

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.04.017

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法 测定固体中兽药制剂中金属元素

刘占通 张崇威* 韩立 李娜

(河南省农畜水产品检验技术研究院, 郑州 450008)

摘要 传统的兽药制剂中金属元素检测主要为原子吸收光谱法或原子荧光光谱法等单一元素检测方法,为提高检测效率,实现对固体中兽药制剂中金属元素的准确测定,使用硝酸-过氧化氢及微波消解进行样品前处理,消解后置消解管于赶酸仪中 170 °C 赶酸,采用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法相结合对固体兽药制剂中铬、砷、镉、铅、钠、镁、钾、锰、铁、铜、锌、硒、钙、磷等 14 种元素同时测定,轴向观测方向,内标法定量。消解及赶酸效果理想,整个过程安全、高效、无损。对消解方式进行了考察,并对消解酸体系及消解温度进行了优化,选择了最优的赶酸温度及元素分析谱线,同时也通过试剂加标回收、样品加标回收、样品处理液加标回收相比较的方式验证了方法的可行性。结果表明,铅、镉、铬、砷在 0.001~0.01 $\mu\text{g/mL}$, 锰、铜、硒在 0.002~0.02 $\mu\text{g/mL}$, 铁、锌在 0.1~1.0 $\mu\text{g/mL}$, 镁、钙在 1.0~10.0 $\mu\text{g/mL}$, 钠、钾、磷在 2.0~50.0 $\mu\text{g/mL}$ 线性关系良好,相关系数(r)均大于 0.999,各元素方法检出限在 0.1~1.0 mg/kg,平均回收率在 90.0%~110%,精密度 RSD 小于 10%($n=5$)。方法前处理简便快捷、干扰小、重现性好、灵敏度高,可同时测定多种元素,满足批量测定固体中兽药制剂中铬、砷、镉、铅、钠、镁、钾、锰、铁、铜、锌、硒、钙、磷等 14 种元素定量分析的要求。

关键词 微波消解;固体制剂;中兽药;电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)

中图分类号:O657.31 O433.4 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2024)04-0498-08

Determination of Metal Elements in Solid Chinese Veterinary Medicine Preparations by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry(ICP-OES) with Microwave Digestion

LIU Zhantong, ZHANG Chongwei*, HAN Li, LI Na

(Henan Institute of Agricultural, Animal and Aquatic Products Inspection Technology, Zhengzhou, Henan 450008, China)

Abstract The traditional detection of metal elements in solid Chinese veterinary drug preparations mainly involves single element detection methods such as atomic absorption spectroscopy and atomic fluorescence spectroscopy. In order to improve detection efficiency and achieve accurate determination of metal elements

收稿日期:2023-05-30 修回日期:2023-12-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(32172298)

作者简介:刘占通,男,高级兽医师,主要从事兽药饲料和畜产品质量安全检测研究。E-mail:hnsysls@163.com

* 通信作者:张崇威,男,兽医师,主要从事食品质量安全检测研究。E-mail:443849148@qq.com

引用格式:刘占通,张崇威,韩立,等.微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定固体中兽药制剂中金属元素[J].中国无机分析化学,2024,14(4):498-505.

LIU Zhantong, ZHANG Chongwei, HAN Li, et al. Determination of Metal Elements in Solid Chinese Veterinary Medicine Preparations by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry(ICP-OES) with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 498-505.

in solid Chinese veterinary drug preparations, nitric acid-hydrogen peroxide and microwave digestion were used for pretreating the sample pretreatment. After digestion, the digestion tube was placed in the acid-driven processor at 170 °C to remove the acid. Combining microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry(ICP-OES) for the determination of 14 elements(chromium, arsenic, cadmium, lead, sodium, magnesium, potassium, manganese, iron, copper, zinc, selenium, calcium and phosphorus) in solid Chinese veterinary drug preparations simultaneously, the direction of observation was horizontal, and internal standard method was adopted for quantification. The effects of digestion and acid removal were satisfactory, and the whole process was safe, efficient and non-destructive. The digestion method was reviewed, the digestion acid system and digestion temperature were optimized, and the optimal acid removal temperature and elemental analysis spectral line were selected. Meanwhile, the feasibility of the method was verified by comparison of reagent spiked recovery, sample spiked recovery, and sample treatment solution spiked recovery. The results showed that, when the concentration of lead, cadmium, chromium and arsenic were 0.001–0.01 $\mu\text{g/mL}$, the concentration of manganese, copper and selenium were 0.002–0.02 $\mu\text{g/mL}$, the concentration of iron and zinc were 0.1–1.0 $\mu\text{g/mL}$, the concentration of magnesium and calcium were 1.0–10.0 $\mu\text{g/mL}$, and the concentration of sodium, potassium and phosphorus were 2.0–50.0 $\mu\text{g/mL}$. There was a good linear relationship, and the correlation coefficient(r) was greater than 0.9990. The detection limit of each element method was 0.1–1.0 mg/kg, the average recovery rate was 90.0%–110%, and the precision RSD was less than 10% ($n=5$). The method has the advantages of simple and quick pretreatment, low interference, good reproducibility, high sensitivity, and can determined simultaneously multiple elements, and it can meet the demand for batch determination of the above 14 elements in solid Chinese veterinary drug preparations.

