

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2024.04.015

双四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)法 测定婴幼儿配方奶粉中的硒含量

袁堃^{1,2} 陈家伟³ 赵娜娜^{1,2} 毛思浩^{1,2} 梁晶晶^{1,2*}

- 浙江省食品药品检验研究院 国家市场监督管理总局重点实验室(功能食品质量与安全),杭州 310052;
- 浙江省食品药品检验研究院 浙江省市场监管保健食品质量安全重点实验室,杭州 310052;
- 浙江中医药大学 医学技术与信息工程学院,杭州 310052)

摘要 应用电感耦合等离子质谱法测定婴幼儿配方食品中硒元素含量时,由于硒元素存在难电离、质谱干扰等原因,往往导致硒元素测定含量偏高,通过含碳有机物增敏,不同分析模式去干扰从而建立能准确测量婴幼儿配方食品中硒元素含量的电感耦合等离子质谱方法。采用分析不同含碳有机物如甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇的增敏效果,考察有机物浓度0~10%的影响,并研究标准模式(no gas模式)、单杆氦气碰撞模式(He模式)、串联氦气碰撞模式(HeHe模式)、串联氧气反应模式(O₂模式)等不同分析模式下的抗质谱干扰能力,确定婴幼儿配方奶粉中硒含量分析的最佳条件。结果表明,具有最佳增敏效果的试剂为5%正丁醇,相较于其他分析模式,串联氧气反应模式检测婴幼儿奶粉质控样中的硒含量更加准确,方法在0.50~10.00 μg/L呈现良好的线性关系($R^2 > 0.999$),平均回收率为94.3%~100%,精密度小于5%,方法检出限和定量限分别为1 μg/kg和3 μg/kg,与原子荧光分光光度法做*t*检验比较,各类市售婴幼儿配方食品中硒含量测定值无显著性差异($P > 0.05$)。方法操作简便、检出限低、检测结果准确,适合于婴幼儿配方食品中硒元素的准确测量。

关键词 ICP-MS/MS; O₂反应模式; 有机增敏; 婴幼儿配方食品; 硒

中图分类号: O657.63 TH843 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2024)04-0484-06

Determination of Selenium in Infant Formula by Double Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS/MS) with O₂ Reaction Mode

YUAN Kun^{1,2}, CHEN Jiawei³, ZHAO Nana^{1,2}, MAO Sihao^{1,2}, LIANG Jingjing^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Market Supervision(Quality and Safety of Functional Food,
Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou, Zhejiang 310052, China;

2. Key Laboratory of Quality and Safety of Health Food, Zhejiang Administration for Market Supervision,
Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou, Zhejiang 310052, China;

3. School of Medical Technology and Information Engineering,
Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou, Zhejiang 310052, China)

收稿日期: 2023-07-13 修回日期: 2023-12-22

基金项目: 浙江省食品药品监管系统科技计划项目(2022-013)

作者简介: 袁堃,男,主管药师,主要从事食品检验研究。E-mail: 399477199@qq.com

* 通信作者: 梁晶晶,女,高级工程师,主要从事食品安全检测研究。E-mail: 49285587@qq.com

引用格式: 袁堃,陈家伟,赵娜娜,等. 双四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)法测定婴幼儿配方奶粉中的硒含量[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(4): 484-489.

YUAN Kun, CHEN Jiawei, ZHAO Nana, et al. Determination of Selenium in Infant Formula by Double Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS/MS) with O₂ Reaction Mode[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(4): 484-489.

