

微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定蒙脱石散中五种金属元素

王红^{1,2} 杨浩² 贾贵敏³ 王凤贺^{1*}

(1. 南京师范大学 环境学院, 南京 210023; 2. 南京师范大学 地理科学学院, 南京 210023;
3. 南京市栖霞区医院, 南京 210046)

摘 要 药物中金属的残留危害着人类的身体健康, 因此对药物中的残留金属含量进行检测已成为一项重要的检测项目。基于《中华人民共和国药典》(2015 年版) 方法, 测定蒙脱石散中的 5 种金属元素 (As、Cd、Cu、Pb 和 Mg), 优化了微波消解仪和四极杆电感耦合等离子体质谱仪的工作参数。通过优化测定方法, 检出限为 As 0.05 $\mu\text{g/L}$ 、Cd 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、Cu 和 Pb 1 $\mu\text{g/L}$ 、Mg 100 $\mu\text{g/L}$; 方法定量限为 As 0.02 $\mu\text{g/g}$ 、Cd 0.03 $\mu\text{g/g}$ 、Cu 和 Pb 0.33 $\mu\text{g/g}$ 、Mg 33.33 $\mu\text{g/g}$; 重复性和稳定性的 RSD 均小于 5%; 加标回收率为 As 和 Cd 70%~125%、Cu 75%~120%、Mg 92%~105%、Pb 80%~115%。对国内外 8 个批次不同品牌的蒙脱石散进行方法验证, 评估结果表明, 方法操作简单, 结果准确可靠, 适用于蒙脱石散样品中 As、Cd、Cu、Pb 和 Mg 的测定, 可为蒙脱石散的质量评价和服用安全性提供理论依据和技术支持。

关键词 微波消解; ICP-MS; 蒙脱石散; 金属; 检测

中图分类号: O657.63; TH843

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)06-0008-06

Determination of Five Metals Element in Montmorillonite Powder by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Digestion

WANG Hong^{1,2}, YANG Hao², JIA Guimin³, WANG Fenghe^{1*}

(1. School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210023, China;

2. School of Geography Science, Nanjing Normal University, Nanjing, Jiangsu 210023, China;

3. Qixia Hospital of Nanjing, Nanjing, Jiangsu 210046, China)

Abstract Metal residues in drugs are harmful to human health, so it has become an important test item to detect the metal residues in drugs. Base on Pharmacopoeia of the People's Republic of China (2015), a method was established for the analysis of five metal elements (As, Cd, Cu, Pb, Mg) in montmorillonite powder, and the optimal working parameters of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

收稿日期: 2019-12-11 修回日期: 2020-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41673108)

作者简介: 王红, 女, 在读博士, 实验师, 主要从事样品前处理技术与分析方法研究。E-mail: hongwang@njnu.edu.cn

* 通信作者: 王凤贺, 男, 博士, 教授, 主要从事水土环境重金属污染控制与修复。E-mail: wangfenghe@njnu.edu.cn

本文引用格式: 王红, 杨浩, 贾贵敏, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定蒙脱石散中五种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(6): 8-13.

WANG Hong, YANG Hao, JIA Guimin, et al. Determination of Five Metal Elements in Montmorillonite Powder by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(6): 8-13.

with microwave digestion were optimized in this paper. The instrumental parameters and microwave digestion conditions were optimized. Through the optimize, the limit of detection(LOD) was as As 0.05 $\mu\text{g/L}$, Cd 0.1 $\mu\text{g/L}$, Cu & Pb 1 $\mu\text{g/L}$, Mg 100 $\mu\text{g/L}$, respectively. The limit of quantity(LOQ) was as As 0.02 $\mu\text{g/g}$, Cd 0.03 $\mu\text{g/g}$, Cu & Pb 0.33 $\mu\text{g/g}$, Mg 33.33 $\mu\text{g/g}$, respectively; the repeatability and stability RSD of this method were not more than 5.0% ($n=6$). The recovery rate were between 70%—125% for As and Cd, 75%—120% for Cu, 80%—115% for Pb, 92%—105% for Mg. The method was validated by eight batch different brands of montmorillonite powder from home and abroad, all the assessment results show that this method has the advantages of rapidness, simplicity, high sensitivity, good stability and accuracy. It can be applicable for the determination of As, Cd, Cu, Pb and Mg of montmorillonite powder samples. This method can provide theoretical basis and technical support for quality and security evaluation of montmorillonite powder.