Keywords microwave digestion; solid preparations; Chinese veterinary medicine; inductively coupled plasma optical emission spectroscopy(ICP-OES)

2019年农业农村部公告第194号规定,除中药和抗虫药外,养殖环节禁止使用所有促生长类药物,自此药物饲料添加剂退出历史舞台。而中兽药因其低毒、无药残、无耐药性、价格低廉、符合法规要求等优势^[1],在兽药市场脱颖而出。中兽药的崛起,势必给行业带来商机,但检测手段的滞后,使得不法分子有机可乘。通过添加违禁物质,特别是具有特定作用的金属元素,以达到非法获利的目的。例如,养殖环节增加铜、锌的摄入可促进动物生长、改善动物皮毛颜色^[2],增加有机铬和有机砷的摄入,可刺激动物生长、改善肉质并具有杀菌作用^[3-4],锰元素是动物生长不可或缺的微量元素,特别是母畜缺乏会导致很多疾病,硒元素的刻意摄入,提高了动物食品中硒元素含量,更是迎合了越来越受到热捧的富硒食品。而钾、钠、镁、钙、磷等常量元素在动物的生长过程中更是不可或缺。但金属元素的长期摄入,将通过食物链富集,最终对土壤环境及人体健康造成影响^[5-6]。其中Fe、Ca、Se、K、P等属于有益元素^[7],但长期过量使用慢性中毒,铁过量会造成运动失调、肌肉痉挛及呼吸困难,硒过量会造成贫血、关节强直,

锌过量会造成贫血、生长发育迟缓等^[8]。Pb、Cr、Cd、As、Cu等重金属元素的过量摄入会对肝脏造成毒害,甚至引发各类病变乃至癌症^[9-10]。但国家对中兽药中金属元素的含量未做明确规定。因此,建立中兽药中金属元素检测方法显得十分必要。

目前,金属元素检测前处理消解方法主要有湿法消解、干法消解和微波消解^[11-12]。微波消解具有操作简单、成本低、空白值低等优点,逐渐成为主流消解方式^[13-14]。仪器方法主要有原子吸收光谱法^[15-17]、原子荧光光谱法^[18-19]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[20-23]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[24-27]。原子吸收光谱仪及原子荧光光谱仪灵敏度高,但不能同时进行多元素检测。ICP-OES及ICP-MS均具有灵敏度高、检出限低,分析速度快,多元素同时检测等优点^[28],但ICP-OES在线性宽度及受基体干扰方面优于ICP-MS,且能同时测定微量元素及常量元素而不产生污染。目前,对于中兽药中金属元素检测的ICP-OES方法还未有报道。因此,通过对样品前处理及仪器参数的比较研究,建立一种高效、便捷、准确测定中兽药中多金属元素的分析方法

具有现实意义。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

Cr、As、Cd、Pb、Na、Mg、K、Mn、Fe、Cu、Zn、Se、Ca、P 单元素储备标准溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自中国计量科学研究院, Ni 内标溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

60%硝酸(优级纯, 德国 Merck 公司); 过氧化氢(优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 水为超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$), 由 Milli-Q 超纯水系统制得。

1.2 仪器与设备

PQ9000 电感耦合等离子体光谱仪(德国耶拿分析仪器有限公司)、AB204-N 电子分析天平(梅特勒-托利多(上海)有限公司)、EHD-40 赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司)、MARS 6 Classic 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品来源

