

三乙胺增强-电感耦合等离子体质谱法测定 食品中痕量砷

董学亮, 刘珂珂*, 张 祥, 李果果

(河南省科学院高新技术研究中心, 郑州 450002)

摘要: **目的** 建立三乙胺 triethylamine (TEA)增强-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)准确测定食品中的痕量砷。**方法** 采用微波消解法进行样品前处理, 以 8%的三乙胺作为基体改进剂, 采用碰撞池技术规避质谱干扰, 锗作为内标校正非质谱干扰, 用 ICP-MS 检测样品中的痕量砷。**结果** 以 8%的三乙胺作为基体改进剂, 可以使砷的信号增加 14.1 倍, 显著地改善方法的精密度和准确度, 方法检出限为 0.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。将该方法用于 3 种生物标准物质(小麦 GBW10011、湖南大米 GBW10045、芹菜 GBW10048)中砷的测定, 测定值均在认定值范围内, 结果的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 2.5%~5.9% ($n=6$)。**结论** 该方法检出限低、准确度和精密度高, 可用于食品中痕量砷的检测。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 砷; 有机增敏; 食品; 三乙胺

Determination of trace arsenic in food by inductively coupled plasma mass spectrometry using triethylamine as a signal enhancer

DONG Xue-Liang, LIU Ke-Ke*, ZHANG Xiang, LI Guo-Guo

(High & New Technology Research Center of Henan Academy of Science, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: Objective To achieve accurate determination of trace arsenic in food samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with triethylamine (TEA) as a matrix modifier. **Methods** The samples were digested by microwave digestion procedure, and the trace arsenic was determined by ICP-MS with 8% TEA as a matrix modifier, the mass spectral interference was corrected with collision cell technology, and the signal drift in the determination was compensated with germanium as internal standard. **Results** The signal intensity of arsenic was enhanced by adding 8% TEA and the enhancement factor was about 14.1. The precision and accuracy of the method were significantly enhanced and the limit of detection was 0.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The validity of the method with modifier was examined by analyzing 3 kinds of biological reference materials (wheat GBW10011, hunan rice GBW10045, celery GBW10048), and the measured values were in good agreement with the certified values, and the relative standard deviations (RSDs) were 2.5%–5.9% ($n=6$). **Conclusion** This proposed method has low detection limit, high accuracy and precision, which is suitable for the precise determination of trace level arsenic in food samples.

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; arsenic; organic enhancer; food; triethylamine

基金项目: 河南省科技厅社会发展项目(212102310542)、河南省科学院基本科研费项目(210602055)

Fund: Supported by the Social Development Project of Henan Science and Technology Department (212102310542), and the Fundamental Research Funds of Henan Academy of Sciences (210602055)

*通信作者: 刘珂珂, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: liukerain@sina.com

*Corresponding author: LIU Ke-Ke, Ph.D, Associate Professor, High & New Technology Research Center of Henan Academy of Science, Zhengzhou 450002, China. E-mail: liukerain@sina.com

0 引言

我国每年约有 1200 万 t 粮食受到重金属污染^[1], 而因农田重金属污染所导致的蔬菜污染更是数量庞大。食品中重金属的限量控制是保障食品安全的一个重要方面。GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定了食品中重金属的最大限量值为几十或几百 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。只有采取精准的检测方法才能实现食品中重金属的准确测定, 从而保障人民的“米袋子”及“菜篮子”的安全。高灵敏度和低干扰是从复杂基体样品获得高品质实验数据的保障, 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)具有灵敏度高、检出限低、干扰少、可多元素同时分析的特点, 是迄今为止痕量和超痕量元素最强有力的分析技术^[2-3]。但是对于具有较高电离能的元素, 如砷、硒、锑等, 其电离程度较低, 且存在严重的多原子离子干扰^[4-5], 导致其检测能力受限。目前, 碰撞/动态反应池技术是 ICP-MS 消除多原子离子干扰最通用的技术^[6-7]。然而, 在碰撞模式下, 元素响应信号大大降低, 导致方法的准确度和精密度偏低。