Keywords microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; Montmorillonite powder; metals elements; detection.

前言

在日常生活中,各种类型的药物可以满足人们治病或者保健的需要,然而在药物研发中,药品中除了药物的有效成分以外,药材本身的来源以及原辅料合成过程中使用的催化剂或辅料中含有的金属,都有可能对药物中的金属物质超标,药物中残留的金属通常不具有治疗作用甚至会影响药效,进入人体后,金属离子对人体健康造成较强的毒害作用,或在人体某些器官中累积造成慢性中毒。作为家中常备的止泻药——蒙脱石散(常见品牌有思密达、必奇等)的主要成分是天然的蒙脱石微粒,化学分子式为 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,由于蒙脱石散服用后不进入血液循环系统,并连同所固定的攻击因子随消化道自身蠕动排出体外,又具有见效快、副作用小等特点,是儿童及成人急、慢性腹泻的主要用药之一。《中华人民共和国药典》(2015年版)(以下简称《药典》)和《美国药典》41版中要求检测的重金属元素均包括砷(As)、镉(Cd)、铜(Cu)和铅(Pb),因此本文选取蒙脱石散作为研究对象,不仅测定其重金属As、Cd、Cu、Pb含量,同时还测定了蒙脱石散有效成分之一Mg含量,以更好地比对药品的重金属残留和有效成分。

药物中金属含量的检测方法有很多种,不同的药物前处理方法和检测手段也不尽相同,应从具体情况出发选择合适的检测方法^[1-3]。目前常见的前处理方法主要有微波消解、高压密闭消解、湿法消解、王水沸水浴消解、碱熔等^[4-5]。评价上述前处理方法的指标主要有能否将样品完全分解、能否最大

限度地除去影响测定的干扰组分、能否对被测组分具有很高的回收率、是否影响人体健康和环境、操作是否简便易行、能否尽可能实现多元素同时测定等。基于上述评价标准,本文拟采用消解程度高、不易被污染、简单易操作、同时适用于多种元素的微波消解法^[6]对蒙脱石散样品进行前处理,经前处理后的样品再上机进行金属含量的检测。目前常见的金属检测方法主要有原子荧光光谱法^[7-8]、火焰/石墨炉原子吸收光谱法(AAS)^[9-10]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[11-12]和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[13-14],其中ICP-MS法具有多元素同时检测、灵敏度高、检测限低、动态范围宽、分析速度快、样品使用量少等优点^[15-16],因而本文采用微波消解/ICP-MS法联合测定蒙脱石散样品中相关金属元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexIon 300x 电感耦合等离子体四级杆质谱仪(美国Perkin Elmer公司),MARS 6 CLASSIC微波消解仪(CEM公司);FA2104N电子天平(上海菁海仪器有限公司)。

蒙脱石散,硝酸(UP级68%,苏州晶瑞化学股份有限公司),盐酸(UP级37%,苏州晶瑞化学股份有限公司),超纯水,As、Cd、Cu、Pb和Mg标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,北京北方伟业计量技术研究院)。

1.2 仪器参数设置

1.2.1 微波消解仪

微波消解仪实验参数设置见表1。

表 1 微波消解仪实验参数设置

Table 1 Parameter setting of microwave digestion

起始温度/℃	加热时间/min	结束温度/℃	保持时间/min
室温	5	130	8
130	5	160	8
160	5	185	25

1.2.2 ICP-MS 仪

实验时,先使用 1 $\mu\text{g/L}$ 的调谐液对 ICP-MS 的仪器条件进行优化,然后设置蠕动泵转速 24 r/min, KED 模式;反应池气体流速 3.5 mL/min,重复取样次数 3 次;读数延时 50 s;测定时选取合适的同位素,其中 ^{24}Mg 以 ^{45}Sc 为内标; ^{65}Cu 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 为内标, ^{114}Cd 以 ^{115}In 为内标, ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 为内标。仪器的内标进样管在仪器分析过程中始终插入约 20 $\mu\text{g/L}$ 的内标溶液中,依次将样品管插入各浓度的标准品溶液中进行测定(浓度依次递增),以测量值为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。同法测定供试品溶液,从标准曲线上计算相应的元素含量。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

