

高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱法测定恩施4种农作物中微量元素含量及其相关性研究

杨磊, 艾鑫卫, 黄文邺, 廖照江* (三峡大学生物与制药学院, 湖北宜昌 443002)

摘要 [目的]分析恩施有代表性的4种农作物不同部位微量元素含量。[方法]采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系高压密闭消解4种农作物不同部位, 电感耦合等离子体质谱联合碰撞反应池法, 测定其中微量元素, 以铊和镱内标法补偿校正, 以国家标准物质验证方法的准确性。[结果]该方法基体效应弱, 线性相关系数均不小于0.999 8, 方法的检出限范围是0.014~0.053 $\mu\text{g/L}$, 精密度(*RSD*)在0.53%~1.52%之间, 加标回收率在98.65%~101.37%之间。[结论]该方法检测高效、准确, 适合农作物中多种元素的同时测定, 同时研究了4种农作物中微量元素的分布, 发现不同农作物微量元素含量不同, 而同一农作物不同部位中微量元素含量也有一定差异。该研究首次分析了恩施富硒地区4种农作物中硒与5种微量元素的相关性, 为研究富硒农产品中富硒程度的变化与其他微量元素是否处于安全且营养的范围提供科学依据。

关键词 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$; 高压密闭消解; 电感耦合等离子体质谱; 农作物; 微量元素

中图分类号 S126 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)15-005-03

Determination of Trace Elements in Four Kinds of Typical Crops in Enshi by ICP-MS with High Pressure Sealed Digestion and Study of Their Relationship

YANG Lei, AI Xin-zheng, HUANG Wen-ye, LIAO Zhao-Jiang* (College of Biology and Pharmacy, China Three Gorges University, Yichang, Hubei 443002)

Abstract [Objective] The research aimed to determine the contents of trace elements in four kinds of typical crops in Enshi. [Method] Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with high pressure sealed digestion was adopted. The samples were digested by a mixed reagent of $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ sealed vessels. Rh and Re were selected as internal standard to compensate the analytical signal drift. The method was verified by national standard substance elements. [Result] Matrix effect of the method was weak and the linear correlation coefficient wasn't less than 0.999 8. The limit of detection range was 0.014 - 0.053 $\mu\text{g/L}$, *RSD* was 0.53% - 1.52%, and standard addition recovery rate was 98.65% - 101.37%. [Conclusion] The method was effective and accurate, which was suitable for the detection of the trace elements in crops. It was found that trace elements content in different crops were different, and trace elements content in different parts of the same crops had certain differences. The relationship of five trace elements and Se in four kinds of typical crops in Enshi was analyzed for the first time, and the scientific basis in safe and nutrition range was provided for the research scope of the change of Se in agricultural products and other trace elements.

Key words $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$; High pressure sealed digestion; ICP-MS; Crops; Trace elements

联合国粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO)将人体微量元素分为三类。第一类为人体必需微量元素, 其中包括硒(Se)、锌(Zn)、铜(Cu)、钼(Mo)、铬(Cr)、钴(Co)。它们在人体生理活动中有着不可替代的调控作用, 与人的健康、寿命、疾病、智力等密切相关^[1-4], 如硒与抗氧化, 锌与生长发育, 铜与造血, 钼与酶活性, 铬与糖尿病, 钴与红细胞生成等。而人体主要通过食物补充来获得这些微量元素, 尤其是硒元素。

微量元素常见的检测方法有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[5-6]、原子吸收光谱法(AAS)^[7-8]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[9-10]和一些联用技术等^[10-11]。与其他方法相比, ICP-MS具有灵敏度高、干扰少、检出限低、线性范围宽、精密度高和多元素同时分析等特点^[9], 现已成为各类样品中多元素同时分析的首选检测方法。

恩施是世界上有名的“硒都”。面对全国乃至全球大面积缺硒的情形, 恩施富硒农产品产业拥有广阔的市场前景, 但发展迟缓, 并受到人们质疑。这主要是因为其农产品缺乏检测认证平台。除硒之外, 其他微量元素是否处在安全且营