1991 年, ALLAIN 等^[8]首次发现有机物的加入对电离能在 9~11 eV 之间的元素信号有显著增强效应。随后, 越来越多的研究发现在溶液中加入少量含碳有机试剂, 结合载气流速以及射频功率的优化, 在一定程度上可提高难电离元素的电离度, 还能抑制 ArCl^+ 、 ArAr^+ 背景离子的干扰^[9-11]。有机试剂的引入导致待测元素响应信号改变的程度受多种因素控制。OLIVAS 等^[12]和 CÁMARA 等^[13]认为元素信号的增敏更多地依赖于官能团, 而非碳含量, 但是 ALLAIN 等^[8]和 LARSEN 等^[14]却指出元素的增强因子与等离子体中的碳载荷和元素的电离能有关, 与官能团无关, 认为适当的有机试剂浓度和等离子体条件, 都能使元素产生最大增敏。KRALJ 等^[15]和 HU 等^[16]的研究结果却表明增敏程度与有机试剂的挥发性有关, 但在有机试剂挥发程度与信号增敏的相关性中却得到了相反的结论。各个文献对有机试剂的引入导致待测元素分析信号改变的结论如此不一致, 这表明有机试剂作为基体改进剂的作用原理尚未有成熟的理论, 这就有待于更多的实验数据和更详细深入的研究工作来探究。

GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》第一法是 ICP-MS。在 1 g 称样量定容至 25 mL 的条件下, 方法的定量限为 0.010 mg/kg, 检测结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)不大于 20%。对于砷含量在定量限附近的食品样品, 测定结果偏差大、准确度低, 不利于样品的精准质量评价。BEAUCHEMIN 等^[17]曾报道了在 ICP-MS 测定砷时, 引入一定量的氮可以克服 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 的干扰, 增强砷的信号响应;

LARSEN 等^[18]和 CAO 等^[19]发现无机碳和无机氮的加入也可使待测元素分析信号显著增强。因此, 本研究在 2%硝酸溶液中加入一定的硫酸铵、硝酸铵、氨水、尿素、乙酸铵、三乙胺(triethylamine, TEA)、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基甲酰胺试剂, 考察上述试剂的添加对砷元素信号的增强或抑制效应, 研究基体改进剂的种类及浓度对砷信号的影响, 探讨砷信号增强的机制。以期选择合适的基体改进剂, 提高痕量砷测定的 ICP-MS 法的准确度和精密度, 为食品中痕量砷的准确测定提供技术支持, 也为其他样品中痕量砷的测定提供方法参考和依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

As、Ge 标准物质溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸(超级纯, 苏州晶锐化学股份有限公司); 过氧化氢(分析纯, 北京化工厂); 生物成分分析标准物质: GBW10011 GSB-2 小麦、GBW10045 GSB-23 湖南大米、GBW10048 GSB-26 芹菜标准物质(中国地质科学院地球物理化学勘察研究所); 甲醇、三乙胺(色谱纯, 德国默克公司); 硫酸铵、硝酸铵、氨水、尿素、乙酸铵、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基甲酰胺(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

NexIon 300X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司); ETHOS ONE 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

分别称取 0.5 g(精确至 0.0005 g)小麦、湖南大米、芹菜标准物质样品于消解罐中, 加入 5 mL 硝酸, 0.4 mL 双氧水, 放置 30 min, 旋紧安全阀, 放入微波消解仪中, 按表 1 程序进行消解。消解完成后赶酸至约 1 mL, 将消化液转移至 25 mL 容量瓶中, 超纯水洗涤定容至刻度, 混匀备用, 同时做空白实验。

移取 2.50 mL 上述消解定容溶液及同量的试剂空白溶液, 分别采用不同的基体溶液, 稀释定容至 5 mL 比色管, 配制基体为 2%硝酸、2%硝酸+8%三乙胺以及 2%硝酸+5%甲醇的样品溶液及空白溶液。通过三通混合装置, 在线加入 2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的锗内标溶液, 混合引入 ICP-MS 仪器。所用器皿均用 5%硝酸浸泡过夜, 待使用时用水洗净, 备用。

