

【 评价方法学 】

在线内标浓度对电感耦合等离子体质谱法测定栀子金属元素的影响

张雅丽^{1,2}, 孙 巍², 张 磊², 毛明朋², 叶正良^{3*}

1. 天津中医药大学, 天津 300193

2. 天士力制药集团股份有限公司, 天津 300402

3. 天士力控股集团有限公司, 天津 300402

摘 要: **目的** 探究一种更加准确、合理且对仪器影响较小的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)重金属检测方法的在线内标物浓度。**方法** 选择标准曲线范围内10、50、200、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度水平作为内标溶液在线加入,测定栀子药材中V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb和Hg元素。**结果** 低浓度水平内标不足以校正仪器波动,对测定结果影响较大;高浓度内标溶液易造成污染,在校正仪器的同时容易掩盖信号,影响进样前调谐;500 $\mu\text{g/L}$ 内标既能使待测元素有稳定的响应值,又不会过于抑制信号。**结论** 内标浓度的选择既要兼顾标准曲线进样浓度,又要避免浓度过高造成的信号掩盖,500 $\mu\text{g/L}$ 的内标浓度能够有效补偿中药材金属元素测定过程的基体效应,测定结果相对准确。

关键词: 在线内标;电感耦合等离子体质谱;栀子;基体效应**中图分类号:** R917 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-6376(2017)04-0500-05**DOI:** 10.7501/j.issn.1674-6376.2017.04.012Effect of determination of metals in *Cardenia jasminoides* Ellis by ICP-MS from online internal standard solutionZHANG Ya-li^{1,2}, SUN Wei², ZHANG Lei², MAO Ming-peng², YE Zheng-liang³

1. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China

2. Tasly Pharmaceutical Group Company Limited, Tianjin 300402, China

3. Tasly Holding Group Company Limited, Tianjin 300402, China

Abstract: **Objective** To provide a proper concentration of Internal Standard Solution by comparing five different degrees to the simultaneous analysis of 10 metals including V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Cd, Pb and Hg in *Cardenia jasminoides*. **Method** An Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry method with Microwave-Assisted Digestion was developed with 10, 50, 200, 500, 1 000 $\mu\text{g/L}$ of Ge, In, Bi as internal standard. **Result** The degree of 500 $\mu\text{g/L}$ concentration of internal stand solution can both correct the matrix effect and alleviate the contamination as the 1 000 $\mu\text{g/L}$. **Conclusion** With excellent detection limits, high sensitivity and wide linear range, the 500 $\mu\text{g/L}$ internal standard may serve as reference in the determination of elements in other traditional Chinese medicine (TCM).

Key words: online internal standard; ICP-MS; *Cardenia jasminoides* Ellis; matrix effect

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)是近年来金属元素测定的发展方向,是无机元素痕量^[1-4]分析并准确测定的较为先进的仪器方法,其在线内标^[5]能够有效校正仪器波动,补偿待测复杂样品基质引起的基体效应,在饮用水^[6]、蔬菜^[7]、海水^[8]、矿物质^[9]

及稀土元素^[10]分析中应用广泛。

近年来 ICP-MS 因其具有多元素同时快速分析,检出限低以及溶液进样方式等特点^[11],在中药材重金属检测^[12-13]、鉴别^[14]及中成药分析^[15-16]更是发挥其巨大优势,大多数来源于植物的中药材因其

收稿日期: 2016-09-19

作者简介: 张雅丽(1992—),女,天津在读硕士,主要从事中药学和药物分析研究。E-mail: dophiner5@sina.com

*通信作者 叶正良,研究员。Tel: (022) 86342066 E-mail: yezl@tasly.com

基质极为复杂,基体效应显著,在线内标浓度对其测定结果的准确性有极大影响。

2015年版《中国药典》^[17]在铅、镉、砷、汞、铜 ICP-MS 法测定项下规定内标质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ (1 000 $\mu\text{g/L}$),在实际测定过程中发现内标浓度过高,长期进样残留直接影响调谐结果,故本实验以梔子药材为基质,检测其中的 10 种无机元素,对比不同浓度的在线内标对其测定结果的影响,选择一种既能补偿基体效应又能减轻进样污染的最佳浓度,完善药典规定。