Abstract When the selenium content in infant formula food was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS), the content of selenium was often high due to its difficult ionization and mass spectrum interference. In this study, sensitizing carbon-containing organic matter and interfering with different analysis modes were studied to establish a method for the accurate determination of selenium in infant formula by inductively coupled plasma-mass spectrometry. By analyzing the sensitization effect of different carbon containing organics, such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol, and *n*-butanol, investigating the influence of organic concentration in the range of 0% to 10%, and studying the antimass spectrometry interference ability under different instrumental analysis modes such as standard mode(no gas mode), single pole helium collision mode(He mode), series helium collision mode(HeHe mode)and series oxygen reaction mode(O₂ mode), the optimal conditions for the analysis of selenium content in infant formula were determined. The reagent with the best sensitization effect was 5% *n*-butanol. Compared with other analysis modes, ICP-MS/MS with oxygen mode was more accurate in selenium detection in quality control samples of infant formula. The results indicated that, the calibration curves were linear in the range of 0.50—10.00 μg/L the correlation coefficients were more than 0.999, the average recoveries of Se in infant formula reached 95.3%—99.9%, the precision was less than 5%, and the detection and quantification limits were 0.1 mg/kg and 0.4 mg/kg, respectively. Compared with the results pretreated by atomic fluorescence spectrophotometry for *t*-test, the detection values obtained by this method had no significance difference in various types of commercially available infant formula($P>0.05$). The method has the advantages of simple operation, low detection limit and accurate detection results, and is suitable for the accurate measurement of selenium in infant formula.

Keywords ICP-MS/MS; O₂ reaction mode; organic sensitization; infant formula; selenium

硒(Se)是一种人体必不可少的微量营养元素,具有重要的生理功能,硒的安全范围较小,硒缺乏会导致免疫力低下,可能引起克山病、心血管等疾病,但摄入过量的硒也会引起硒中毒,造成皮肤系统、神经系统以及牙齿等损伤^[1]。婴幼儿体重较轻,硒的危害更大,国家标准 GB 10765—2021 对婴儿配方食品的硒元素含量限量做了明确要求,其限量范围为 3.0 μg/100kcal(或 0.72 μg/100kJ)~8.6 μg/100kcal(2.06 μg/100kJ)^[2],限量范围较小,因此在婴儿配方乳粉中实现硒含量的准确测定具有现实意义。

目前,硒元素的检测方法主要有分光光度法^[3]、原子荧光光谱法^[4-5]、原子吸收光谱法^[6-7]、电感耦合等离子体发射光谱法^[8]、电感耦合等离子体质谱法^[9]等。电感耦合等离子体质谱法具有准确度高、分析速度快、灵敏度高等优点,是多种元素分析的首选方法,但准确定量 Se 含量时存在响应信号低^[10], Kr、Ar 原子离子干扰以及稀土元素的双电荷干扰^[11]等问题,往往导致硒元素的检测结果偏高。

硒的响应信号低是由于电离能高,含碳有机物如甲醇、乙醇、异丙醇、三乙胺、乙酸等对一些难电离元素的响应信号具有一定增敏作用^[12-15],本实验通过添加含碳有机物实现硒响应信号的增敏,同时对

电感耦合等离子体质谱仪的不同分析模式的抗质谱能力进行分析比较,建立了以微波消解法为前处理方法,5%含量的正丁醇作为增敏剂,ICP-MS/MS O₂ 反应模式准确测定婴幼儿配方奶粉中硒含量的方法。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

硝酸、盐酸均为 TraceMetal(美国 Fisher Scientific 公司),氢氧化钾为优级纯(美国 Sigma-Aldrich 公司),硼氢化钾、铁氰化钾(分析纯,(上海国药集团化学试剂有限公司),甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇均为色谱纯(德国 Merck 公司),硒元素标准溶液(100 μg/mL,中国计量科学研究院),锆内标储备溶液(10 μg/mL,美国 Perkin Elmer 公司),婴幼儿配方乳粉中硒、锰定量分析质控样品(硒特性值:211.4 μg/kg,硒特性值区间:177.4~245.4 μg/kg,中国检验检疫科学研究院测试评价中心),实验用水均为超纯水。

1.2 仪器与设备

8900 Triple Quad 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司),MARS 6 微波消解仪(美国 CEM 公司),PURELAB © Chorus 1 超纯水仪(英国 ELGA 公司),AFS-9130 全自动双顺序注射原子荧

光光度计(北京吉天仪器有限公司)等。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

精密称取充分混匀后的样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g),置于聚四氟乙烯微波消解罐中,加 5 mL 浓硝酸后放入电热板中 120 °C 预消解 30 min。取出冷却至室温后,按微波消解程序(表 1)进行消解。待消解结束后,将微波消解罐置于电热板中赶酸至近干。冷却后用 5% HNO₃ 转移至 20 mL 容量瓶,并用 5% HNO₃ 溶液定容,摇匀。同时做随行空白实验。