1.3.2 仪器测定条件

采用调谐液调谐, 使仪器的灵敏度、氧化物产率比值、电荷比值等各项指标达到最优条件。具体仪器参数如表 2 所示。

表 1 微波消解仪工作参数

Table 1 Working parameters of microwave digestion

程序步骤	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
1	120	10	5
2	150	5	5
3	180	5	10
4	200	5	20
5	80	10	/

表 2 ICP-MS 的工作参数

Table 2 Working parameters of ICP-MS

参数	设定值	参数	设定值
RF 功率/W	1500	He 气流量/(mL/min)	4.4
冷却气流量/(L/min)	15	进样速度/(μ L/min)	22
辅助气流量/(L/min)	1.2	雾化气流量/(L/min)	1.0

1.3.3 标准溶液的配制

精密量取砷标准溶液, 采用 8%三乙胺+2% HNO₃ 溶液逐级稀释配制质量浓度为 0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0、70.0、100.0 μ g/L 的砷标准溶液系列。在优化实验条件下, 采集空白及标准溶液系列, 测定方法的检出限、定量限及线性范围, 绘制线性曲线。

根据实验需要, 分别以 2%的硝酸、5%甲醇+2%硝酸稀释配制质量浓度为 0.5、1.0、3.0、5.0 μ g/L 砷标准溶液系列, 用作工作曲线。

实验中所有配制溶液的浓度除非特别标注, 均为体积分数。

2 结果与分析

2.1 基体改进剂的选择

在 2%硝酸溶液的最佳工作条件下, 分别对质量分数均为 1%的硫酸铵水溶液、硝酸铵水溶液、氨水水溶液、尿素水溶液、乙酸铵水溶液、三乙胺水溶液、二乙醇胺水

溶液、三乙醇胺水溶液、N,N-二甲基甲酰胺水溶液的空白信号进行测量; 用上述溶液分别配制砷质量浓度为 2.0 μ g/L 的标准溶液, 测量各标准溶液中砷的响应信号。不同基体中砷元素的归一化信号强度(对 2%硝酸溶液)及空白强度如表 3 所示。在相同的优化仪器条件下, 硫酸铵、硝酸铵、氨水等无机试剂对溶液中砷元素的响应信号几乎没有影响, 而尿素、乙酸铵、三乙胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二甲基甲酰胺等有机试剂则对溶液中砷的响应信号有不同程度的增强, 其中三乙胺的增强效应最大。不同基体中, 空白强度均略有增加, 但对信噪比影响不大。综合考虑基体的信号增敏效果以及空白强度, 实验最终选择三乙胺作为基体改进剂。

2.2 基体改进剂浓度的选择

醇类溶剂是应用最广泛的 ICP-MS 基体改进剂^[20-21]。采用挥发性较大的有机溶剂, 可以避免有机试剂引入所导致的溶液雾化和传输效率的变化。因此, 甲醇溶剂是研究较多也较成熟的 ICP-MS 基体改进剂。本研究选用甲醇、氨水与三乙胺, 考察基体试剂的种类及浓度对砷响应信号的影响。

图 1 为 2.0 μ g/L 砷的归一化信号强度(对 2%硝酸溶液)随基体浓度变化的情况。如图 1 所示, 当浓度低于 5%时, 甲醇、三乙胺对砷的信号强度均有一定的增敏作用, 增强效应均随着浓度的增大而逐步增大, 此时, 三乙胺对砷的增强因子为 9.1, 而甲醇对砷的增强因子达到了 11.3。当基体浓度高于 5%后, 甲醇基体中的砷离子信号受到抑制, 且随着甲醇浓度的提高, 抑制作用缓慢增加; 相反, 三乙胺对砷的信号增强效应则继续增强, 当浓度增大到 6%时, 三乙胺对砷的增强效应超过甲醇对砷的增强效应; 当浓度为 10%时, 三乙胺的增敏效应达到最大, 增强因子为 14.6。而在所选氨水的浓度范围内, 没有观察到明显的增强或抑制现象。以上实验结果证实, 溶液中砷信号的增敏或抑制主要取决于进入等离子体的含碳量, 而不是官能团的不同, 且进入等离子体的含碳量越高, 增强效应越大, 但显然, 这种增强效应在浓度范围内并非一直正相关。

