

微波消解 – 电感耦合等离子体质谱仪测定 藏药黑果枸杞中 5 种元素含量^{*}

林丽^{1,2}, 晋玲^{1,2**}, 高素芳^{1,2}, 孙少伯¹, 陈红刚^{1,2}

(1. 甘肃中医药大学, 兰州 730000; 2. 中(藏)药资源研究所, 兰州 730000)

摘要 目的: 根据《中华人民共和国药典》(简称《中国药典》)通则 2321, 为黑果枸杞药材质量控制和安全用药提供可靠的依据。方法: 采用微波消解 – 电感耦合等离子体质谱法, 对 16 个不同产地黑果枸杞样品中铅、砷、镉、铜、锑 5 种元素含量进行测定, 并参照《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》展开评价。结果: 所测定 16 个不同产地黑果枸杞中铅、砷、镉、铜、锑含量大部分符合《中国药典》和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》限量标准。结论: 微波消解 – ICP-MS 法可快速测定黑果枸杞中 5 种元素含量。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱仪; 黑果枸杞; 重金属; 元素; 铅; 砷; 镉; 铜; 锑

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 0254-1793(2018)12-2135-06

doi: 10.16155/j.0254-1793.2018.12.12

Determination of five elements in *Lycium ruthenicum* by microwave digestion-ICP-MS^{*}

LIN li^{1,2}, JIN Ling^{1,2**}, GAO Su-fang^{1,2}, SUN Shao-bo¹, CHEN Hong-gang^{1,2}

(1. Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China;

2. (Tibet) Traditional Medicine Resources Institute, Lanzhou 730000, China)

Abstract Objective: According to the general chapter 2321 of *Chinese Pharmacopoeia*, to provide a reliable basis for the quality control and safe use of *Lycium ruthenicum*. **Methods:** Contents of five metals (Pb, As, Cd, Cu, and Sb) in *Lycium ruthenicum* from different habitats were determined by microwave digestion-ICP-MS. And the results were evaluated by *The Import and Export Green Industry Standard of Medicinal Plants and Preparation*. **Results:** A majority of the determination results of Pb, As, Cd, Cu, and Sb in 16 *L. ruthenicum* from different habitats were below the limit set by *Chinese Pharmacopoeia* and *The Import and Export Green Industry Standard of Medicinal Plants and Preparation*. **Conclusion:** Microwave digestion-ICP-MS can determine the

^{*} 国家中医药管理局中医药行业专项甘肃省代表性区域中药资源保护利用(2012070025-02); 2012 年甘肃省中医药管理局项目(GZK-2012-21); 甘肃省科技计划基础研究创新群体“甘肃省中藏药资源评价、保护与开发利用”(1606RJIA323); 中央财政引导地方科技创新平台项目“甘肃省中药资源与新产品开发平台建设”(2016-A-02)

^{**} 通信作者 Tel/Fax: (0931) 8722303, 13659428030; E-mail: zyxyj@163.com
第一作者 Tel: (0931) 8765369, 13919003328; E-mail: xrhlin@sina.com

content of five metals in *L. ruthenicum* quickly.

Keywords: microwave digestion; ICP-MS; *Lycium ruthenicum*; heavy mental; element; Pb; As; Cd; Cu; Sb

黑果枸杞 (*Lycium ruthenicum* Murr) 为茄科 (Solanaceae) 枸杞属植物,是我国西北荒漠地区一种特有的野生植物资源,主要分布于陕西北部、宁夏、甘肃、青海、新疆和内蒙等地^[1]。《四部医典》《晶珠本草》《维吾尔药志》等经典著作中记载,黑果枸杞具有润肝、健胃、抗衰、通经等作用,用于治疗心热病、心脏病、月经不调、停经等病症,在民间亦用于滋补强壮、明目及降压。随着人们对养生和健康重视程度的提高,药食同源的黑果枸杞越来越受到关注^[2-3]。由于环境的污染以及药材种类的自身特点,重金属含量超标已成为影响我国中药事业发展的重要问题。人体摄入受重金属污染的药物,在体内难以降解,容易蓄积,当蓄积到一定程度时,对人体危害极大,会导致各种疾病,尤其是对人体肝脏、肾脏、脑等一些重要的器官和组织造成非常大的损害,严重的会导致人体的癌变^[4-7]。有学者报道,中药的铅 (Pb)、镉 (Cd) 含量与临床的不良反应有一定关系,且含量越高,其副作用和不良反应就越明显,因此,建立一种有效的重金属检测方法对黑果枸杞的质量具有重要意义。中药重金属含量测定方法主要有紫外分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、电感耦合等离子体法等^[8-12],本实验采用微波消解法处理药材,使用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 进行黑果枸杞有害元素含量测定。微波消解具有消解时间短、样品污染小、操作简便等特点,而电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 能够同时快速检测多种元素,检测下限低,分析速度快,干扰少,精度高,在中药材有害元素检测中的应用也越来越广泛。本实验选用微波消解-ICP-MS 法,对 16 批黑果枸杞中 Pb、砷 (As)、Cd、铜 (Cu)、锑 (Sb) 5 种元素的含量进行检测,为黑果枸杞的质量控制与进一步研究提供科学依据。

