

口服液类保健食品中 18 种重金属元素检测

程敏^{1,2}, 展敏^{3,4}, 谭丽容^{1,2}, 严诗楷^{3,5}, 李莎莎⁴, 肖雪³

(1. 弘正道(中国)中药研究有限公司, 广东广州 510665) (2. 无限极(中国)有限公司, 广东江门 529156)
(3. 广东药科大学中医药研究院, 广东广州 510006) (4. 广东省中医院, 广东广州 510006)
(5. 上海交通大学药学院, 上海 200240)

摘要: 本文旨在建立一种基于微波消解-电感耦合等离子质谱(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定源于中草药的口服液类保健食品中 18 种重金属元素(Pb、Cd、As、Hg、Cu、Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Os、Mo、Ni、Cr、V、Mn、Fe、Zn)的方法。采用微波消解法处理口服液样品,以 Ge、In、Bi 元素作为校正基体效应与信号漂移的内标元素,使用 ICP-MS 对十批样品中 18 种重金属进行含量测定。结果显示 18 种重金属标准曲线线性关系良好, $R^2 \geq 0.999$, 各元素的检出限在 0.0001~2.743 ng/mL 之间,精密性 RSD 在 0.49%~4.29% 之间,重复性 RSD 值在 1.2%~15% 之间,加样回收率在 82.74%~122.7% 之间;检测两种口服液中 18 种重金属元素均未超标。表明该方法操作简便、分析速度快、灵敏度高、准确性好,适用于口服液类保健食品中重金属检测,可为保健食品安全性评价提供依据。

关键词: 电感耦合等离子质谱; 重金属检测; 中草药; 保健食品

文章编号: 1673-9078(2019)02-285-290

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.2.040

Study on 18 Heavy Metal Elements in Oral Liquid Health Foods

CHENG Min^{1,2}, ZHAN Min^{3,4}, TAN Li-rong^{1,2}, YAN Shi-kai^{3,5}, LI Sha-sha⁴, XIAO Xue³

(1. Hong Zheng Dao (China) Traditional Chinese Medicine Research Co. Ltd., Guangzhou 510665, China)
(2. Infinitus (China) Co. Ltd, Jiangmen 529156, China) (3. Institute of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China) (4. Guangdong Hospital of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China) (5. School of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A kind of heavy metal elements (Pb, Cd, As, Hg, Cu, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Mo, Ni, Cr, V, Mn, Fe, Zn) in oral liquid health foods derived from Chinese herbal medicine based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established in this work. The oral liquid samples were pre-treated by microwave digestion. The Ge, In and Bi elements were used as the internal standard elements for correcting the matrix effect and signal drift. The contents of 18 heavy metals in ten batches of samples were determined by ICP-MS. Results showed that good linear relations of 18 heavy metal standard curves were found, $R^2 \geq 0.999$, the detection limit of each element was between 0.0001~2.743 ng/mL, the precision RSD was between 0.49%~4.29%, and the repetitive RSD value was between 1.2% and 15%, the recovery rate of the sample was between 82.74% and 122.7%. The 18 heavy metal elements in the two oral liquids were not exceeded. Results showed that this method is easy to operate, fast in analysis, high in sensitivity and good in accuracy. It is suitable for the detection of heavy metals in oral liquid health foods, and can provide a basis for health food safety evaluation.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry; heavy metal detection; Chinese herbal medicine; healthy food

保健食品, 声称并具有特定保健功能或者以补充维生素、矿物质为目的的食品。即适用于特定人群食用, 具有调节机体功能, 不以治疗疾病为目的, 并且对人体不产生任何急性、亚急性或慢性危害的食品^[1]。在国内, 源于中草药原料的保健食品一直是研发和市场热点。然而受土壤、水源、大气污染等影响, 中草

