

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.002

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定中药材中无机汞、甲基汞、乙基汞

孟珊¹ 刘晓明² 平惠娟¹ 段琼¹ 封淑华¹ 刘永利^{1*}

(1. 河北省药品医疗器械检验研究院, 石家庄 050200;
2. 河北省药品审评中心, 石家庄 050000)

摘要 为准确测定中药材中不同形态的汞含量,通过选用人工胃液作为提取液,经水浴加热提取后,以甲醇-乙酸铵为流动相,采用 C18 反相色谱柱对样品溶液进行分离,最后经电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定 3 种汞形态化合物的含量。建立了中药材中无机汞、甲基汞、乙基汞的高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)法的测定方法,结果表明,3 种汞形态化合物在 0.5~5 ng/mL 范围内均获得良好的线性关系,相关系数均大于 0.999。通过加标回收的方法进行准确性评价,加标回收率为 75.5%~118%,相对标准偏差 RSD 为 2.4%~9.7%。测定的 106 批次中药材中,均未检出甲基汞、乙基汞。无机汞检出率为 88.7%,合格率为 100%。方法能够准确、高效地测定中药材中 3 种汞形态化合物的含量。106 批次中药材中的汞存在形态主要是以无机汞为主。考察的 106 批次根及根茎类中药材中 3 种汞形态化合物的含量,积累了基础数据,为中药饮片的质量安全性监管提供技术支撑。

关键词 无机汞;甲基汞;乙基汞;HPLC-ICP-MS;中药材

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)05-0414-06

Determination of Inorganic Mercury, Methyl Mercury, Ethyl Mercury in Chinese Herbal Medicine by HPLC-ICP-MS

MENG Shan¹, LIU Xiaoming², PING Huijuan¹, DUAN Qiong¹, FENG Shuhua¹, LIU Yongli^{1*}

(1. Hebei Institute for Drug and Medical Device Control, Shijiazhuang, Hebei 050200, China;
2. Center for Medical Device Evaluation, Shijiazhuang, Hebei 050000, China)

Abstract In order to accurately determine the content of different forms of mercury in Chinese herbal medicines, the sample was extracted by artificial gastric juice in the water bath heating. Methanol-ammonium acetate as the mobile phase, using C18 reversed-phase chromatographic column separation of sample solution, finally the content of three different forms of mercury compounds were determined by ICP-MS. HPLC-ICP-MS was used to establish the method of simultaneous determination of inorganic mercury, methyl mercury, ethyl mercury in Chinese herbal medicine. The results of three different forms of

收稿日期:2022-08-30 修回日期:2022-10-22

基金项目:河北省中医药类科研项目(2019193)

作者简介:孟珊,女,副主任药师,主要从事药品、化妆品、保健食品质量安全分析研究。E-mail:msh8525@163.com

* 通信作者:刘永利,男,主任药师,主要从事药品标准制定与质量评价研究。E-mail:liuyongli2008@126.com

引用格式:孟珊,刘晓明,平惠娟,等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定中药材中无机汞、甲基汞、乙基汞[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 414-419.

MENG Shan, LIU Xiaoming, PING Huijuan, et al. Determination of Inorganic Mercury, Methyl Mercury, Ethyl Mercury in Chinese Herbal Medicine by HPLC-ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 414-419.

mercury compounds in 0.5—5 ng/mL range are good linear relationship, and the correlation coefficient were greater than 0.999. To evaluate the accuracy by the method of standard addition recovery, the recovery is 75.5%—118%, relative standard deviation(RSD) was 2.4%—9.7%. In 106 batches of Chinese herbal medicine, methyl mercury and ethyl mercury have not been detected. The detectable rate of inorganic mercury in samples was 88.7%, and the percent of pass is 100%. The method can accurately and efficiently determinate of the content of three different forms of mercury compounds in Chinese herbal medicine. The main mercury compound of 106 batches in Chinese herbal medicine is inorganic mercury as the existence form. To accumulate basic data and provide technical support for Chinese medicine Yinbian quality safety regulation, the content of 106 batches of 3 different forms of mercury compounds in Chinese herbal medicine were determined.