1 仪器与试药

1.1 仪器

Agilent ICP-MS 7700 电感耦合等离子质谱仪(美国 Agilent 公司); Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司); CEM Mars-6 微波消解仪; Sartorius ME235S 电子分析天平; Sartorius BS2243 电子分析天平。

1.2 样品

梔子 *Gardeniae Fructus* (批号 20140850) 由天津天士力现代中药资源有限公司提供,并附有检验合格报告。

1.3 试剂和标准物质

65%优级纯硝酸(Merck 公司);超纯水(Milli-Q 超纯水处理系统);混合标准母液(Be, Cr, Mn, Ni, Cu, Fe, Zn, As, Ag, Cd, Ba, Ti, V, Pb)(美国 Agilent 公司, 10 mg/L); Hg 标准母液(美国 Agilent 公司, 10 mg/L);混合内标溶液(^6Li , ^5Sc , In, Ge, Bi, Lu, Rh, Tb)(美国 Agilent 公司, 100 mg/L);调谐液(^7Li , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{140}Ce , ^{205}Tl)(美国 Agilent 公司, 10 $\mu\text{g/mL}$);标准物质柑橘叶 GBW10020(国家标准物质研究中心)。

2 方法与结果

2.1 药典规定内标浓度下长期进样的调谐结果

精密量取适量混合标准母液,使用 2% HNO_3 稀释成质量浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 的调谐液。进样分析前对仪器灵敏度及质量轴分别进行调谐,由 NO GAS 模式下仪器质量轴调谐结果可知,低、中、高质量段的质量轴调谐图谱因前期内标进样的残留,在各自目标峰的左右两侧出现不同程度的干扰峰,且随着系统残留,干扰元素峰有增强趋势,最终可能造成质量轴偏移,调谐不通过,对进样分析造成影响。微波消解条件见表 1。ICP-MS 主要工作参数见表 2。

表 1 微波消解条件

Table 1 Microwave digestion program

步骤	Ramp/min	Hold/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$	功率/W
1	10	5	100	1 200
2	5	5	150	1 200
3	5	10	190	1 200

表 2 ICP-MS 主要工作参数

Table 2 ICP-MS operating parameters

项目	工作条件
射频功率	1 350 W
等离子体气流速	15.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
辅助气流速	1.0 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
载气流速	1.12 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
采样速度	0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
采样深度	7 mm
采样锥直径	1.0 mm
截取锥直径	0.4 mm

2.2 标准溶液和内标溶液的制备

精密量取适量混合标准母液,使用 2% HNO_3 稀释成质量浓度为 0.5、10、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的系列标准溶液。

另精密吸取内标母液(100 mg/L)适量,使用超纯水稀释成质量浓度为 10、50、200、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 的内标溶液。

2.3 供试品溶液的制备

取本品粗粉 0.5 g,精密称定,置于耐压耐高温聚四氟乙烯(PTFE)消解罐中,加入硝酸 5 mL,加盖密封,按 2.2 项下的微波消解条件进行消解。待消解完成后,开盖,静置过夜,翌日将消解后的溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯材料的量瓶中,用少量纯化水洗涤消解罐 3 次,合并至 50 mL 量瓶中,定容,摇匀,作为供试品溶液。

标准物质和空白对照同法处理。依次用 10、50、200、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 内标在线加入测定。

2.4 不同内标浓度测定梔子药材金属元素结果

2.4.1 内标回收率曲线 分别用 10、50、200、500、1 000 $\mu\text{g/L}$ 内标在线加入,平行测定同一批次 4 份梔子药材,比较不同浓度下内标溶液的回收率曲线,见图 1。可以看出,随着内标浓度的增大,内标溶液对仪器的校正作用依次增强。对比 500 $\mu\text{g/L}$ 与 1 000 $\mu\text{g/L}$ (2015 年版《中国药典》规定值),二者无显著差异,均能满足测定要求。