收稿日期: 2018-09-27

作者简介: 程敏(1979-), 男, 工程师, 本科, 研究方向: 中药质量评价

通讯作者: 李莎莎(1983-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 中医药系统生物学

药可能存在重金属和有害元素超标的风险, 这就有可能对这类产品产生一定的影响。彭启志^[2]对五个不同中药材种植基地土壤、中药材样中 Pb、Cd、As 和 Hg 含量进行调查与评价, 经过调查分析, 作者发现不同中药材种植基地土壤重金属污染日趋严重。黄柏、杜仲和板蓝根重金属含量都有增加, 其中 Pb、Cd 和 As 含量增加最为明显。雷汀菲等^[3]测定了六种常见中草药中 Pb 和 Cd 的含量, 发现六种中草药中都含有一定量的 Pb 和 Cd, 板蓝根重金属含量最高, 其次是地黄和黄芪。经统计, 现可有 18 种重金属和有害元素, 逐

步纳入到质量控制研究中。

目前,元素含量检测的方法主要有原子吸收光谱法^[4,5]、原子荧光光谱法^[6]、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法^[7,8]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[9,10]等。其中,ICP-MS法以灵敏度高、检出限低、可同时检测多种元素等优点^[11],成为元素分析与检测的主要方法。本研究采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法,以中草药为核心原料生产的两种保健食品为对象,建立一种同时检测18种重金属元素的方法。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 口服液

保健食品口服液A和口服液B(各十批),由无限极(中国)有限公司提供。

1.1.2 试剂

铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)、铂(Pt)、钯(Pd)、铱(Ir)、铑(Rh)、钌(Ru)、铈(Os)、钼(Mo)、镍(Ni)、铬(Cr)、钒(V)、锰(Mn)、铁(Fe)、锌(Zn) ICP-MS标准溶液(1000 mg/L),上海安谱实验科技股份有限公司;调谐液(Ce、Co、Li、Mg、Tl、Y, 1 μg/L, 2 wt% HNO₃),美国安捷伦科技有限公司;内标溶液(Ge、In、Bi, 1 μg/mL, 2 wt% HNO₃),上海安谱实验科技股份有限公司;硝酸(GR),广州化学试剂厂;氩气(高纯氩气φ(Ar)>99.99%),超纯水,实验室自制。

1.1.3 仪器设备

Agilent 8800型电感耦合等离子体质谱仪,安捷伦科技有限公司;Multiwave PRO微波消解仪, Anton Paar公司;Milli-Q超纯水系统,密理博公司;GS赶酸电热板,南京瑞尼克科技开发有限公司;XS-105DU型分析天平, METTLER TOLEDO公司。

1.2 实验方法

1.2.1 供试品溶液制备

准确移取1 mL口服液A或B,置于消解罐中,加入4 mL硝酸,摇匀。将消解罐敞口置于赶酸仪中,130 °C预消解30 min。冷却至室温后,将消解罐密封置于微波消解仪中消解,以800 W功率升温5 min,保持5 min,以1200 W功率升温5 min,保持25 min。消解结束后,以120 °C赶酸至消解液剩余1~2 mL。将消解液转入50 mL容量瓶中,超纯水定容,然后摇匀^[12,13]。经0.22 μm微孔滤膜过滤,得供试品溶液,

备用。同时制备空白样品。

1.2.2 标准品溶液制备

精密移取适量的元素标准溶液,用10%硝酸溶液稀释制成含Pb、Cd、As、Hg、Cu、Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、Os、Mo、Ni、Cr、V、Mn、Fe、Zn质量浓度均为1 mg/L的对照品储备液。精密移取适量的Hg单元素对照溶液,用10%硝酸溶液稀释,配制成质量浓度为0.5 mg/L的溶液,作为Hg的对照品储备液^[14]。不同梯度的混合标准溶液浓度范围见表1。

精密量取锆、铟、铋单元素标准溶液适量,用水稀释成每1 mL各含1 μg的混合溶液,即得^[13]。

1.2.3 ICP-MS操作条件

仪器调谐为He模式自动调谐,即在连续进样调谐液的情况下,根据Li、Y、Co和Tl的灵敏度,Ce的氧化物(CeO)以及双电荷(Ce⁺⁺)的水平,对全部质量范围(2~260 amu)进行调谐并达到最佳状态^[15]。最终优化的操作参数为:等离子体工作线圈射频功率为1550 W,采样深度8.0 mm,冷却气、辅助气、雾化气均为氩气,流速分别为15.00、1.00和0.99 L/min;雾化室温度为2 °C;数据采集模式为质谱图;峰记录模式为1点/峰(SemiQ);积分时间(s)为0.3/点;重复次数为3次,蠕动泵转速为0.3 RPS^[16]。