1)标准溶液的制备:分别准确移取 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的各单元标准储备溶液适量,用 10%硝酸溶液稀释制成每 1 mL 分别含 As、Cd 为 10 μg ,含 Cu、Pb 为 100 μg 的溶液。

2)标准加标溶液的制备:准确移取各单元标准储备溶液适量,用 10%硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含 As、Cd 为 0.2 μg ,含 Cu、Pb 为 2 μg 的溶液。

3)标准工作溶液的制备:准确移取各单元标准加标溶液适量,用 10%硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含 As、Cd 分别为 0.5、1、2、5、10 ng,含 Cu、Pb 分别为 10、20、50、100、200 ng 的溶液;准确移取 1 000 $\mu\text{g/mL}$ Mg 元素标准储备溶液适量,用 10%硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含 Mg 分别为 25、50、75、100、150 μg 的溶液。本液现配现用。

1.3.2 内标溶液的制备

量取锗、铟、铋等混合标准溶液适量,用水稀释制成每 1 mL 含 1 μg 的溶液。

1.3.3 样品溶液的制备

1)As 样品溶液的制备:称取蒙脱石散样品 0.15 g(精确至 0.000 1 g),置于耐压耐高温微波消解罐中,加 8 mL 硝酸,静置过夜后按表 1 参数进行消解;消解完全后,消解液冷却至 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下,取出消解罐,将消解液转入 50 mL 刻度离心管中,用少量水洗涤消解罐 3 次,用水稀释至刻度,摇匀即得。同

法制备平行样品 6 份及试剂空白溶液 2 份。

2)Cd、Cu、Pb、Mg 样品溶液的制备:称取蒙脱石散样品 0.15 g(精确至 0.000 1 g),置于耐压耐高温微波消解罐中,加 2 mL 硝酸、6 mL 盐酸,其余与“As 样品溶液的制备”同法。

1.3.4 加标溶液的制备

1)As 加标溶液的制备:称取蒙脱石散样品 0.15 g(精确至 0.000 1 g),置于耐压耐高温微波消解罐中,加入约待测物含量的 50%~150%的低、中、高三种浓度水平加标液,其余与样品溶液同法制备,每份加标平行制备 3 份。

2)Cd、Cu、Pb、Mg 加标溶液的制备:称取蒙脱石散样品 0.15 g(精确至 0.000 1 g),置于耐压耐高温微波消解罐中,加入约待测物含量的 50%~150%的低、中、高三种浓度水平加标液,其余与样品溶液同法制备,每份加标平行制备 3 份。

1.4 仪器测试

测定时选取的同位素为 ^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{63}Cu 、 ^{24}Mg 、 ^{208}Pb ,其中 ^{75}As 、 ^{114}Cd 、 ^{63}Cu 、 ^{24}Mg 以 ^{115}In 作为内标, ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标,并根据仪器的要求选用适宜校正方程对测定的元素进行校正。

测定时,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实验,根据仪器要求扣空白干扰。

2 结果与讨论

2.1 样品溶解方法的选择

蒙脱石散不溶于水、稀酸或稀碱,其中含有大量的 Al、Ca、Mg、Na、Si 等元素,而待测的有毒有害金属 As、Cd、Cu、Pb 含量均较低,要同时测定蒙脱石散样品中的 As、Cd、Cu、Pb 和 Mg,采用 $\text{pH}=1.2$ HCl 条件下模拟水浴、显色反应比色法或二乙基二硫代氨基甲酸银法都无法达到消解时间短,试剂用量少、干扰小,简单易操作等要求,因此实验采用微波消解法。由于蒙脱石散是一种天然的硅酸铝镁盐,可溶于浓酸,并且可在高温密闭的条件下消解完全,但加入 HCl 会使消解液中含有 Cl^- ,ICP-MS 测定时会形成 ArCl 干扰(见表 2),对待测元素 As 有着严重的质谱干扰,因此结合药典要求,本实验在测定 As 的样品中只加入了 HNO_3 ,其它待测元素的样品中采用了 $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 混合酸消解样品。