2.4.2 不同内标浓度下的线性关系 将 2.3 项下系列标准溶液分别在 10、50、200、500、1 000 $\mu\text{g/L}$

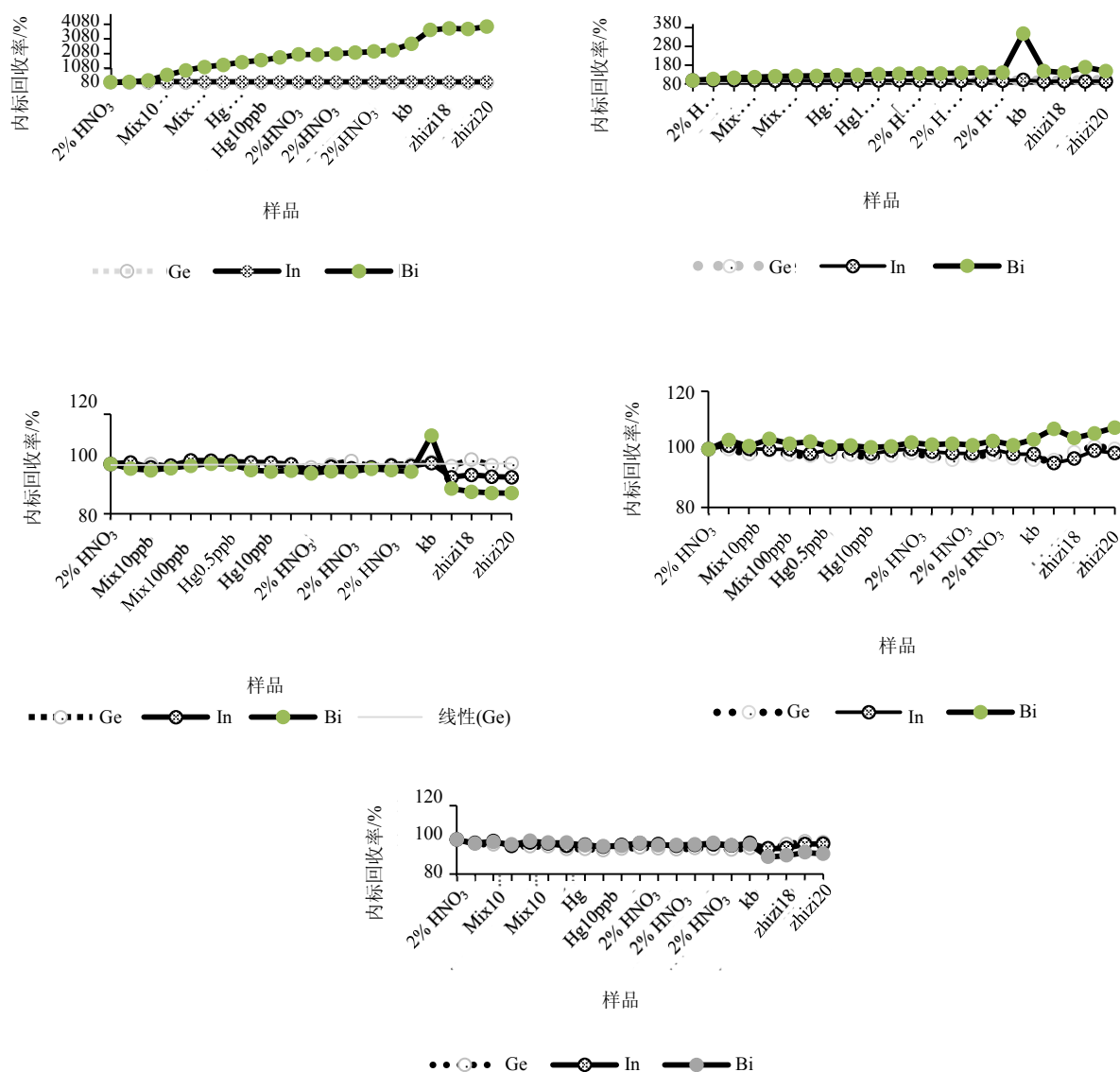


图1 10、50、200、500、1 000 µg/L 内标波动图

Fig. 1 The trend of 10, 50, 200, 500, 1 000 µg/L

内标浓度下进行分析,测定中依据相对分子质量相近的原则,选用低、中、高元素内标分别为⁷²Ge、¹¹⁵In、²⁰⁹Bi,得到各元素的线性方程,见表3。

由表3可知,随着内标浓度的依次增强,金属元素标准曲线线性关系依次增强,测定值与内标浓度呈正相关。待测金属中以⁷²Ge为内标的低分子元素受内标波动影响较小,随着内标浓度的增强测定结果逐渐准确,线性关系趋近于1;待测金属中以¹¹⁵In为内标的中间相对分子质量金属随内标浓度增大线性显著提高;待测金属中以²⁰⁹Bi为内标的金属准确度受内标浓度影响较大,但是当内标浓度增大到500 µg/L时,测定结果趋于稳定,与1 000 µg/L