表 3 不同基体试剂的元素归一化信号(对 2%硝酸溶液)和空白强度($n=6$)Table 3 Analyte signals normalized to value (in 2% HNO₃ solution) and background intensities in different matrices ($n=6$)

试剂	归一化信号	空白强度/cps	试剂	归一化信号	空白强度/cps
硫酸铵	1.00±0.03	7.9±1.7	三乙胺	2.71±0.04	4.3±0.7
硝酸铵	1.02±0.03	4.1±1.1	二乙醇胺	1.61±0.06	10.0±1.5
氨水	1.06±0.06	3.6±1.1	三乙醇胺	1.62±0.04	8.2±1.5
尿素	1.30±0.02	5.2±1.6	N,N-二甲基甲酰胺	1.58±0.03	18.7±2.1
乙酸铵	1.79±0.02	6.1±1.8	硝酸	1.00±0.03	1.4±0.5

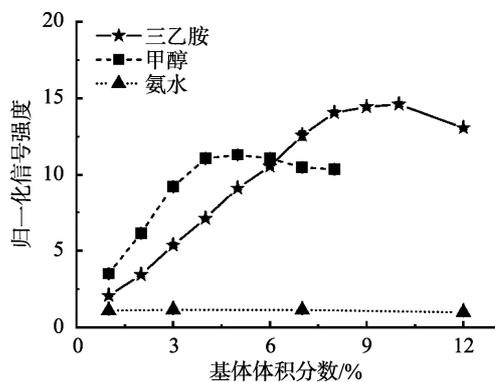


图 1 基体浓度对砷(2.0 µg/L)归一化信号强度(对 2% HNO₃ 溶液)的影响($n=6$)

Fig.1 Effects of matrix concentration on the signal intensity normalized to value (in 2% HNO₃ solution) of As (2.0 µg/L) ($n=6$)

在 ICP-MS 中, 氧化物的形成是不可避免的, 但有机试剂的引入, 使形成的金属氧化物(metal oxide, MO)与碳反应, 生成 M 与 CO, 进而使分析元素 M 的离子数增加, 分析信号得到一定程度的增强。但有机基体浓度过高也会导致等离子体中心通道产生局部冷却, 从而促进氧化物的形成, 而且高含量的碳基体会导致碳在矩管、锥孔以及离子透镜上沉积从而影响仪器的性能。图 2 是不同浓度三乙胺溶液中, Ce 氧化物产率随雾化气流速变化的情况。结果显示, 在 0~12% 的浓度范围内, 氧化物产率比值均随着雾化器流速的增加而增大; 而且随着三乙胺浓度的增大, 氧化物产率比值受雾化气流速的影响逐渐变小。氧化物产率降低可以提高元素分析的灵敏度, 这也进一步证明了更多的碳可以使分析信号的强度增强。综合考虑增强因子及空白信号强度, 实验最终选择体积分数为 8% 的三乙胺作为基体改进剂, 该浓度下, 对砷的增强因子达到 14.1。

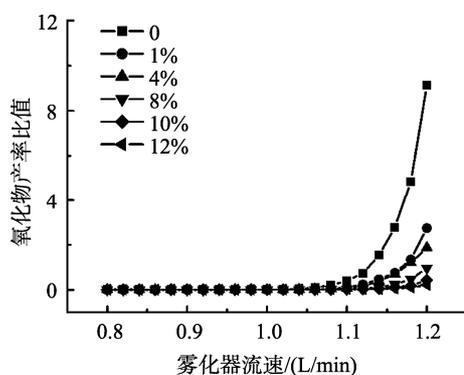


图 2 不同浓度三乙胺基体中氧化物产率(¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺)随雾化器流速变化情况

