药材中微量元素测定方法的研究进展

张秀娟 ^{1,2,3}, 芦 清 ^{1,2}, 何春阳 ³

- 1. 国家教育部抗肿瘤天然药物工程研究中心,黑龙江 哈尔滨 150076
- 2. 哈尔滨商业大学生命科学与环境科学研究中心,黑龙江 哈尔滨 150076
- 3. 哈尔滨商业大学 药学院,黑龙江 哈尔滨 150076

摘 要:微量元素包含人体必需与可能必需的,随着现代分析技术的不断发展,进行微量元素分析和测定的方法也层出不穷。 查阅近几年国内外相关文献,通过对目前的药材中微量元素含量测定方法的研究进展进行综述,包括原子吸收分光光度法、 电感耦合等离子体质谱法、荧光光谱法、激光诱导击穿光谱法等,对比分析了各种微量元素含量测定方法的优缺点,以期为 提升元素检测标准提供借鉴,不断提高药材质量标准。

关键词: 微量元素; 样品处理; 测定方法; 质谱法; 光谱法; 质量标准

中图分类号: R917 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2017) 04-566-05

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2017.04.026

Research progress on determination of trace elements in medicinal material

ZHANG Xiu-juan^{1,2,3}, LU Qing^{1,2}, HE Chun-yang³

- 1. Engineering Research of Natural Anticancer Drugs, Ministry of Education, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China
- 2. Center of Research and Development on Life Sciences and Environmental Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China
- 3. School of Pharmacy, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China

Abstract: Trace elements contain essential and potentially necessary in human body. With the continuous development of modern analytical techniques, trace element analysis and determination of methods are endless. The main methods of measurement include atomic absorption spectrophotometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, fluorescence spectroscopy, laser induced breakdown spectroscopy, and so on. By reviewing the relevant literatures at home and abroad in recent years, the advantages and disadvantages of each method are compared and analyzed, in order to provide a reference for the detection of standards in medicinal material, and developing its quality.

Key words: trace element; sample treatment; determination method; mass spectrometry; spectrometry; quality standards

药材的药效可能与其所含有微量元素的种类、含量、存在状态等有密切关系^[1]。适量的微量元素是人体必须的,安全范围内的微量元素会促进人体健康,反之则会有害^[2]。以铁(Fe)元素为例,缺Fe 可使机体免疫力下降,增加感染几率等,而 Fe 过载则易引发阿尔茨海默病、帕金森综合症和骨质疏松症等^[3]。因此,服用中药后,药材里的微量元素会对人体产生影响。药材里的微量元素主要包括碘、锌、硒、铜、钼、铬、钴、铁等,每种微量元素都有特定的功能,药材的疗效不仅与有机成分有

关,也与微量元素有密切关系^[4-5]。因此对药物里的 微量元素进行分析与测定对于保证合理安全用药 有重要意义。

当被测定的微量元素含量很低时,常需借助一些方法与仪器来提高灵敏度。随着现代分析技术的发展,出现了原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法、差示脉冲极谱法、原子发射光谱法等手段。张宁等^[6]、王刚等^[7]对中药材里的微量元素测定方法进行总结,但涉及的方法较少;郑礼胜等^[8]对中药材里的铁元素进行综述,但只一种元素,具有一

收稿日期: 2017-01-08

基金项目: 黑龙江省研究生创新科研项目(YJSCX2015-354HSD)

作者简介: 张秀娟, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药肿瘤药理学研究。Tel: 15104551595 E-mail: 15104551595@163.com

定局限。本文查阅最新文献,介绍了测定中药材以及民族药里微量元素的方法,较其他综述文章增加了激光诱导击穿光谱法、差示脉冲极谱法等方法,并涉及一些测定前元素富集方法的研究,以期为提升元素检测标准和提高药材质量提供借鉴。

1 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法的检测对象为呈原子状态的 金属元素和一部分的非金属元素,基于从光源发出 的被测元素特征辐射通过元素的原子蒸气时被其 基态原子吸收,由辐射的减弱程度测定元素含量的一种现代仪器分析方法。根据其原子化器的不同,可分为火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、氢化物原子吸收光谱法、冷蒸汽原子吸收光谱法。采用不同的富集方法与原子吸收光谱法联用,可以提高方法的灵敏度与选择性。