仪器的内标进样管在仪器分析工作过程中始终插入内标溶液中,依次将仪器的样品管插入各个浓度的标准品溶液中进行测定(浓度依次递增),以测量值(3次读数的平均值)为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。将仪器的样品管插入供试品溶液中,测定,取3次读数的平均值。从标准曲线上计算得相应的浓度。在同样的分析条件下进行空白试验^[14]。

1.2.4 方法学考察

1.2.4.1 标准曲线线性关系及检测限

在优化的ICP-MS工作条件下,全定量测定不同浓度梯度混合标准溶液中重金属含量。在相同条件下,分别对试剂空白溶液测定11次,以各元素的3倍标准偏差(SD)为检测限。

1.2.4.2 精密度考察

取一份混合标准品溶液,按全定量数据采集方法,连续测定6次,根据元素响应值从标准曲线计算得重金属含量。

1.2.4.3 重复性考察

取同一批口服液A,按1.2.1项方法平行制备6份供试品溶液,按全定量数据采集方法测定,根据元素响应值从标准曲线计算得重金属含量。

表 1 各元素的线性关系、检出限、精密度、重复性及加样回收率试验结果

Table 1 Linear relationship, detection limit, precision, repeatability and the recovery rates of sample test results of each element

元素	浓度范围 ($\mu\text{g/L}$)	回归方程	相关系数 R^2	检测限/ $(\mu\text{g/L})$	精密度 RSD/%	重复性试验		加样回收率 /%
						测定值/ $(\mu\text{g/L})$	RSD/%	
Pb	0~20	$y=0.0189x-131.67$	0.9999	0.2150	1.6	32.66	6.8	111.4
Cd	0~10	$y=0.1968x+4.5903$	0.9998	0.01414	4.3	0.1593	12	83.88
As	0~20	$y=0.4012x-20.647$	1.0000	0.1030	4.1	0.3366	5.1	111.8
Hg	0~5	$y=0.3228x-18.927$	0.9999	0.01890	3.5	0.0114	11	114.6
Cu	0~400	$y=0.0480x-295.28$	1.0000	0.1027	0.49	4.468	15	100.2
Mo	0~2	$y=0.0836x-4.5832$	0.9998	0.1908	2.7	0.4298	9.9	122.7
Ni	0~10	$y=0.1178x-79.851$	1.0000	0.1159	0.60	2.090	11	90.83
Cr	0~20	$y=0.0344x-2180.4$	0.9960	0.5697	0.75	1.543	12	101.3
V	0~2	$y=0.0940x-33.548$	0.9999	0.01053	1.8	0.2741	3.7	99.07
Mn	0~100	$y=0.1148x-104.72$	1.0000	0.01472	0.63	28.31	1.2	82.74
Fe	0~1000	$y=0.0873x-3257.1$	1.0000	0.6920	0.81	103.2	7.4	105.4
Zn	0~200	$y=0.2826x-5986.2$	1.0000	0.3776	0.82	293.5	7.5	114.2
Pd	0~2	$y=0.0864x-527.21$	0.9997	0.001003	2.0	ND	-	-
Ru	0~2	$y=0.0713x+0.896$	0.9998	0.002460	3.1	ND	-	-
Rh	0~2	$y=0.0118x-1.1063$	0.9998	0.002270	3.8	ND	-	-
Os	0~2	$y=0.0489x-8.2457$	0.9999	0.04997	2.9	ND	-	-
Ir	0~2	$y=0.0170x-7.005$	0.9999	0.004910	3.9	ND	-	-
Pt	0~2	$y=0.0119x-13.861$	0.9999	0.004301	3.9	ND	-	-