黄芩颗粒、益母生化散、麻杏石甘散、扶正解毒散、七清败毒颗粒 5 种固体中兽药制剂均来自市场

随机采购, 包装完好。为防止污染, 样品不做处理, 实验时直接称取样品。

1.3.2 样品前处理

取固体中兽药制剂约 0.5 g(精确至 0.001 g)于消解罐中, 加 6 mL 硝酸及 1 mL 过氧化氢, 盖内盖后静置过夜。置微波中消解后冷却至室温, 置赶酸仪上赶酸, 赶酸仪温度从室温升至 170 $^{\circ}\text{C}$, 并在 170 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1.5 h, 将消解液赶至约 0.5 mL, 冷却至室温, 用水分 3~5 次清洗内壁并转移清洗液至 25 mL 量瓶中, 加适当浓度内标溶液, 用水定容至刻度。同时做试剂空白实验。

1.3.3 标准工作溶液配制

以 3%硝酸溶液为介质, 按照表 1 所示, 对各元素浓度梯度进行逐级稀释, 作为标准工作溶液, 同时加入 Ni 标准溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)作为各元素内标溶液, 内标溶液上机浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

1.3.4 仪器条件

微波消解程序升温参数: 第一步为经 15 min 从室温升至 150 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min; 第二步经 3 min 从 150 $^{\circ}\text{C}$ 升到 170 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 第三步经 3 min 从 170 $^{\circ}\text{C}$ 升到 190 $^{\circ}\text{C}$, 保持 25 min。ICP-OES 主要工作参数见表 2。

表 1 14 种元素在标准系列溶液中的浓度

Table 1 Concentration of 14 elements in standard series solutions

Elements	Concentration/($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)					
	1	2	3	4	5	6
Cr	0	0.001	0.002	0.005	0.008	0.01
As	0	0.001	0.002	0.005	0.008	0.01
Cd	0	0.001	0.002	0.005	0.008	0.01
Pb	0	0.001	0.002	0.005	0.008	0.01
Na	0	2	5	10	20	50
Mg	0	1	2	5	8	10
K	0	2	5	10	20	50
Mn	0	0.002	0.004	0.010	0.016	0.02
Fe	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
Cu	0	0.002	0.004	0.010	0.016	0.02
Zn	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
Se	0	0.002	0.004	0.010	0.016	0.02
Ca	0	1	2	5	8	10
P	0	2	5	10	20	50

表 2 ICP-OES 主要工作参数

Table 2 Working parameters of ICP-OES

Parameter	Set value	Parameter	Set value
Radio frequency power/W	1 200	Observation direction	Axial
Plasma gas flow rate/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	15.0	X-deviation value	0
Auxiliary air flow/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.50	Y-deviation value	0
Atomizer flow/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.50	Normal pump speed/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.00
Reading time/s	3.0	Delay time/s	15

2 结果与讨论

2.1 消解方式的选择

检测金属元素的样品消解方式一般有 4 种:湿法消解、干法消解、高压消解和微波消解。通过对前处理消解方式的比较,结果表明:湿法消解设备简单,操作容易,但易造成污染,受实验人员操作影响较大,精密度差;干法消解温度一般为 500~600 °C,造成易挥发元素损失,检测结果偏低,如铅、硒、砷、锑等元素;高压消解法操作简便,重现性好,酸用量少使得空白本底值较低,但在消解有机物含量高或者消解酸体系中含有高氯酸时易发生爆炸;微波消解法是在密闭空间进行消解,有效防止了交叉污染,减少挥发性元素损失,且实现自动化操作。本实验比较了湿法消解酸体系为硝酸-硫酸(1:1),高压消解酸体系为硝酸-高氯酸,微波消解法酸体系为硝酸-过氧化氢(6:1)以及干法消解,对固体中兽药制剂做 5 平行阳性添加并进行消解处理,经 ICP-OES 测定,扣除本底后对各元素平均回收率进行结果比较,如图 1 所示。

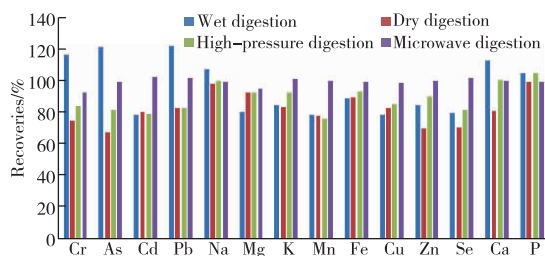


图 1 不同前处理方式对各元素平均回收率的影响

Figure 1 Effects of different pre-treatment methods on the average recoveries of each element.