1.1 火焰原子吸收光谱法

火焰原子吸收光谱法首先使待检样品雾化成 气溶胶,再通过燃烧产生的热量使进入火焰的试样 蒸发、熔融、分解成基态原子,再进行测定。

蒋珍菊等^[9]利用干法灰化女贞子样品,加硝酸溶解过滤,定容后作为供试品,然后采用火焰原子吸收光谱法对女贞子中的微量元素 Mn、Fe、Zn 进行测定,结果 3 种元素的含量范围分别为 19.97~21.74、291.46~323.68、52.17~57.83 μg/g,加样回收率均在 99.74%~102.34%,说明该方法适用于对女贞子中微量元素含量的测定,且方便快捷。

董顺福等^[10]精密称取一定酸枣仁粉末样品,用浓硝酸、高氯酸加热消化后,转移定容,作为供试品,用火焰原子吸收光谱法进行测定,结果证明酸枣仁中 Mg、Mn、Ni 等元素含量均较一些中药里的高,且回收率均在 97.33%~103.15%,该方法稳定性、重现性均较好。

1.2 石墨炉原子吸收光谱法(HR-CS-GFAAS)

高分辨率连续光源 HR-CS-GFAAS,检测原理是用通电的办法加热石墨管,使石墨管内腔产生很高的温度,从而使石墨管内的试样在极短时间内热解、气化,形成基态原子蒸气,从而进行测量。该方法最大的优点就是使试样几乎可以完全原子化,对于易形成氧化物的元素,其原子化效率能得到较大提高。

何佩雯等[11]采用微波消解法,以硝酸钯和硝酸 镁作为基体改进剂,结合石墨炉原子吸收光谱法, 测定三七、葛根、虎杖、丹参、川芎、当归、黄连、 大黄、苦参 9 味中药里的镉、铬、铅、砷和汞的量。 结果显示方法线性关系良好,r>0.999,精密度 RSD 值为 $0.01\%\sim3.9\%$,平均回收率为 $80.2\%\sim112.0\%$ 。

Abdallah 等^[12]采用 HR-CS-GFAAS 法测定了红茶中镉、铜、镍、铅的含量,在该分析检测中不需要加入基体改进剂,但镉和铜的测定会受到自由光谱干扰,测得结果 4 种元素检测限分别为 0.03、11、0.9、0.27 μg/L,定量限分别为 0.1、33、2.8、0.8 μg/L。

1.3 冷蒸气原子吸收光谱法

冷蒸气原子吸收光谱法是将样品中的汞离子还原为汞蒸气,利用空气流倒入到石英吸收管中然后进行测定,该法快速且灵敏度较高,可用于痕量汞的测定。

王超英等^[13]采用冷蒸气原子吸收光谱法对广西 11 种大宗药材 22 批样品的汞含量进行了测定,将 1 g 药材粗粉用硝酸-高氯酸(4:1)浸泡,低温消解,硝酸定容,用 5%的盐酸作为载流,对样品进行测定。结果显示在 0~10 μg/L 内汞的线性关系良好,检出限为 0.001 mg/g,精密度 RSD 值为 1.44%。

1.4 氢化物发生原子吸收光谱法

氢化物发生原子吸收光谱法主要测定在酸性介质中能与强还原剂反应生成气态氢化物的元素,其基体干扰和化学干扰较少。霍韬光等^[14]利用氢化物发生原子吸收光谱法对雄黄中硫和砷的含量进行了测定,结果显示二者的线性关系均良好,且重复性RSD值分别为1.3%和2.1%,回收率为97.5%~101.3%、98.5%~102.1%,表明该法可靠、且回收率高。

2 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

ICP-MS 工作原理是在高温作用下被测元素电离成离子,产生的离子进入质谱分析器按荷质比分离,可以按照荷质比半定量分析,也可以按特定荷质比离子数来进行定量分析。该技术速度快,线谱简单,干扰相对较少。

