

实验技术与方法

正丁醇增敏在KED-ICP-MS法测定小麦粉中痕量硒的应用

汪阳,樊正,朱明,张荣

(马鞍山市疾病预防控制中心,马鞍山市化学性健康危害因素检测重点实验室,安徽马鞍山 243000)

摘要:目的 建立电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定小麦粉中痕量硒(Se)的方法。方法 采用微波消解法对小麦粉样品进行处理,采用锆(^{74}Ge)作为内标,在内标中加入不同浓度的一元醇作为增敏剂,确定最合适的增敏剂浓度,比较氦气碰撞模式、氧气反应池模式下的抗干扰能力,确定ICP-MS法测定小麦粉中痕量Se的最佳条件。结果 采用1%体积比正丁醇作为增敏剂,Se的增敏效率与背景等效浓度最佳,选择浓度在0.25~10.0 $\mu\text{g/L}$ 绘制标准曲线,相关系数 r 为0.999 5,检出限为0.001 mg/kg,小麦粉样品RSD为1.37%,Se的低、中、高3种浓度平均加标回收率分别为96.5%,97.4%,96.5%,GBW10045a GSB-23a 湖南大米质控样品检测结果满意。结论 通过在标中加入体积含量1%的正丁醇,选择氦气碰撞模式电感耦合等离子体质谱法测定Se具有灵敏度高、准确性、重复性好等优点,适用于小麦粉中痕量Se的测定。

关键词:增敏剂;电感耦合等离子体质谱法;硒;小麦粉

中图分类号:R155

文献标识码:A

文章编号:1004-8456(2024)11-1234-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.11.005

Determination of trace selenium in wheat flour by KED-ICP-MS with n-butanol sensitizing

WANG Yang, FAN Zheng, ZHU Ming, ZHANG Rong

(Maanshan Center for Disease Control and Prevention, Maanshan Key Laboratory of Chemical Health Hazard Factors Detection, Anhui Maanshan 243000, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of trace selenium (Se) in wheat flour by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The wheat flour samples were processed by microwave digestion method, and cesium (^{74}Ge) was used as internal standard. Different concentrations of monoethanol were added into the internal standard as sensitizers to determine the most appropriate sensitizer concentration. The anti-interference ability of helium collision mode and oxygen reaction pool mode was investigated to determine the optimal conditions for the determination of trace selenium in wheat flour by ICP-MS. **Results** 1% n-butanol was used as sensitizer, and the sensitizing efficiency and background equivalent concentration of Se were the best. The concentration was selected between 0.25-10.0 $\mu\text{g/L}$ to draw the standard curve, the correlation coefficient r was 0.999 5, the detection limit was 0.001 mg/kg, the RSD of wheat flour sample was 1.37%, the average recovery rates of low, medium and high concentrations of selenium were 96.5%, 97.4% and 96.5% respectively. The results of GBW10045a GSB-23a Hu'nan rice quality control samples were satisfactory. **Conclusion** By using 1% n-butanol (v/v) as internal standard, the ICP-MS method for the determination of Se in wheat flour has the advantages of high sensitivity, accuracy and good repeatability, and is suitable for the determination of trace Se in wheat flour.

Key words: Enhancement agent; ICP-MS; selenium; wheat flour

硒(Selenium, Se)是人体必需微量元素之一,参与人体内多种含Se酶和含Se蛋白的合成,例如谷胱甘肽过氧化物酶,参与机体的抗氧化机能,Se缺

乏是克山病发病的重要危险因素,但摄入过量的Se也会引起Se中毒,造成皮肤、神经以及牙齿等损伤^[1]。小麦是我国主要的粮食作物之一,小麦粉可以加工成多种食品,应用广泛。中国居民膳食营养素参考摄入量WS/T 578.3—2017规定人群Se可耐受最高摄入量为400 $\mu\text{g/d}$ ^[2],鉴于小麦粉中Se含量较低,准确测定其含量对食品安全至关重要。

在《食品安全国家标准 食品中硒的测定 GB 5009.93—2017》中,规定了用于测定食品中硒

收稿日期:2024-07-02

基金项目:马鞍山市公共卫生领域第一批市级重点学科(专科)