由图 1 可见,微波消解法前处理对大部分元素回收率明显优于其他 3 种前处理结果,对固体中兽药制剂中多种金属元素同时检测具有明显优势。

2.2 微波消解参数选择

因硝酸具有强酸性及强氧化性,是微波消解的主要用酸,常用消解液体系为硝酸-盐酸、硝酸-氢氟酸、硝酸-高氯酸,同时加入过氧化氢促进氧化。盐酸的氧化性较弱,分解有机物能力差,且对后续的测定造成干扰^[29];高氯酸在高温高压下容易与有机物中羟基反应生成不稳定高氯酸酯发生爆炸^[30];而氢氟酸一般针对硅酸盐基质的消解^[31],且对仪器部件如石英雾化室、雾化器和矩管有腐蚀作用。因此,实验采取仪器厂家推荐两种方法进行比较,即 5 mL 硝酸(60%)、6 mL 硝酸(60%)、6 mL 硝酸(60%)+1 mL 过氧化氢。同时分别设 170、180、190 °C 3 个

最高消解温度,分别加酸经消解、赶酸、转移并定容后,做正交实验。结果表明:温度为 170 或 180 °C 时,消解后溶液均呈现不同程度的浑浊,如图 2 中①所示;消解温度为 190 °C 时,添加 5 mL 硝酸微波消解后消解液有浑浊,如图 2 中②所示;添加 6 mL 硝酸微波消解后消解液无浑浊,但颜色显黄色,如图 2 中③所示;添加 6 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢后消解液清澈透明,无固体杂质,结果如图 2 中④所示。

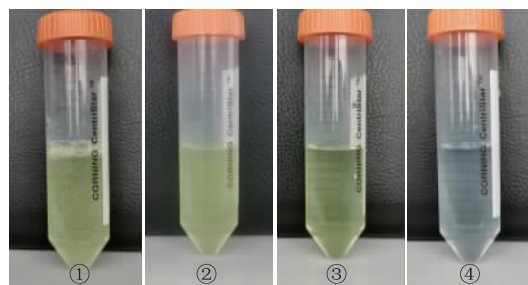


图 2 不同消解液体系消解后消解溶液状态
Figure 2 Digestion solution status of different digestion liquid systems after digestion.

由图 2 可见,消解体系为 6 mL 硝酸+1 mL 过氧化氢时,消解效果理想。若添加消解液后静置过夜再进行消解,不但效果更佳,还可有效防止爆管现象。

2.3 赶酸温度的选择

进样溶液酸度过高,易造成进样管等仪器部件的过早老化,且基质效应显著^[32],因此,应严格控制进样溶液中酸的浓度。赶酸温度的高低对于挥发性元素特别是 As 的回收率有显著影响,温度高于 190 °C 赶酸 2 h 对 As 回收率有明显影响,回收率为 82%。考察试样经消解后置入赶酸仪中从室温升至 130、150、170、190、210 °C 5 个温度点,赶酸至消解液约 0.5 mL,各赶酸温度对应 As 回收率如图 3 所示。

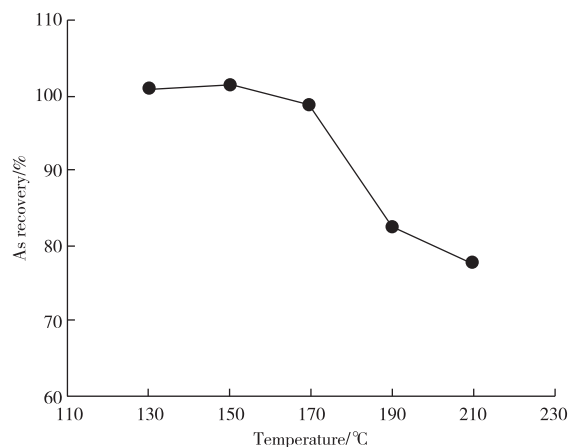


图 3 赶酸温度对 As 回收率的影响

Figure 3 Effect of acid driving temperature on As recovery.