陈秋生等^[15]利用 ICP-MS 对中成药里的多种元素进行了测定,用 2%HNO₃-H₂O₂ 体系作为消解试剂对样品进行微波消解,结合 ICP-MS 同时测定样品中 13 种元素,该法回收率为 94%~104%,RSD值均小于 5%,检出限为 0.011~45.6 μg/L,证明本方法快速可靠,且能同时进行多元素分析。

金鹏飞等^[16]利用该法对药用胶囊壳中的铬元素进行测定,采用微波消解法对样品进行处理,

ICP-MS 对样品中铬测定,检出限为 0.079 μg/L,回 收率在 96.77%~101.5%,符合有关标准,结果良好。

3 差示脉冲极谱法

差示脉冲极谱法是在变化缓慢的直流电压基础上,在电极的每滴汞生长的后期,叠加一个小振幅周期性脉冲电压,在后期对电流进行测定的方法。张力等^[17]利用差示脉冲极谱法对两种蒙药阿嘎日-35 和阿嘎日-8 中的锗进行测定,用 0.072 mol/L的 3,4-二羟基苯甲醛的硫酸溶液作为底液,-0.53 V为峰电位,通氮气搅拌 10 min 后进行测定,结果在 1.03×10⁻⁵~1.04×10⁻⁴ mol/L 锗的线性关系良好, r=0.9986,本方法专属性强,结果可靠。

4 原子发射光谱法

4.1 微波等离子体原子发射光谱法 (MP-AES)

MP-AES 频率较高,具有线性范围更宽、操作安全、便捷高效、成本较低等优点。

杨熙等^[18]将样品利用硝酸微波消解,在还原剂相对浓度 NaBH₄ 1.0%,利用 MP-AES 法对特色南药砂仁、八角、佛手、高良姜、巴戟天中的 17 种微量元素 Zn、Fe、Cu、Mn、Cr、Co、Ni、Se、Sr、As、Cd、Hg、Pb、Sb、K、Ca、Al 进行了测定。结果显示微量元素的检出限为 $0.05\sim0.53~\mu g/g$,各元素的线性相关系数均在 $0.999~1\sim1.000~0$ 。

4.2 电 感 耦 合 等 离 子 体 原 子 发 射 光 谱 法 (ICP-AES)

ICP-AES 是将高频电流通过电感耦合系统,转变成激发态的原子离子状态,再回到稳定状态时释放出能量,用光谱表示,测定每种元素特有的谱线,便可知道元素种类含量。

Huang等^[19]利用ICP-AES法对肉苁蓉不同部位的微量元素进行检测,结果表明不同部位微量元素锰、铜、锌、镁的含量均不相同,为肉苁蓉微量元素含量与其功效关系提供了一定的依据。乌兰其其格等^[20]利用 ICP-AES 法同时测定蒙药土木香散中17种元素 Na、Ca、Zn、Cu、Mg、Al、Fe、P、K、Si、Se、Ba、Mn、Ti、Cd、Hg、Pb 的量,样品预处理法经过对比,选用直接灰化法对样品进行富集,即取样品适量对其进行高温灰化,加入硝酸高氯酸(5:1)混合液,小火消化至干,硝酸定容,进行测定。结果 17 种元素的检出限为 0.20~96.40 g/L,加样回收率为 95.2%~102.7%,该法准确、可靠,可进行多元素的同时测定,大大提高了工作效。

杨艳等[21]采用浓硝酸和高氯酸混合液溶解样

Mn、Fe、Cu、Zn和Sr,其中Mn、Fe、Cu、Zn和Sr 为微量元素,测得回收率在95.5%~104.8%。对于民族药灯盏细辛,利用硝酸与高氯酸5:1 进行预处理,利用 ICP-AES 法测得灯盏细辛中 K 元素的含量最为丰富,但未检测到 Cd和 Pb $^{[22]}$ 。陈燕芹等 $^{[23]}$ 利用微波辅助消解样品,利用 ICP-AES 法测定血藤类中药里 Na、Ca、Zn、Cu、Mg、Al、Fe、P、K、Si、Se、Ba、Mn、Ti、Cd、Hg、Pb等17种元素的量,加样回收率在88.37%~110.00%,证明该法快速灵敏,能够准确测定中药中各种元素含量。