作者简介:汪阳 男 中级理化检验技术 研究方向为食品理化检验 E-mail:657523670@qq.com

通信作者:张荣 男 副主任技师 研究方向为食品理化检验

E-mail:245854527@qq.com

含量的方法,包括氢化物原子荧光光谱法、荧光分光光度法以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[3],前两者样品前处理阶段较为烦琐,不仅耗时耗力,而且有引入污染的风险,相比之下,ICP-MS 以其高检测精度和快速分析的特点,逐渐成为食品中 Se 检测的主流技术,但也面临着一些挑战^[4]。Se 元素具有多种同位素,在氩气环境中较难电离,此外小麦粉的基质复杂,标准模式下存在显著的基质效应和多原子离子干扰^[5],目前,碰撞/动态反应池技术是 ICP-MS 消除多原子离子干扰和基质效应最常用的技术。动能歧视碰撞反应模式(Kinetic energy discrimination, KED)指通过引入氦气与离子发生碰撞,由于多原子离子半径较大,碰撞后动能下降较多,通过动能歧视效应能有效降低多原子离子的干扰,从而提高检测的准确性,但 KED 模式会降低 Se 的信号强度,对于痕量 Se 的检测来说可能不够敏感^[6],陈庆文^[7]的研究发现,通过添加异丙醇等一元醇作为增敏剂,可以增强 Se 的信号强度,进而提高检测的准确性。氧气反应池模式(Oxygen-dynamic reaction cell, Oxygen-DRC)指通过引入氧气,与待测元素的离子发生反应,从而将其转化为对应的氧化物,对氧化物离子开展检测,可以减少或消除干扰^[8]。

本文通过比较 KED 模式、增敏剂 KED 模式以及 Oxygen-DRC 模式,探索最佳检测条件,以期为小麦粉中痕量 Se 元素的准确测定提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱(NEXION 2000 型,美国珀金埃尔默仪器有限公司),超纯水制备仪(MILLIPORE,美国 Milli-Q 公司),电子天平(XS204 梅特勒-托利多仪器有限公司),MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司)。

1.2 试剂

硝酸(电子级,苏州晶瑞化学股份有限公司),高纯氩气(99.999%),高纯氦气(99.999%),高纯氧气(99.999%),超纯水(电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),硒的单元素标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇均为优级纯(上海国药集团化学试剂有限公司),ICP-MS 调谐溶液(1.00 $\mu\text{g/L}$,美国珀金埃尔默仪器有限公司),锆(74Ge)内标储备溶液(10.0 mg/L,美国珀金埃尔默仪器有限公司),湖南大米生物成分分析标准物质 GBW10045a GSB-23a(中国地质科学院)。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 微波消解程序

准确称量 0.5 g 样品于聚四氟乙烯消解管中,加入 6 mL 硝酸,加盖放置过夜,旋紧罐盖,按照表 1 微波消解仪程序进行消解,冷却后取出,在通风橱内进行开盖排气,用少量水冲洗内盖,将消解罐置于电热消解仪中,于 140 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至 0.5 mL 左右,用水定容至 25 mL 上机备用,同时做空白试验^[9]。

表 1 微波消解仪升温程序

Table 1 Microwave digester temperature program

程序步骤	升温时间/min	目标温度/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/min
1	10	120	5
2	10	150	10
3	10	180	20

1.3.2 Se 标准曲线的绘制

移取 Se 标准溶液,用 1% 硝酸分步稀释得到 100 $\mu\text{g/L}$ 的 Se 标准使用液,移取不同量的 Se 标准使用液,稀释成浓度为 0.25、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作溶液,1% 硝酸作为试剂空白。用锆内标贮备液配制成 1.0 $\mu\text{g/L}$ 内标溶液,一元醇作为基体改进剂添加到内标溶液中,内标采用三通在线加入,以 Se 元素的质量浓度为横坐标,以 Se 与锆响应值的比值为纵坐标,绘制标准曲线。

1.3.3 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)参数

射频功率 1 600 W,雾化气流量为 0.92 L/min,辅助气流量为 1.2 L/min,等离子体气流量为 15.0 L/min,模拟电压-1 750 V,脉冲电压 800 V,优化仪器工作参数,使氧化物干扰 $<1.5\%$,双电荷干扰 $<3.0\%$ 。内标元素为锆(74Ge),选择在线加内标进样方式,积分时间为 0.3 S,重复测定 3 次。

