

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.001

微敞开体系-石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻米中 8 种重金属

江棋^{1,2,3} 彭锦芬^{1,2,3} 陈楚国^{1,2,3} 李蕾⁴ 邓腾灏博^{1,2,3}
陈永坚⁴ 赵沛华^{1,2,3} 文典^{1,2,3} 杜瑞英^{1,2,3*}

1. 广东省农业科学院 农业质量标准与监测技术研究所, 广州 510640;
2. 农业农村部农产品质量安全风险评估实验室(广州), 广州 510640;
3. 广东省农产品质量安全风险评估重点实验室, 广州 510640;
4. 广东农科监测科技有限公司, 广州 510640)

摘要 为了提高稻米中重金属的检测效率,建立了一种微敞开体系-石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定稻米中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 等 8 种重金属的方法。研究了影响稻米中 Hg 测定准确性的因素,并确定了稻米最佳称样量和酸定容体系。结果表明,稻米中蛋白质是影响 Hg 测定准确度的重要因素,选用 0.4 g 作为称样量可以减轻稻米中蛋白质对 Hg 测定的影响, HNO₃ (1%) + HCl (1%) 混合溶液定容能有效提高 Hg 回收率。经过大米标准物质和实际样品验证,可以同时准确测定 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb,检出限、正确度、精密度和效率能满足大批量稻米中 8 种重金属的监测需求。

关键词 重金属;稻米;多元素分析;微敞开体系;ICP-MS

中图分类号:O657.63 TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)05-0407-07

Determination of 8 Heavy Metals in Rice by ICP-MS with Micro-open Graphite Digestion

JIANG Qi^{1,2,3}, PENG Jinfen^{1,2,3}, CHEN Chuguo^{1,2,3}, LI Lei⁴, DENG Tenghaobo^{1,2,3},
CHEN Yongjian⁴, ZHAO Peihua^{1,2,3}, WEN Dian^{1,2,3}, DU Ruiying^{1,2,3*}

1. Institute of Quality Standard and Monitoring Technology for Agro-products of Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China;
2. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products (Guangzhou), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, P. R. China, Guangzhou, Guangdong 510640, China;
3. Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Agro-products (Guangzhou), Guangdong Province, Guangzhou, Guangdong 510640, China;
4. Guangdong Agricultural Monitoring Technology Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510640, China)

收稿日期:2022-07-26 修回日期:2022-10-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41807475,41701369);国家农产品质量安全风险评估计划项目(GJFP2019036)

作者简介:江棋,男,实习研究员,主要从事农产品质量安全研究。E-mail:1262790501@qq.com

* 通信作者:杜瑞英,女,研究员,主要从事农产品质量安全研究。E-mail:duruiying@163.com

引用格式:江棋,彭锦芬,陈楚国,等.微敞开体系-石墨消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻米中 8 种重金属[J].中国无机分析化学,2023,13(5):407-413.

JIANG Qi, PENG Jinfen, CHEN Chuguo, et al. Determination of 8 Heavy Metals in Rice by ICP-MS with Micro-open Graphite Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 407-413.

Abstract A micro-open graphite digestion coupled with ICP-MS for simultaneous determination of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb in rice was established in order to improve the detection efficiency of heavy metals in rice. The determination factors affecting the accuracy of Hg in rice were studied, and the weight of rice and acid volume system were optimized in this work. The results showed that protein in rice was an important factor affecting the accuracy of Hg determination, and weighing quantity of 0.4 g can reduce the effect of protein in rice on Hg determination, and the $\text{HNO}_3(1\%) + \text{HCl}(1\%)$ mixed solution can effectively improve the recovery of Hg. According to the rice reference materials and actual sample digestion, the method could accurately determine the content of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb in rice simultaneously. The low detection limit, high accuracy and precision of this method can meet the monitoring needs of 8 heavy metals in large quantities of rice.