Keywords inorganic mercury; methyl mercury; ethyl mercury; HPLC-ICP-MS; Chinese herbal medicine

近几年的研究指出,中药材中重金属污染问题的关注度日益增强,根及根茎类中药材、全草类中药材的重金属污染情况相对较严重^[1-2]。汞及其化合物都具有高毒性,无机汞、甲基汞、乙基汞是自然界中汞存在的 3 种形态^[3-4]。汞的毒性取决于它的存在形态,有机汞主要会对中枢神经系统造成不可恢复的破坏,比如甲基汞能够引起不可逆的神经性破坏与基因破坏^[5]。无机汞的毒害作用,主要体现在对肾、肝和肠等器官的损害^[6]。而且无机汞会通过生物酶的作用甲基化生成毒性更强的甲基汞^[7]。随着检验检测技术的发展以及人民对质量安全性的更高追求,仅仅检验中药材中总汞含量已不能满足需求,汞的形态分析已经引起了很大的关注^[8]。

本研究选取中药材为研究对象,采用人工胃液作为提取液,经水浴加热提取样品,建立了 HPLC-ICP-MS 法测定中药材中 3 种汞形态化合物(无机汞、甲基汞、乙基汞)的检测方法。测定了 106 批次 6 种中药材中 3 种汞形态化合物的含量,并将测定结果进行了统计描述及分析,以期对中药饮片的质量安全性监管提供数据依据和技术支撑。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

选取根、根茎、块茎类 6 种中药材共计 106 批次的样品。其中板蓝根 19 批次,柴胡 20 批次,远志 24 批次,知母 16 批次,泽泻 17 批次,防风 10 批次,详见表 1。

硝酸、盐酸、乙酸铵均为优级纯,L-半胱氨酸(生化试剂)、无机汞、甲基汞、乙基汞 3 种汞形态化合物标准物质均购自中国计量科学研究院,调谐液 Ba、Bi、Ce、Co、In、Li、U 混合标准溶液(1 μg/L, Thermo SCIENTIFIC),超纯水由 Milli-Q 制水系统制得(电

阻率 18.2 MΩ·cm),用于配制所有标准溶液与样品溶液。

表 1 样品信息

Table 1 The information of samples

名称	药用部位	产地	批次/批	合计/批
板蓝根	根	内蒙古通辽市	10	19
		河北安国市	3	
		甘肃张掖市	6	
柴胡	根	山东济南章丘市	6	20
		河北承德市	11	
		湖北十堰市房县	3	
远志	根	山西洪洞县	18	24
		山西运城市	2	
		山西	4	
知母	根茎	河北保定市	16	16
泽泻	块茎	福建建瓯	11	17
		四川眉山市	6	
防风	根	内蒙古	10	10
总计/批				106

1.2 仪器设备

岛津 20A 液相色谱仪, ThermoFisher iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪, 超声波清洗仪, CEM MARS5 微波消解系统。

1.3 仪器工作条件

色谱柱: Agilent ZORBAX SB-C18 (5 μm, 4.6 mm×150 mm), 柱温 25 °C, 进样量 20 μL, 流速 1.0 mL/min。

流动相: 称取 1 g L-半胱氨酸、1.6 g 乙酸铵, 加水溶解, 加入 50 mL 甲醇, 用水定容至 1 L, 摇匀。

等离子体功率 1 550 W, 冷却气流速 14 L/min, 辅助气流速 0.8 L/min, 载气流速 1.07 L/min, 采样深度 5 mm, 雾化室温度 2.7 °C, Ni 采样锥、截取锥, 采用碰撞池技术(KED), 全定量分析模式, 氧化物 CeO/Ce<3.0%, 采集质量数²⁰²Hg, 积分时间 0.2 s,

采集时间 600 s。

1.4 实验方法

1.4.1 标准溶液配制

分别精密移取适量 3 种汞形态化合物标准溶液,用水溶解稀释配制成浓度为 1.0 mg/L(以 Hg 计)的混合标准溶液。将混合标准溶液用水逐级稀释成浓度范围为 0.5~5 ng/mL 标准系列溶液,仪器根据实验方法自动绘制标准工作曲线。

1.4.2 样品溶液制备

精密称取研磨均匀的样品粉末约 0.5 g(过 270 μm 筛),置于 25 mL 容量瓶中,加入约 20 mL 提取液(人工胃液/人工肠液),置 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 24 h,取出,静置至室温,定容至刻度,摇匀,室温下放置 2 h,取上清液,过 10 μm 滤膜过滤,即得。同法做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件优化

色谱柱选择:考察了不同品牌同一规格的色谱柱,资生堂 C18 与岛津 C18 柱虽然能分开 3 种汞形态化合物,但是无机汞色谱峰与甲基汞色谱峰分离度不能满足实验要求,且无机汞色谱峰存在拖尾情况。最终选择 Agilent ZORBAX SB-C18 色谱柱:5 μm ,4.6 mm \times 150 mm,能有效分离 3 种汞形态化合物,得到良好的分离效果,见图 1。