品,测定了金鸡胶囊中的7种无机元素Ca、Mg、

5 荧光光谱法

荧光光谱法的工作原理是具有吸收光子能力 的物质在特定波长下可瞬间发射出荧光,利用物质 的荧光来进行定量分析。

5.1 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(AFS)是将待测元素的原子蒸气吸收特定频率的辐射而被激发至高能态,通过测定发射的荧光强度进而对其进行定量分析的一种方法。该法灵敏度高,谱线简单,在生物制品和医学分析等方面具有广泛应用。

林明越等^[24]首先利用 5%的硝酸和 30%过氧化 氢对丹参样品进行微波消解,用于砷和汞的提取富集,染后利用 AFS 法对丹参中砷和汞进行测定,结果二者的检测限分别为 5.2 μg/g 和 0.6 μg/g,加样回收率均大于 97%。结果显示该方法操作简便,灵敏度高。曲铭山等^[25]利用氢化物发生-AFS 法对原生中草药里的砷进行测定,利用硝酸-高氯酸作为消化体系,测得检出限为 1.8×10⁻¹⁰ g/mL,加样回收率在 95.3%~112.0%,该法符合中草药中砷的检测技术要求。冷中成等^[26]利用微波消解-双道原子荧光光谱法对黄芪中砷和汞进行测定,结果显示该方法快捷且精度高,结果满意。

5.2 X 射线荧光光谱法

试样在 X 射线照射下可以被激发出各种波长的 X 荧光射线,对不同强度的 X 荧光射线进行测定,便可对试样中各种元素进行定性和定量分析。

王佳妮等 $^{[27]}$ 利用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 对螺旋藻中的 Na、Ca、Zn、Cu、Mg、Al、Fe、P、K、Si、Se、Ba、Mn、Ti、Cd、Hg、Pb、Br、Rb、Y、V、Ni 等 23 种微量元素进行了测定,建立了一定的测定方法。同一片样品 10 次测定下,各元素含量 RSD 在 $0.7\%\sim10\%$; 10 片样品分别测定时,

各元素含量 RSD 在 0.1%~6.6%, 结果表明该法可用于螺旋藻中微量元素的测定。

张红梅等^[28]利用 XRF 法对河北、湖北、安徽 3 种不同产地的桔梗中微量元素进行了测定,结果显示 3 种样品中均含有钾、镁、铁等元素,且元素含量却各有差异,产于河北的桔梗 3 种元素的量分别为 4.07%、0.122%、0.061%,产于湖北的桔梗 3 种元素的量分别为 3.18%、0.268%、0.107%,产于安徽的桔梗 3 种元素的量分别为 3.16%、0.076%、0.189%,由实验结果可知河北桔梗钾元素含量较高,安徽的铁元素含量较高。

6 激光诱导击穿光谱法(LIBS)

LIBS 是一种通过激光烧蚀来分析谱图中元素 对应特征峰,从而对样品中的元素进行定性定量分 析的方法。

董晨钟等^[29]利用 LIBS 法对泽泻样品进行了检测分析,先将样品磨成粉末状并压成片状,以便于激光对其作用。测得样品中镁、铝、硅元素相对于碳的量分别为 0.5%、0.1%、0.4%, 结果表明该方法可用于中药中微量元素快速有效地检测。

7 结语

通过以上综述可知,各种分析方法虽然有一定的优点,但是都有一定的局限性,需要根据检测样品的性质,选择更加合适的分析方法。

7.1 各种方法优缺点并存

总体上来说,原子吸收分光光度法检出限低、 精密度高、应用范围广,但其只能用于单元素的定 量分析,且在样品测定时会有背景干扰,尤其是石 墨炉原子吸收分光光度法,因此在测定时需要进行 背景校正,常用有氘灯背景校正、塞曼效应背景校 正^[30]以及自吸收背景校正。ICP-MS 法拥有极高的 分析灵敏度, 动态范围广, 但样品介质会对结果产 生影响[31]。差示脉冲极谱法能够极大提高灵敏度, 但产生的汞蒸气易挥发具有一定的毒性作用,滴汞 作为阳极时, 因为汞会被氧化, 不适用于阴离子的 检测,其毛细管也容易堵塞[32]。原子发射光谱法能 够对多元素同时检测,又可测定各种不同元素的 量,且试样消耗较少;但一些非金属元素如磷、硫 等,其激发电位较高,因此检测灵敏度低。荧光光 谱法分析线性范围宽,选择性好;但可以分析的体 系有限, 做绝对分析较难, 因此定量分析时要加标 样,测定时也容易受元素间的相互干扰,也会受叠 加峰的影响[33]。激光诱导击穿光谱法样品处理方 便,对固、液、气体样品均适用,分析速度较快,可进行多元素同时检测;但其探测限以及精度仍然有待于进一步提高。