Fig.2 Effects of nebulizer gas flow rates on oxide ratio signals (¹⁵⁶CeO⁺/¹⁴⁰Ce⁺) in TEA solutions with different concentrations

2.3 雾化器流速的选择

在 ICP-MS 中, 分析物的信号强度强烈依赖于雾化气

的流速。在最佳雾化器流速下, 分析信号达到最大值, 降低或者提高雾化器流速都会导致分析信号的降低。图 3 为在 2% 硝酸、5% 甲醇、8% 三乙胺 3 种基体中, 砷(2.0 µg/L)的信号强度随雾化器流速变化的情况。在甲醇和三乙胺基体中, 砷的最佳雾化气流速均向低流速方向大幅度迁移。这是因为挥发性强的溶剂产生的溶剂蒸汽负载越大, 而分解和激发溶剂蒸汽需要消耗等离子体能量, 从而降低等离子体的温度。雾化器流速降低可以减轻对等离子体中心通道的冷却作用, 从而可以部分补偿由于分解有机试剂所消耗掉的能量。综上, 本研究选择最佳雾化器流速为 1.02 L/min。

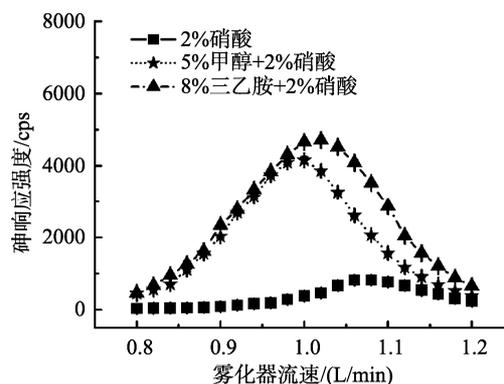


图 3 不同基体溶液中砷(2.0 µg/L)信号强度随雾化器流速变化情况($n=6$)

Fig.3 Effects of the nebulizer gas flow rates on As (2.0 µg/L) signal intensities in various matrices ($n=6$)

2.4 质谱和非质谱干扰消除

ICP-MS 技术中的质谱干扰较多, 主要有同量异位素、多原子、双电荷离子等干扰。有机试剂的引入会带来 C₂、ArC、ArN 等干扰。砷只有 ⁷⁵As 一个同位素, 潜在干扰有 ⁴⁰Ar³⁵Cl、⁵⁹Co¹⁶O、⁵⁶Fe¹⁹F, 食品样品中这些干扰较少, 故采用碰撞池技术, 通过优化仪器参数, 可消除多原子离子的质谱干扰。而且有机试剂中碳的存在可以参与竞争反应, 与体系中的 Ar、Cl、O 等生成多原子离子, 减少 ⁴⁰Ar³⁵Cl 等干扰的生成。

样品在分析过程中, 由于基体干扰和仪器稳定性所造成的非质谱干扰, 可以选用内标元素进行校正。根据内标元素选取原则, 采用锆作为内标元素。

2.5 线性方程及方法检出限

在仪器的最佳工作条件下, 在 0.0~100.0 µg/L 的范围内测定方法的线性范围, 校准曲线线性回归方程为 $Y=2227.8X+860.4$, 线性相关系数为 0.9993。连续测定空白样品 11 次, 以仪器响应值的 3 倍和 10 倍标准偏差分别除以工作曲线斜率, 再以 0.5 g 取样量定容至 50 mL, 计算方法的检出限和定量限。方法检出限为 0.42 µg/kg, 方法定量限为 1.40 µg/kg。同 GB 5009.11—2014 中砷的 ICP-MS 法相比, 本