表 1 微波消解条件

Table 1 Microwave digestion conditions

Step	Heating up time/ min	Temperature/ °C	Heating preservation time/ min
1	5	120	5
2	10	185	20

1.3.2 标准系列的配制

用 5% HNO₃ 将硒标准溶液储备溶液(100 mg/L)逐级稀释成铝标准溶液,使标准工作溶液浓度分别为 0、0.5、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 μg/L,现用现配。

1.3.3 仪器参数

RF 功率 1 550 W,等离子体气流速 15.0 L/min,辅助气流速 1.0 L/min,雾化器流速 1.0 L/min, O₂ 反应分析模式,扫描次数 3 次,跳峰扫描模式,驻留时间 0.1 ms,蠕动泵转速 0.1 r/s,采集质量数 ⁷⁸Se、⁹⁴SeO、⁷⁵Ge(内标元素),积分时间 0.3 s。

1.3.4 测定

采用在线引入内标的方式,内标用 5% HNO₃ 稀释至含 Ge(10 μg/L),另外使内标溶液中含 5% 正丁醇,待仪器达到最佳条件后,依次引入标准工作溶液、试剂空白和样品溶液。

2 结果与分析

2.1 同位素选择

硒元素呈现多价态,常见的同位素有 ⁷⁴Se、⁷⁶Se、⁷⁷Se、⁷⁸Se、⁸⁰Se 以及 ⁸²Se,一般都具有较高的电离能,在氩气中较难电离,电离程度低导致相应信号低,并且存在较为严重的 Kr、Ar 原子离子、稀土双电荷(¹⁵⁹Tb⁺、¹⁶⁰Gd⁺⁺、¹⁶⁰Dy⁺⁺等)的干扰。⁸⁰Se 天然丰度占比最大,但受到 ⁴⁰Ar⁺ 的干扰最大,且各种双电荷离子对检测也具有较大的干扰,不适合测定;⁷⁴Se、⁷⁶Se、⁷⁷Se、⁸²Se 天然丰度占比小,信号响应较低不适合在氩气碰撞模式下测定,故本实验选择了干扰相对较小的且天然丰度占比第二的 ⁷⁸Se 作为检测对象。

2.2 增敏剂种类的选择

实验采用氩气碰撞模式,内标溶液中分别加入含量为 10% 的甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇进行硒的测定,同时做无增敏剂对照实验,通过对标准溶液的测定建立线性方程,对 21 份空白溶液进行测定,计算 SD 值,方法定量限 LOQ=10SD/k(斜率)计算定量限,同时考察标准溶液(10.0 μg/L)的强度计数(cps)值。具体测定结果见表 2,在不添加增敏剂的条件下,线性较差,强度值响应值低,定量限无法满足 GB5009.93—2017《食品安全国家标准 食品中硒的测定》第三法中定量限 1 μg/100g 的要求。加入增敏剂甲醇、乙醇、异丙醇后,定量限均小于 1 μg/100g,满足测定要求且标准溶液(10.0 μg/L)的强度值均有大幅提升。其中以加入异丙醇后强度增幅最大,其次为正丁醇,由于加入正丁醇后的定量限最低,且强度值与异丙醇相差不大,故本实验选择增敏剂为正丁醇。

表 2 不同增敏剂对硒检测结果的影响

Table 2 Effects of different sensitizers on selenium detection results

Type of sensitizer	Linear equation	R ²	LOQ/(μg · 100g ⁻¹)	Unit counts of 10.0 μg/L standard solution/cps
None	y=0.000465x-0.00000558	0.996 99	3.14	440.2
Methanol	y=0.00254x+0.0000163	0.999 94	0.14	3 770.4
Ethanol	y=0.00237x-0.0000364	0.999 76	0.10	3 476.4
Isopropanol	y=0.00249x-0.0000661	0.999 89	0.19	3 786.0
n-butanol	y=0.00214x-0.000127	0.999 99	0.08	3 780.3

2.3 正丁醇含量的优化

通过改变正丁醇不同的添加比例进行实验,分别通过定量限、标准溶液(10.0 μg/L)响应强度值考察了内标溶液含 0%、1%、3%、5%、8%、10% 正丁醇对硒检测结果的影响。结果如图 1 所示,方法