1 仪器与试药

1.1 仪器 ICP-MS 7900, Agilent; 微波消解仪, MARS, CEM; 超纯水仪, D24 UV, MILLIPORE; 万分之一天平, MSE324S-OCE-DU, 赛多利斯。

1.2 试剂 硝酸 (色谱纯, 厂家: 上海展云化工有限公司, CAS: 7697-37-2)。标准品购自中国标准品网, As、Cd、Pb、锰混合标准溶液 CAS: GNM-M04033-2013, 质量浓度 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; 铋 (Bi)、镓、锗 (Ge)、铟 (In)、铯、

Sb、硒、碲混合标准溶液 CAS: GNM-M08133-2013, 质量浓度 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; Cu 元素标准溶液 CAS: GBW08615, 质量浓度 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.3 药材 本试验所研究的黑果枸杞样品信息见表 1。经甘肃中医药大学晋玲教授鉴定为茄科植物黑果枸杞的干燥果实,标本存放于甘肃中医药大学药标本室。

表 1 黑果枸杞的样品采集信息

Tab. 1 The collected information of *L. ruthenicum* samples

编号 (No.)	采集地点 (collected location)	采集时间 (collected time)
1	甘肃金塔县西坝乡 (Xiba Town, Jinta County, Gansu Province)	2013-09-06
2	青海格尔木市河西农场 (Hexi Farm, Golmud City, Qinghai Province)	2013-09-05
3	内蒙古额济纳旗东风镇 (Dongfeng Town, Ejina Banner, Inner Mongolia)	2013-09-05
4	甘肃金塔县东坝村 (Dongba Town, Jinta County, Gansu Province)	2013-09-05
5	甘肃酒泉金塔县羊井村 (Yangjing Town, Jinta County, Gansu Province)	2013-09-17
6	甘肃酒泉金塔县鼎新镇 (Dingxin Town, Jinta County, Gansu Province)	2013-09-05
7	柴达木 (Qaidam Basin, Qinghai Province)	2013-09-25
8	新疆阿勒泰地区 (Aletai Region, Xinjiang Autonomous Region)	2013-09-15
9	青海海西州 (Haixi State, Qinghai Province)	2013-09-25
10	甘肃临夏永靖县 (Yongjing County, Gansu Province)	2013-09-13
11	甘肃酒泉金塔县碱滩 (Jiantan, Jinta County, Gansu Province)	2013-09-06
12	甘肃酒泉金塔县大庄子乡 (Dazhuangzi Town, Jinta County, Gansu Province)	2013-09-05
13	新疆和田地区 (Hetian Region, Xinjiang Autonomous Region)	2013-09-15
14	甘肃张掖高台县合黎乡 (Heli Town, Gaotai County, Gansu Province)	2013-09-04
15	甘肃张掖高台县新坝乡 (Xinba Town, Gaotai County, Gansu Province)	2013-09-07
16	甘肃肃南明花乡上井村 (Shangjing Town, Sunan County, Gansu Province)	2013-09-07

2 方法与结果

2.1 ICP-MS 测定 工作条件见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数

Tab. 2 Operating parameters of ICP-MS

设定项 (item)	设定条件 (condition)
功率 (power)/W	1 500
冷却气 (Ar) 流量 [cooling gas (Ar) flow]/(L·min ⁻¹)	15.0
辅助气 (Ar) 流量 [auxiliary gas (Ar) flow]/(L·min ⁻¹)	1.0
雾化气 (Ar) 流量 [nebulizer (Ar) flow]/(L·min ⁻¹)	1.0
采样锥 (Ni) 孔径 [sampling cone (Ni) aperture]/min	1
截取锥 (Ni) 孔径 [pick up cone (Ni) aperture]/min	0.45
信号采集模式 (signal acquisition mode)	跳峰 (jump peak)
扫描次数 (number of scans)	40
停留时间 (秒)/通道 [(dwell time/s)/channel]	0.02
每个质量通道数 (each quality channel number)	3
总采集时间 (total acquisition time)/s	0.06