2.2 ICP-MS 测试条件的选择

对于本文中待测元素而言,最大的干扰(见表 2)就是对 As 和 Mg 的干扰,在内标不变的情况下,

对比分析了常规模式(STD)、He 碰撞模式(KED)、O₂ 反应模式(DRC)三种模式,发现 DRC 模式对实际样品中的 As 的检测最为准确,STD 模式偏差最大,其它元素影响可忽略不计。综合考虑蒙脱石中可能存在的元素及含量,文中采用 KED 模式通过重复性分别考察了几种共存元素(Ca²⁺、Na⁺、Li⁺)对 As、Pb、Cd、Cu、Mg 混合溶液的影响,结果显示选用此种方法可以消除或减弱 LiO、NaH、Ca⁺⁺ 及其它双原子离子的干扰,用来同时测定蒙脱石散中的 As、Cd、Cu、Pb 和 Mg 是可靠的。

表 2 潜在干扰离子

Table 2 Potential interferences

元素	质量数	潜在干扰离子
As	74. 922	ArCl、Sm ⁺⁺ 、Nd ⁺⁺ 、Eu ⁺⁺
Cd	110. 904	MoO
Cu	62. 930	PO ₂
Pb	207. 977	
Mg	23. 985	LiO、NaH、Ti ⁺⁺ 、Ca ⁺⁺

2.3 内标元素的选择

内标法是一种间接或相对的校准方法,ICP-MS 法常用在线加入内标法,一是可以对待测溶液进行稀释,消除或减少样品的基体干扰;另一是内标元素与待测元素在测试过程中受影响一致,比值后可以对基体干扰进行系数校正,可有效克服仪器的漂移,保证测定的准确性。因此内标元素和浓度的选择就显得极其重要。内标元素需满足具有与待测元素相近的分子量和第一电离能、样品中不存在、不与被测样品发生化学反应等基本条件,因此本实验测定过程中选择⁴⁵Sc 为²⁴Mg 内标;⁷²Ge 为⁶⁵Cu、⁷⁵As 内标,¹¹⁵In 为¹¹⁴Cd 内标,²⁰⁹Bi 为²⁰⁸Pb 内标。内标浓度以其响应值(CPS)为参考依据,需满足 CPS 计数能达到上万,这样内标受干扰小,RSD 小,校正时对结果不确定度影响就小;但 CPS 计数又不能过大,内标元素计数与待测元素计数之比在两个量级范围

内为佳。综合文中待测元素的响应值,本实验选择内标元素浓度为 20 ng/mL。

2.4 方法检出限

在最佳实验条件下,以连续测定空白样品溶液 11 次响应值的 3 倍标准偏差(3S)所对应的待测元素浓度作为检出限。实验得到元素的方法检出限分别为 As 0. 048 μg/L、Cd 0. 033 μg/L、Cu 0. 042 μg/L、Pb 0. 021 μg/L、Mg 11. 808 μg/L。

2.5 方法定量限

以连续测定空白样品溶液 11 次响应值的约 10 倍标准偏差(10S)所对应的待测元素浓度作为定量限,并遵守“只舍不入”原则。实验得到元素的方法定量限为 As 0. 05 μg/L、Cd 0. 10 μg/L、Cu 1. 00 μg/L、Pb 1. 00 μg/L、Mg 100. 00 μg/L。

2.6 线性与范围

吸取不同浓度的待测元素溶液,以各元素的质量浓度(C,μg/L)为横坐标,以信号值(指待测元素和内标之间的 CPS 比值)为纵坐标(y)绘制标准曲线。结果表明,5 种元素的线性良好,相关系数(r)均不小于 0. 995,如表 3 所示。

