

电感耦合等离子体质谱法测定谷类产品中 7 种元素

学生

崔淑敏¹, 王 通², 潘梦一¹, 李培洋¹, 张冠锡³, 宋美荣¹, 李 伟¹, 杜利敏^{3*}

(1. 河南农业大学 理学院, 郑州 450002; 2. 众平检测有限公司, 河南 许昌 461100;

3. 郑州市疾病预防控制中心, 郑州 450007)

摘 要: 为建立准确、快速地同时测定谷类产品中微量重金属元素含量的方法, 采用电感耦合等离子体质谱法测定藜麦和绿豆芽等谷类产品中砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁等 7 种微量重金属元素。以硝酸和双氧水消解样品, 调谐优化仪器分析条件, 砷、镉、铜、锰和铁等 5 种元素选用 KED 模式, 铅和镉选用 STD 模式, 以标准曲线法进行测定。结果显示: 砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁的线性回归方程分别为 $y = 1.49 \times 10^2 x + 0$, $y = 3.06 \times 10^2 x + 0$, $y = 1.026 7 \times 10^4 x + 0$, $y = 1.029 \times 10^3 x + 0$, $y = 1.088 \times 10^3 x + 0$, $y = 2.67 \times 10^2 x + 0$ 和 $y = 3.4 \times 10^1 x + 0$; 砷、镉、铅、锰和铜的线性范围均为 $0.10 \sim 800.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 锌的线性范围为 $5.00 \sim 300.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 铁的线性范围为 $5.00 \sim 800.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 相关系数均在 $0.999 4 \sim 0.999 6$ 之间; 检出限在 $6.8 \times 10^{-6} \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间; 相对标准偏差 ($n=6$) 在 $0.26\% \sim 13.1\%$ 之间; 回收率在 $89.2\% \sim 107\%$ 之间。该方法满足同时对藜麦和绿豆芽等谷类产品中砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁等 7 种元素的快速准确测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 测定; 谷类产品; 微量重金属元素

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1003-4978(2024)01-0088-06

DOI:10.15991/j.cnki.411100.2024.01.009

Determination of Seven Elements in Cereal Products by ICP-MS

CUI Shumin¹, WANG Tong², PAN Mengyi¹, LI Peiyang¹, ZHANG Guanxi³,

SONG Meirong¹, LI Wei¹, DU Limin^{3*}

(1. College of Sciences, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. Zhongping Testing Co., Ltd., Henan Xuchang 461100, China; 3. Zhengzhou Center for Disease Control and Prevention, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: To establish an accurate and rapid determination method of trace heavy metal elements in cereal products, seven trace heavy metal elements (As, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Fe) in cereal products, such as quinoa and mung bean sprouts, were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The samples were digested with nitric acid and hydrogen peroxide and the instrument analysis conditions were optimized. As, Mn, Cu, Zn, and Fe were determined by KED mode, while Pb and Cd were determined by STD mode. These seven elements were determined by the standard curve method. As shown by the results, the linear regression equations for As, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, and Fe were $y = 1.49 \times 10^2 x + 0$, $y = 3.06 \times 10^2 x + 0$, $y = 1.026 7 \times 10^4 x + 0$, $y = 1.029 \times 10^3 x + 0$, $y = 1.088 \times 10^3 x + 0$, $y = 2.67 \times 10^2 x + 0$, $y = 3.4 \times 10^1 x + 0$, respectively; the linear range of As, Cd, Pb, Mn, and Cu was 0.10 to $800.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, that of Zn was 5.00 to $300.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, and that of Fe was 5.00 to $800.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; the correlation coefficients were between $0.999 4$ and $0.999 6$; the detection limits ($3s/k$) varied from 6.8×10^{-6} to $2.6 \times 10^{-2} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; RSDs ($n=6$) ranged from 0.26% to 13.1% and the recoveries of samples were $89.2\% \sim 107\%$. This method is suitable for the accurate and rapid determination of As, Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, and Fe in cereal products such as quinoa and mung bean sprouts.

