色素 A 含量的影响[J]. 中国药师, 2020, 23(6): 1198-1200.
- [4] 林寒, 李刚, 刘虹, 等. 中国红花种质资源的种类与分布[J]. 生物资源, 2018, 40(4): 314-320.
- [5] 任超翔, 吴沂芸, 唐小慧, 等. 红花的起源与产地变迁[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(11): 2219-2222.
- [6] TOKALIOĞLU Ş, DOKAN F K, KÖPRÜ S. ICP-MS multi-element analysis for determining the origin by multivariate analysis of red pepper flakes from three different regions of Turkey[J]. LWT, 2019, 103: 301-307.
- [7] HABTE G, HWANG I M, KIM J S, et al. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP-mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA)[J].

Food Chem, 2016, 212: 512-520.

- [8] 李贝贝, 王瑾, 艾则孜古丽·居麦, 等. 新疆红花与产地的微量元素相关性分析[J]. 生命科学仪器, 2018, 16(6): 50-57, 15.
- [9] 尹智慧, 盛振华, 丁红梅, 等. ICP-MS 测定红花和藏红花中 22 种微量元素[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(12): 96-98.
- [10] 董顺福, 韩丽琴, 赵文秀, 等. 中药红花总黄酮及微量元素含量的分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(1): 225-227.
- [11] 谭勇, 李国玉, 成玉怀, 等. 不同产地红花的矿质元素及羟基红花黄色素 A 含量分析[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(12): 5488-5489, 5491.
- [12] 王磊, 谭勇, 王恒, 等. 新疆不同产地红花中无机元素及重金属含量分析[J]. 无机元素与健康研究, 2010, 27(6): 22-23, 35.
- [13] 陈媛媛, 张冬梅, 菅艳艳, 等. ICP-MS 法测定民族药材石楠藤中 5 种重金属含量[J]. 中国民族医药杂志, 2020, 26(6): 35-37.
- [14] 马冲先, 刘洁, 刘巍. 电感耦合等离子体质谱分析应用的新进展[J]. 分析试验室, 2019, 38(6): 732-760.
- [15] RODUSHKIN I, RUTH T, HUHTASAARI Å. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques[J]. Anal Chimica Acta, 1999, 378(1/2/3): 191-200.
- [16] 赵霞, 康帅, 梁瑞强, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测冰黄肤乐软膏中的 6 种重金属的量[J]. 中成药, 2021, 43(2): 514-517.
- [17] 杨娜, 周柏松, 王亚茹, 等. ICP-MS 法测定丹参中 30 种无机元素的含量[J]. 中华中医药杂志, 2019, 34(8): 3764-3768.
- [18] 田大年, 丁润梅, 汪岭. 微波消解原子吸收法测定宁夏红花中微量元素含量的研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(23): 11565-11567.
- [19] 蒲翔, 龙立慧, 谢宇, 等. 11 种中药材中重金属含量的 ICP-MS 法测定及统计分析[J]. 时珍国医国药, 2019, 30(10): 2345-2348.
- [20] 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.
- [21] 唐红, 鲁道旺, 杨詹詹, 等. 羟基红花黄色素 A 的药剂学研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(14): 20-22.
- [22] 郑颢御, 李承, 滕文兵, 等. 注射用红花黄色素 A 对急性心肌梗死犬的保护作用[J]. 中药材, 2016, 39(12): 2879-2881.
- [23] 王颖, 李洁玲, 梁诗华, 等. 4 种常见补益中药微量元素的测定[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(8): 132-134.
- [24] 徐素萍. 微量元素铁与人体健康的关系[J]. 中国食物与营养, 2007, 13(12): 51-54.
- [25] 孙晓琦, 武天琦, 李璐. 锌、铁、铜、锰微量元素与老年人常见疾病的关系[J]. 现代食品, 2018(18): 43-45.
- [26] 鲁伟, 王艳红, 赵畅, 等. 重金属对基因表达的影响[J]. 生物学通报, 2003, 38(9): 18-20.