内标浓度下测定比较无显著性变化。

2.4.3 不同内标浓度下测定结果 取栀子药材,依据2.4项制备供试品溶液,在10、50、200、500、1 000 µg/L内标浓度下,分别进样分析,计算各元素的量,结果见表4。

栀子中检测的10种金属元素的回收率在5个不同内标浓度水平下变化显著,但是当内标浓度为500 µg/L时,各元素的回收率均在90.25%~112.46%,满足测定结果要求。

2.5 质控样品检测结果

本试验采用柑橘叶标准物质 GBW10020 作为参考,评估内标浓度为500 µg/L下测定结果的准确

表 3 不同内标浓度元素线性关系

Table 3 Calibration curves of each element

测定 元素	10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
	回归方程	<i>r</i>	回归方程	<i>r</i>	回归方程	<i>r</i>
V	$Y = 6.614\ 5 X + 0.053\ 6$	0.999\ 9	$Y = 1.430\ 6 X + 0.007\ 0$	0.999\ 9	$Y = 0.358\ 0 X + 0.001\ 6$	0.999\ 9
Cr	$Y = 5.869\ 4 X + 0.167\ 0$	0.999\ 9	$Y = 1.270\ 7 X + 0.035\ 7$	0.999\ 9	$Y = 0.320\ 3 X + 0.005\ 7$	0.999\ 9
Mn	$Y = 7.397\ 5 X + 0.448\ 2$	0.999\ 9	$Y = 1.611\ 9 X + 0.063\ 1$	1.000\ 0	$Y = 0.413\ 9 X + 0.007\ 7$	0.999\ 9
Fe	$Y = 6.310\ 2 X + 0.429\ 9 \times 10^2$	0.999\ 8	$Y = 1.373\ 0 X + 9.670\ 4$	0.999\ 7	$Y = 0.351\ 6 X + 2.112\ 7$	0.999\ 9
Ni	$Y = 3.368\ 6 X + 0.358\ 7$	0.999\ 7	$Y = 0.724\ 1 X + 0.073\ 9$	0.999\ 6	$Y = 0.179\ 7 X + 0.017\ 1$	0.999\ 6
Cu	$Y = 3.135\ 2 X + 0.184\ 5$	0.999\ 8	$Y = 0.676\ 2 X + 0.035\ 5$	0.999\ 9	$Y = 0.166\ 8 X + 0.008\ 1$	0.999\ 9
As	$Y = 0.698\ 1 X + 0.003\ 5$	0.999\ 9	$Y = 0.150\ 0 X + 0.001\ 0$	1.000\ 0	$Y = 0.037\ 3 X + 2.297\ 1 \times 10^{-4}$	1.000\ 0
Cd	$Y = 0.246\ 6 X - 3.066\ 1 \times 10^{-4}$	0.996\ 6	$Y = 0.051\ 7 X + 1.047\ 9 \times 10^{-4}$	0.997\ 6	$Y = 0.013\ 0 X + 1.862\ 0 \times 10^{-5}$	0.998\ 0
Hg	$Y = 2.182\ 9 X + 0.011\ 2$	0.996\ 5	$Y = 0.148\ 2 X - 7.803\ 5 \times 10^{-5}$	0.992\ 9	$Y = 0.022\ 1 X - 3.685\ 8 \times 10^{-5}$	0.990\ 2
Pb	$Y = 7.660\ 7 X + 8.047\ 8$	0.933\ 6	$Y = 0.387\ 4 X + 0.050\ 2$	0.997\ 7	$Y = 0.060\ 4 X + 0.005\ 9$	0.999\ 0
测定 元素	500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			
	回归方程	<i>r</i>	回归方程	<i>r</i>		
V	$Y = 0.148\ 2 X + 5.005\ 7 \times 10^{-4}$	0.999\ 9	$Y = 6.614\ 5 X + 0.053\ 6$	0.999\ 9		
Cr	$Y = 0.132\ 1 X + 0.002\ 4$	1.000\ 0	$Y = 5.869\ 4 X + 0.167\ 0$	0.999\ 9		
Mn	$Y = 0.171\ 6 X + 0.001\ 7$	1.000\ 0	$Y = 7.397\ 5 X + 0.448\ 2$	0.999\ 9		
Fe	$Y = 0.147\ 0 X + 0.884\ 8$	1.000\ 0	$Y = 6.310\ 2 X + 0.429\ 9 \times 10^2$	0.999\ 8		
Ni	$Y = 0.074\ 5 X + 0.006\ 7$	0.999\ 7	$Y = 3.368\ 6 X + 0.358\ 7$	0.999\ 9		
Cu	$Y = 0.069\ 2 X + 0.002\ 7$	0.999\ 9	$Y = 3.135\ 2 X + 0.184\ 5$	1.000\ 0		
As	$Y = 0.015\ 5 X + 2.878\ 7 \times 10^{-5}$	1.000\ 0	$Y = 0.698\ 1 X + 0.003\ 5$	0.999\ 9		
Cd	$Y = 0.006\ 1 X + 5.186\ 5 \times 10^{-5}$	0.998\ 0	$Y = 0.246\ 6 X - 3.066\ 1 \times 10^{-4}$	0.999\ 8		
Hg	$Y = 0.011\ 2 X - 3.169\ 7 \times 10^{-5}$	0.999\ 8	$Y = 2.182\ 9 X + 0.011\ 2$	0.999\ 8		
Pb	$Y = 0.034\ 0 X + 0.003\ 0$	0.998\ 6	$Y = 7.660\ 7 X + 8.047\ 8$	0.999\ 9		