Key words: ICP-MS; determination; cereal products; trace heavy metal elements

收稿日期: 2022-07-10

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21972038); 国家重点研发计划项目(2021YFA071670003-2)

作者简介: 崔淑敏(1970-), 女, 河南平顶山人, 副教授。研究方向: 光谱分析。

* 通信作者, E-mail: du36396@163.com

0 引言

食品中微量元素含量的测定对食品安全控制和维持人体健康有重要意义^[1]。谷类产品在我国居民食品消费中占比很大,其安全问题备受关注^[2]。研究表明,农田土壤重金属元素会经过农作物并经过食物链最终影响人体健康,诱导机体出现各种恶性疾病^[3-4]。因此,建立准确、快速地测定谷类产品中微量重金属元素含量的方法,对保证食品安全有重要意义^[2]。

谷类产品中的重金属元素种类多、含量低^[5-7],常用测定方法有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等多种方法^[8-11]。其中,ICP-MS法与其他方法相比,具有线性范围宽、检出限低和可多元素同时分析等优点^[12-15]。ICP-MS法测定谷类产品中多种元素含量的报道有许多^[1-2],但是用ICP-MS法同时测定藜麦与绿豆芽等谷类产品中砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁等7种元素的含量尚未见报道。本文选用硝酸+双氧水消解,探讨用ICP-MS法同时测定藜麦、绿豆芽、绿豆、大红豆、小米、黄豆和黑豆等谷类产品中砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁等7种元素的含量,建立快速、准确的测定方法。

1 材料与方法

1.1 仪器、材料与试剂

NexlON 1000 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

19 种元素混合标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):银、铝、砷、硼、钡、铍、镉、铬、铜、铁、锰、钼、钠、镍、铅、锑、硒、铊和锌均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁的单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心):各为 $1\,000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

混合内标溶液(美国 AccuStandard 公司):钪、铈、铟、铊和铪均为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

质谱调谐液(美国 PerkinElmer 公司):铍、铈、铁、铟、锂、镁、铅和铀均为 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

浓硝酸(电子级),过氧化氢(优级纯),氩气($\geq 99.995\%$),纯净水(娃哈哈)。

试验所测藜麦、绿豆、大红豆、小米、黄豆和黑豆均为购自大型超市的不同品牌,绿豆芽为本实验室用所购绿豆在不同条件培养下自制。

1.2 混合标准溶液系列的配制

以 19 种元素混合标准溶液为母液,加入固定量的混合内标溶液,用 $2\% \text{HNO}_3$ 溶液逐级稀释配制 0.10 、 0.20 、 0.50 、 1.00 、 2.50 、 5.00 、 10.00 、 20.00 、 50.00 、 100.0 、 200.0 、 300.0 、 400.0 、 500.0 、 600.0 、 700.0 和 $800.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 17 个浓度的混合标准溶液系列。

1.3 仪器工作条件

射频功率 $1\,600 \text{ W}$;雾化气流量、等离子体气流量和辅助气流量分别为 0.92 、 15.00 和 $1.20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; Torch-H: 0.38 mm ; Torch-V: 0.27 mm ;氩气流量为 $3.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;进样速度为 42 r/min ;采样时间:自动;进样时间为 35 s ;重复测定次数 3 次。

1.4 试验方法

将藜麦、绿豆芽、绿豆、大红豆、小米、黄豆和黑豆样品用水洗净,置于 70°C 烘箱中 6 h 烘干。分别用破壁机研碎,过 60 目筛,取过筛粉末 $1.000\,0 \text{ g}$ 置于小烧杯中,加入 10 mL 浓硝酸,浸泡 12 h 。在电热板上缓慢升温,从 60°C 开始每隔 0.5 h 升高 5°C ,达到 95°C 后恒温 6 h ,蒸发至近干,室温冷却,加入 1.0 mL 过氧化氢,加热至沸腾,冷却,加入 5.0 mL 浓硝酸,加入纯净水稀释,过滤,滤液中加入 $125 \mu\text{L}$ 混合内标溶液,移入 250 mL 容量瓶中,用纯净水定容,此即为样品待测液。用质谱调谐液对仪器进行最优化调试后,以 $2\% \text{HNO}_3$ 溶液为空白溶液进行测定。

2 结果与分析

2.1 消解条件的选择

谷物中含有有机物,通常采用硝酸、硝酸+过氧化氢或硝酸+高氯酸作为消解试剂。考虑到高氯酸易引入氯元素而影响测定的准确度、样品须消解完全和空白值宜低等因素,选择使用硝酸+过氧化氢作为消解试

剂.通过多次试验发现,使用 10 mL 浓硝酸和 1.0 mL 过氧化氢,按照 1.4 中的消解方法,可以完全消解 1.000 0 g 样品.