1.3.4 数据处理

分别用 Excel 软件和 Originpro 2022 软件进行数据处理和图形绘制。

2 结果

2.1 不同检测模式下 Se 同位素的选择

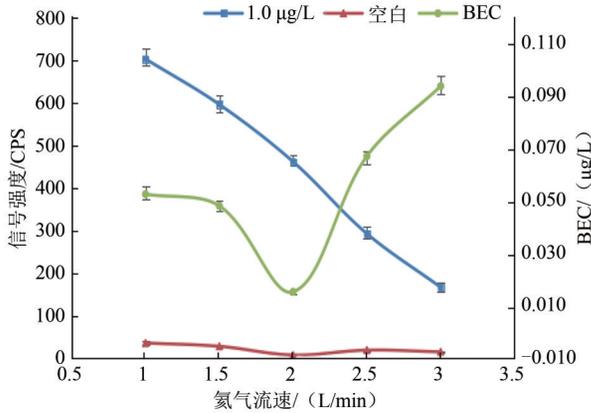
Se 有 6 个稳定同位素,分别为 74 Se(0.89%)、76 Se(9.37%)、77 Se(7.63%)、78 Se(23.77%)、80 Se(49.61%)、82 Se(8.73%),丰度较大的 78 Se⁺、80 Se⁺会受到氩气电离时产生的 40Ar38Ar⁺、40Ar40Ar⁺ 的强烈干扰,76 Se⁺、77 Se⁺ 会受到 38Ar38Ar⁺、40Ar37Cl⁺ 的干扰,因此 KED 模式选择了丰度适中且干扰较少的 82 Se^[10]。Oxygen-DRC 是通入 O₂ 与 Se 离子碰撞发生化合反应,形成 SeO⁺,因此该模式选择丰度最高的 80 Se⁺ 生成的 96 SeO⁺ 进行检测^[11]。

2.2 Se元素不同模式下参数优化

低质量截取(Reduced pressure quantification, RPq), 通过调节仪器的接口区域压力, 提升离子传输效率, 进而提高特定质量数离子的信号强度, 用以提高低丰度同位素的检测灵敏度^[12]。

2.2.1 碰撞模式(KED)下氦气流速和RPq的优化

测定试剂空白和 1.0 μg/L Se 标准溶液在不同



氦气流速下 82Se 信号强度, 进而计算背景等效浓度 (Background equivalent concentration BEC), 选择 BEC 值低、空白信号低、标准溶液信号较高时对应的流速为最佳流速。确定最佳流速后, 以相同的方法优化 RPq 值, 平行测定 3 次, 测定值的相对标准误差为 1.23%~5.62%, 结果见图 1, 选择氦气流速为 2.0 mL/min, RPq 值为 0.2 作为 KED 模式最佳条件。

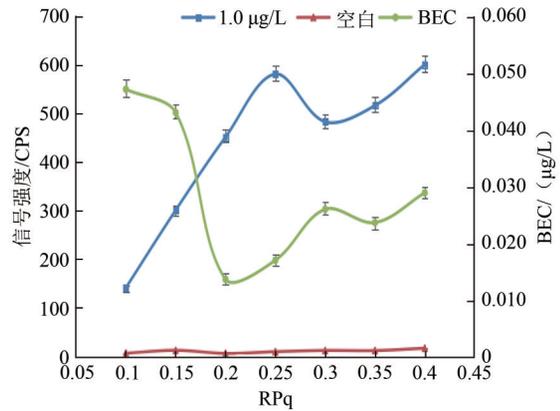


图1 Se的氦气流速、RPq的优化(n=3)

Figure 1 Helium flow rate and RPq optimization for Se determination (n=3)

2.2.2 氧气反应模式(Oxygen-DRC)下氧气流速和RPq的优化

测定试剂空白和 1.0 μg/L Se 溶液在不同氧气流速下 96SeO 的信号强度, 计算背景等效浓度, 选择 BEC 值低、空白信号低、标准溶液信号较高时

应的流速为最佳流速。确定最佳流速后, 以相同的方法优化 RPq 值, 平行测定 3 次, 测定值的相对标准误差在 2.12%~6.84% 之间, 结果见图 2, 选择氧气流速为 0.5 mL/min, RPq 值分别为 0.4 作为 Oxygen-DRC 模式最佳条件。