Keywords heavy metals; rice; multi-element analysis; micro-open; ICP-MS

水稻是我国主要粮食作物,全国约 60%的人口以大米为食^[1]。我国土壤受到一定程度重金属污染^[2],相对其他作物,水稻更容易富集土壤中重金属,从而对人体健康产生危害^[3-5]。DU 等^[6]采集了湖南湘江流域稻田 146 个水稻样品,发现 60%的样品中 Cd 含量超过国家安全限量值。朱亮亮等^[7]采集了贵州铜仁地区 230 组农田土壤及对应的水稻,发现稻米中 Hg、As 和 Cd 含量,超标率分别为 19.1%、15.7%、3.04%。林承奇等^[8]研究发现福建西南地区稻米样品中 Cd、Ni、Cu 含量,超标率分别为 8.9%、4.4%、2.2%。近年来,国家对水稻重金属污染日渐重视,在全国农产品产地土壤重金属污染普查、全国农用地土壤污染状况详查、农产品产地土壤环境质量例行监测任务中,均将水稻中 8 种重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Hg 作为重点监测对象,对水稻样品的准确、高效检测技术提出了更高要求。

样品前处理是食品中重金属检测技术的关键,前处理的好坏直接关系到检测结果的准确性。电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)具有检出限低、精密度高、多元素同时测定的优点,被广泛应用于食品、土壤中微量及痕量元素的测定^[9-10]。我国现行食品安全国家标准《食品中多元素的测定》(GB 5009.268—2016)规定了 ICP-MS 法作为食品中 Cd、Pb、Cr、As、Hg 等元素测定的第一法,与之匹配的前处理方法为微波消解法和压力罐消解法。微波消解法具有消解快速、元素挥发损失小、试剂用量少的优点,但存在高压、样品量小、操作繁琐等不足,仪器和消解管价格昂贵,且需另外配置赶酸器赶酸^[11],不能大批量处理,需要进行人工赶酸,成本较高。压力罐消解使用烘箱作为加热装置,价格低,但压力罐本身价格高,消解时间长,操作繁琐且需额外赶酸,且高压条件操作有一定危险^[12]。两种方法均不适合大批

量样品的准确快速测定。

在前期参与全国产地重金属普查、农用地土壤详查大批量水稻样品检测任务中,本课题组开发了一种用于水稻中 8 种重金属 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Hg 准确高效测定的检测技术,该技术通过重新设计的缩小管盖孔径的消解管,并添加 Au 溶液提高 Hg 的回收率,使消解最高温度提高至 210 °C,大幅提升消解速率的同时有效降低元素挥发。该技术作为本课题建立的重金属系列检测方法“微敞开消解体系”的组成部分,已发布成为团体标准 T/GDNB 48—2021《水稻中铬、镍、铜、锌、砷、镉、汞、铅的测定微敞开石墨消解-电感耦合等离子体质谱法》,并得到广泛应用。在方法的多次实践中发现米粉称样量多会影响 Hg 的测定回收率,影响结果准确性。为解决这个问题,探究了这一现象产生的原因,并通过实验优化了称样量、酸定容体系,为水稻中重金属的测定提供了一个准确、快速、简单的方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和材料

7900x ICP-MS(美国安捷伦),ED54 itouch 石墨消解仪(莱伯泰科,中国),Milli-Q 超纯水处理系统(密理博,美国),万分之一天平(梅特勒-托利多,美国),定制聚四氟乙烯消解管(高 10 cm,直径 3 cm,管盖侧方带 1 个直径约 0.8 mm 排气孔),玛瑙研磨仪(德国 SIEBTECHNIK),尼龙筛孔径 0.45 mm。

硝酸(超纯,美国 Fisher),盐酸、高氯酸(优级纯,广州试剂厂),含¹⁰³Rh 混合内标溶液(安捷伦,美国),GBW10010a(GSB-1a)大米标准物质(中国地球物理地球化学勘察研究所),多元素混合标准溶液(安捷伦,美国),汞单元素标准溶液、金单元素标准

溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

奶粉(脱脂奶粉)、淀粉、油粘米、珍珠米、糯米,均在市场购买。

1.2 样品制备

分别取油粘米、珍珠米、糯米各 200 g,用玛瑙研磨仪磨细,过 0.45 mm 筛,装入密封袋备用。

1.3 仪器工作参数

ICP-MS 采用高基体进样系统增强 ICP-MS 的耐酸度与时间稳定性,KED 碰撞模式去除多原子干扰,ICP-MS 的工作参数为扫描次数 50 次,每个样品重复读数 3 次,射频功率 1 500 W,采样深度 8 mm,载气流量 0.55 L/min,稀释气流量为 0.5 L/min,氦气流量 4.7 mL/min。