2.2 微波消解仪 工作参数见表 3。

表 3 微波消解仪的工作参数

Tab. 3 Working parameters of microwave digestion

消解 步骤 (step)	最大功率 (maximum power)/W	功率 使用率 (power usage)/%	爬升时间 (climb time)/min	消解温度 (digestion temperature) /°C	保持时间 (keeping time)/min
1	300	5	5	120	10
2	500	5	5	120	10
3	800	10	10	180	15

2.3 标准溶液的配制及标准曲线的绘制 用微量移液器精密量取 Pb、As、Cd、Cu、Sb 混合标准溶液适量, 用 10 % 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含 Pb、As、Sb 0、1、5、10、20 ng, 含 Cd 0、0.5、2.5、5、10 ng, 含 Cu 0、50、100、200、500 ng 的系列浓度混合溶液。用 ICP-MS 检测 Pb、Cd、As、Cu、Sb 不同梯度的混合标准溶液各元素的相对信号强度。以各元素含量为横坐标,

元素相对信号强度为纵坐标, 绘制各元素的标准工作曲线, 计算回归方程及相关系数。结果见表 4。

表 4 5 种元素线性关系

Tab. 4 Linear relationship of five elements

元素 (element)	回归方程 (regression equation)	相关系数 (r^2) (correlation coefficient)	检出限 (detection limit)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Pb	$Y=3\ 685X+222.4$	0.999 4	0.036
Cd	$Y=2\ 964x+106.2$	1.000	0.022
As	$Y=594.3X+136.8$	0.999 8	0.058
Cu	$Y=861.6X+138.7$	1.000	0.024
Sb	$Y=2\ 416X+457.2$	0.999 6	0.043

2.4 方法检测下限 ICP-MS 检测不同梯度的 Pb、Cd、As、Cu、Sb 标准溶液, 连续检测 20 次, 计算每个样品待测元素的标准偏差, 以标准偏差对含量作关系曲线, 以 3 倍标准偏差对应的浓度表示方法检测下限。结果见表 4。

2.5 内标溶液的制备 精密量取锗、铟、铋单元素标准溶液适量, 超纯水稀释制成每 1 mL 各含 1 μg 的混合溶液, 即得。

2.6 精密度 同一内标溶液每天 9 时和 17 时分别测量 1 次, 连续测量 20 d, 计算批内 RSD。配制 2 份内标溶液, 每天测 1 次, 连续测 20 d, 计算批间 RSD。统计分析总的标准误差。RSD $\leq 5\%$, 见表 5。表明该方法精密度高, 数据可靠性程度高。

表 5 精密度试验 RSD 统计分析 (%)

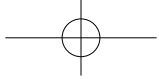
Tab. 5 Statistical analysis of variation
coefficient of precision test

序号 (serial number)	项目 (project)	批内 (intra- batch)	批间 (inter- batch)	日间 (inter- day)	平均 (mean)
1	Bi	2.3	3.8	1.4	2.4
2	Ge	4.2	3.5	2.7	3.4
3	In	3.4	2.1	2.7	2.6

2.7 准确度 内标溶液连续进样 6 次, 求测得值的绝对误差, 以绝对误差的均值比内标溶液浓度的比值表示测量方法的准确度。结果在 2.6%~3.3% 之间, 表明该检测方法的准确度高。

2.8 重复性

将 1 号样品 (甘肃金塔县西坝乡) 按 “2.10” 项下



能平行制备 6 份,按照 ICP-MS 测定工作条件,选取 ^{63}Cu 、 ^{75}As 、 ^{114}Cd 、 ^{208}Pb 为同位素,其中 ^{63}Cu 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 为内标, ^{114}Cd 以 ^{115}In 为内标, ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标,

上机检测。分别计算 Pb、Cd、As、Cu、Sb 5 种元素的标准偏差、平均值及 RSD。结果显示 $\text{RSD} \leq 5\%$,表明本次实验方法的重复性好。如表 6 所示。