由图 3 可见,赶酸温度为 130~170 °C 时,As 回收率无明显变化,当赶酸温度升至 190 °C 时,As 回收率显著下降,因此,为保证挥发性元素的准确测定及提高检测效率,将赶酸温度设置为 170 °C。

2.4 分析谱线波长的选择

PQ9000 电感耦合等离子体光谱仪针对测定的每种元素,自带多行业多种推荐特征谱线。选择特征分析谱线应综合考虑谱线灵敏度、共存元素干扰、背景干扰及该元素线性范围^[33],遵循检出限低、灵敏度高、干扰小、信噪比高的原则。实验选取每种元素推荐的食物行业 2~3 条谱线,比较各谱线样品溶液与标准溶液峰形,选取无杂峰干扰、灵敏度高的分析谱线,并选择合适的背景点扣除背景。通过分析,最终确定 14 种元素的分析线

如表 3 所示。

表 3 待测元素分析谱线

Table 3 Analysis lines for elements to be tested

Elements	Analysis line/nm	Elements	Analysis line/nm
Cr	205.552	Mn	257.610
As	188.979	Fe	259.940
Cd	226.502	Cu	327.396
Pb	220.353	Zn	202.548
Na	589.592	Se	196.028
Mg	279.078	Ca	315.887
K	766.491	P	213.618

2.5 方法可行性验证

实验通过试剂加标回收、进样前样品溶液加标并扣除本底后回收验证前处理方法及仪器条件的可行性。各元素回收率及精密度假见表 4。

表 4 各阳性添加回收率及精密度假比较

Table 4 Comparison of recoveries and precision for each positive addition($n=5$)

Elements	Recoveries of addition in reagent/%					RSD/%	Recoveries of addition in sample processing solution/%					RSD/%
Cr	103	90.8	93.5	106	104	6.9	104	91.4	108	96.9	97.2	6.6
As	109	96.9	98.1	92.9	94.1	6.5	92.7	105	107	100	104	5.6
Cd	103	91.4	99.4	98.2	106	5.5	109	102	108	107	106	2.5
Pb	97.8	94.8	107	106	91.6	6.9	104	106	106	107	99.5	2.9
Na	107	94.6	107	105	104	5.0	95.6	109	98.4	96.8	98.9	5.4
Mg	103	109	98.8	100	106	4.1	98.7	104	90.3	102	105	5.9
K	107	104	101	93.9	95.2	5.6	100	92.8	92.5	104	106	6.3
Mn	96.1	106	103	108	105	4.4	91.9	106	109	93.5	96.3	7.7
Fe	106	91.4	105	95.8	102	6.3	108	107	99.8	100	108	4.1
Cu	94.8	95.9	98.0	105	96.5	4.1	103	105	97.5	99.3	93.0	4.7
Zn	90.2	100	97.9	106	99.2	5.7	95.0	105	106	92.1	107	6.9
Se	98.7	106	100	108	101	3.9	98.3	99.7	95.7	103	106	4.0
Ca	103	90.3	97.6	98.7	107	6.3	105	92.4	101	102	106	5.3
P	107	98.4	100	101	99.6	3.3	93.3	102	92.8	106	107	6.8

由表 4 可知,各方式加标回收率均在 90.0%~110%,无明显差异。试剂添加回收率与样品处理液添加回收一致,说明前处理过程中杂质去除干净,有机物消解完全,待测元素损失少,仪器条件设置恰当。

2.6 线性方程与灵敏度

按照设定的仪器参数条件,对各元素标准系列浓度点进行测定,以各元素仪器响应信号强度与 Ni 标液仪器响应信号强度比值为纵坐标,各元素浓度为横坐标,进行线性拟合。同时对 10 份样品空白按照实验方法进行前处理并测量,以 10 次空白溶液各元素响应强度与 Ni 标液响应强度比值所对应的元素含量的 3 倍标准偏差为方法检出限^[34]。线性结果如表 5 所示。

表 5 各元素线性方程及检测限

Table 5 Linear equation and detection limit of each element

Elements	Linear	r	LOD/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Cr	$y=4.4035x+0.001897$	0.999 5	0.2
As	$y=0.5682x+0.000008$	0.999 5	0.2
Cd	$y=11.1341x+0.001218$	0.999 3	0.2
Pb	$y=0.7597x+0.000815$	0.999 0	0.2
Na	$y=48.4834x+2.9564$	0.999 8	1.0
Mg	$y=0.9621x+0.030956$	0.999 1	1.0
K	$y=6.6729x+0.8853$	1.000 0	1.0
Mn	$y=61.0176x+0.166344$	0.999 2	0.1
Fe	$y=9.1413x+0.231780$	0.999 9	0.2
Cu	$y=4.5789x+0.005133$	0.999 6	0.2
Zn	$y=8.9082x+0.011367$	0.999 8	0.2
Se	$y=0.1531x+0.000918$	0.999 5	0.2
Ca	$y=3.5934x+0.480504$	0.999 8	1.0
P	$y=0.1543x+0.086292$	0.999 8	0.5