养范围也未知。以此为背景, 笔者采集了恩施四种具有代表性的农作物(白菜、萝卜、稻谷、玉米), 在采用高压密闭消解法消解样品时, 采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系, 较之传统王水、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 等体系避免Cl元素的引入而增大多原子效应。同时, 以ICP-MS碰撞池反应模式为检测手段, 建立了一种准确测定4种农产品中Se、Zn、Cu、Mo、Cr、Co等微量元素含量的方法, 同时探讨微量元素在4种农作物不同部位中的分布以及Se与微量元素的相关性, 为恩施富硒农产品产业发展提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器及工作条件 X-Series 2 电感耦合等离子体质谱仪碰撞池反应模式(美国ThermoFisher Scientific公司), 优化后的工作参数为: RF功率1 430 W, 冷却气(Ar)流速13 L/min, 助燃气(Ar)流速0.80 L/min, 雾化气(Ar)流速0.88 L/min, Φ 采样锥(Ni)1.1 mm, Φ 截取锥(Ni)0.75 mm, 采样深度75 mm, 数据采集方式跳峰, 测量通道数3, 水平坐标/垂直坐标75/521, 扫描次数100, 驻留时间10 ms, 进样泵速30 r/min, 样品间隔冲洗时间40 s, 碰撞池混合气体 $\text{H}_2/\text{He}(8+92)$, 混合气体流速3.5 L/min。

1.2 内标及硒标准溶液的配制 取铊和镱标准溶液各1 ml于1 000 ml容量瓶中, 配成1 000 $\mu\text{g/L}$ 待用溶液; 取待用溶液1 ml于100 ml容量瓶中, 配成混合内标溶液, 均用浓度

基金项目 三峡大学科学基金项目(KJ2013B070)。

作者简介 杨磊(1990-), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 研究方向: 现代仪器分析及应用。* 通讯作者, 副教授, 博士, 从事无机及分析相关工作。

收稿日期 2015-04-17

1%硝酸溶液定容。取多元素混合标准溶液,用浓度1%硝酸稀释混合标准溶液至100 μg/L作为使用液,采用逐级稀释法配制浓度为0、0.5、2、5、10.0、100 μg/L的系列标准溶液。

1.3 样品采集与制备 在恩施市向家坡(富硒农产品输出地之一)选取20块农田,其中白菜地、萝卜地、稻谷地、玉米地各5块,每块10 m×10 m。在每块农田,采用棋盘布点法采样,每种样品1~2 kg。在样品采集后,为避免交叉污染,所有样品的采集、运输、晾晒以及加工都分开进行。

将采集的样品分别用自来水和去离子水冲洗干净,用纱布吸取表面水分。在电子天平上称取适量样品,105℃杀青,65℃烘48 h,制成干样,取部分样品剪切后用微型粉碎机粉碎,备用。准确称取0.050 0 g制好的干样品于聚四氟乙烯高压消解罐中,加入2 ml硝酸和2 ml过氧化氢,密封消解罐,于180℃烘箱中加热10 h。冷却后,小心打开消解罐,用浓度1%硝酸溶液转移至100 ml容量瓶中定容,摇匀,全过程做空白对照样。

1.4 样品的测定 在仪器点火信号稳定后,用10 ppb的Li、Co、In、U调谐液对仪器进行质量校正,对仪器分辨率、灵敏度等指标进行优化。然后,引入内标溶液,转换成碰撞池反应模式,以此来有效减少多原子效应干扰。建立试验方法,选定Se、Zn、Cu、Mo、Cr、Co等待测元素。进样管依次引入溶剂空白、系列标准样品、样品空白和待测消解样品进行检测。

1.5 Spearman 等级相关分析法 Spearman 等级相关分析法又称秩相关,可以用非参数方法比较两个总体之间的相关问题,适用于某些不服从正态分布或难于判断分布的资料^[15]。其计算公式为:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^N d_i^2}{N(N^2 - 1)}$$

式中, ρ 为相关系数; d 为两个自变量差值; N 为样品数。

相关系数越接近1或-1,相关度越强;相关系数越接近0,相关度越弱。通常,取以下取值范围判断相关性强弱,即相关系数0.8~1.0为极强相关;相关系数0.6~0.8为强相关;相关系数0.4~0.6为中等程度相关;相关系数0.2~0.4为弱相关;相关系数0.0~0.2为极弱相关或者无相关。

2 结果与分析

2.1 消解条件的确定 目前,无机元素消解主要有干法消解、湿法消解、微波消解和高压密闭消解。干法消解往往温度过高,既会导致待测组分挥发,又会造成消解不完全;而传统的湿式消解法为敞置式消解,元素易受污染或挥发性损失,且在消解过程中不断加酸,会造成消化空白较高,影响样品中元素的测定;微波消解法酸用量较多,不易控制^[12-13];高压密闭消解是用分装式高压密封消解罐,在密闭的干燥箱中通过密封的聚四氟乙烯内胆高温加压进行消解,在密闭的环境中既降低待测元素挥发而造成测定结果误差,又提高消解效率。综合考虑,试验采用高压密闭消解体系消解农作物样。