2.2 待测元素质荷比的选择

待测元素的测定结果会受到同位素、多原子离子、(氢)氧化物和二价离子等质谱干扰的影响^[13],故要选择干扰较小的同位素作为测定同位素^[16].试验最终选择 7 种元素的质荷比(m/z)分别为:砷(75)、镉(111)、铅(208)、锰(55)、铜(63)、锌(66)和铁(57).

2.3 测定模式的选择

ICP-MS 仪常用的测定模式有:STD 模式和 KED 模式.前者灵敏度高于后者^[16],但 STD 模式下 As 和 Fe 等元素易受到多原子的干扰,导致测定结果偏高,而 KED 模式可消除这种影响^[17].试验综合考虑灵敏度和质谱干扰的抑制等因素,锌、砷、铜、锰和铁等 5 种元素选用 KED 模式,铅和镉选用 STD 模式.

2.4 标准曲线和检出限

分别测定空白溶液和 17 个浓度的混合标准溶液系列.连续测定 $0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液 20 次,计算检出限($3s/k$),各元素的线性参数和检出限见表 1.

表 1 线性参数和检出限
Tab.1 Linear parameters and detection limits

元素	内标元素	线性范围 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数	检出限 $\omega/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
⁷⁵ As	⁸⁹ Y	0.10~800.0	$y=1.49 \times 10^2 x + 0$	0.999 6	8.6×10^{-5}
¹¹¹ Cd	¹¹⁵ In	0.10~800.0	$y=3.06 \times 10^2 x + 0$	0.999 6	7.1×10^{-5}
²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi	0.10~800.0	$y=1.026 7 \times 10^4 x + 0$	0.999 6	6.8×10^{-6}
⁵⁵ Mn	⁸⁹ Y	0.10~800.0	$y=1.029 \times 10^3 x + 0$	0.999 6	1.3×10^{-5}
⁶³ Cu	⁸⁹ Y	0.10~800.0	$y=1.088 \times 10^3 x + 0$	0.999 5	7.4×10^{-6}
⁶⁶ Zn	⁸⁹ Y	5.00~300.0	$y=2.67 \times 10^2 x + 0$	0.999 6	2.5×10^{-5}
⁵⁷ Fe	⁸⁹ Y	5.00~800.0	$y=3.4 \times 10^1 x + 0$	0.999 4	2.6×10^{-2}

由表 1 可知,所测各元素的线性关系良好,线性范围宽,检出限很低,均符合食品安全国家标准 GB5009.268—2016 对检出限的要求,满足谷类产品中 7 种元素的检测分析要求.这也显示出 KED 模式虽然可导致锌、砷、铜、锰和铁的检出限增大^[17],但这 5 种元素的检出限均在 $7.4 \times 10^{-6} \sim 2.6 \times 10^{-2} \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,仍然满足检测分析要求.

2.5 精密度与准确度

2.5.1 精密度测定

分别测定藜麦、绿豆芽、绿豆、大红豆、小米、黄豆和黑豆样品中的砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁等 7 种元素,平行测定 6 次,分析结果见表 2,相对标准偏差(RSD)见表 3.

表 2 样品分析结果($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Tab.2 Analytical results of the samples ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	测定值								
	藜麦	绿豆芽-1	绿豆芽-2	绿豆-1	绿豆-2	大红豆	小米	黄豆	黑豆
As	0.241	0.670	1.232	0.801	0.214	0.957	0.562	0.681	1.443
Cd	0.031	0.037	0.208	0.015	0.031	0.037	0.018	0.020	0.018
Pb	0.278	0.444	2.556	0.442	0.235	0.598	0.412	0.473	0.529
Mn	44.021	13.060	20.710	22.435	15.602	19.254	20.309	35.248	36.687
Cu	7.448	13.610	13.216	12.538	12.759	12.442	9.539	13.890	12.029
Zn	33.510	35.392	40.708	35.670	33.144	33.356	35.189	34.456	35.293
Fe	67.595	85.176	78.105	93.288	62.383	134.725	79.731	87.504	102.386

由表 2 可见,所测各种谷类样品中 7 种元素含量范围分别为:砷含量在 $0.214 \sim 1.443 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;镉含量最低,在 $0.015 \sim 0.208 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;铅含量在 $0.235 \sim 2.556 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;锰含量在 $13.060 \sim 44.021 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;铜含量在 $7.448 \sim 13.890 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;锌含量在 $33.144 \sim 40.708 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间;铁含量最高,在 $67.595 \sim 134.725 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间.所测谷类产品样品中的砷、镉、铅、锰、铜、锌和铁等 7 种元

素均为微量元素,其中砷、镉和铅含量普遍较低,尤其是镉含量比其他元素低得多,而铁、锌和锰含量普遍较高.这表明各种谷类产品生长过程中对同一种微量元素的吸收情况比较一致,对锌、铁和锰元素的吸收率较高,对砷、镉和铅元素的吸收率较低.铁、锌和锰是维持人体健康的重要元素,砷、镉和铅常是有害元素,这样的吸收率表明人们日常生活中食用谷类产品有益健康.