2.7 实际样品检测

采用上述检测方法对市场上随机购买的黄芩颗

粒、益母生化散、麻杏石甘散、扶正解毒散、七清败毒颗粒 5 种固体中兽药制剂进行元素分析,结果见表 6。

表 6 样品元素分析结果

Table 6 Analysis results of elements in samples

/(mg · kg⁻¹)

Elements	Huangqin Granules	Yimu Biochemical Powder	Maxing Shigan Powder	Fuzheng Jiedu Powder	Qiqing Baidu Granule
Cr	0.116	4.13	5.44	0.442	0.0263
As	0.27	1.71	2.56	0.581	0.0194
Cd	0.00720	0.360	0.573	0.0826	-
Pb	0.00476	2.95	4.12	0.493	0.0191
Na	897.7	1082.0	430.6	1540.8	1403.9
Mg	860.2	4197.6	11798.4	1839.3	112.3
K	4035.5	5405.2	3884.2	4664.3	1071.9
Mn	6.47	110.8	127.6	46.6	1.23
Fe	31.6	2434.1	2770.5	322.8	8.56
Cu	0.231	10.9	8.87	3.93	0.212
Zn	1.13	31.1	27.2	12.9	0.954
Se	-	0.296	0.0881	-	-
Ca	1203.6	9508.7	11910.2	3869.5	109.1
P	437.4	2263.1	826.1	2541.0	55.6

结果显示,不同种类中兽药的不同金属元素含量差别较大,即使同一金属元素差别也较明显,如重金属 As 及 Mg、Mn、Ca 元素最大相差约 100 倍,Cr 及 Pb 相差约 200 倍,Fe 最大相差大于 300 倍,Cu、Zn 最大相差也在 30 倍以上,这与中兽药的生长环境、加工炮制工艺紧密相关^[35],但不排除为达到经济效益人为因素的添加。随着全国兽用抗菌药使用减量化行动的实施,中兽药是替抗减抗的首选药物,中兽药质量事关畜产品质量安全,因此中兽药中金属元素的含量测定方法研究至关重要。

3 结论

建立了微波消解-ICP-OES 同时测定固体中兽药制剂中常见的 14 种常量元素及痕量元素的方法,通过对消解方式的选择、消解酸体系及消解温度、赶酸温度的优化,分析谱线波长的选择,最大程度地去除杂质,提高了分析元素检测灵敏度,各元素检出限在 0.1~1.0 mg/kg,并提出了试剂空白添加、样品空白添加、空白样品处理液添加相比较以判断前处理效果的方法,方法回收率在 90.0%~110%,RSD 均小于 10%,具有较好的准确度和精密度。方法前处理操作简便,成本低、效率高,为固体中兽药制剂中同时测定多种元素提供参考。

参考文献

[1] 赵义良,赵兴鑫,田梅,等.中兽药散剂中非法添加物检测技术的研究现状及进展[J].食品质量安全检测学报,2021,12(2):452-458.

ZHAO Yiliang, ZHAO Xingxin, TIAN Mei, et al. Research status and progress of detection technology of illegal additives in chinese veterinary medicine powder[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(2): 452-458.

[2] 罗春丽.规模化养殖猪粪中重金属对土壤及蔬菜影响研究[D].南昌:江西农业大学,2014.

LUO Chunli. Study on the effects of heavy metals in pig manure on soil and vegetables in large scale farming[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2014.

[3] 黄娟,任玉琴,饶凤琴.猪粪便中 8 种重金属元素的检测及对杭州地区的调查分析[J].畜牧与兽医,2018,50(4):40-44.

HUANG Juan, REN Yuqin, RAO Fengqin. Detection of eight heavy metal elements in swine excrement and analysis of their present situation in Hangzhou [J]. Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2018, 50(4): 40-44.

[4] 邱亦秀.有机砷制剂在饲料工业中的应用[J].江西饲料,2006(5):3-4,13.

QIU Yixiu. Application of organic arsenic preparations in feed industry[J]. Jiangxi Feed, 2006(5): 3-4, 13.

[5] YAN H L, LU J M, WANG Y F, et al. Intake of total saponins and polysaccharides from polygonatum kingianum affects the gut microbiota in diabetic rats[J]. Phytomedicine, 2017, 26: 45-54.