1.4 溶液配制

7 种元素混合标准溶液:准确移取 0.5 mL 多元素混合标准储备溶液(100 mg/L),配制浓度为 1 000 $\mu\text{g/L}$ 标准使用液,然后吸取适量的标准使用液(1 000 $\mu\text{g/L}$),用 2% HNO_3 溶液逐级稀释配制成 0、1、2、5、10、50、100、500 $\mu\text{g/L}$ 系列的标准溶液。

汞标准溶液:移取适量的 100 $\mu\text{g/L}$ 汞标准使用液,用 2% HNO_3 和 40 $\mu\text{g/L}$ 的金混合溶液逐级稀释配成 0、0.1、0.2、0.5、1、2、3 $\mu\text{g/L}$ 系列的标准溶液。

1% HNO_3 + 1% HCl 混合溶液:先往 1 L 试剂瓶中加入 980 mL 超纯水,然后分别取 10 mL 硝酸与 10 mL 盐酸缓慢加入试剂瓶中,摇匀。

5% HCl + 1 $\mu\text{g/mL}$ Au 混合溶液:先往 1 L 试剂瓶中加入 949 mL 超纯水,然后分别取 50 mL 盐酸与 1 mL 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 金溶液缓慢加入试剂瓶中。

1.5 样品前处理方法

称取 0.4 g(精确至 0.000 1 g)样品于消解管中,加入 8 mL 硝酸-高氯酸混合酸(体积比 4:1),然后加入 100 μL 金溶液(10 $\mu\text{g/mL}$),加盖放入石墨消解仪中。设定三阶升温程序:1)10 min 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min;2)10 min 升温至 150 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min;3)10 min 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$,保持 90 min。然后沿管壁加入 5 mL 的超纯水,210 $^{\circ}\text{C}$ 下继续加盖焖煮 10 min。消解管取出冷却,用管底敲击桌面数次,将盖上液滴震落入管中,将管中溶液转移并用 1% HNO_3 + 1% HCl 混合酸定容至 25 mL 塑料比色管中,摇匀静置 20 min,以 Rh^{103} 为内标上 ICP-MS 仪测定。将 7 种重金属混合标准溶液和汞标准溶液依次注入仪器后,逐个检测样品,每针进样后采用 5%

HCl + Au(1 $\mu\text{g/mL}$)混合溶液冲洗 5 s 以上,清除管路汞残留。

2 结果与讨论

实验发现,在测定 8 种重金属元素时,汞元素要求的条件相对苛刻,故以汞元素为例选择实验条件。

2.1 稻米成分对汞测定的影响

重金属检测的基体干扰主要源于样品中有机物^[13],淀粉与蛋白质是稻米中两种最主要的成分^[14]。为探究影响 Hg 回收率的因素,选用淀粉含量高的玉米淀粉、蛋白质含量高的奶粉与大米粉作对比,按实验方法进行样品前处理,其中消解结束后转移使用 2% HNO_3 定容,其他步骤不变,添加低、中、高三个浓度梯度 4、20、60 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进行加标回收实验,结果表明(图 1),淀粉中三个浓度梯度 Hg 加标回收率依次为 90.3%、91.9%、99.2%,米粉为 80.6%、90.0%、92.7%,淀粉回收率均优于米粉,而奶粉仅为 42.4%、76.9%、77.7%,明显低于淀粉和米粉的回收率,结果表明蛋白质是影响 Hg 测定准确性的主要因素。由于未发现其他学者有同类结论,分析其原因可能是蛋白质在消解过程中与汞离子生成硫化物沉淀,其具体作用机理还需进一步研究。

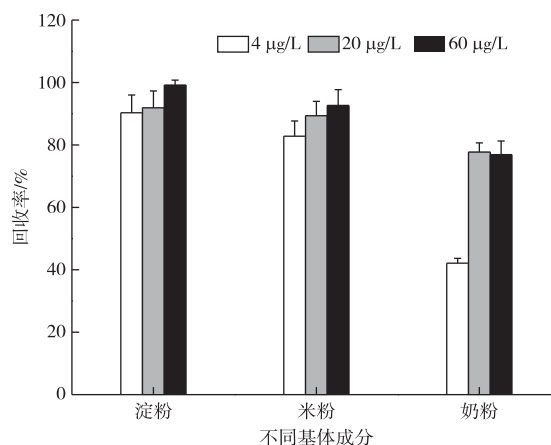


图 1 稻米成分对汞测定的影响

Figure 1 Effects of rice composition on determination of mercury.