7.2 各种方法适用药材不同

原子吸收分光光度法、ICP-MS 一般用来检测药材微量元素中的金属元素,如锌、铜、铁、锰等^[34-35],通过与标准溶液比对可以定量分析;差示脉冲极谱法常用于微量甚至痕量元素的测定,如药材或者成药里的锌;荧光光谱法适用于鬼臼类药材的成分分析,如八角莲、桃儿七等^[36];其余方法适用范围较广,可用于对大部分药材进行分析。

另外,测定微量元素之前的样品预处理同样重要^[37],这就需要对其实验条件进行一定的优化与摸索。微波消解技术是目前先进的样品预处理技术之一,与传统方法相比,具有减少试剂的耗用量,避免挥发损失等优点,具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 黄作明, 黄 珣. 微量元素与人体健康 [J]. 微量元素与健康研究, 2010, 27(6): 58-62.
- [3] 陈巧利, 华 瑛, 王翠玲, 等. 评估中药煎液络合铁离子能力的分析方法研究 [J]. 中草药, 2014, 45(10): 1402-1406.
- [4] 张冬冬. 党参中微量元素测定及临床意义 [J]. 中国中 医药现代远程教育, 2010, 8(10): 200.
- [5] 王继永. 微量元素营养对栽培甘草药材产量和质量的 影响 [A]//中国中医药研究促进会. 中国中医药研究促进会专业委员会成立大会暨"全国中药关键技术研讨会"资料汇编 [C]. 2003.
- [6] 张 宁,何邦平,林锦明,等.中药材中微量元素含量测定方法的研究进展 [J]. 微量元素与健康研究, 2008, 25(3): 58-60.
- [7] 王 刚, 陈荣达, 林炳承. 中药中微量元素测定的研究 进展 [J]. 药物分析杂志, 2002, 22(2): 151-155.
- [8] 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.
- [9] 蒋珍菊, 芮光伟. 火焰原子吸收光谱法测定女贞子中的微量金属元素 [J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2012, 31(3): 64-67.
- [10] 董顺福,韩丽琴,赵文秀,等.火焰原子吸收分光光度 法测定酸枣仁中金属元素的含量 [J].安徽农业科学, 2009,37(20):9328-9329.
- [11] 何佩雯, 杜 钢, 赵海誉, 等. 微波消解-原子吸收光