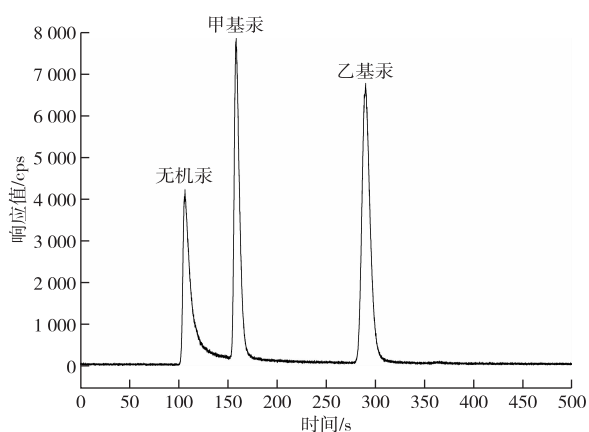


图 1 3 种汞形态化合物的 HPLC-ICP-MS 图谱

Figure 1 Chromatogram of three mercury species compounds by HPLC-ICP-MS.

流动相选择:考察了乙酸钠的浓度(0.01、0.02、0.04、0.06 mol/L)对色谱峰峰形等的影响,发现随着乙酸钠浓度的增大,无机汞的峰形变得尖锐且拖尾现象减弱。但是随着乙酸钠浓度增大,流动相使

用时间明显缩短。当浓度为 0.06 mol/L 时,流动相在 24 h 后就会析出盐分,堵塞色谱系统。因此在保证分离度及峰形的情况下,选取乙酸钠浓度为 0.02 mol/L。

2.2 样品前处理

2.2.1 提取液的选择

考察人工胃液和人工肠液作为提取液的提取效果,选取朱砂作为考察对象,采用加标回收的方式,以回收率考察提取率。两种提取液的测定结果(表 2)显示,朱砂中检出无机汞,未检出甲基汞和乙基汞。运用 SPSS21.0 对两种提取液测定样品结果进行两配对样本检验,结果表明人工胃液和人工肠液提取样品的测定结果渐进显著性(双侧)为 $0.027 < 0.05$,说明两种提取液的测定结果存在显著差异。由于朱砂中仅检出无机汞,因此在朱砂中进行了无机汞、甲基汞、乙基汞的加标回收实验,对两种提取液加标回收结果进行两配对样本检验,结果渐进显著性(双侧)分别为 0.028、0.027、0.027,均 < 0.05 ,说明两种提取液对 3 种汞形态化合物的提取效果存在显著差异。朱砂中,人工胃液提取样品无机汞含量均值为 76.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,人工肠液提取样品无机汞含量均值为 51.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$,结果相差 1.5 倍。样品加标回收率结果中,人工胃液对无机汞的提取率是人工肠液的 1.4 倍,甲基汞和乙基汞的提取率分别相差可达 1.7 倍。因此,在后续的实验中均采用人工胃液作为提取液来进行方法学验证,以及考察 106 批次中药材中无机汞、甲基汞、乙基汞的检出情况。

2.3 线性范围与检出限

取 3 种汞形态化合物在 0.5~5 ng/mL 线性范围内测定,线性相关系数均达到 0.999 以上。以各组标准溶液质量浓度为横坐标,各组峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

精密称定空白样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g),分别加入 0.06 mL 3 种汞形态化合物标准溶液(25 ng/mL),置于 25 mL 容量瓶中,以下操作同“样品溶液制备”。线性方程、相关系数及方法检出限见表 3。

2.4 加标回收与精密度实验

取空白样品,分别添加 3 种汞形态化合物的混合标准溶液,添加水平分别为 0.5、2.5 ng/mL,测定并计算回收率和精密度,回收率为 75.5%~118%,相对标准偏差 $\text{RSD}(n=6)$ 为 2.4%~9.7%。详见表 4。