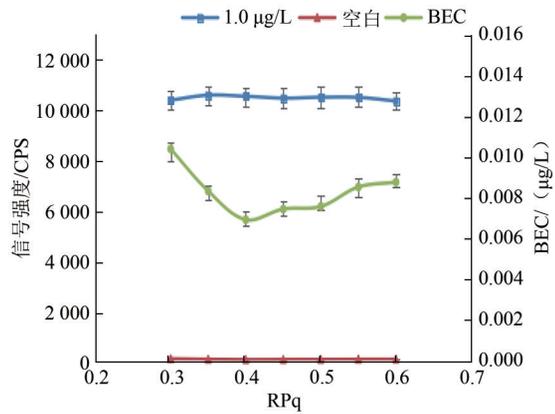
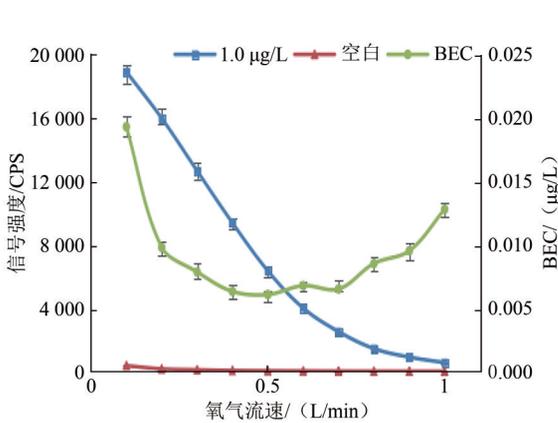


图2 Se的氧气流速、RPq的优化(n=3)

Figure 2 Oxygen flow rate and RPq optimization for determination of Se (n=3)

2.3 一元醇及体积分数的选择

含碳有机物对 Se 的增敏效果主要表现在 Se 原子将其电子转移至有机物中的碳原子上, 增加其在等离子体中的电离程度, 有效提升了待测元素的信号强度^[13]。韩家才和许美珠^[14]通过使用硫酸作为增敏剂提高了 Se 的响应值, 但考虑到食品样品处理中已使用硝酸, 过高的酸度可能对锥孔的耐久性造成损害, 相对于酸, 有机醇对锥孔更为温和, 并且在水中的溶解性更佳, 庞学良等^[15]研究发现相较于乙

二醇和丙三醇, 一元醇展现出更优的增敏效果, 这可能是由于多元醇的黏度较高, 降低了样品的雾化效率。鉴于戊醇碳链较长, 水中溶解度较差, 研究聚焦于甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇, 以评估它们作为增敏剂的效率。

如表 2 所示, 在较低浓度下, 随着一元醇中碳原子数量的增加, Se 的信号强度相应提高, 大部分一元醇的浓度与增敏效果之间也呈现出正相关关系。异丁醇在高浓度下却表现出不如低浓度的增

敏效率,这可能是因为高浓度异丁醇会在等离子体中心通道引起局部冷却,进而削弱信号强度^[16],一元醇浓度的增加还可能导致锥口积碳,增加空白信号,影响仪器的灵敏度和使用寿命^[17]。综合考虑 1% 正丁醇是一元醇中最佳增敏剂,不仅有高效的增敏效率,还有较低的背景等效浓度。