方法的检出限及定量限得到了改善,具有较高的灵敏度。

2.6 标准物质的测定

为验证本方法的准确度和精密度,采用本方法分析 3 种生物标准物质 GBW10011 小麦、GBW10045 湖南大米、GBW10048 芹菜中砷的含量。实验过程中,样品的基体以及前处理步骤都有可能带来不可控的系统误差,影响方法的准确评价。为了规避这些影响,实验选择从同一份样品消化定容溶液中 3 次移取 2.50 mL 溶液分别置于 5 mL 比色管中,采用不同的基体溶液稀释定容,分别配制基体为 2%的硝酸、2%硝酸+8%的三乙胺以及 2%硝酸

+5%甲醇的样品溶液,检测结果见表 4。由结果可以看出,8%的三乙胺基体与 5%甲醇基体中,3 种生物标准物质中砷的测定结果均在标准物质的证书认定值范围内,检测结果的 RSD 分别为 2.5%~5.9%、3.6%~8.0%,而传统的 ICP-MS 法,检测结果的 RSD 为 5.8%~14.7%。基体改进剂的加入解决了传统 ICP-MS 法信号响应值低而导致的样品测定结果偏高的问题,方法的准确度和精密度均有较大提高。相对于 5%的甲醇基体,8%的三乙胺的基体增强作用更强,因此方法的精密度及准确度也更高,更有利于痕量砷的准确检测。

表 4 标准物质中砷的测定结果($n=6$)
Table 4 Determination results of As in certified reference materials ($n=6$)

实验方法		GBW10011 (GSB-2 小麦)	GBW10045 (GSB-23 湖南大米)	GBW10048 (GSB-26 芹菜)
标准方法	砷含量认定值/(mg/kg)	0.031±0.005	0.11±0.02	0.39±0.08
2% HNO ₃ -ICP-MS 法	砷含量/(mg/kg)	0.039	0.124	0.395
	RSD/%	14.7	8.1	5.8
2%硝酸+8%三乙胺-ICP-MS 法	砷含量/(mg/kg)	0.032	0.111	0.387
	RSD/%	5.9	3.7	2.5
2%硝酸+5%甲醇-ICP-MS 法	砷含量/(mg/kg)	0.033	0.117	0.391
	RSD/%	8.0	4.6	3.6

另取 GBW10048 芹菜标准物做回收率实验,在样品中分别加入样品中砷元素浓度的 80%、100%以及 120%,按照本方法消解检测。每个实验做 6 个平行,计算回收率。方法的回收率在 91.7%~103.0%,RSD 在 2.6%~4.1%,符合方法学要求。

3 结论

本研究采用 8%的三乙胺作为基体改进剂,锆元素进行内标校正,碰撞池技术消除质谱干扰,建立了微波消解-ICP-MS 法准确测定食品中痕量砷。实验结果表明三乙胺可以极大地提高砷元素在仪器中的响应强度,但其信号的增敏与基体改进剂的浓度并不一直是正相关。砷元素信号的增敏与进入等离子体的含碳量有关,而不是由于官能团的差异。通过对小麦、大米、芹菜 3 种标准物质的测定,所有实验结果均在认定值范围内,可以有效地避免砷在碰撞池技术中由于信号过低而导致的结果偏差大、数据偏高的问题。相对于 GB 5009.11—2014 中砷的 ICP-MS 法测定,本方法的灵敏度和准确度都得到了较大的提高,方法的检出限与定量限也有了一定程度的降低,可满足食品中痕量砷的准确检测要求,同时也为其他样品中痕量砷的检测提供