2.2 不同称样量对汞测定的影响

实验中发现,可通过减少米粉称样量,来降低蛋白质对 Hg 回收率的影响,而样品量过低时,则会导致检测结果精密度较差。为得到合适的称样量,选择三种不同稻米(油粘米、珍珠米、糯米)作为研究对象,设置 5 个称样量梯度(0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 g),按实验方法进行样品前处理,其他步骤不

变。每个样品添加低、中、高三个浓度梯度 4、20、60 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进行加标回收实验,结果如图 2 所示。从图 2 可知,三种稻米测定结果趋势基本一致。当样品量为 0.30、0.35、0.40 g 时,油粘米、珍珠米、糯米中汞加标回收率均较好,称样量为 0.30 g 时,三种大米的回收率分别为 88%~93%、90%~104%、87.6%~92%;称样量为 0.35 g 时,三种大米的回收率分别为 91.9%~103%、90.3%~99.7%、90.4%~94.3%;称样量为 0.4 g 时,三种大米的回收率分别为 91.1%~99.4%、95.9%~104.6%、88.2%~96.3%;样品称样量超过 0.4 g 时,三种稻米中汞加标回收率均显著降低,低浓度加

标下降尤为明显,其中油粘米与珍珠米在 0.5 g 称样量下低浓度汞加标回收率低于 70%。结果表明,减少称样量能有效降低米粉中蛋白质干扰,当样品 Hg 含量较低时,影响尤为明显。陈小燕等^[15]研究了虾粉不同称样量(0.10、0.15、0.20、0.25、0.50、1.0 g)对总砷测定的影响,发现样品称样量为 0.10~0.25 g 时,样品中总砷含量趋于稳定,样品称样量大于 0.50 g 时,总砷含量显著降低。这可能是随着称样量的增加,导致了基体效应的增加,进而对测定结果造成了干扰。考虑稻米中的汞一般为痕量级,称样量过少缺乏代表性,导致测定误差较大^[16-17],因此选择最佳称样量为 0.40 g。