表 4 不同内标水平下栀子加样回收率结果

Table 4 The results of different degrees of internal stand recovery

测定元素	回收率/%				
	内标 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	内标 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	内标 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	内标 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	内标 1 000 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
V	77.09	82.58	85.58	90.25	93.64
Cr	15.86	25.73	29.51	93.36	107.93
Mn	100.43	84.61	134.57	111.50	110.02
Fe	62.15	83.80	99.42	96.94	96.31
Ni	67.74	72.96	75.85	90.49	104.45
Cu	19.02	90.02	84.71	101.54	116.50
As	94.71	102.52	104.82	111.67	108.37
Cd	108.1	108.10	109.47	112.46	103.71
Hg	19.54	53.42	91.39	112.43	120.04
Pb	23.65	34.87	112.24	107.14	97.36

度。结果见表 5, 由表中结果可以看出测定结果与参考值一致, 说明内标浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 测定结果准确可靠。

2.6 内标验证实验

在线内标浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 条件下分别进行线性、检出限、重复性实验和加样回收率实验的方法

学验证。

2.6.1 线性 将 2.3 项下系列标准溶液分别进样分析, 在线加入浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 内标溶液, 得到各元素的线性方程和相关系数, 见表 6。10 种元素线性关系良好, 相关系数均大于 0.999。

表5 标准物质测定结果 ($n=3$)Table 5 Comparison of found value and certified value ($n=3$)

检测元素	测定值	参考值
V	1.01±0.11	1.16±0.13
Cr	1.01±0.15	1.25±0.11
Mn	30.84±1.20	30.50±1.50
Fe	486.13±22.00	480.00±30.00
Ni	1.80±0.13	1.10
Cu	6.01±0.70	6.60±0.50
As	1.13±0.12	1.10±0.20
Cd	0.26±0.01	0.17±0.02
Hg	0.15±0.03	0.15±0.02
Pb	10.41±0.02	9.70±0.90