了方法参考和技术支持。

参考文献

- 王敬中,田素雷.我国每年因重金属污染的粮食达 1200 万吨[N].经济参考报,2006-7-19 [6].
WANG JZ, TIAN SL. 12 million tons of grains are polluted by heavy metals every year in China [N]. Economic Reference Press, 2006-7-19 [6].
- AMAI S, DONATI GL, ARRUDA MAZ. ICP-MS and trace element analysis as tools for better understanding medical conditions [J]. TrAC Trends Anal Chem, 2020, 133: 116094–116117.
- WYSOCKA I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters-A review of ICP-MS measurement approaches [J]. Talanta, 2021, 221: 121636–121655.
- ROMANOVSKIY KA, BOLSHOV MA, MUNZ AV, *et al.* A novel photochemical vapor generator for ICP-MS determination of As, Bi, Hg, Sb, Se and Te [J]. Talanta, 2018, 187(1): 370–378.
- JAGODIC J, ROVCANIN B, KRISTIC D, *et al.* Elemental profiling of adrenal adenomas in solid tissue and blood samples by ICP-MS and ICP-OES [J]. Microchem J, 2021, 165: 106194–106199.
- BALARAM V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments [J]. Rapid Commun Mass Sp, 2021, 35(10): 9065–9087.

- [7] JOHNSON-DAVIS KL, FARNSWORTH C, LAW C, *et al.* Method validation for a multi-element panel in serum by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Clin Biochem*, 2020, 82: 90–98.
- [8] ALLAIN P, JAUNAUT L, MAURAS Y, *et al.* Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1991, 63(14): 1497–1498.
- [9] 陈纯, 李贝, 路新燕, 等. 基体改进剂在电感耦合等离子体质谱分析中的应用[J]. *环境监控与预警*, 2014, 6(1): 28–33.
CHEN C, LI B, LU XY, *et al.* The application of matrix modifiers in ICP-MS [J]. *Environ Monit Forewarn*, 2014, 6(1): 28–33.
- [10] PATELI I, VENKATRAMANI CJ, STUMPF A, *et al.* Trace analysis of potentially mutagenic boronic acids and esters in drug substance by ICP-MS [J]. *Org Process Res Dev*, 2017, 21(2): 182–186.
- [11] GRINDLAY G, MORA J, LOOS-VOLLEBREGT MD, *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.
- [12] OLIVAS RM, QUETELCR, DONARD FX. Sensitive determination of selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry with flow injection and hydride generation in the presence of organic solvents [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1995, 10: 865–870.
- [13] CÁMARA ILG. Improvement of selenium determination in water by inductively coupled plasma mass spectrometry through use of organic compounds as matrix modifiers [J]. *Spectrochim Acta B*, 1997, 52 (12): 1825–1838.
- [14] LARSEN EH, STURUP S. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1994, 9: 1099–1105.
- [15] KRALJ P, VEBER M. Investigations into nonspectroscopic effects of organic compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Acta Chim Slov*, 2003, 50: 633–644.
- [16] HU ZC, HU SH, GAO S, *et al.* Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: A case study of methanol and acetone [J]. *Spectrochim Acta B*, 2004, 59(9): 1463–1470.
- [17] BEAUCHEMIN D, SIU KWM, MCLAREN JW, *et al.* Determination of arsenic species by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1989, 4: 285–289.
- [18] LARSEN EH, STURUP S. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1994, 9: 1099–1105.
- [19] CAO SQ, CHEN HT, ZENG XJ. Determination of mercury in biological samples using organic compounds as matrix modifiers by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 1999, 14: 1183–1186.
- [20] 张昂, 王飞, 钟亚莉, 等. 微量乙醇对 59 种无机元素 ICP-MS 行为的影响[J]. *分析实验室*, 2019, 37(3): 275–279.
ZHANG ANG, WANG F, ZHONG YL, *et al.* Effects of ethanol as a matrix modifier on signal behaviors of 59 elements in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Lab*, 2019, 37(3): 275–279.
- [21] JONES DR, JARRETT JM, STUKES D, *et al.* Development and validation of a biomonitoring method to measure As, Cr, and Ni in human urine samples by ICP-UCT-MS [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2021, 234: 113713–113719.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介

董学亮, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品中有毒有害物质的检测与分析。
E-mail: xueliang008@126.com

刘珂珂, 博士, 副研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。
E-mail: liukerain@sina.com