表3 各元素的相对标准偏差(%)

Tab.3 RSD of each element (%)

元素	RSD								
	藜麦	绿豆芽-1	绿豆芽-2	绿豆-1	绿豆-2	大红豆	小米	黄豆	黑豆
As	4.6	4.1	2.3	1.4	3.1	1.5	3.2	1.7	2.2
Cd	6.0	12.6	4.2	13.1	6.9	9.9	7.7	9.6	9.9
Pb	0.82	0.60	0.44	0.58	0.68	0.63	0.26	0.82	1.4
Mn	0.96	1.7	0.83	0.94	1.6	0.42	0.82	1.2	1.3
Cu	0.83	0.80	1.1	0.85	1.1	0.82	0.89	0.82	1.1
Zn	0.96	1.2	0.92	0.73	0.92	0.78	0.89	0.75	1.1
Fe	0.83	0.97	1.8	0.70	1.6	0.76	1.1	1.3	1.1

由表3可见,7种元素的RSD在0.26%~13.1%之间,表明该方法的精密度良好,满足实际样品测定要求.其中砷、铅、镉、铜、锌和铁的RSD在0.26%~4.6%之间;镉的RSD在4.2%~13.1%之间,与其他6种元素的RSD相比偏高,这可能与镉含量比其他元素含量低得多有关.

2.5.2 准确度测定

用各元素的单元素标准溶液对绿豆-1样品待测液的4倍稀释液进行加标回收试验,结果见表4.

表4 回收试验结果

Tab.4 Results of tests for recovery

元素	含量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定总量 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 / %
As	0.801 2	100	107.480	107
		160	163.886	102
Cd	0.015 2	100	97.68	97.7
Pb	0.442	100	89.594	89.2
Mn	22.435	100	129.319	107
		160	185.521	102
Cu	12.538	100	110.199	97.7
		160	161.065	92.8
Zn	35.670	100	127.901	92.2
Fe	93.288	100	197.089	104
		160	240.397	91.9

由表4可知,所测7种元素的回收率在89.2%~107%之间,均满足实验要求,表明该方法准确度较高.

3 结论

通过ICP-MS法对藜麦、绿豆芽、绿豆、大红豆、小米、黄豆和黑豆等谷类样品中砷、镉、铅、镉、铜、锌和铁等7种微量重金属元素含量的测定,建立了适用于同时测定藜麦和绿豆芽等谷类产品中上述7种元素的快速准确检测方法.本方法线性范围宽、线性关系良好、精密度好、准确度高且检出限低,可用于藜麦和绿豆芽等谷类产品的测定,可为监测食品安全和培育更高营养价值的谷物产品提供检测技术的参考与数据支持.

参考文献:

- [1] 韩张雄,马娅妮,陶秋丽,等.微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定小麦中铜、锌、镉、镍和铅[J].理化检验-化学分册,2013, 49(10): 1199-1201.
HAN Z X, MA Y N, Tao Q L, et al. ICP-MS Determination of Cu, Zn, Cd, Ni and Pb in wheat with microwave assisted sample digestion[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2013, 49(10): 1199-1201.
- [2] 李优琴,吕康,倪晓璐,等.电感耦合等离子体(ICP-MS)法测定谷类产品中8种重金属元素[J].中国无机分析化学,2022,