表 2 两种提取液测定结果

Table 2 Results of determination in different extracted solutions

提取液	无机汞/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	甲基汞/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	乙基汞/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	无机汞回收率/ %	甲基汞回收率/ %	乙基汞回收率/ %
人工胃液	1	68.1	-	86.1	88.9	88.0
	2	87.2	-	94.8	89.4	90.0
	3	84.7	-	86.6	85.2	84.9
	4	77.8	-	89.1	90.1	89.6
	5	68.5	-	87.6	85.3	93.7
	6	73.4	-	92.3	87.8	85.2
	平均值	76.6	-	89.4	87.8	88.6
	RSD/%	10.6	-	3.9	2.4	3.7
人工肠液	1	62.1	-	65.9	50.6	50.8
	2	52.0	-	68.0	53.3	50.8
	3	49.5	-	62.8	46.2	51.5
	4	50.9	-	65.7	50.1	49.6
	5	55.0	-	70.1	55.3	53.7
	6	41.5	-	60.8	57.8	55.2
	平均值	51.8	-	65.6	52.2	51.9
	RSD/%	13.1	-	5.1	7.9	4.0

表 3 线性方程、方法检出限及相关系数

Table 3 Standard curves, correlation coefficients and method detection limits

元素	线性方程	线性范围/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	相关系数(R)	检出限/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	定量限/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
无机汞	$y = 9704.94x + 70.99$		0.999 8	0.003	0.01
甲基汞	$y = 14329.84x + 321.36$	0.5~5	0.999 9	0.003	0.01
乙基汞	$y = 12615.73x + 219.15$		0.999 6	0.003	0.01

表 4 回收率及精密度结果

Table 4 Results of recovery and precision

加标浓度/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	项目	无机汞		甲基汞		乙基汞	
		测定值/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%	测定值/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%	测定值/($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	回收率/%
0.5	1	0.498	99.6	0.464	92.8	0.440	88.0
	2	0.533	107	0.554	111	0.474	94.8
	3	0.521	104	0.590	118	0.482	96.4
	4	0.502	100	0.547	109	0.483	96.6
	5	0.523	105	0.480	96.0	0.404	80.8
	6	0.519	104	0.507	101	0.419	83.8
	平均值	0.516	103	0.524	105	0.450	90.1
	RSD/%		2.6		9.2		7.6
2	1	2.125	106	1.923	96.2	1.632	81.6
	2	2.133	107	2.296	115	1.887	94.4
	3	2.132	107	2.225	111	1.954	97.7
	4	2.173	109	2.329	117	1.928	96.4
	5	2.088	104	1.918	95.9	1.648	82.4
	6	2.025	101	1.920	96.0	1.568	78.4
	平均值	2.113	106	2.102	105	1.770	88.5
	RSD/%		2.4		9.6		9.7
5	1	4.802	96.0	4.806	96.1	3.774	75.5
	2	5.331	107	5.381	108	4.716	94.3
	3	5.178	104	5.155	103	4.730	94.6
	4	5.308	106	4.878	97.6	4.580	91.6
	5	4.774	95.5	4.849	97.0	3.702	84.0
	6	4.824	96.5	4.840	96.8	3.570	81.4
	平均值	5.036	101	4.985	99.7	4.179	86.9
	RSD/%		5.2		4.7		9.0

2.5 样品测定

选取了 6 种中药材共计 106 批次的样品进行无机汞、甲基汞、乙基汞的测定。106 批次中药材均未检出甲基汞和乙基汞;94 批次检出无机汞,检出率为 88.7%,合格率为 100%。无机汞的测定结果显示,19 批次板蓝根中,3 批次未检出无机汞,16 批次测定结果均符合《中国药典》(2020 年版)的要求,检出率为 84.2%,合格率为 100%;20 批次柴胡中,2 批次未检出无机汞,18 批次测定结果均符合《中国药典》(2020 年版)的要求,检出率为 90.0%,合格率为 100%;24 批次远志中,2 批次未检出无机汞,22 批次测定结果均符合《中国药典》(2020 年版)的要求,检出率为 91.7%,合格率为 100%;16 批次知母中,5 批次未检出无机汞,11 批次测定结果均符合《中国药典》(2020 年版)的要求,检出率为 68.8%,合格率为 100%;17 批次泽泻中,均检出无机汞,全部测定结果符合《中国药典》(2020 年版)的要求,检出率、合格率均为 100%;10 批次防风中,均检出无机汞,全部测定结果符合《中国药典》(2020 年版)的要求,检出率、合格率均为 100%。