注: ND 表示未检出。

1.2.4.4 加样回收率考察

取同一批口服液 A, 按 100% 含量加入重金属元素标准品溶液, 按 1.2.1 项方法平行制备 6 份供试品溶液, 按全定量数据采集方法测定, 根据元素响应值及标准曲线得到重金属含量并计算回收率。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制及方法检测限

18 种重金属元素标准溶液梯度范围、线性回归方程和相关系数见表 1。线性系数均大于 0.999, 符合 ICP-MS 全定量检测要求。

2.2 仪器精密度

18 种重金属含量相对标准偏差 (RSD) 值在 0.49%~4.29% 之间, 表明仪器精密度良好。

2.3 方法重复性

18 种重金属含量相对标准偏差 (RSD) 值在 1.2%~15% 之间, 表明该方法重复性良好。

2.4 加样回收率

口服液样品加样回收率在 82.74%~122.7% 之间, 表明方法准确度良好, 可用作定量分析。

2.5 样品检测结果

采用本实验建立的方法对口服液 A 和口服液 B 进行测定, 结果见表 2。依据 2015 版《中国药典》^[14]、《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》^[17]、《美国药典》^[18] 等对重金属限量要求, 选取最低限量要求对供试口服液中的重金属含量进行分析, 结果显示口服液 A、B 中 18 种重金属均未超标。由表 2 可知, 铅、锌两种元素含量在十批口服液 A 中存在显著差异, 其中一批口服液 B 中铅元素含量远高于其他批次, 铬、钒、铈、钡、钨、铋、铂七种重金属含量低, 两种口服液部分批次未检出。

2.6 分析和讨论

2.6.1 处理方法的选择

常用的消解方法主要有湿法消解和干法消解,其中湿法消解又分为电热板敞口消解、高压罐密闭消解、微波消解,干法消解主要为马弗炉高温灰化消解^[14]。其中微波消解法具有样品分解快速、完全,挥发性元素损失小,试剂消耗少,操作简单,处理效率高,污染小,空白低等显著特点,为常用方法^[17]。消解过程常用试剂一般是酸类,包括硝酸、盐酸、高氯酸、硫酸、氢氟酸,以及一定比例的混合酸(如硝酸:盐酸=4:1等),也可使用少量过氧化氢辅助消解。其中硝酸引起的干扰最小,是供试品制备的首选酸^[14]。经预实验考察,本研究采用预消解-微波消解的方法,同时为了避免干扰,使用 GR 级别浓硝酸进行消解,样品消解彻底,有效降低实验误差。

2.6.2 干扰消除及内标的选择

ICP-MS 法测定中主要存在两类干扰-质谱型干扰和非质谱型干扰^[14]。本研究通过优化仪器参数、加入内标元素校正、利用干扰方程式、在线实时加入内标等方法进行了干扰的消除。内标的选择依据质量数及电离能接近、受到干扰尽可能小、待测样品中不存在的原则确定^[19,20],综合选择 Ge、In、Bi 三种元素作为 18 种重金属检测的内标元素。

2.6.3 待测元素质量数及标准曲线

待测样品质量数的确定依据干扰小、丰度大选择同位素的质量数。由于 ICP-MS 动态线性范围宽的特点,依据各元素半定量初步检测结果稀释至合适的浓度梯度范围。

2.6.4 中草药制剂重金属元素

本试验检测样品,都是以中药材或食材为原材料,经过现代生产工艺制备而成。结果显示,本试验所开发的方法可以适用于这一类保健食品中重金属元素的检测^[21-23],也为保健食品重金属检测提供了有益的借鉴。

但是保健产品所采用的原料,由于基原、批次、产地、生长情况、暴露环境、存储状态、生产工艺等可能存在不同^[24],这会导致不同产品重金属含量存在一定差异,甚至会出现重金属含量超标的情况。同时,基于“质量源于设计”的理念,有必要对保健食品中的重金属元素进行全面分析,追踪其来源,并结合实际情况进行相应处理,最大程度地保障产品质量安全。