国内外在元素消解中应用较广泛的酸体系有王水、硝酸-高氯酸-氢氟酸和硝酸-高氯酸等^[14],但是消解时氯离

子的引入会在仪器测定时与多种基体原子如氮、氧、氟等形成多原子干扰。结合过氧化氢特性,能有效氧化植物中的有机质,且H和O元素均为仪器基体元素,不会带来额外的多原子效应。所以,试验中采用HNO₃-H₂O₂体系,发现消解完全,适用于农作物消解。

2.2 标准曲线线性范围及相关系数 采集配制好的混合标准溶液0、0.5、2、5、10、100 μg/L,检测时仪器自动生成各元素标准曲线,以10 μg/L铍和铷国家标准溶液为内标溶液,校正干扰和信号的漂移。各元素的线性范围和相关系数见表1,相关系数(r)均大于0.999 8,满足分析要求。

2.3 方法精密性、检出限和加标回收率 在选定的试验条件下,对样品消解试剂空白进行测定,统计标准偏差,以3倍空白标准偏差作为各元素检出限。由表1可知,各元素检出限在0.014~0.053 μg/L之间。每个样品平行测定11份,统计平均值和标准偏差,同时对该样品进行加标回收试验,加标量根据各元素的实际含量采用单标溶液进行加标,统计各元素回收率。由表1可知,各元素相对标准偏差在0.53%~1.52%之间,加标回收率在98.65%~101.37%之间。

表1 方法相关参数

元素	线性范围 μg/L	相关系数 (r)	检出限 μg/L	RSD % ($n=11$)	加标回收 率//%
Cu	0~100	0.999 9	0.026	0.53	99.73
Mo	0~100	0.999 8	0.014	1.13	98.92
Se	0~100	0.999 9	0.021	0.79	101.21
Zn	0~100	0.999 9	0.053	0.64	99.19
Cr	0~100	0.999 9	0.047	1.35	98.65
Co	0~100	0.999 8	0.034	1.52	101.37

2.4 不同农作物不同部位微量元素含量分布 用HNO₃-H₂O₂体系高压密闭消解样品,以ICP-MS为检测手段,测定4种农作物中微量元素含量。从表2可以看出,6种微量元素在不同农作物中含量丰富,且在不同农作物中分布不同。

铬是试验中唯一一个在《食品污染物限量》(GB2762-2012)中被提到的元素。它在蔬菜中的限量标准为不大于0.5 mg/kg,在粮食中的限量标准为不大于1 mg/kg。从表2可以看出,除了在萝卜和稻秆中,铬含量分别达到0.504和0.633 mg/kg,超过限量外,其他作物部位均未超过限量。从可食部位来看,铬含量大小排序为萝卜>大米>白菜>玉米。而同一作物不同部位铬含量也有所不同,其中萝卜作物中萝卜>萝卜皮>萝卜叶,稻谷作物中稻秆>大米>稻壳,玉米作物中玉米秆>玉米>玉米芯。

由于硒的营养价值越来越受到重视,GB2762-2012中已将硒元素剔除。从表2可以看出,4种农作物中硒含量从0.218 mg/kg到17.237 mg/kg不等,可食部位中白菜硒含量最高(11.352 mg/kg),分别是萝卜、大米和玉米的3.03、52.07和21.87倍。在同一作物中不同部位硒含量也有差异。在萝卜作物中,萝卜叶中硒含量(17.237 mg/kg)是可食部位萝卜的4.59倍,3个部位排序为萝卜叶>萝卜皮>萝卜。在稻谷作物中,3个部位硒含量明显出现3个等级,其中稻秆硒含量是可食部位大米的32.58倍,而稻壳硒含量是大

米的 6.17 倍。在玉米作物中,玉米芯的硒含量分别是玉米和玉米秆的 2.64 和 3.30 倍。

在 4 种农作物中,钼含量最高的是萝卜叶(1.018 mg/kg),含量最低则是稻秆(0.020 mg/kg),两者相差 50.90 倍。从整体看,4 种作物中萝卜和白菜为第一等级,稻谷和玉米为第二等级,第一等级钼含量是第二等级的 16.81 ~ 50.90 倍,可食部位钼含量大小排序为萝卜 > 白菜 > 玉米 > 稻谷。钼在同一作物不同部位中并无倍数上的差距。