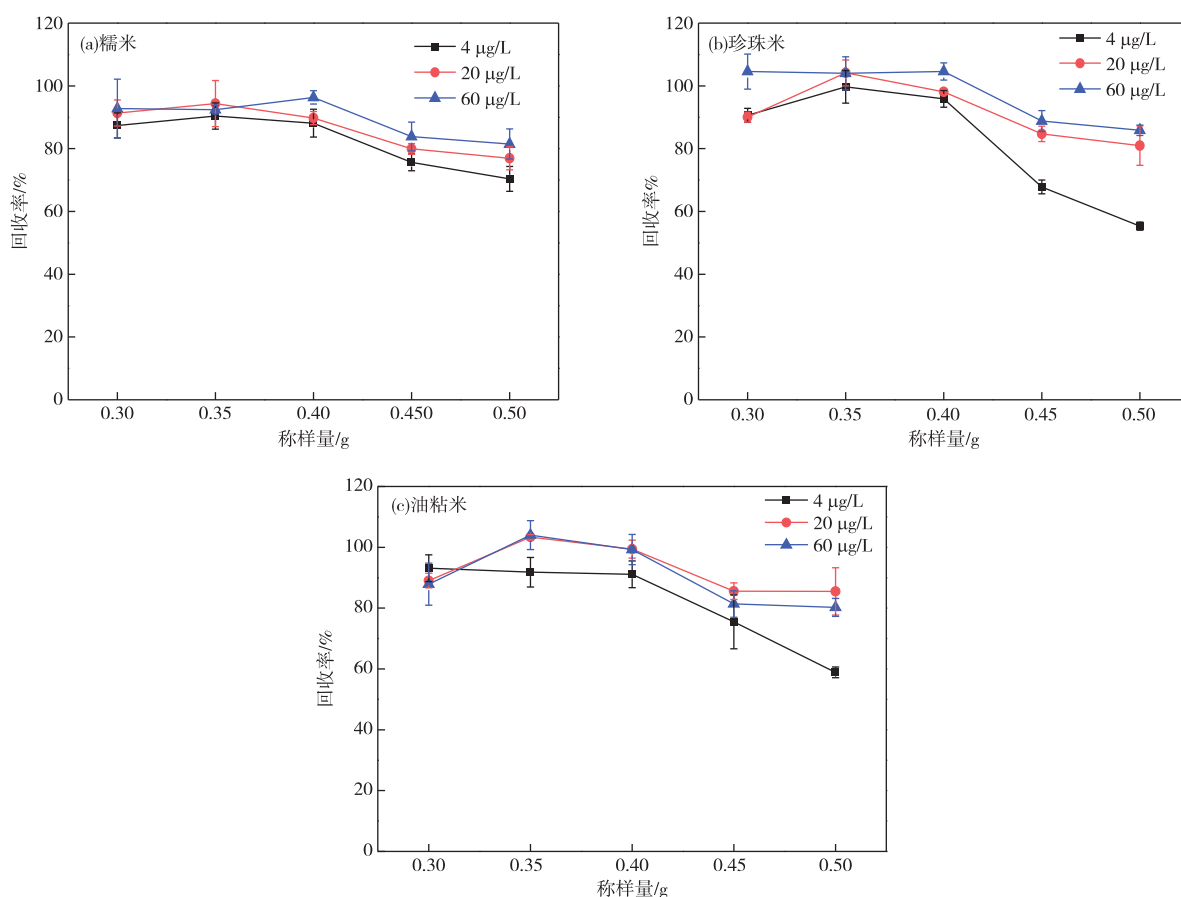


图 2 不同称样量对汞测定的影响

Figure 2 Effects of different sample sizes on determination of mercury.

2.3 不同酸定容体系对汞测定的影响

酸定容体系的选择对痕量汞的测定有一定影响,研究发现 5% HNO_3 溶液中添加微量的盐酸比单独用 5% HNO_3 溶液定容后能提高汞标准溶液测定的稳定性与灵敏度^[18]。也有研究发现盐酸会干扰样品中汞的测定^[19]。为进一步提高 Hg 的回收率,并探究不同酸定容是否会对稻米中汞测定产生

影响,按照实验方法中的消解方法进行前处理,分别选用 2% HNO_3 与 1% HNO_3 + 1% HCl 对消解液进行定容,结果如图 3 所示。两种不同酸体系定容的低、中、高汞浓度加标的回收率分别为 80.9%~93.8%、93.9%~101.9%,其中用 HNO_3 (1%) + HCl (1%) 混酸体系定容测定的三种不同汞浓度加标的回收率均要优于 2% HNO_3 ,表明在酸度不变

时 HCl 的加入有利于提高痕量汞的灵敏度。崔艳红等^[20]研究也发现使用 3% 盐酸溶液定容可有效提高海水样品中痕量汞测定的线性与准确度,与本研究结果一致。高玉花等^[21]研究发现盐酸浓度为 3%~5%,有利于提高汞的测定灵敏度,当盐酸浓度超过 5%时,会干扰汞的测定。分析造成这种差异的原因可能与盐酸的浓度有关,当盐酸浓度较低时有利于

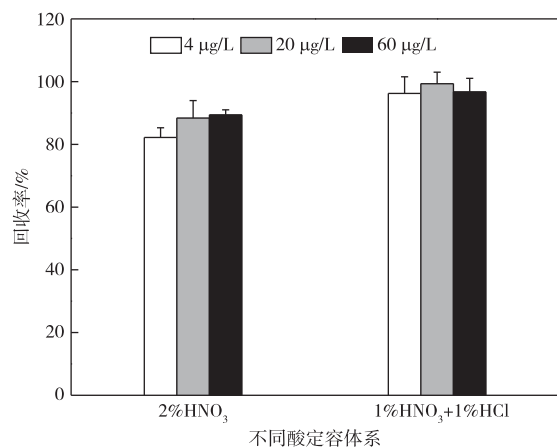


图 3 不同酸定容体系对汞测定的影响

Figure 3 Effect of different acid volume system on determination of mercury.