表 6 重复性试验结果分析

Tab. 6 Analysis of repeatability experiment results

序号 (No.)	项目 (project)	Pb	Cd	As	Cu	Sb
1	SD	0.014	0.007	0.003	0.536	0
2	平均值 (mean)/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.417	0.271	0.125	19.865	0
3	RSD/%	0.033	0.027	0.021	0.027	0

2.9 加样回收率试验

取样本 1,在样本 1 中分别加入“2.3”项下配制的标准溶液,最终配制 3 个梯度的标准溶液与样本

的混合溶液,每样本测量 3 次,求回收率和 RSD。结果显示回收率良好。见表 7。

表 7 加样回收率实验结果

Tab. 7 Recoveries test results

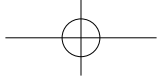
元素 (element)	样本含量 (content)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量 (added)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测得值 (found)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 (recovery)/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	RSD/% $n=3$
Pb	0.417	0.1	0.512	95.0	6.2
	0.417	0.5	0.896	95.8	3.5
	0.417	1	1.463	104.6	4.4
Cd	0.271	0.25	0.524	101.2	3.6
	0.271	0.5	0.785	102.8	5.2
	0.271	1	1.227	95.6	4.7
As	0.125	0.1	0.226	101.0	4.1
	0.125	0.5	0.631	101.2	5.3
	0.125	1	1.225	110.0	2.7
Cu	19.865	5	25.054	103.8	4.9
	19.865	10	30.106	102.4	4.2
	19.865	20	40.073	101.0	5.1
Sb	0	0.1	0.102	102.0	2.9
	0	0.5	0.477	95.4	3.2
	0	1	1.021	102.1	2.8

2.10 样品含量测定 材料去除杂质,清水冲洗,洗去尘土及蚜虫分泌物,置 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热 8~10 h 烘干,冷却备用。分别精密称取 0.400 0 g 处理好的黑果枸杞样品,各 3 份,于聚四氟乙烯消解罐中,加硝酸 4 mL,超纯水 4 mL,置于微波消解仪内按“2.2”项下条件消解。消解完全后,消解液冷却至 60 $^{\circ}\text{C}$ 以下,泄压,取出消解罐,放冷,将消解液转入 50 mL 量瓶中,用少量超纯水洗涤消解罐 3 次,洗

液合并于量瓶中,摇匀备用,同时做试剂空白。上机检测。

3 结果

按表 2 所设定的仪器工作条件,选取 ^{63}Cu 、 ^{75}As 、 ^{114}Cd 、 ^{208}Pb 为同位素,其中 ^{63}Cu 、 ^{75}As 以 ^{72}Ge 为内标, ^{114}Cd 以 ^{115}In 为内标, ^{208}Pb 以 ^{209}Bi 作为内标,分别对 16 个不同地区黑果枸杞中所含 5 种元素进行测定。结果如表 8 所示。

表 8 16 个产地黑果枸杞中 5 种元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)Tab. 8 The content of five metals in *L. ruthenicum* from different habitats

样品编号 (No.)	样品量 (sample weight) /g	As	Cd	Cu	Pb	Sb
1	0.462	0.125	0.271	19.865	0.417	0
2	0.382	0	0.923	69.117	2.271	0
3	0.369	0.230	0.698	47.371	17.642	3.659
4	0.336	0.804	13.118	51.719	17.217	0
5	0.362	0	20.463	84.261	1.492	0
6	0.416	0	13.42	120.379	5.733	0
7	0.404	0.526	0.229	67.395	8.441	0
8	0.322	1.009	0.085	16.452	0	0
9	0.408	0	0.38	42.917	15.956	0
10	0.351	0	0.256	83.412	0.912	0
11	0.35	0	0.043	49.314	10.814	0
12	0.359	0	0.021	21.943	0.481	0
13	0.492	0	0.147	44.080	0.351	0
14	0.349	0.774	0.236	29.069	1.075	0
15	0.388	0	0.090	22.352	2.004	0
16	0.389	0	0.257	23.425	0	0