为了对 106 批次 6 种中药材的无机汞测定结果的分布及集中趋势进行描述,运用 SPSS21.0 进行了统计分析。图 2 中测定结果的总体分布状况显示,106 批次样品结果中,测定最大值出现在知母;泽泻和防风样品中均检出无机汞;板蓝根、柴胡、远志测定结果分布态势相似。所有测定数据的中位值为 $10.587 \mu\text{g}/\text{kg}$,根据表 5 中测定结果的集中趋势描述性统计量,中位数小于 $10.587 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的是板蓝根、柴胡、远志,计算它们与 $10.587 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的 RSD 为 4.2%;中位数大于 $10.587 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的是知母、泽泻、防风,计算它们与 $10.587 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的 RSD 为 7.7%;说明知母、泽泻、防风测定结果距离中位值的离散程度更大。分别计算板蓝根、柴胡、远志的百分位数、中位数、均值等的描述性统计量 RSD,范围为 3.8%~12.2%,说明上述 3 种中药材的测定结果离散程度较小,证明它们的测定结果分布态势相似,这 3 种中药材的无机汞测定结果并没有随种类及产地发生相关性变化。

将所有测定结果中的检出数据利用箱图进行描述(图 3)。结果发现,6 种中药材的测定数据箱图不太一致,大多都呈现不对称性。结合多个独立样本的非参数检验统计分析,6 种中药材无机汞检出情况分布的渐进显著性为 0.000,小于 0.05,说明测定

结果存在显著差异,6 种中药材的无机汞污染情况存在差异性。图 3 中,知母的数据变异程度最大,出现两个点位的离群值即组内数据最大的两个值,说明这两个数值明显高于组内的其他数值。16 批次的知母均产自河北保定市,其 25% 位数显示未检出,且最大的两个数值为离群值,说明无机汞测定结果离散程度较大,样品中无机汞污染情况分布差异较大。17 批次泽泻的测定结果中,两个最大数值被判定为离群值,来自福建建瓯,反映出此地药材无机汞污染情况存在差异性。所有箱图中,远志的箱体最小,样品均来自山西的不同县市,说明这些县市的无机汞污染情况比较相似,没有出现省内的地域性差异。

有文献指出^[9-10],花类、叶类、全草类中药材与重金属的测定结果存在正相关。因此在后续的研究中,除了进一步增加根及根茎类中药材的样本数量,加大基础数据积累,还要增加全草类等中药材的汞形态化合物检测工作,探索不同种类中药材汞污染形态的分布概况。

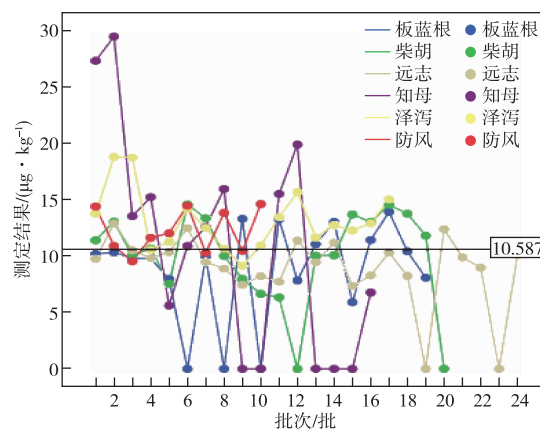


图 2 6 种中药材无机汞测定结果总体分布概况

Figure 2 General results of inorganic mercury in 6 kinds of Chinese herbal medicine.

表 5 6 种中药材中无机汞测定结果的描述性统计量

Table 5 Descriptive statistics of results of inorganic mercury in 6 kinds of Chinese herbal medicine

/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)						
名称	25%*	中位数	75%*	最小值	最大值	均值
板蓝根	7.861	9.962	11.457	0	13.964	8.777
柴胡	7.665	10.405	13.321	0	14.621	9.958
远志	8.250	9.640	10.504	0	12.941	8.990
知母	0	11.774	15.886	0	29.558	10.830
泽泻	11.142	12.780	14.643	9.169	18.849	13.231
防风	10.442	11.861	14.454	9.563	14.660	12.250

注: * 表示 4 分位间距。

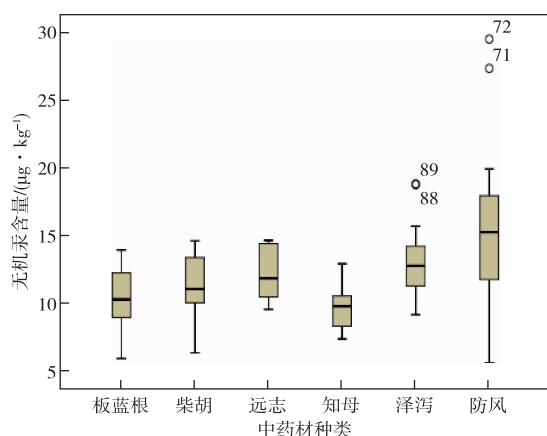


图 3 6 种中药材无机汞检出结果分布状况

Figure 3 Detected results of inorganic mercury in 6 kinds of Chinese herbal medicine.