[6] 王倩.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定畜禽粪便中 7 种重金属元素[J].中国无机分析化学,2022,12(1):46-52.

WANG Qian. Simultaneous determination of seven heavy metal elements in livestock manure by microwave digestion and ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic

- Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 46-52.
- [7] 王珊, 许海燕, 彭修娟, 等. ICP-MS 测定鲜地黄中 26 种金属元素及不同加工工艺元素差异性比较[J]. 中国现代中药, 2023, 25(1): 99-106.
WANG Shan, XU Haiyan, PENG Xiujuan, et al. Establishment of an ICP-MS for determination of 26 metal elements in fresh rehmanniae radix and comparison of element content between different processing methods[J]. Modern Chinese Medicine, 2023, 25(1): 99-106.
- [8] 杨果平. 饲料中微量元素添加过量的危害及其合理应用[J]. 四川畜牧兽医, 2019, 46(8): 46-47.
YANG Guoping. The harm and reasonable application of excessive addition of trace elements in feed[J]. Sichuan Animal & Veterinary Sciences, 2019, 46(8): 46-47.
- [9] MARET W. The metals in the biological periodic system of the elements concepts and conjectures[J]. Int Mol Sci, 2016, 17(1): 66-73.
- [10] 李争显, 李伟, 雷家军, 等. 常见金属元素对人体的作用及危害[J]. 中国材料进展, 2020, 39(12): 934-944.
LI Zhengxian, LI Wei, LEI Jiajun, et al. Effect and hazard of common metal elements on human body[J]. Materials China, 2020, 39(12): 934-944.
- [11] 张玮玮, 蒋俊平, 李浩, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中稀土元素条件优化[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(3): 605-613.
ZHANG Yiwei, JIANG Junping, LI Hao, et al. Optimization of microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of rare earth elements in soil[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2021, 40(3): 605-613.
- [12] 魏永生, 侯雅慧, 张国伟, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定鲢鱼肌肉中的 19 种矿物元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 58-63.
WEI Yongsheng, HOU Yahui, ZHANG Guowei, et al. Determination of 19 mineral elements in the muscle of silver carp by ICP-OES with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 58-63.
- [13] DAS A K, CHAKRABORTY R. Microwave-enhanced speciation analysis of environmental samples[J]. Curr Microwav Chem, 2017, 4(1): 5-15.
- [14] HASSAN N M, RASMUSSEN P E, DABEKZLOTORZYNSKA E, et al. Analysis of environmental samples using microwave-assisted acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry; maximizing total element recoveries[J]. Water, Air, Soil, Poll, 2007, 178(1): 323-334.
- [15] ZHOU X L, ZHANG Y P, ZHAO H D, et al. Antioxidant homoiso-flavonoids from polygonatum odoratum[J]. Food Chem, 2015, 186: 63-68.
- [16] 张娇, 王元忠, 杨维泽, 等. 黄精属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(10): 1989-2008.
ZHANG Jiao, WANG Yuanzhong, YANG Weize, et al. Research progress in chemical constituents in plants of polygonatum and their pharmacological effects [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(10): 1989-2008.
- [17] 焦二虎. 石墨炉原子吸收法测定土壤中铅、镉、钴、锑、铍[J]. 化学分析计量, 2020, 29(2): 95-97.
JIAO Erhu. Determination of lead, cadmium, cobalt, antimony and beryllium in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(2): 95-97.
- [18] 冯先进, 章连香. 原子荧光光谱技术在我国发展及标准化应用现状[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(2): 16-25.
FENG Xianjin, ZHANG Lianxiang. Development and standardization of atomic fluorescence spectrometry in china [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(2): 16-25.
- [19] 钟雪雯, 杨曦, 刘方, 等. 石墨消解-原子荧光光谱法测定土壤中的总硒[J]. 中国无机分析化, 2021, 11(3): 42-46.
ZHONG Xuwen, YANG Xi, LIU Fang, et al. Determination the total selenium in soil by graphite digestion-atomic fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 42-46.
- [20] 叶少媚, 李浩洋, 陈海莹, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定配合饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的方法研究[J]. 粮食与饲料工业, 2015(10): 62-64.
YE Shaomei, LI Haoyang, CHEN Haiying, et al. Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc in formula feed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Cereal & Feed Industry, 2015(10): 62-64.
- [21] 李秀林, 田先娇, 田孟华, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定胡蜂酒中无机元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 155-162.
LI Xiulin, TIAN Xianjiao, TIAN Menghua, et al. Determination of inorganic elements in vespa wine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 155-162.
- [22] 余海军, 张莉莉, 屈志朋, 等. 微波消解-电感耦合等离