4 讨论与结论

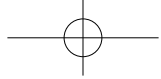
4.1 讨论 《中国药典》2015 年版以及《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中规定: $\text{Pb} \leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Cu} \leq 20.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{As} \leq 2.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由实验结果可以看出: 黑果枸杞 16 个产地, As 元素都在规定范围内, 未超出标准, 其中有 10 个地区未检测出 As 元素, 且新疆阿勒泰地区 As 含量最高为 $1.009 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cd 元素有 10 个地区含量超标, 其中甘肃酒泉金塔县东坝村、甘肃酒泉金塔县羊井村、甘肃酒泉金塔县鼎新镇 3 个地区含量最高, 分别为 13.118 、 20.463 、 $13.420 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cu 元素只有 2 个地区未超过标准, 4 个地区刚过标准限量, 10 个地区严重超标, 其中以甘肃酒泉金塔县鼎新镇最为严重, 高达 $120.377 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Pb 元素有 10 个地区未超标, 其中 2 个地区新疆阿勒泰和甘肃肃南明花未检测到; Sb 元素 16 个产地中只有内蒙古额济纳旗东风镇方城村检出, 含量为 $3.658 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其余地区均未检出。

由实验结果可发现, 16 个产地的黑果枸杞, 有 14 个产地 Cu 元素含量超标, 未超标 2 个地区也接近限量。Cu 与人体健康关系密切, Cu 元素虽然是重金

属元素, 但却是人体不能缺少的微量元素之一, Cu 是机体内蛋白质和酶的重要组成部分, 许多重要的酶需要微量 Cu 的参与和活化, 成年人体内, 每千克体重中, Cu 含量大约为 $1.4 \sim 2.1 \text{ mg}$; 血液中 Cu 的含量约为 $1.0 \sim 1.5 \text{ mg}$, 对于维持身体健康和器官的正常运行却不可缺少。所以超标的 Cu 元素对人体健康有利还是有弊需要进一步验证, 人体每日服用定量黑果枸杞及其制品的量也需要规范。

Sb 元素 16 个产地中只有内蒙古额济纳旗东风镇检出, 含量为 $3.658 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其余地区均未检出。另一方面, 《中国药典》2015 年版和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》没有关于 Sb 元素的限量标准。在《中华人民共和国国家标准污水综合排放标准》, Sb 属于第一类污染物, 其最高允许排放浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经实验表明, Sb 元素最小致死量 (大鼠, 腹腔) 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。所以 Sb 元素的含量限量需做进一步的规范化, 对黑果枸杞品质影响度需要进一步研究。

黑果枸杞重金属含量超标的原因可能有: ①地区土壤因素。例如 Cd 元素在金塔地区含量超标最为严重, 这个可能与本地区土壤有关。据报道重金属



Cd 的毒害效应与土壤中的重金属 Cd 向植物地上部分运输有关^[13-15], 而土壤中的是否超标, 现正在研究中。其余地区未超标或刚过限量; ②环境污染: 例如 Sb 元素只在内蒙古额济纳旗东风镇检出, 其污染原因可能是其生长土壤或灌溉用水受重金属污染, 导致黑果枸杞中检出 Sb 元素; ③植物富集作用: 某些植物对金属具有富集作用, 黑果枸杞对金属元素是否具有富集作用以及作用的强弱需要进一步验证。

4.2 结论 本实验建立微波消解-ICP-MS 法测定黑果枸杞中 5 种元素的方法, 微波消解较干法灰化法与湿法消解法相比具有快捷, 简便, 效率高, 溶剂使用量少, 金属元素未经高温或强酸造成损失, 成分提取较完全等特点; 而 ICP-MS 具有同时快速检测多种元素, 检出限低, 分析速度快, 干扰少, 精度高等特点。所测定 16 个不同产地黑果枸杞中重金属元素 Pb、As、Cd、Cu、Sb 含量大部分符合《中国药典》(2015 年版) 和《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》项下规定的限量标准, 但也有超标。微波消解-ICP-MS 法可快速测定黑果枸杞中 5 种重金属元素含量, 可为黑果枸杞进一步研究提供一定的依据, 充分说明 ICP-MS 法是研究黑果枸杞中金属元素等微量元素含量的有效方法。