- 谱法测定 9 种中药材中重金属含量 [J]. 药物分析杂志, 2010, 30(9): 1707-1712.
- [12] Abdallah S, Mohamed S, Bernhard W, et al. Determination of Cd, Cu, Ni, and Pb in Black Tea from Saudi Arabia using graphite furnace atomic absorption spectrometry after microwave-assisted acid digestion [J]. Anal Lett, 2013, 46(13): 2089-2100.
- [13] 王超英, 黄瑞松, 覃丽梅, 等. 广西 11 种大宗药材 5 种 重金属元素的含量分析 [J]. 广西医学, 2011, 33(12): 1563-1567.
- [14] 霍韬光, 郭婧潭, 张颖花, 等. 水飞法炮制对雄黄中可溶性硫和砷含量的影响 [J]. 辽宁中医杂志, 2016, 43(2): 360-361.
- [15] 陈秋生,程 奕,孟兆芳,等. 电感耦合等离子体质谱 法同时测定中成药中多种微量元素的研究 [J]. 药物分析杂志,2010,30(3):399-404.
- [16] 金鹏飞,郑子辉,李 铮,等. 电感耦合等离子体质谱 快速测定药用胶囊壳中的铬 [J]. 中国药学杂志, 2013, 48(4): 286-289.
- [17] 张 力,包玉敏,熊德成,等.两种蒙药中锗的差示脉冲极谱测定及其红外光谱的差异 [J]. 理化检验: 化学分册,2008,44(2):173-174,182.
- [18] 杨 熙,潘佳钏,雷永乾,等.微波等离子体发射光谱 法同时测定特色南药中多种元素 [J]. 分析测试学报, 2015, 34(2): 227-231.
- [19] Huang Y, Luo X, Zhao D P, et al. Determination of trace elements in holoparasitism *Cistanche tubulosa* [J]. Spectr Spe Anal, 2010, 30(2): 551-552.
- [20] 乌兰其其格,宝力道,赵玉英. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法同时测定蒙药四味土木香散中 17 种元素的含量 [J]. 中国无机分析化学,2016,6(1):62-64.
- [21] 杨 艳, 吕 磊, 任树林. 电感耦合等离子体原子发射 光谱法 (ICP-AES) 测定金鸡胶囊中的 7 种无机元素 [J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 54-56.
- [22] Shi Y D, Wang Y Z, Jia L, et al. Determination of trace elements in traditional Chinese medicine *Herba Erigerontis* [J]. Med Plant, 2010, 1(11): 64-66.
- [23] 陈燕芹, 刘 红, 杨志银. 微波辅助消解-电感耦合等 离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定几种血藤中 17 种元素 [J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 70-73.
- [24] 林明越, 梁秀清. 微波消解-原子荧光光谱法测定丹参中砷、汞的含量 [J]. 中药材, 2016, 39(5): 1108-1109.
- [25] 曲铭山, 常家玉. 原生中草药中微痕有害元素砷的快

- 速检测方法应用研究 [J]. 甘肃科技, 2015, 31(13): 33-34.
- [26] 冷中成, 张良成. 黄芪中 As 和 Hg 的微波消解-双道原子荧光分光光度同时测定法 [J]. 职业与健康, 2010, 26(15): 1720-1721.
- [27] 王佳妮, 张 晗, 洪子肖, 等. X 射线荧光光谱法测定 螺旋藻中 23 种微量元素 [J]. 分析试验室, 2016, 35(2): 130-134.
- [28] 张红梅, 王文静. X 射线荧光光谱法测定桔梗中的微量元素 [J]. 光谱实验室, 2008, 25(5): 925-926.
- [29] 董晨钟,杨 峰,苏茂根.中药材微量元素成分的 LIBS 检测 [J]. 西北师范大学学报:自然科学版,2015, 51(1):44-47,52.
- [30] Wang T S, Fang F X, Yang Y X, et al. Determination of cadmium and lead in sugarcane by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Agric Sci Technol, 2011, 12(5): 630-631, 638.
- [31] Tian S H, Hou Z Q, Su A, et al. Separation and precise measurement of lithium isotopes in three reference materials using multi collector-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Acta Geol Sin, 2012, 86(5): 1297-1305.
- [32] 邱亚利, 张红艳, 王彤颖, 等. 黄芩素在纳米金修饰电极上的电化学行为及其测定 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2016, 18(1): 47-49.
- [33] Chen Y, Wu H L, Wang J Y. Chemometrics-assisted excitation-emission fluorescence spectroscopy for simultaneous determination of ethoxyquin and tert-butylhydroquinone in biological fluid samples [J]. Sci Chin Chem, 2013, 56(5): 664-671.
- [34] 陈 莹, 王长生, 况 刚, 等. 微波消解 ICP-OES 法测定藏药珍宝类药物坐珠达西及其主要矿物药原料中 26 种无机元素及相关性分析 [J]. 中草药, 2016, 47(13): 2346-2352.
- [35] 杨惠芳, 赵淑英, 王朝晖. 原子吸收光谱在中药微量元素分析中的应用 [J]. 陕西师范大学学报: 自然科学版, 2004, 32(6): 109-112.
- [36] 陈 娜. 鬼臼类药材的荧光分析方法研究 [D]. 石家庄: 河北师范大学, 2011.
- [37] Yu Y L, Wang J H. Recent advances in flow-based sample pretreatment for the determination of metal species by atomic spectrometry [J]. Chin Sci Bull, 2013, 58(17): 1992-2002.