3 结论

用 ICP-MS 同时测定保健品口服液中铅、镉、砷、

汞、铜、钼、镍、钒、锰、铁等 18 种重金属元素,采用微波消解前处理方法,在优化的仪器条件下,各元素的线性回归方程相关系数全部达到 0.999 以上;样品测定精密度 RSD≤5%,重复性 RSD≤15%,各元素检出限在 0.0001~2.743 ng/mL 之间;样品加样回收率在 80%~125%之间。实验证明采用该方法具有线性范围宽、灵敏度高、准确性好、简单快速的优点,可用于保健品口服液中 18 种重金属元素同时进行测定。

参考文献

- [1] GB 16740-2014,食品安全国家标准 保健食品[S]. GB 16740-2014, National Food Safety Standards Health Food [S]
- [2] 彭启志.中药材种植基地土壤及中药材中重金属赋存水平的环境变化分析[J].中国医药科学,2015,4:210-213
PENG Qi-zhi. Analysis of environmental change of the occurrent level of heavy metal in planting base soil and Chinese medicinal materials [J]. China Medicine and Pharmacy, 2015, 4: 210-213
- [3] 雷泞菲,彭书明,李凇,等.6 种常见中草药中重金属元素铅与镉的测定[J].时珍国医国药,2008,19(3):565-566
LEI Ning-fei, PENG Shu-ming, LI Lin, et al. The Determination of the heavy elements Pb, Cd in six traditional chinene [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2008, 19(3): 565-566
- [4] 何莎莎.原子吸收光谱法在中药材重金属测定中的应用[J].农家参谋,2018,6:238
HE Sha-sha. Application of atomic absorption spectrometry in determination of heavy metals in traditional Chinese medicine [J]. The Farmers Consultant, 2018, 6: 238
- [5] 李江,王江瑞,张潇,等.微波消解-原子吸收分光光度法测定不同产地药用忍冬中重金属[J].药物分析杂志,2015,35(6): 1054-1057
LI Jiang, WANG Jiang-rui, ZHANG Xiao, et al. Determination of heavy metals in medicinal honeysuckle from different areas by microwave digestion atomic absorption spectroscopy [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2015, 35(6): 1054-1057
- [6] 王志嘉,尤海丹,吴志刚.微波消解-原子荧光光谱法测定中药材中铅、镉、砷、汞、铋的含量[J].沈阳药科大学学报,2008,25(5):388-392
WANG Zhi-jia, YOU Hai-dan, WU Zhi-gang. Determination of heavy metals in the traditional chinese medicines by microwave digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2008, 25(5):