表6 线性关系

Table 6 Calibration curves

测定元素	回归方程	r
V	$Y = 0.029\ 0\ X + 4.325\ 9 \times 10^{-4}$	0.999 9
Cr	$Y = 0.025\ 5\ X + 0.003\ 7$	0.999 9
Mn	$Y = 0.031\ 8\ X + 0.003\ 5$	0.999 9
Fe	$Y = 0.027\ 8\ X + 0.796\ 3$	0.999 0
Ni	$Y = 0.015\ 1\ X + 0.004\ 7$	0.999 9
Cu	$Y = 0.062\ 6\ X + 0.010\ 0$	0.999 0
As	$Y = 0.014\ 4\ X + 6.966\ 3 \times 10^{-4}$	1.000 0
Cd	$Y = 0.005\ 3\ X + 3.548\ 5 \times 10^{-5}$	0.999 8
Hg	$Y = 0.009\ 0\ X + 6.691\ 3 \times 10^{-5}$	0.999 8
Pb	$Y = 0.030\ 1\ X + 0.010\ 2$	0.999 6

2.6.2 方法检出限 取空白对照溶液进行测试, 连续进样 11 次, 以空白对照溶液测定值的 3 倍标准偏差除以相应元素标准曲线的斜率计算该方法的检出限, 结果见表 7。各元素的检出限均能很好的满足分析要求。

表7 元素检出限

Table 7 limits of detection

测定元素	检出限/($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
As	0.023 9
Pb	0.153 0
Cu	0.245 2
Hg	0.003 2
Cd	0.001 6
V	0.008 1
Cr	0.034 0
Mn	0.111 7
Fe	2.605 0
Ni	0.224 6

2.6.3 重复性实验 取同一瓶子 6 份, 分别按 2.5 项下方法操作, 进样分析, 计算各元素测定结果的 RSD, 结果见表 8。

表8 重复性试验结果 ($n=6$)Table 8 Results of repeatability ($n=6$)

测定元素	平均值/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD/%
V	0.134 2	2.5
Cr	1.384 4	3.7
Mn	16.053 6	3.2
Fe	108.988 1	5.0
Ni	1.384 8	1.8
Cu	6.273 7	4.7
As	0.166 9	2.9
Cd	0.088 9	1.2
Pb	0.707 5	0.9
Hg	0.081 1	2.3

2.6.4 加样回收率实验 取同一份瓶子样品, 按照低、中、高 3 种浓度级别加入对照品, 按照 2.5 项下操作, 并进样分析, 根据 2.8.3 项下测得的各元素含量计算回收率, 结果见表 9。

表9 500 $\mu\text{g/L}$ 内标水平下瓶子加样回收率结果

Table 9 Results of the recovery experiments

元素	平均回收率/%	RSD/%
V	94.3	1.2
Cr	97.0	0.4
Mn	100.7	2.3
Fe	95.5	1.7
Ni	98.7	2.5
Cu	95.2	1.8
As	93.0	3.2
Cd	102.6	1.7
Pb	100.3	0.7
Hg	102.3	1.2

2.7 500 $\mu\text{g/L}$ 内标浓度下长期进样调谐结果

由图 2 可知, 在 500 $\mu\text{g/L}$ 内标浓度下长期进样后, 调谐图谱中低、中、高质量段目标峰左右出现的干扰峰明显减少, 表明降低内标浓度后, 在保证检测结果准确可靠的同时降低了管路残留, 有效避免对调谐的影响, 有利于检测分析。

3 讨论

本文在样品前处理消解时采用直接加硝酸 5 mL, 消解结束后样品置聚四氟乙烯消解罐中静置过

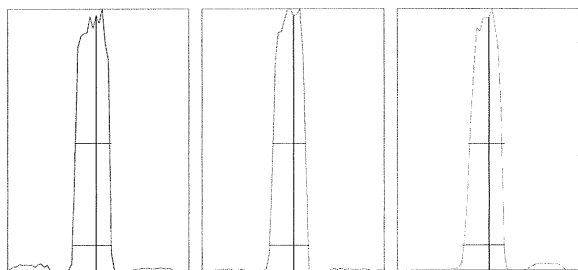
图2 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 内标浓度下长期进样调谐图谱

Fig. 2 Tuning report of Axis

夜,翌日转移,定容。此时样品溶液澄清透明,酸蒸汽基本挥发,消解较完全。前期通过实验对比消解前样品加硝酸后浸泡过夜与否对实验结果无显著影响,故在消解后选择静置过夜,溶液中的酸较电热板赶酸过程残留更少,对仪器影响更小。