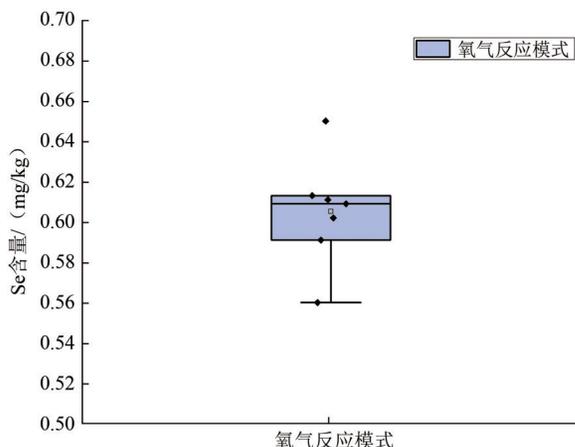
表2 一元醇种类以及体积浓度对 Se 信号值的影响

Table 2 Effect of mono alcohol type and volume concentration on Se signal value

一元醇种类及体积浓度	Se 空白强度/cps	1.0 μg/L Se 强度/cps	增敏倍数	背景等效浓度/μg/L
无	16.7	348.4	—	0.050
1% 甲醇	37.1	540.5	1.55	0.074
5% 甲醇	96.6	1 205.5	3.46	0.087
1% 乙醇	35.1	777.9	2.23	0.047
5% 乙醇	62.1	1 238.1	3.55	0.053
1% 正丙醇	34.0	948.4	2.72	0.037
5% 正丙醇	63.5	1 209.8	3.47	0.055
1% 异丙醇	36.4	974.8	2.80	0.039
5% 异丙醇	40.5	1 141.8	3.28	0.037
1% 正丁醇	37.8	1 111.3	3.19	0.035
5% 正丁醇	64.2	1 261.8	3.62	0.054
1% 异丁醇	48.0	1 181.3	3.39	0.042
5% 异丁醇	69.2	1 117.0	3.21	0.066

2.4 方法的标准曲线和检出限

配制 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 μg/L 不同浓度的 Se 标准溶液,按照微波消解程序处理后,测定 11 次空白,比较不同检测模式下的标准曲线和检出



限,结果见表 3,3 种模式下以 1% 正丁醇碰撞模式检出限最佳。

表3 不同模式下标准曲线和检出限

Table 3 Standard curves and detection limits in different modes

反应模式	线性回归方程	相关系数	检出限/(mg/kg)
碰撞模式	$Y=0.010x+0.000$	0.9993	0.004
1% 正丁醇碰撞模式	$Y=0.237x+0.000$	0.9995	0.001
氧气反应模式	$Y=0.512x+0.000$	0.9992	0.003

2.5 质控样品的检测

采用湖南大米生物成分分析标准物质 GBW10045a GSB-23a[Se 标准值为(0.06±0.01)mg/kg]作为质控样品,对样品进行 7 次平行测定,不同模式下的结果见图 3。在未使用增敏剂的碰撞模式下,测得的质控样品平均 Se 含量为 0.067 mg/kg,相对标准偏差达到 7.87%,在 1% 正丁醇增敏剂辅助的碰撞模式下,质控样品的平均 Se 含量为 0.064 mg/kg,相对标准偏差显著降低至 1.37%,表明 1% 正丁醇作为增敏剂不仅使质控样品的平均值更贴近标准值,也显著提升了测定的精密性。在氧气反应模式下,质控样品的 Se 含量测定平均值异常偏高,达到 0.605 mg/kg,深入分析发现,质控样品中含有的钼元素对 SeO 的测定产生了干扰,导致测定值异常偏高。鉴于小麦粉中同样含有钼元素,氧气反应模式不适宜用于小麦粉中痕量 Se 的检测。

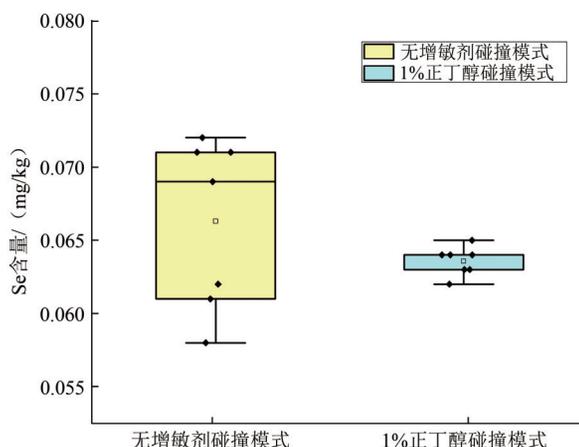


图3 不同模式下 GBW10045a 湖南大米的检测结果

Figure 3 Test results of GBW10045a Hunan rice under different modes

2.6 样品的精密性

对 2023 年国家食品安全风险评估中心提供的小麦粉能力验证样品开展检测,编号为 23MASCDC 5809,样品接收日期为 2023 年 9 月 14 日,样品到达后立即开始检测,平行测定 7 次,考察其精密性,考虑到氧气反应模式并不适用于小麦粉中痕量 Se 的检测,只比较添加增敏剂前后差异,具体结果见图 4。无增敏模式下样品测定平均值为 0.086 2 mg/kg, RSD 为 8.12%,1% 正丁醇模式下样品测定平均值

为 0.094 9 mg/kg, RSD 为 1.20%,1% 正丁醇模式下能力验证结果满意,可见 1% 正丁醇可有效提高小麦粉中 Se 检测的精密性与准确度。从马鞍山市菜队长生鲜到家(天天店)采购市售散称小麦粉 2.5 kg,平行测定 7 次,1% 正丁醇模式下样品测定平均值为 0.071 6 mg/kg, RSD 为 2.34%。