表 3 5 种元素的线性方程及其线性相关系数

Table 3 Linear equation and its correlation coefficient of 5 elements

元素	线性范围/ (μg · L ⁻¹)	线性方程	线性相关系数 r
As	0~10	y=51. 047C+1. 996 8	0. 999 4
Cd	0~10	y=160. 71C-0. 005 2	1. 000 0
Cu	0~200	y=830. 27C+229. 69	1. 000 0
Pb	0~200	y=2 335. 1C+2 552. 1	0. 999 9
Mg	0~150	y=61 497C-298 385	0. 998 4

2.7 精密度考察

取待测样品溶液,连续进样 6 次,仪器测定的元素含量如表 4 所示。

表 4 精密度考察

Table 4 Precision test(n=6)

元素	测定值						平均值	RSD ¹⁾
As	5. 341	5. 070	5. 190	5. 478	5. 431	5. 445	5. 326	3. 1
Cd	0. 274	0. 264	0. 281	0. 291	0. 284	0. 299	0. 282	4. 4
Cu	10. 039	9. 995	10. 354	10. 071	10. 048	9. 926	10. 072	1. 5
Pb	56. 761	56. 443	56. 295	56. 432	55. 742	55. 642	56. 219	0. 78
Mg	76 136	77 069	75 554	74 988	75 444	75 648	75 806. 5	0. 95

注:1)单位为%。

由表 4 可知,被测元素的相对标准偏差(RSD) 0. 78%~4. 4%,由此可见方法的精密度良好。

2.8 加标回收实验

取加标溶液依次测定,As 的平均回收率为

89.2%, RSD=4.9%; Cd 的平均回收率为 101%, RSD=3.9%; Cu 的平均回收率为 101%, RSD=4.6%; Pb 的平均回收率为 110%, RSD=4.4%; Mg 的平均回收率为 99.8%, RSD=1.4%, 该方法的平均回收率整体较好, 说明该方法的准确度高。

2.9 实际样品测定

使用拟定的方法对国内外 8 个不同批次或不同品牌的蒙脱石散进行方法验证, 具体数据如表 5 所示。

表 5 8 个样品中 5 种元素含量检测结果
Table 5 Contents of 5 elements in 8 samples

样品	/(mg · kg ⁻¹)				
	As	Cd	Cu	Pb	Mg
蒙脱石散 1307018	1.764	-	9.495	20.527	22 398
蒙脱石散 1307028	2.001	-	8.626	19.606	22 021
蒙脱石散 1307038	2.024	-	8.153	18.710	21 284
蒙脱石散 1806028	2.792	-	2.960	18.336	24 074
蒙脱石散 1806038	2.580	-	3.315	18.626	24 958
Smecta® N05500	2.272	-	4.480	16.099	36 835
思密达® M14136	2.381	-	12.616	19.543	29 319
思密达® M11661	1.798	-	18.562	17.759	35 973

3 结论

对蒙脱石散样品进行微波消解后, 通过优化样品前处理方法、仪器参数选择等调试, 得到最佳的测试条件, 建立了一种简单高效、快速准确的蒙脱石散中 As、Cd、Cu、Pb、Mg 等 5 种金属元素含量的微波消解/ICP-MS 测量方法。通过对测量方法的实际样品测试评估, 表明该方法消耗样品和试剂量少, 前处理简便可靠, 测量结果具有较高的灵敏度、精密度和准确度, 可为蒙脱石散类药物的重金属含量检测提供技术支撑, 同时通过对蒙脱石散有效成分之一 (Mg) 的测定, 可以更好地控制药品的质量并对药品的服用安全性具有重要参考价值。