氯离子与汞形成稳定络合物;盐酸浓度过高时,基体效应增加,使得元素的信号受到抑制^[22]。本研究中采用 HNO₃ (1%) + HCl (1%) 定容有利于提高米粉中痕量汞的回收率,主要是 HNO₃ (1%) + HCl (1%) 形成了一个稀王水体系,有利于消解液中可能形成的痕量硫化汞的溶解 ($3\text{HgS} + 2\text{HNO}_3 + 12\text{HCl} = 3\text{H}_2[\text{HgCl}_4] + 3\text{S} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$),同时少量氯离子加入有利于汞的稳定。因此,选择 HNO₃ (1%) + HCl (1%) 混合酸作为定容溶液。

2.4 方法学考察

2.4.1 方法线性范围、检出限与定量限

按照实验方法中前处理方法处理 11 个空白样品,测定 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 8 种元素,以 3 倍的标准偏差作为方法检出限,以 10 倍的标准偏差作为方法定量限,并适当修约,结果见表 1。各元素方法检出限均达到或优于国家标准 GB 5009.268—2016 规定 ICP-MS 法测定食品中多元素的检出限,表明该方法具有较好的灵敏度。

在 0~1 000 µg/L 浓度范围内,Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 标准曲线相关系数(R)均大于 0.999,表明各元素浓度与离子强度均呈较好的线性关系。

表 1 方法检出限与定量限

Table 1 Detection limit and quantification limit of the method

元素	标准检出限/(mg · kg ⁻¹)	方法检出限/(mg · kg ⁻¹)	定量限/(mg · kg ⁻¹)	相关系数 R
Cr	0.05	0.04	0.13	0.999 8
Ni	0.2	0.05	0.16	0.999 6
Cu	0.05	0.04	0.13	0.999 5
Zn	0.5	0.2	0.7	0.999 9
As	0.002	0.002	0.006	0.999 9
Cd	0.002	0.001	0.003	0.999 8
Hg	0.001	0.001	0.003	0.999 6
Pb	0.02	0.02	0.07	0.999 7

2.4.2 正确度实验

在相同的实验条件下测定大米国家标准物质 GBW10010a(GSB-1a),做 7 个平行样,对该方法的正确度进行评估,结果如表 2 所示。8 种重金属测定的结果与标准值一致,8 种重金属测定的相对标准偏差为 1.3%~7.7%,表明方法能准确测定稻米中 8 种重金属。

2.4.3 精密度实验

选用优化后的样品前处理方法对油粘米、珍珠米、糯米三种不同稻米进行测定,每个样品做 7 个平行样,结果如表 3 所示,样品中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Hg 8 种元素的相对标准偏差 RSD 值在 1.1%~

8.8%,测定结果稳定,精密度符合标准要求。

表 2 标准物质测定结果

Table 2 Determination results of standard substances

标准物质	元素	标准值/(mg · kg ⁻¹)	测定值/(mg · kg ⁻¹)	RSD/%
GBW10010a (GSB-1a)大米	Cr	0.08	0.09±0.01	7.7
	Ni	0.21±0.02	0.21±0.003	1.7
	Cu	3.0±0.2	3.0±0.04	1.3
	Zn	13.3±1.2	13.8±0.5	3.7
	As	0.08±0.01	0.078±0.005	5.0
	Cd	0.053±0.004	0.055±0.003	3.0
	Hg	0.0042±0.0006	0.0038±0.0004	3.9
	Pb	0.10±0.02	0.098±0.04	4.6