锌作为人体生长发育的关键元素,在 4 种农作物中含量相对铬、钼来说非常丰富。可食部位锌含量最低的玉米也有 8.628 mg/kg,最高的萝卜则达到 14.830 mg/kg,两者相差 1.72 倍,锌含量排序为萝卜 > 大米 > 白菜 > 玉米。在其他非可食部位,萝卜叶、萝卜皮和稻秆的锌含量均超过 10 mg/kg。同一作物不同部位的锌含量无倍数上的差距。

铜在 4 种农作物中含量范围为 18.954 ~ 21.547 mg/kg,含量最高和最低无倍数上差距,说明铜含量在 4 种作物不同部位基本无差距。

在 4 种农作物中钴含量相对锌、铜较低,尤其是在萝卜作物中,即使在钴含量最高的萝卜叶部位中也只有 0.089 mg/kg。可食部位中钴含量最高的为白菜(0.921 mg/kg),与最低的萝卜(0.047 mg/kg)相差 19.60 倍,钴含量大小排序为白菜 > 大米 > 玉米 > 萝卜。在同一作物不同部位中,玉米芯钴含量是玉米的 5.83 倍,其他作物不同部位钴含量无倍数上差距。

综合来看,6 种微量元素含量在 4 种农作物中排序为 Cu > Zn > Se > Co ≈ Mo ≈ Cr。在可食部位中,白菜富含硒、钼、锌、铜和钴,萝卜富含铬、硒、钼、锌和铜,大米富含铬、锌、铜和钴,玉米富含锌和铜。4 种都是很好的微量元素食补农作物,尤其是针对我国是缺硒大国的国情,恩施的白菜和萝卜等富硒能力强的作物既可以作为当地农业特色发展富硒农产品,增加当地农民收入,又可以缓解人们硒缺乏的情况。而在 4 种农作物非可食部位中,锌和铜含量都较丰富。值得注意的是,在萝卜叶、稻秆和稻壳中,萝卜叶中硒含量是测定样品中最高的,可以将其作为富硒饲料或提供给硒补剂研发公司作为有效硒的提取来源。稻壳中硒含量比大米高,所以建议多吃糙米,而稻秆中硒含量达 7.103 mg/kg,完全可以加工成有机肥料。

表 2 4 种农作物微量元素含量 mg/kg

样品	Cr	Se	Mo	Zn	Cu	Co
白菜	0.217	11.352	0.723	9.518	21.547	0.921
萝卜	0.504	3.752	0.854	14.830	19.883	0.047
萝卜皮	0.482	4.471	0.892	13.921	20.078	0.072
萝卜叶	0.236	17.237	1.018	15.096	20.261	0.089
大米	0.460	0.218	0.022	10.007	18.954	0.755
稻壳	0.451	1.346	0.027	9.531	19.791	0.703
稻秆	0.633	7.103	0.020	10.254	19.052	0.926
玉米	0.128	0.519	0.024	8.628	21.487	0.126
玉米芯	0.103	1.370	0.043	8.472	20.958	0.735
玉米秆	0.157	0.415	0.029	8.730	20.642	0.542

注:表中元素含量均为平均含量。

2.5 4 种农作物中硒与微量元素相关性 根据 Spearman 等级相关分析法,结合试验测定结果,4 种农作物中硒与微量元素相关系数见表 3。研究表明,白菜、萝卜、大米和玉米中 $r_{(Se-Cr)}$ 绝对值依次增大,从中等程度负相关到极强负相关。规律基本与 4 种农作物硒含量大小顺序相反,说明它们中硒与铬呈负相关关系,且低含量的硒对铬的抑制作用明显。4 种农作物中硒与锌的相关系数在 0.327 ~ 0.634,从弱正相关到强正相关,表现规律与其硒含量大小顺序一致,说明 4 种农作物中硒与锌呈正相关关系,且高含量的硒对锌有一定的促进作用。硒与钴在白菜和萝卜中呈弱的正相关,而在大米和玉米中呈无相关,说明硒与钴在 4 种农作物种相关性不明显,但是高含量的硒对锌有一定的促进作用。剩下的硒与钼、硒与铜在 4 种农作物中均表现出无相关。整体来看,4 种农作物中硒与微量元素相关性大小为 $r_{(Se-Cr)} > r_{(Se-Zn)} > r_{(Se-Co)} > r_{(Se-Cu)} \approx r_{(Se-Mo)}$ 。