- 子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定土壤中主次元素[J].中国无机分析化学,2019,9(1):34-38.
- YU Haijun, ZHANG Lili, QU Zhipeng, et al. Determination of primary and secondary elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 34-38.
- [23] RICHARD S. Determination of Al, Ca, Fe, K, Mg, P and Na in soil by ICP-AES and method validation of the AL-method [D]. Uppsala: Uppsala Universitet, 2017.
- [24] 刘向磊,孙文君,文田耀,等.三酸分步消解-电感耦合等离子体质谱法测定土壤详查样品中23种金属元素[J].岩矿测试,2020,39(5):793-800.
- LIU Xianglei, SUN Wenjun, WEN Tianyao, et al. Determination of 23 metal elements in detailed soil survey samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with three acid step wise digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 793-800.
- [25] HANS C, ERIC P, BRUNELLE S L, et al. Determination of minerals and trace elements in milk, milk products, infant formula, and adult nutrition collaborative study method modification [J]. J Aoac Int, 2019, 102(6): 1845-1863.
- [26] 邓诗意,殷萍,张强,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法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 of mineral elements and rare earth elements in chestnut by microwave ablation and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 127-132.
- [27] 伍燕湘,周明慧,张洁琼,等.稀酸提取 ICP-MS 法快速测定大米中锰、铜、锌、铅、铜、铷、铯的含量[J].中国粮油学报,2019,34(2):112-117.
- WU Yanxiang, ZHOU Minghui, ZHANG Jieqiong, et al. Rapid detection of Cd, Mn, Pb, Zn, Cu, Rb and Sr in rice using diluted acid extraction method by ICP-MS method [J]. Journal of Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(2): 112-117.
- [28] 杜彦东.混酸消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定土壤中10种重金属元素[J].中国无机分析化学,2023,13(3):226-233.
- DU Yandong. Simultaneous determination of 10 heavy metal elements in soil samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with mixed acid digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(3): 226-233.
- [29] 王艳泽,王英锋,施燕支,等.微波消解 ICP-MS 法测定根和根茎类生药中11种微量元素[J].光谱学与光谱分析,2006,26(12):2326-2329.
- WANG Yanze, WANG Yingfeng, SHI Yanzhi, et al. Investigating the distribution of 11 kinds of trace elements in root-like and root stalk-like dried medicinal herbs by using microwave digestion ICP-MS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(12): 2326-2329.
- [30] 霍燕燕,张小英,王欢.微波消解 ICP-MS 法测定5种中药材中重金属元素的含量[J].化学工程师,2019,33(7):26-28,38.
- HUO Yanyan, ZHANG Xiaoying, WANG Huan. Determination of heavy metal elements in five kinds of chinese medicinal materials by microwave digestion with ICP-MS [J]. Chemical Engineers, 2019, 33(7): 26-28, 38.
- [31] 徐聪,赵婷,池海涛,等.微波消解 ICP-MS 法测定土壤及耕作物小麦中的8种重金属元素[J].中国测试,2019,45(5):85-92.
- XU Cong, ZHAO Ting, CHI Haitao, et al. Determination of eight kinds of heavy metal elements in cultivated soil and the wheat by microwave digestion ICP-MS method [J]. China Measurement & Testing Technology, 2019, 45(5): 85-92.
- [32] 赵明明,易荣楠,杨远.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)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.
- [33] 叶艺伟. ICP-OES 测定土壤中多种元素的研究 [J]. 福建分析测试, 2022, 31(3): 34-38.
- YE Yiwei. Determination of multi elements in soil by ICP-OES [J]. Fujian Analysis Testing, 2022, 31(3): 34-38.
- [34] 全国物理化学计量技术委员会. 发射光谱仪检定规程: JJG 768—2005 [S]. 北京: 中国计量出版社, 2006.
- National Physical and Chemical Metrology Technical Committee. Verification regulation of emission spectrometers; JJG 768—2005 [S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2006.
- [35] ERNST E. Toxic heavy metals and undeclared drugs in Asian herbal medicines [J]. Trends Pharmacol Sci, 2022, 23: 136-139.