表 3 实际样品测定结果

Table 3 Analysis results of rice sample

样品	元素	测定值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
油粘米	Cr	0.34±0.019	5.6
	Ni	1.28±0.06	5.1
	Cu	2.40±0.07	2.8
	Zn	15.7±0.6	1.0
	As	0.078±0.002	2.8
	Cd	0.083±0.001	1.3
	Hg	0.0013±0.0001	6.5
	Pb	0.027±0.002	5.8
珍珠米	Cr	0.428±0.020	5.3
	Ni	0.197±0.005	2.3
	Cu	1.69±0.07	3.9
	Zn	12.1±0.2	1.8
	As	0.133±0.003	2.3
	Cd	0.002±0.000	5.9
	Hg	0.0014±0.0001	8.8
	Pb	0.177±0.006	3.5
糯米	Cr	0.173±0.010	5.9
	Ni	0.340±0.010	3.4
	Cu	2.73±0.04	1.5
	Zn	14.1±0.3	2.1
	As	0.124±0.003	2.6
	Cd	0.0782±0.001	2.2
	Hg	0.0022±0.0001	5.7
	Pb	0.0053±0.0003	5.2

3 结论

建立了一种微敞开体系石墨消解-ICP-MS 法同时测定稻米中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 8 种重金属的方法。研究发现蛋白质是影响稻米中 Hg 测定准确度的重要因素,选定 0.4 g 作为最佳称样量, HNO₃ (1%) + HCl (1%) 混合溶液作为定容溶液。方法具有简单、快速、准确等特点,可以满足大批量稻米样品的测定需求。

参考文献

- [1] 李林峰,王艳红,李义纯,等. 调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应[J]. 环境科学, 2022, 43(1):472-480.
LI Linfeng, WANG Yanhong, LI Yichun, et al. Inhibitory of soil amendment coupled with water management on the accumulation of Cd and Pb in double-cropping rice[J]. Environmental Science, 2022, 43(1):472-480.
- [2] 环境保护部,国土资源部. 全国土壤污染调查公报[J]. 中国环保产业, 2014, 36(5):1409-1417.
Department of Environmental Protection, Ministry of Land and Resource. National soil pollution survey report[J]. China Environmental Protection Industry, 2014, 36(5):1409-1417.
- [3] 周浪,张云霞,徐启翀. 铜仁市土壤-玉米重金属含量及其健康风险[J]. 环境化学, 2021, 40(1):213-222.
ZHOU Lang, ZHANG Yunxia, XU Qichong, et al. Concentrations and health risk assessments of heavy metal contents in soil-corn system of Tongren, China[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1):213-222.
- [4] HE Z Y, WANG W Y. From soil pollution to cadmium rice to public health impacts: an interdisciplinary analysis of influencing factors and possible responses[J]. Journal of Resources and Ecology, 2018, 9(1):1-12.
- [5] 陈晨,陈小华,沈根祥,等. 水稻对 5 种重金属积累特征及使用安全研究[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(5):347-357.
CHEN Chen, CHEN Xiaohua, SHEN Genxiang, et al. Accumulation characteristics and food safety of five heavy metals in rice[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(5):347-357.
- [6] DU Y, HU X F, WU X H, et al. Affects of mining activities on Cd pollution to the paddy soils and rice grain in Hunan province, central south China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185(12):9843-9856.
- [7] 朱亮亮,吴勇,周浪,等. 铜仁土壤-水稻重金属累积效应与安全种植区划[J]. 环境科学 2021, 42(12):5988-5996.
ZHU Liangliang, WU Yong, ZHOU Lang, et al. Heavy metal accumulation effect and safe planting zoning of soil and rice in Tongren [J]. Environmental Science, 2021, 42(12):5988-5996.
- [8] 林承奇,蔡宇豪,胡恭任,等. 闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险[J]. 环境科学, 2021, 42(1):359-367.
LIN Chengqi, CAI Yuhao, HU Gongren, et al. Bioaccessibility and health risks of the heavy metals in soil-rice system of southwest Fujian province [J]. Environmental Science, 2021, 42(1):359-367.
- [9] 刘卫,林建,杨一. 碱消解-离子色谱与电感耦合等离子体质谱(IC-ICP-MS)法测定土壤中的六价铬[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1):8-12.
LIU Wei, LIN Jian, YANG Yi. Determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion-ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1):8-12.
- [10] 邓诗意,殷萍,张强,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定板栗中的矿物元素及稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1):127-132.
DENG Shiyi, YIN Ping, ZHANG Qiang, et al.