定量限随着正丁醇含量的不断增加而下降,当正丁醇含量大于 3% 时均能满足定量限 10 μg/kg 的要求。标准溶液(10.0 μg/L)信号强度值在正丁醇含量为 0~5% 时,其信号强度随着正丁醇含量的增加而增强,当正丁醇含量 > 5% 时,信号强度有衰减趋

势,由于当有机物含量增加时容易在喷射管、截取锥、采样锥等位置形成积碳影响仪器的测定,故实验选择的正丁醇含量为 5%。

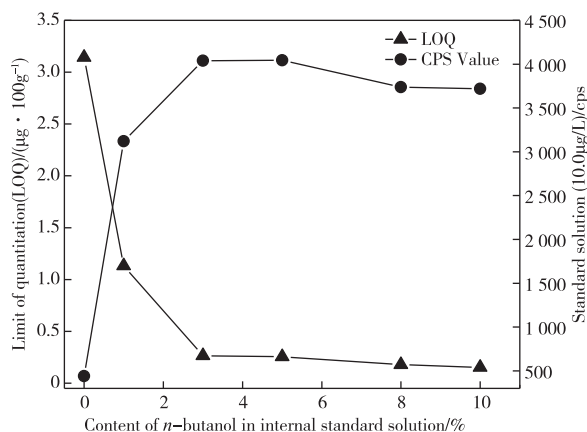


图 1 不同含量正丁醇对硒响应值和定量限的影响

Figure 1 Effects of different contents of n-butanol on selenium response value and LOQ.

2.4 不同仪器分析模式的比较

Se 同位素都存在多种质谱干扰,为了消除稀土元素的双电荷干扰以及 Kr、Ar 原子离子带来的干扰,进一步对比研究了电感耦合等离子体质谱仪不同的分析模式。依据各种模式下质控样的测定值与特性值的接近程度来选择测定的最佳模式。以 5% 正丁醇为增敏剂,分别采取单杆无碰撞气的标准模式(no gas 模式)、单杆氦气碰撞模式(He 模式)、串联氦气碰撞模式(HeHe 模式)、串联氧气反应模式(O₂ 模式),同时氦气碰撞模式还考察不同碰撞气流速对测定结果的影响,以仪器自带的校准方程校准,通过建立标线对奶粉中硒的质控样进行测定,每组样品取 3 份,结果见表 3。婴幼儿配方乳粉质控样中硒的特性值为 211.4 µg/kg,特性值区间为 177.4~

245.4 µg/kg,结果显示,改变氦气碰撞流速对测定结果无显著性差异,ICP-MS/MS O₂ 模式的质控样测定值相比于其他模式低,更接近特性值。ICP-MS/MS 加氧模式相比其他分析更能消除模式质谱干扰,因此实验选择 ICP-MS/MS 加氧模式。

表 3 三种分析模式质控样测定值对比

Table 3 Comparison of determination values of quality control samples in three analytical modes

Instrument mode	Measurement value of quality control sample/(µg · kg ⁻¹)
No gas	242.0
He	226.3
HeHe	225.9
O ₂	200.8

Note: The characteristic value of the quality control sample is 211.4 µg/kg, and the characteristic value range is 177.4~245.4 µg/kg.

2.5 线性关系、检出限和定量限考察

在优化的测试条件下,按照实验方法配制标准溶液进行测定,经过实验发现,该方法在 0.50~10.00 µg/L 线性较好,适合于定量分析。该方法的线性方程为 $y = 0.000314x + 0.0000119$,相关系数为 0.999 8,对 21 份空白溶液进行测定,计算 SD 值,通过方程检出限 $LOD = 3SD/k$ (斜率),定量限 $LOQ = 10SD/k$,计算检出限和定量限,得到检出限为 1 µg/kg,定量限为 3 µg/kg。

2.6 加标回收实验

选取某一品牌 2 段婴幼儿奶粉为样品,称取 6 份样品进行重复性实验,实验结果见表 4。另外再称取 9 份样品分别加入 100、200、300 µg 进行 3 个水平加标回收实验,每个水平重复 3 次,具体加标量见表 5,按样品前处理过程进行前处理,做随行空白,样品上机测定。该方法的 RSD 为 1.7%,加标回收率为 94.3%~100%。