参考文献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志. 第 67 卷第 1 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 10
Chinese Academy of Sciences, Chinese Ethnography Editorial Board. Chinese Flora: sixty-seventh volume, Vol I [M]. Beijing: Science Press, 1978: 10
- [2] 艾则孜江·艾尔肯, 田志浩, 冯孟鑫, 等. 黑果枸杞质量标准研究 [J]. 西北药学杂志, 2015, 30(3): 236
AI ZZJ, AEK, TIAN ZH, FENG MX, *et al.* Research on the quality standard of *Lycium ruthenicum* Murray [J]. Northwest Pharm J, 2015, 30(3): 236
- [3] 新疆生物土壤沙漠研究所. 新疆中草药 [M]. 乌鲁木齐: 新疆人民出版社, 1976: 326
Xinjiang Institute of Biological Soil Desert. Xinjiang Chinese Herbal Medicine [M]. Urumqi: Xinjiang People's Publishing House, 1976: 326
- [4] 陆龙根. 植物类中药材中砷镉和铅的含量及安全性评 [J]. 微量元素与健康, 2003, 20(1): 51
LU LG. Content and safety assessment of arsenic, cadmium and lead in plant Chinese medicinal materials [J]. Trace Elements Health, 2003, 20(1): 51
- [5] 梁琼芳. 中药不良反应与铅、镉含量关系研究 [J]. 广东微量元素科学, 1997, 4(5): 53
LIANG QF. Study on the relation between harmful reaction of traditional Chinese medicine and the content of Pb and Cd [J]. Guangdong Trace Elements Sci, 1997, 4(5): 53
- [6] 刘杰. 镉的毒性和毒理学研究进展 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1998, 16(1): 2
LIU J. Development of toxicity and toxicology of cadmium [J]. China J Occup Health Diseases, 1998, 16(1): 2
- [7] 曹洪斌, 申明金. 中药重金属元素测定方法的研究进展 [J]. 西北药学杂志, 2016, 31(6): 654
CAO HB, SHEN MJ. Research Progress in the Determination of Heavy Metal Elements in Traditional Chinese Medicine [J]. Northwest Pharm J, 2016, 31(6): 654
- [8] 胡忻. 电感耦合等离子体质谱在环境领域的应用 [J]. 化学分析计量, 2009, 18(2): 84.
HU Y. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental fields [J]. Chem Anal Meter, 2009, 18(2): 84
- [9] 陈佳, 乔菲, 金红宇, 等. ICP-MS 法测定马钱子中重金属及有害元素含量的不确定度评定 [J]. 药物分析杂志, 2013, 33(12): 2176
CHEN J, QIAO F, JIN HY, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of heavy metals and harmful elements in strychnos nuxica by ICP-MS [J]. Chin J Pharm Anal, 2013, 33(12): 2176
- [10] 李春盈, 张玉英. ICP-MS 法测定板蓝根颗粒中重金属及有害元素的含量并分析其来源 [J]. 华西药学杂志, 2012, 27(2): 187
LI CY, ZHANG YY. Determination of heavy metals and harmful elements in radix isatidis granules by ICP-MS and analysis of their sources [J]. West China J Pharm, 2012, 27(2): 187
- [11] 谭镭, 吕昊, 詹雁, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定金银花和白芷中 5 种有害重金属元素 [J]. 中国测试, 2009, 35(6): 78
TAN L, LÜ H, ZHAN Y, *et al.* Determination of five harmful heavy metal elements in honeysuckle and angelica by microwave digestion-ICP-MS [J]. China Test, 2009, 35(6): 78
- [12] 温慧敏, 陈晓辉, 董婷霞, 等. ICP-MS 法测定 4 种中药材中重金属含量 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(16): 1314
WEN HM, CHEN XH, DONG TX, *et al.* Determination of heavy metals in four Chinese medicinal materials by ICP-MS [J]. China J Chin Mater Med, 2006, 31(16): 1314
- [13] WATANABE T, BROADLEY MR, JANSEN S, *et al.* Evolutionary control of leaf element composition in plants [J]. New Phytol, 2007, 174(3): 516
- [14] LIU F, TANG Y, DU R, *et al.* Root foraging for zinc and cadmium requirement in the Zn/Cd hyperaccumulator plant *Sedum alfredii* [J]. Plant Soil, 2010, 327(1-2): 365
- [15] 薛永, 王苑娜, 姚泉洪, 等. 植物对土壤重金属镉抗性的研究进展 [J]. 生态环境学报, 2014, 23(3): 528.
XUE Y, WANG YY, YAO QH, *et al.* Research progress of plants resistance to heavy metal Cd in soil [J]. Ecol Envir Sci, 2014, 23(3): 528

(本文于 2018 年 5 月 15 日修改回)