3 结论

建立了中药材中无机汞、甲基汞、乙基汞 3 种汞形态化合物的 HPLC-ICP-MS 测定方法。通过对前处理方法、色谱条件等的优化,实现了 3 种汞形态化合物的高效、准确的定量分析。测定了 106 批次 6 种中药材,结果均未检出甲基汞和乙基汞;94 批次检出无机汞,检出率为 88.7%,合格率为 100%。结果表明,本方法能够准确、高效地测定中药材中 3 种汞形态化合物的含量,106 批次根及根茎类中药材中汞的主要存在形态是无机汞。

参考文献

- [1] 高山,李雪花,高钰博,等. 中药材果实、种子类药材中重金属含量的测定分析[J]. 福建分析测试, 2020, 29(1):23-30.
GAO Shan, LI Xuehua, GAO Yubo, et al. Determination and analysis of heavy metals in fruits and seeds of traditional Chinese medicine [J]. Fujian Analysis & Testing, 2020, 29(1): 23-30.
- [2] 左甜甜,张磊,王莹,等. 中药材及饮片中重金属及有害元素限量制定的探讨[J]. 药物分析杂志, 2020, 40(4): 688-692.
ZUO Tiantian, ZHANG Lei, WANG Ying, et al. Exploration of the limit of heavy metals and harmful elements in Chinese medicinal materials and decoction pieces [J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2020, 40(4): 688-692.
- [3] 刘洪旭,吴文晞,王丹红,等. 含朱砂中成药中甲基汞和乙基汞含量的 HPLC-ICP-MS 法检测[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(4): 873-874.
LIU Hongxu, WU Wenxi, WANG Danhong, et al. Determination of methyl mercury and ethyl mercury in traditional Chinese medicines containing cinnabar by HPLC-ICP-MS [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2012, 23(4): 873-874.
- [4] 李霞,王棚,罗丽卉,等. 湿法快速消解-原子荧光光谱法测定农产品中汞含量[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 41-45.
LI Xia, WANG Peng, LUO Lihui, et al. Determination of total mercury in agricultural products by rapid wet digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 41-45.
- [5] 韩旭,骆骄阳,刘秋桃,等. 矿物药中重金属与有害元素的形态及价态研究进展[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(23): 4552-4556.
HAN Xu, LUO Jiaoyang, LIU Qiutao, et al. Study on species and valence state of heavy metals and deleterious elements of mineral medicine [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2015, 40(23): 4552-4556.
- [6] 李婷,李俊,王帆,等. 低剂量汞对接触者周围神经系统的影响[J]. 中国卫生标准管理, 2018, 9(19): 7-9.
LI Ting, LI Jun, WANG Fan, et al. Changes in peripheral nervous system of workers exposed to low concentration of mercury [J]. China Health Standard Management, 2018, 9(19): 7-9.
- [7] 宋旭,孔维恒,高峰,等. HPLC-ICP-MS 法分析测定药用植物中的形态汞[J]. 现代仪器与医疗, 2013, 19(2): 1-4.
SONG Xu, KONG Weiheng, GAO Feng, et al. Determination of mercury species in chinese herbs by HPLC-ICP-MS [J]. Modern Instruments & Medical Treatment, 2013, 19(2): 1-4.
- [8] 祖文川,汪雨,李冰宁,等. ICP-MS 相关联用技术在食品元素形态分析中的应用及进展[J]. 质谱学报, 2013, 34(4): 248-252.
ZU Wenchuan, WANG Yu, LI Bingning, et al. The application and development of elemental speciation analysis in foods by ICP-MS related hyphenated technique [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(4): 248-252.
- [9] 叶静,马长宏,赵龙山. 50 批市售中药材中汞含量考察及结果分析[J]. 世界中医药, 2021, 16(6): 901-905.
YE Jing, MA Changhong, ZHAO Longshan. Investigation and analysis of Hg content in 50 batches of traditional Chinese medicine in the market [J]. World Chinese Medicine, 2021, 16(6): 901-905.
- [10] 许杨彪. 40 批中药材中 8 种有害元素的测定及比较研究[J]. 轻工科技, 2015(12): 143-144.
XU Yangbiao. The determination of the group of eight kinds of harmful elements in Chinese medicinal materials and comparative study [J]. Light Industry Science and Technology, 2015(12): 143-144.