表 3 4 种农作物中硒与微量元素相关系数

农作物	$r_{(Se-Cr)}$	$r_{(Se-Zn)}$	$r_{(Se-Co)}$	$r_{(Se-Cu)}$	$r_{(Se-Mo)}$
白菜	-0.423	0.051	0.634	-0.174	0.376
萝卜	-0.597	0.173	0.521	0.157	0.352
大米	-0.726	0.062	0.327	0.178	-0.112
玉米	-0.860	0.027	0.409	0.054	-0.123

3 结论

采用 $HNO_3-H_2O_2$ 体系高压密闭消解样品,以 ICP-MS 碰撞反应池模式为检测手段,能完整地保留待测组分,减小多原子干扰效应,抗干扰能力强,6 种微量元素的线性相关系数均不小于 0.999 8,检出限范围为 0.014 ~ 0.053 $\mu g/L$,加标回收率范围为 98.65% ~ 101.37,并且能同时测定多种元素。所以,该方法非常适用于农作物中多种元素的准确、高效检测。

分析恩施 4 种特色农作物可食部位,发现 4 种农作物均富含锌和铜。此外,白菜富含硒、钼和钴,萝卜富含硒、铬和钼,大米富含铬和钴。它们都是很好的微量元素食补农作物,其中白菜和萝卜可发展成优良的富硒农产品。分析非可食部位,发现此部位均富含锌和铜,可以作为锌补、铜补试剂提取来源,其中萝卜叶、稻壳、稻秆中硒含量明显高于可食部位,可以用作富硒饲料、富硒肥料和硒补试剂提取来源,从而为当地农作物资源最优化、利润最大化提供科学依据。

该研究首次分析了恩施富硒地区白菜、萝卜、稻谷和玉米中硒与 5 种微量元素的相关性。结果表明,硒与铬呈负相关,且低含量硒对铬抑制作用明显;硒与锌呈正相关,且高含量硒对锌促进作用明显;硒与钴相关性弱,但高含量硒对二者相关性有一定促进作用;硒与钼、硒与铜均呈无相关。该研究可以为研究富硒农产品中富硒程度的变化与其他微量元素是否处于安全且营养的范围提供科学依据。

参考文献

- [1] 夏敏. 必须微量元素与人体健康[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(1): 11-16.

表3 试验植物的叶绿素荧光特征

季节	植物名	F_o	F_m	F_v/F_m
夏季	假鹰爪	0.086 ± 0.011 aA	0.288 ± 0.006 aA	0.701 ± 0.032 bB
	九节	0.063 ± 0.001 bB	0.260 ± 0.022 aAB	0.756 ± 0.176 aAB
	红叶石楠	0.047 ± 0.004 cB	0.240 ± 0.010 bB	0.785 ± 0.024 aA
冬季	假鹰爪	0.164 ± 0.001 b	0.577 ± 0.08 6b	0.706 ± 0.047 bB
	九节	0.219 ± 0.023 a	0.887 ± 0.120 a	0.715 ± 0.041 bA
	红叶石楠	0.151 ± 0.035 b	0.829 ± 0.160 a	0.818 ± 0.011 aA

注:同列不同小写、大写字母分别表示差异在0.05、0.01水平显著。

九节的 F_v/F_m 都低于正常值 0.80 ~ 0.85,且在 0.05 水平显著低于红叶石楠,表明前二者对交通尾气污染的耐受力低于红叶石楠。该结论与叶绿素总含量检测结果得出的结论相悖。这是因为植物对环境胁迫的抗性是一个复合性状,不同的检测指标会得出不同的结论^[5]。3个试验树种对交通尾气污染的耐受力尚需其他抗性指标来佐证。

(2)叶绿素 a 与叶绿素 b 含量的比值(叶绿素 a/b)是衡量植物耐阴性的一个指标。叶绿素 b 对蓝紫光的吸收力大于叶绿素 a。植物体内叶绿素 b 含量的相对提高能使植物更有效地利用漫射光中较多的蓝紫光,以适应荫蔽的生长环境^[6]。一般来说,阳性植物的叶绿素 a/b 的比值为 3,阴生植物的叶绿素 a/b 的比值小于 3^[7]。研究表明,在植物生长旺盛的夏季,九节的叶绿素 a/b 小于 3 且在 0.05 水平显著低于红叶石楠,表明九节的耐阴性较强,可尝试用作林下地被。