- 12(1): 20-25.
- LI Y Q, LYU K, NI X L, et al. Determination of eight heavy metals in cereal products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 20-25.
- [3] 欧阳文婷. 农田土壤重金属污染及综合治理研究[J]. 资源节约与环保, 2021(7): 26-27.
- OUYANG W T. Research on farmland soil heavy metal pollution and comprehensive control[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2021(7): 26-27.
- [4] 李新元. 我国农田土壤重金属污染及其防治策略研究进展[J]. 价值工程, 2021(17): 55-56.
- LI X Y. Research progress of heavy metal pollution in farmland soil and its prevention and control strategies in China[J]. Value Engineering, 2021(17): 55-56.
- [5] 陆美斌, 王步军, 李静梅, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定谷物中重金属含量的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(8): 2234-2237.
- LU M B, WANG B J, LI J M, et al. Research of heavy metals determination in cereals by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(8): 2234-2237.
- [6] 冯娜娜, 高良敏. 煤矿修复区黄豆重金属含量状况及健康风险评估[J]. 广东农业科学, 2011(16): 137-138.
- FENG N N, GAO L M. Heavy metal content status and health risk assessment of soybean in coal mine restoration area[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2011(16): 137-138.
- [7] 张国郁, 赵玉英, 郑庆福, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定黑豆和红小豆中 15 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 47-49.
- ZHANG G Y, ZHAO Y Y, ZHENG Q F, et al. Determination of the fifteen elements in the black beans and small red beans by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 47-49.
- [8] 李松, 黎国兰, 李林波, 等. 火焰原子吸收光谱法测定煤矸石土种植的农作物中金属元素含量[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48(3): 325-327.
- LI S, LI G L, LI L B, et al. FAAS determination of metal elements in crops grown in coal gangue soil[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (PartB: Chemical Analysis), 2012, 48(3): 325-327.
- [9] 朱圣芳, 田丽萍, 张天义, 等. 原子荧光光谱法测定不同产地油莎豆中重金属含量[J]. 中国现代应用药学, 2012, 29(8): 707-711.
- ZHU S F, TIAN L P, ZHANG T Y, et al. Determination of heavy metal content in cyperus esculentus from different habitats by atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2012, 29(8): 707-711.
- [10] 杨光明, 戴衍朋, 李强, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定镰形棘豆及其炭品中的微量元素[J]. 中华中医药学刊, 2009, 27(12): 2545-2546.
- YANG G M, DAI Y P, LI Q, et al. Simultaneous determination of trace elements in herb and carbonic herb of oxytropis falcata by ICP-AES[J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2009, 27(12): 2545-2546.
- [11] 孟莉, 许亚丽, 夏曾润, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定谷类食品中的 4 种硒形态[J]. 分析科学学报, 2021, 37(6): 843-846.
- MENG L, XU Y L, XIA C R, et al. Determination of selenium species in cereals by high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2021, 37(6): 843-846.
- [12] 朱红玉, 李云飞, 张薇, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定普洱生茶中 10 种矿质元素并结合化学计量法用于溯源茶产地[J]. 理化检验-化学分册, 2022, 58(1): 45-50.
- ZHU H Y, LI Y F, ZHANG W, et al. ICP-MS determination of 10 mineral elements in Pu-Erh raw tea and origin traceability of Pu-Erh raw tea combined with chemometry method [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (PartB: Chemical Analysis), 2022, 58(1): 45-50.
- [13] 李建荣, 舒士倡, 张学玲, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定枸杞中 22 种痕量元素[J]. 理化检验-化学分册, 2021, 57(3): 278-282.
- LI J R, SHU S C, ZHANG X L, et al. Determination of 22 trace elements in barbary wolfberry fruit by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (PartB: Chemical Analysis), 2021, 57(3): 278-282.
- [14] LIU L, LIU Z, YANG Y B, et al. Determination of 21 inorganic elements in urine samples by ICP-MS using KED system [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(4): 1262-1266.

- [15] THABIT TAMER M A M, SHOKR SHOKR A, ELGEDDAWY DALIA I H, et al. Determination of heavy metals in wheat and barley grains using ICP-MS/MS[J]. Journal of AOAC International, 2020, 103(5): 1277-1281.
- [16] 徐进力,邢夏,唐瑞玲,等.动能歧视模式 ICP-MS 测定地球化学样品中 14 种痕量元素[J].岩矿测试,2019, 38(4): 394-402.
- XU J L, XING X, TANG R L, et al. Determination of 14 trace elements in geochemical samples by ICP-MS using kinetic energy discrimination mode[J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(4): 394-402.
- [17] 李浩洋,刘恭源,李云松,等.电感耦合等离子体质谱法测定可食性油墨中的 13 种化学元素[J].理化检验-化学分册, 2017, 53(3): 284-288.
- LI H Y, LIU G Y, LI Y S, et al. Determination of thirteen chemical elements in edible ink by ICP-MS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (PartB: Chemical Analysis), 2017, 53(3): 284-288.

责任编辑:李圆圆