在实际实验过程中,由于药典规定 ICP-MS 测定金属元素的内标浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$,内标标准溶液中含有 ^6Li ,其浓度远高于调谐液(1 $\mu\text{g}/\text{L}$)中 ^7Li 的浓度,仪器在进行质量轴调谐时选择低、中、高元素分别为 ^7Li 、 ^{89}Y 、 ^{205}Tl ,过高的内标浓度极易造成进样残留,调谐时掩盖了 ^7Li 信号,质量轴偏移,对测定结果造成很大误差。故本文依据标准曲线范围的浓度选择低、中、高内标浓度检测基质较为复杂的栀子药材中的 10 种金属元素,测定过程中全程以柑橘叶标准物质作为随行对照,确保测定结果的可参照性。通过对比 5 个不同水平的内标浓度下栀子药材的测定结果及柑橘叶标准物质的测定值,500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 内标能保证测定结果的准确性。用 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 作为内标溶液长期进样,管路残留量减少,调谐图谱显示低质量段质量轴调谐未出现明显干扰峰,表明该浓度下进样分析受影响更小。

在药典规定浓度下,内标浓度偏高,易造成污染,长期测定低相对分子质量金属元素信号易被掩盖,故 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ 内标浓度可为中药材金属元素测定作为参考。

参考文献

- [1] 冯永明,邢应香,刘洪青,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中微量硒的方法研究[J].岩矿测试,2014,01: 34-39.
- [2] 胡忻.电感耦合等离子体质谱技术在环境领域的应用[J].化学分析计量,2009,02: 84-86.
- [3] 汤卫国,王奇志,印敏,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定脉络宁注射液中 25 种矿物质元素[J].中草药,2014,45(15): 2172-2177.

- [4] 郑礼胜,刘学中,崔艳丽,等.中药里 Fe 元素的研究进展[J].药物评价研究,2016,39(4): 677-685.
- [5] 蔡学建,陈锋,杨玲,等.内标法在 ICP-MS 中的应用[J].广州化工,2015,04: 156-157+204.
- [6] 黄可明,李东雷,孙国荣.水分析中 ICP-MS 在线内标对分析结果的影响[J].生命科学仪器,2008,11: 49-51.
- [7] Nardi E P, Evangelista F S, Tormen L, et al, The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples [J]. Food Chem, 2009, 112: 727-732.
- [8] Biller D V, Bruland K W. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb in seawater using the NobiaschelatPA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Mar Chem, 2012, 130/131: 12-20.
- [9] 袁继海,詹秀春,胡明月,等.基于元素对研究激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析硫化物矿物的基体效应[J].光谱学与光谱分析,2015,02: 512-518.
- [10] 何蔓,胡斌.等离子体光/质谱与稀土元素痕量/超痕量分析及其形态分析[A].//中国稀土学会理化检验学术委员会.第十二届全国稀土元素分析化学学术报告暨研讨会论文集(上)[C].中国稀土学会理化检验学术委员会,2007: 2.
- [11] 孔春燕.超临界法及夹带剂超临界法去除黄芪中的重金属离子的效果研究[J].时珍国医国药,2009,08: 2017-2018.
- [12] 罗益远,刘娟秀,侯娅,等.何首乌不同产地及商品药材中无机元素的 ICP-MS 分析[J].中草药,2015,46(7): 1056-1064.
- [13] 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,2014,12: 96-98.
- [14] 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,2013,13: 125-127.
- [15] 肖震,孙忠文,蒋俊,等.硫熏生姜、干姜中 6 种金属元素含量的变化及其鉴别方法的建立[J].江苏大学学报:医学版,2015,01: 81-84.
- [16] 郭红丽,张硕,刘利亚,等.ICP-MS 法测定注射用灯盏花素等 10 种常用中药注射剂中 13 种金属元素[J].中草药,2015,46(17): 2568-2572.
- [17] 胡军华,刘威,仲海洁,等.ICP-MS 对六味地黄多糖部位微量元素含量及其溶出特性的研究[J].中国中药杂志,2015,40(4): 649-653.
- [18] 中国药典.[S].四部.2015: 205-206.