(3)CO₂ 是植物进行光合作用的必需物质。植物通过改变气孔的开度等方式来控制与外界 CO₂ 和水汽的交换,调节植物的光合作用和蒸腾作用,以适应不同的环境条件。理论上,植物叶片气孔导度的变化是植物净光合速率变化的决定性因素。植物叶片气孔导度增大,有利于提高植物的净光合速率^[8],两者呈正相关关系,即净光合速率受气孔因素的限制。该研究结果显示,在夏季,假鹰爪和九节的气孔导度都在 0.05 水平显著低于红叶石楠,其净光合速率也在 0.05 水

平显著低于红叶石楠,两者的光合速率与气孔导度呈正相关关系,表明此时假鹰爪和九节的净光合速率主要受气孔因素的限制;在冬季,九节的气孔导度和净光合速率都在 0.05 水平显著高于红叶石楠,其净光合速率仍主要受气孔因素限制;此时,假鹰爪的气孔导度与红叶石楠无显著差异,但其净光合速率在 0.05 水平显著低于红叶石楠,表明假鹰爪在冬季的净光合速率主要受非气孔因素的限制,其原因是否是由交通尾气中高浓度的二氧化硫或颗粒物引起的有待进一步研究。

参考文献

- [1] 庄雪影. 园林树木学(华南本)[M]. 广州:华南理工大学出版社,2002:74.
- [2] 韩宙,陈定如. 优良乡土香花植物假鹰爪的生物学特性和园林应用[J]. 广东园林,2007(2):49-50.
- [3] 任海,彭少麟,孙谷畴,等. 两种常见灌木的生态学比较[J]. 植物生态学报,1997,21(4):386-392.
- [4] 廖凌娟,曹洪麟,吴林芳,等. 交通尾气污染对城市绿化乡土树种的影响:气孔、光合生理的响应[J]. 热带亚热带植物学报,2011,19(5):446-452.
- [5] 刘东焕,赵世伟,宋金艳. 北京 10 种乡土地被植物的耐阴性评价及应用[J]. 中国园林,2009(12):88-92.
- [6] 伍世平,王君健,于志熙. 种地被植物的耐阴性研究[J]. 武汉植物学研究,1994,12(4):360-364.
- [7] 李炎林,桂克印,唐前瑞,等. 地被植物耐阴性研究进展[J]. 现代园艺,2008(5):4-5.
- [8] 武维华. 植物生理学[M]. 北京:科学出版社,2013:184.
- [9] 何培之,王世驹,李续娥. 普通化学[M]. 北京:科学出版社,2001:372-379.
- [10] 冯江,黄鹏,周建民. 100 种中药材中有害元素铅镉砷的测定和意义[J]. 微量元素与健康研究,2001,18(2):43-44.
- [11] 李德明,郑昕,张秀娟. 重金属对植物生长发育的影响[J]. 安徽农业科学,2009,37(1):74-75.
- [12] 董娜,梁婧,刘雨晴,等. 珍珠粉中微量元素测定[J]. 安徽农业科学,2011,39(1):315-316.
- [13] 姜波,姜国斌,刘长建,等. 微波消解-AAS 法分析银杏叶中金属元素[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(3):812-815.
- [14] 额尔登桑,巴图,贾美林,等. 治疗高血脂血症蒙药中微量元素的 ICP-AES 法测定及分析[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(6):1394-1397.
- [15] 杨小刚,杜昕,姚亮. ICP-AES 技术应用的研究进展[J]. 现代科学仪器,2012(3):139-144.
- [16] 李金英,郭冬发,姚继军,等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[J]. 质谱学报,2002,23(3):164-179.
- [17] 陈国友,杜英秋,李宛,等. 应用 ICP-MS、AFS、GF-AAS 测定食品中 As、Cd、Hg、Pb 方法的对比研究[J]. 质谱学报,2009,30(4):221-228.
- [18] LEMES M, WANG F Y. Methylmercury speciation in fish muscle by HPLC-ICP-MS following enzymatic hydrolysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2009,24(5):663-668.
- [19] SONG Y H, CHOI M S. REE geochemistry of fine-grained sediments from major rivers around the Yellow Sea [J]. Chemical Geology,2009,266(3/4):328-342.
- [20] 李海峰,王庆仁,朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较[J]. 环境化学,2006,25(1):108-109.
- [21] MAJOR S P. Trace and REE geochemistry of the ganga rivers sediments: Influence of provenance and sedimentary processes [J]. Chemical Geology,2009,266(3/4):242-255.
- [22] 何艳频,孙爱峰. Spearman 等级相关系数计算公式及其相互关系的探讨[J]. 中国现代药物应用,2007,1(7):72-73.

(上接第7页)