表 4 精密度实验结果

Table 4 The precision test results

Sample name	Number of test	Measurement value/(µg · kg ⁻¹)	Average/(µg · kg ⁻¹)	RSD/%
A certain brand of 6-12 months old, stage 2 infant formula	1	289.2	294.6	1.7
	2	290.5		
	3	293.1		
	4	304.1		
	5	296.7		
	6	29.42		

表 5 加回收实验结果
Table 5 The recovery results

Sample name	Background values/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Additive quantity/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Measurement value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Recoveries/ %
A certain brand of 6—12 months old, stage 2 Infant formula	294.6	200	495.4	100
		400	671.8	94.3
		600	880.5	97.7

2.7 实际样品测定方法比较

根据本实验方法,对实际婴幼儿配方食品样品进行硒含量的测定,此外,本次实验还与 GB 5009.93—2017 中原子荧光光谱(AFS)法的测定值进行了比较,并运用了两独立样本 t 检验对两种方法的检测

结果进行比较,不同类型的奶粉测得的结果如表 6 所示, t 检验得到的 P 值均 >0.05 ,故两组数据在统计学上无显著性差异,即采用本实验方法对实际样品硒含量进行测定的结果与原子荧光光谱法进行的硒含量测定结果无明显差异。

表 6 样品测定结果与统计学差异
Table 6 The results of sample determination and statistically different

Sample name	Current method		AFS method		t tests the P -value
	Measurement value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Average/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Measurement value/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Average/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
Quality control sample	201.0	200.8	204.5	197.3	0.72
	200.5		190.1		
Formula food for partially hydrolyzed infant milk protein for special medical purposes-1	153.0	153.0	155.4	157.9	0.30
	155.5		160.4		
Formula food for partially hydrolyzed infant milk protein for special medical purposes-2	182.9	185.0	177.6	177.4	0.11
	187.1		171.8		
0—6 months old, stage 1, Infant formula-1	172.6	168.5	154.0	163.5	0.69
	164.3		172.9		
0—6 months old, stage 1, Infant formula-2	205.9	208.4	193.0	197.7	0.22
	210.9		202.4		
0—6 months old, stage 1, Infant formula-3	159.7	161.6	170.3	165.4	0.58
	163.5		160.5		
6—12 months old, stage 2 Infant formula-1	197.5	200.3	196.2	191.0	0.29
	203.0		1857		
6—12 months old, stage 2 Infant formula-2	173.9	175.6	17.2.0	177.5	0.79
	177.2		18.29		
12—36 months old, stage 3 Infant formula-1	122.1	119.2	121.9	124.0	0.33
	116.2		126.0		
12—36 months old, stage 3 Infant formula-2	222.6	222.7	207.0	203.7	0.11
	222.7		200.3		
12—36 months old, stage 3 Infant formula-3	157.1	150.0	167.2	161.8	0.33
	142.8		156.4		

3 结论

本实验通过对添加正丁醇实现硒元素信号响应的增敏,ICP-MS/MS 氧气模式消除 Kr、Ar 原子离子、稀土双电荷等质谱干扰,建立了一种能准确测量婴幼儿配方食品中硒含量的电感耦合等离子体质谱法。研究表明,氦气碰撞模式和 ICP-MS/MS 氧气模式均可在一定程度上消除质谱干扰,相较于单级杆的 ICP-MS,ICP-MS/MS 氧气模式检测硒含量更加准确,检出限更低,精密度更高。用 t 检验统

计学方法证明方法与 GB 5009.93—2017 中原子荧光光谱法检测结果一致,相比于原子荧光光谱法,该方法操作简单,更适合大批量样品的检测。

参考文献

- [1] RAYMAM M P. Selenium and human health[J]. The Lancet, 2012, 379: 1256-1268.
- [2] 国家市场监督管理总局, 国家卫生健康委员会. 食品安全国家标准 婴儿配方食品: GB 10765—2021[S]. 北京: 中国国家标准出版社, 2021.
State Administration of Market Supervision, National