参考文献

- [1] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
LI Bing, YANG Hongxia. Principle and application of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.
- [2] 李莉, 赵桂莉. 微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定化学原料药中痕量钯含量[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(1): 6-9.
LI Li, ZHAO Guili. Determination of trace palladium in chemical bulk drug by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(1): 6-9.
- [3] 季伟. 重金属元素检测方法的研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(17): 35-37.
JI Wei. Research progress on detection methods of heavy metal elements[J]. Guangzhou Chemistry, 2014, 42(17): 35-37.
- [4] DATE A H, GRAY A L. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry[M]. LI J Y, transl. Beijing: Atomic Energy Press, 1998.
- [5] 宝力道, 乌兰其其格, 赵玉英. 电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 法测定蒙药巴特日中 17 种元素的含量[J]. 中国无机分析化学, 2016, 6(4): 1-3.
BAO Lidao, WU Lanqigige, ZHAO Yuying. Determination of seventeen elements in mongolian medicine Bateria by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(4): 1-3.
- [6] 魏洪敏, 甄长伟, 炼晓璐, 等. 微波消解-液相色谱-原子荧光光谱联用 (LC-AFS) 法测定稻米样品中砷形态[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(3): 4-9.
WEI Hongmin, ZHEN Changwei, LIAN Xiaolu, et al. Speciation analysis of arsenic in rice samples by microwave extraction coupled with high performance liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 4-9.
- [7] 王畅, 郭鹏然, 陈杭亭, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法在中药微量元素分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2009, 28(4): 501-508.
WANG Chang, GUO Pengran, CHEN Hangting, et al. Application of hydride generation atomic fluorescence spectrometry on analysis of trace metal elements in chinese traditional medicine[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(4): 501-508.
- [8] 肖爱冬, 秦平. 氢化物原子荧光光谱法测定生活饮用水中的铅[J]. 海峡预防医学杂志, 2007(3): 56-57.
XIAO Aidong, QIN Ping. Detection of lead from drinking water by using hydride generation atomic fluorescence spectrophotometry [J]. Strait Journal of Preventive Medicine, 2007(3): 56-57.
- [9] 魏洪敏, 炼晓璐, 甄长伟, 等. 火焰原子吸收法测定云母钛珠光颜料中 6 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 14-17.
WEI Hongmin, LIAN Xiaolu, ZHEN Changwei, et al. Determination of 6 heavy metals elements in mica titania pearlescent pigment by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 14-17.
- [10] 郭端梯. 火焰原子吸收法测定重金属时常见问题及处

- 理方法[J]. 江苏预防医学, 2009, 20(3): 63-64.
- GUO Ruiti. Common problems and their treatment in the determination of heavy metals by FAAS [J]. Jiangsu Journal of Preventive Medicine, 2009, 20(3): 63-64.
- [11] 于景娣, 何秀梅. ICP-AES 测定冶炼废水中七种杂质元素[J]. 环境化学, 2008, 27(2): 271-272.
- YU Jingdi, HE Xiumei. Determination of seven impurity elements in smelting wastewater by ICP-AES [J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(2): 271-272.
- [12] 朱小龙. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定钕铁硼磁体中铅含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 9-11.
- ZHU Xiaolong. Determination of heavy metal lead in neodymium-iron-boron with ICP-OES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 9-11.
- [13] 张玲帆, 王艳萍, 刘鑫, 等. ICP-OES 法快速检测药品中催化剂残留的 14 种重金属元素[J]. 分析测试学报, 2012, 31(4): 475-479.
- ZHANG Lingfan, WANG Yanping, LIU Xin, et al. Rapid determination of 14 heavy metal elements in catalyst residues in pharmaceuticals by ICP-OES[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(4): 475-479.
- [14] 徐萍萍. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定食用植物油中铅和砷的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 1-4.
- XU Pingping. Determination of lead and arsenic in edible vegetable oil by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 1-4.
- [15] 付娟, 张海弢, 杨素德, 等. 基于 ICP-MS 法分析九味熄风颗粒中 25 种重金属及微量元素[J]. 中草药, 2015, 46(21): 3185-3189.
- FU Juan, ZHANG Haitao, YANG Sude, et al. Analysis of 25 heavy metals and trace elements in jiuweixifeng granules by ICP-MS[J]. Chinese Herbal Medicines, 2015, 46(21): 3185-3189.
- [16] 韦慧强. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定沙虫中 10 种重金属[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 8-11.
- WEI Huiqiang. Determination of 10 kinds of heavy metal elements in Sipunculus Nudus by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 8-11.