2.7 样品的加标回收率

对编号为 23MASCDC5809 的小麦粉能力验证样品进行低、中、高 3 个浓度加标,平行测定 3 次,比较

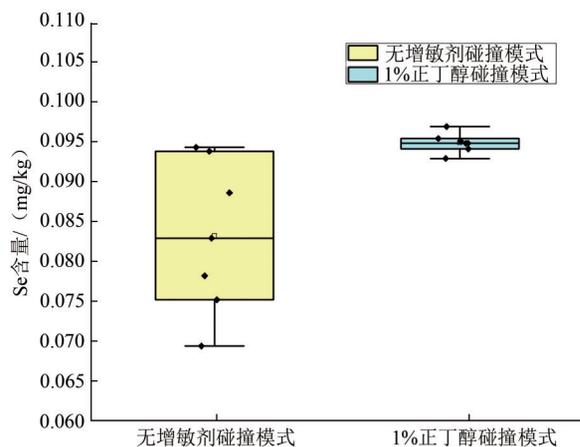


图4 无增敏剂与1%正丁醇KED模式下精密度对比

Figure 4 Precision comparison between KED mode without sensitizer and 1% n-butanol

加入1%正丁醇前后的回收率差异,结果见表4。可以看出加入1%正丁醇作为增敏剂,23MASDC5809的Se的低、中、高3种浓度平均加标回收率为96.5%,

97.4%,96.5%,均优于无增敏剂碰撞模式。

3 讨论

本研究采用1%(v/v)的正丁醇作为增敏剂,锗元素进行内标校正,通过碰撞池技术消除质谱干扰,确定了ICP-MS法测定小麦粉中痕量Se的最佳条件。目前大部分Se检测增敏剂的研究侧重于增敏效率的提升,忽视了增敏剂本身引起的空白增加,出现灵敏度增加,检出限反而增高的情况。本研究选择的正丁醇具有增敏效果好、空白干扰低、锥孔损害低、环境污染小等优势,通过对质量控制样品、能力验证样品、实际采样样品、加标回收样品的测定,综合验证了此方法的可行性。相较于GB 5009.93—2017 Se的ICP-MS法,本方法灵敏度、准确度、抗干扰能力都有所提升,可满足小麦粉中痕量Se准确检测的要求,同时也为其他样品中痕量Se的检测提供了方法参考。

表4 不同模式下加标回收率比较

Table 4 Comparison of recoveries in different models

检测模式	加标浓度/(mg/kg)	加标回收率/(%)	检测模式	加标浓度/(mg/kg)	加标回收率/%
无增敏剂碰撞模式	0.05	84.8	1%正丁醇碰撞模式	0.05	98.6
	0.05	85.7		0.05	97.4
	0.05	89.4		0.05	93.6
	0.10	82.3		0.10	98.0
	0.10	89.4		0.10	95.1
	0.10	83.9		0.10	99.2
	0.50	76.1		0.50	96.1
	0.50	77.9		0.50	97.6
	0.50	79.6	0.50	95.7	

参考文献

- [1] 张勇胜,李仁兰,刘妍,等.硒对人体健康作用的研究进展[J].内科,2018,13(4):623-625.
ZHANG Y S, LI R L, LIU Y, et al. Research progress on the health effects of selenium on the human body[J]. Internal Medicine, 2018, 13(4): 623-625.
- [2] 周让让,刘韬,陈红,等.青海富硒地区31份小麦新品系硒、铁、锌含量分析[J].分子植物育种,2022,20(8):2725-2732.
ZHOU R R, LIU T, CHEN H, et al. Analysis of selenium, iron, and zinc content in 31 new wheat lines from selenium-rich areas in Qinghai[J]. Molecular Plant Breeding, 2022, 20(8): 2725-2732.
- [3] 易瑜琪,刘塞纳,万鑫,等.ICP-MS与HG-AFS测定大米中硒含量的对比[J].食品工业,2023,44(12):297-300.
YI Y Q, LIU S N, WAN X, et al. Method comparison for determination of selenium in rice by ICP-MS and HG-AFS[J]. The Food Industry, 2023, 44(12): 297-300.
- [4] 姜黎.原子荧光光谱法检测肉类微量元素硒含量[J].中国食品工业,2024(8):84-85,70.
JIANG L. Determination of selenium content in meat by atomic fluorescence spectrometry[J]. China Food Industry, 2024(8): 84-85, 70.