- Health and Wellness Commission. National standard for infant formula food safety: GB 10765—2021 [S]. Beijing: China National Standards Publishing House, 2021.
- [3] 丁宗庆,章平平,曹俊. 微晶二苯甲酮富集分光光度法测定水中无机硒形态和食品中总硒[J]. 分析试验室, 2017,36(6):709-712.
DING Zongqing, ZHANG Pingping, CAO Jun. A new method for the determination of inorganic selenium speciation in water and total selenium in food by enrichment with microcrystalline benzophenone [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017, 36(6): 709-712.
- [4] 赵云龙,李丽鑫,吴显,等. 原子荧光光谱法测定茶叶中的硒含量[J]. 食品与发酵科技, 2023,59(3):116-120,143.
ZHAO Yunlong, LI Lixin, WU Xian. Determination of selenium in tea by atomic fluorescence spectrometry [J]. Food and Fermentation Science & Technology Technol, 2023, 59(3): 116-120, 143.
- [5] 尚翠,杨远,罗兰芳,等. 湿法消解-原子荧光光谱法测定农产品中的硒[J]. 中国无机分析化学, 2022,12(1): 146-149.
SHANG Cui, YANG Yuan, LUO Lanfang, et al. Determination of selenium in agricultural products by wet digestion-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 146-149.
- [6] 李鸿,蒋越华,秦玉燕,等. 原子荧光光谱(AFS)和石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法测定富硒粮食中硒含量[J]. 中国无机分析化学, 2021,11(3):89-93.
LI Hong, JIANG Yuehua, QIN Yuyan, et al. Determination of selenium in selenium-rich grain by AFS and GFAAS [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 89-93.
- [7] PARTS L, DREWS M, EHA K. Development and validation of a method for selenium determination by flame atomic absorption spectrometry in dietary supplements and food samples [J]. Toxicol Lett, 2021, 350, S148. DOI:10.1016/S0378-4274(21)00591-9.
- [8] 贾玮,周媛媛,许牡丹,等. 湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法检测富硒豆类中硒蛋白含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021,12(19):7520-7526.
JIA Wei, ZHOU Yuanyuan, XU Mudan, et al. Determination of selenium protein in Se-enriched beans by wet digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(19), 7520-7526.
- [9] HIRTZ A, KLAUS G. Determination of total selenium and extractability of selenium in commercially-available dietary supplements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Anal Lett, 2020: 1-16. DOI:10.1080/00032719.2020.1746328.
- [10] 赵晨曦,高佳,付志斌,等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中硒元素的条件优化[J]. 食品安全质量检测学报, 2021,12(5):1682-1687.
ZHAO Chenxi, GAO Jia, FU Zhibin, et al. Optimization of determination conditions of selenium in food by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(5): 1682-1687.
- [11] 陈晓强,陈焱,古静君. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中硒方法的优化[J]. 现代食品, 2021(4):195-198,204.
CHEN Xiaoqiang, CHEN Yan, GU Jingjun. Optimization of the determination method of selenium in food by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Modern Food, 2021(4): 195-198, 204.
- [12] GRINDLAY G, MORA J, LOOS-VOLLEBREGT M D, et al. A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Spectrochim Acta B, 2013, 86: 42-49.
- [13] 李金蔓,张贵伟,陈树娣,等. 异丙醇基体改进剂用于微波消解-ICP-MS测定芹菜、圆白菜、鸡肉和猪肝中微量硒[J]. 食品工业科技, 2016,37(19):307-310.
LI Jinman, ZHANG Guiwei, CHEN Shudi, et al. Determination of selenium in celery, cabbage, chicken and liver with isopropanol as matrix modifier by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(19): 307-310.
- [14] 张啟云,张武萍. 微波密闭消解-乙醇增敏-串联质谱(ICP-MS/MS)法测定生物样品中的硒[J]. 中国无机分析化学, 2023,13(10):1149-1153.
ZHANG Qiyun, ZHANG Wuping. Determination of selenium in biological samples by tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) with microwave closed digestion- ethanol sensitization [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(10): 1149-1153.
- [15] 王婷,曹务伦,曹俊飞,等. 增敏剂改进超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定食品中硒元素[J]. 中国无机分析化学, 2023,13(11):1240-1247.
WANG Ting, CAO Wulun, CAO Junfei, et al. Determining of selenium in food by sensitizer improved supermicrowave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1240-1247.