- Determination by microwave ablation and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) mineral elements and rare earth elements in chestnut[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(1): 127-132.
- [11] 李蕾, 苏园, 陈楚国, 等. 微敞开体系快速石墨消解-原子荧光法测定食品及土壤中的硒[J]. *环境化学*, 2020, 39(4): 1098-1104.
LI Lei, SU Yuan, CHEN Chuguo, et al. Fast determination of selenium in food and soils by micro-open graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(4): 1098-1104.
- [12] 李优琴, 吕康, 倪晓璐, 等. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)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 Youqin, LYU Kang, NI Xiaolu, et al. Determination of 8 heavy metals in cereal products by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(1): 20-25.
- [13] GONG Z S, JIANG X H, SUN C Q, et al. Determination of 21 elements in human serum using ICP-MS with collision/reaction cell[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2017, 423: 20-26.
- [14] 陆丹丹, 叶苗, 张祖建, 等. 稻米蛋白质及其组分研究概况及其对稻米品质的影响[J]. *作物杂志*, 2022(2): 28-34.
LU Dandan, YE Miao, ZHANG Zujian, et al. Research progress on rice protein and its components and their effects on rice quality[J]. *Crops*, 2022(2): 28-34.
- [15] 陈小燕, 杨曦, 萧铭明, 等. 称样量对检测虾粉和鱼粉中总砷含量的影响[J]. *广东饲料*, 2021, 30(1): 47-49.
CHEN Xiaoyan, YANG Xi, XIAO Mingming, et al. The influence of sample size on the detection of total arsenic content in shrimp and fish meal[J]. *Guangdong Feed*, 2021, 30(1): 47-49.
- [16] 张妮娜, 王小艳, 刘丽萍, 等. 直接测汞仪快速测定婴儿配方乳粉中的汞[J]. *卫生研究*, 2015, 44(1): 129-131.
ZHANG Nina, WANG Xiaoyan, LIU Liping, et al. Rapid determination of mercury in infant formula milk by direct mercury meter [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2015, 44(1): 129-131.
- [17] 姚晓慧, 陈绍占, 陈镇, 等. 直接进样测汞法测定不同粒径固体食品样品中总汞差异性分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(15): 6084-6089.
YAO Xiaohui, CHEN Shaozhan, CHEN Zhen, et al. Differential analysis of total mercury in solid food samples with different particle sizes by direct injection mercury determination [J]. *Journal of Food and Quality*, 2021, 12(15): 6084-6089.
- [18] DENMARK IRIS S, BEGU E, ARSLAN Z, et al. Removal of inorganic mercury by selective extraction and coprecipitation for determination of methylmercury in mercurycontaminated soils by chemical vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry (CVG-ICP-MS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1041: 68-77.
- [19] 木康春, 和丽毅, 杨晓忠, 等. 微波消解氢化物原子荧光法测定已知浓度海鱼粉中总汞的含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(10): 3907-3910.
MU Kangchun, HE Liyi, YANG Xiaozhong, et al. Determination of known concentration of total mercury content in sea fish meal by microwave digestion and hydride atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Safety and Quality Detection Technology*, 2017, 8(10): 3907-3910.
- [20] 崔艳红, 常亮, 邱焯, 等. 大体积进样-原子荧光光谱法测定海水中痕量汞[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 40-44.
CUI Yanhong, CHANG Liang, QIU Ye, et al. Determination of trace mercury in seawater by large volume injection-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(4): 40-44.
- [21] 高玉花, 黄杰超, 张同生, 等. 高效液相色谱-原子荧光光谱法应用于不同营养级鱼肌中汞的形态分析[J]. *分析测试技术与仪器*, 2021, 27(2): 105-112.
GAO Yuhua, HUANG Jiechao, ZHANG Tongsheng, et al. Application of high performance liquid chromatography atomic fluorescence spectrometry to speciation analysis of mercury in fish muscle of trophic levels[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2021, 27(2): 105-112.
- [22] 赵明明, 易荣楠, 杨远. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定淡水产品中 11 种金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(6): 41-45.
ZHAO Mingming, YI Rongnan, YANG Yuan. Determination of 11 metal elements in freshwater aquatic products by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(6): 41-45.