- [5] 程雪华,曾梦,林少华.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定紫菜中硒含量[J].蔬菜,2022(8):60-63.
CHENG X H, ZENG M, LIN S H. Determination of content of selenium in laver by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Vegetables, 2022(8): 60-63.
- [6] 陆秉源,陆文伟,朱玮琳,等.等离子体质谱-氧气碰撞池技术测定复杂基体样品中痕量砷和硒[J].分析化学,2009,37(12):1781-1785.
LU B Y, LU W W, ZHU W L, et al. Determination of trace arsenic and selenium in complex matrix samples by ICP-MS with an oxygen collision cell [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(12): 1781-1785.
- [7] 陈庆文.异丙醇增敏ICP-MS法测定烟叶中的硒[J].福建分析测试,2022,31(3):49-52.
CHEN Q W. Determination of selenium in tobacco by ICP-MS with isopropanol sensitizing [J]. Fujian Analysis & Testing, 2022, 31(3): 49-52.
- [8] 许佳章,谭洪兴,刘小立,等.ICP-MS动态反应池(氧气)模式检测水果中硒元素含量[J].卫生研究,2011,40(4):510-511.
XU J Z, TAN H X, LIU X L, et al. Determination of selenium content in fruits by ICP-MS dynamic reaction cell (oxygen) mode [J]. Journal of Hygiene Research, 2011, 40(4): 510-511.

- [9] 殷忠. 微波消解-碰撞反应池技术电感耦合等离子体质谱法测定粮食中硒的方法研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(5): 441-445.
YIN Z. Research on determination of selenium in foods by inductively coupled plasma mass spectrometry based on collided reaction cell technology with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2012, 24(5): 441-445.
- [10] 林起辉, 李俊玉, 林妮, 等. 超声波提取-电感耦合等离子体质谱法直接测定婴幼儿配方乳粉中的硒[J]. 中国口岸科学技术, 2021, 3(12): 45-50.
LIN Q H, LI J Y, LIN N, et al. Determination of selenium in Infant formula milk powder by inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic extraction [J]. China Port Science and Technology, 2021, 3(12): 45-50.
- [11] 刘跃, 王记鲁, 李静, 等. 氧气反应模式-电感耦合等离子体串联质谱法测定土壤中砷和硒[J]. 冶金分析, 2022, 42(10): 30-37.
LIU Y, WANG J L, LI J, et al. Determination of arsenic and selenium in soil by oxygen reaction mode-inductively coupled plasma tandem mass spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(10): 30-37.
- [12] 陆仲烟, 秦玉燕. ICP-MS 测定植物样品中的砷和硒含量[J]. 农业研究与应用, 2022, 35(3): 45-52.
LU Z Y, QIN Y Y. Determination of arsenic and selenium contents in plant samples by ICP-MS [J]. Agricultural Research and Application, 2022, 35(3): 45-52.
- [13] 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 T, CAO W L, CAO J F, et al. Determination of selenium in food by sensitizer improved supermicrowave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(11): 1240-1247.
- [14] 韩家才, 许美珠. ICP-MS 法中不同酸介质对砷和硒离子增敏效应的研究[J]. 广州化工, 2013, 41(19): 99-100.
HAN J C, XU M Z. Different acidic medium arsenic and selenium sensitizing effect of Ion with ICP-MS method [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(19): 99-100.
- [15] 庞学良, 汤思凝, 林田, 等. 有机醇在 ICP-MS 中检测养殖用水时机体效应的研究和应用[J]. 今日畜牧兽医, 2019, 35(3): 20-21.
PANG X L, TANG S N, LIN T, et al. Study and application of matrix effects of organic alcohols in ICP-MS for detecting aquaculture water [J]. Today Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2019, 35(3): 20-21.
- [16] 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 Q Y, ZHANG W P. 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.
- [17] 戴瑞平, 刘花梅, 黎申英, 等. 有机化合物对电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定食品中总砷的影响[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(3): 276-285.
DAI R P, LIU H M, LI S Y, et al. Effects of organic compounds on total arsenic determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(3): 276-285.