- 388-392
- [7] 赵静,刘勇,张艾华,等.不同产地三七中重金属元素的含量测定及分析[J].中国中药杂志,2014,39(20):4001-4006
ZHAO Jing, LIU Yong, ZHANG Ai-hua, et al. Determination and analysis of heavy metals content in *Panax notoginseng* of different origination [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2014, 39(20): 4001-4006
- [8] 李春香,王玲玲,荆俊杰,等.微波消解/ICP-AES 法同时测定中药中 Cd、Hg、Pb 含量[J].药物分析杂志,2009,29(3):433-436
LI Chun-xiang, WANG Ling-ling, JIN Jun-jie, et al. Simultaneous determination the contents of Cd, Hg and Pb in traditional Chinese medicines by microwave digestion and ICP-AES [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2009, 29(3): 433-436
- [9] 陈桂茜,周玲娜,梅新路,等.ICP-MS 法测定抗病毒口服液 9 种元素含量及其质量评价[J].海峡药学,2016,28(11):56-58
CHEN Gui-qian, ZHOU Ling-na, MEI Xin-lu, et al. Determination of nine elements in antiviral oral liquid by ICP-MS and its quality assessment [J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2016, 28(11): 56-58
- [10] Mohd R F L, Abu B N K, Sharifah M. A Comparative study of selected trace element content in malay and Chinese traditional herbal medicine (THM) using an inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS) [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2013, 14(2): 3078-3093
- [11] Patriarca M. The contribution of inductively coupled plasma mass spectrometry to biomedical research [J]. Microchemical Journal, 1996, 54(54): 262-271
- [12] 樊正.微波消解技术在重金属检测中的应用[J].安徽预防医学杂志,2010,16(1):67-69
FAN Zheng. Application of microwave digestion technology in heavy metal detection [J]. Anhui Journal of Preventive Medicine, 2010, 16(1): 67-69
- [13] 张江义,王小菊,李国敏.微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中的主、微量元素[J].分析化学,2014, 42(11):1706-1709
ZHANG Jiang-yi, WANG Xiao-ju, LI Guo-min. Simultaneous determination of trace elements and major elements in food by ICP-MS using microwave digestion for sample preparation [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(11): 1706-1709
- [14] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].第四部.北京:中国医药科技出版社,2015:43-46,205-207
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of People's Republic of China [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 43-46, 205-207
- [15] 赵铁.血清微量元素组学及其在痛风性关节炎病理研究中的应用[D].上海交通大学,2009
ZHAO Tie. Serum trace elements profiling and its application in pathological study of gouty arthritis [D]. Shanghai Jiao Tong University, 2009
- [16] 张平,马潇,张明童,等.ICP-MS 分析不同产地侧柏叶中 18 种重金属及微量元素[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(7): 75-81
ZHANG Ping, MA Xiao, ZHANG Ming-tong, et al. Determination and analysis of trace elements and heavy metals content in *Platycladi cacumen* from different origins by ICP-MS [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(7): 75-81
- [17] 中华人民共和国对外贸易经济合作部.药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S].北京:中国标准出版社,2001
Ministry of Foreign Trade and Economic Cooperation. Import and Export Green Standard of Medicinal Plants and Preparations [S]. Beijing: Standards Press of China, 2001
- [18] 美国药典委员会.美国药典[S].36 版,2012:151-153
The United States Pharmacopieial Convention. U.S. Pharmacopeia / National Formulary [S]. USP36, 2012: 151-153
- [19] 蔡学建,陈锋,杨玲,等.内标法在 ICP-MS 中的应用[J].广州化工,2015,43(4):156-157,204
CAI Xue-jian, CHEN Feng, YANG Ling, et al. Application of internal standard method in ICP-MS [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(4): 156-157, 204
- [20] 王传之.保健食品中 8 种有害金属元素的 ICP-MS 同时定量分析研究[D].福建农林大学,2016
WANG Chuang-zhi. Determination of 8 harmful metal elements in health food by ICP-MS [D]. Fujian Agriculture and Forestry University, 2016
- [21] 杨晓阳,岳媛,黄红,等.ICP-MS 及 AAS 法测定川明参的无机营养元素[J].中药材,2017,40(12):2790-2796
YANG Xiao-yang, YUE Yuan, HUANG Hong, et al. Assay of inorganic nutrient elements in Chuanmingshen violaceum roots by ICP-MS and AAS [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2017, 40(12): 2790-2796
- [22] 周利,郝庆秀,王升,等.微波消解 ICP-MS 法对冬虫夏草不同部位 5 种重金属元素的分布研究[J].中国中药杂志,2017, 42(15):2934-2938
ZHOU Li, HAO Qing xiu, WANG Sheng, et al. Study on

- distribution of five heavy metal elements in different parts of *Cordyceps sinensis* by microwave digestion ICP-MS [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2017, 42(15): 2934-2938
- [23] 郭丹,陈娜娜,杨西晓,等.电感耦合等离子质谱法测定常通口服液重金属镉的含量[J].中药新药与临床药理,2005,3: 197-201
GUO Dan, CHEN Na-na, YANG Xi-xiao, et al. Determination of heavy metal cadmium in Changtong liquid by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology, 2005, 3: 197-201
- [24] 贾薇.中药材中重金属的分析方法及其吸收富集特征研究[D].广州中医药大学,2009
JIA Wei. Study on the analytical method and the absorption and accumulation characteristics of heavy metals in Chinese medicinal materials [D]. Guangzhou University of Chinese Medicine, 2009