

# $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消解-电感耦合 等离子体质谱法测定粪肥中 27 种元素

徐晴晴<sup>1</sup>, 汤施展<sup>1,2</sup>, 王宏燕<sup>1\*</sup>

(1. 东北农业大学资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150030;  
2. 中国水产科学研究院黑龙江水产研究所, 黑龙江 哈尔滨 150070)

**摘要:**建立了电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定粪肥中微量元素的分析方法。采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  [V( $\text{HNO}_3$ ): V( $\text{HClO}_4$ ) = 3:1] 体系消解样品, 利用普通/ORS 混合模式-电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定粪肥中 Li、Be、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ba、Tm、Tl、Pb、U 等 27 种微量元素。经标准物质和加标样品检测验证表明, 测定结果与推荐值(或加标值)基本相符, 回收率为 80.2%~112.5%, 相对标准偏差  $RSD < 10\%$ 。27 种元素的检测限(LOD)为 0.1~48.3 mg/kg。该方法适用于实验室开展粪肥中 27 种微量元素的同步检测。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱法; 八级杆碰撞/反应池系统(ORS); 粪肥; 微量元素

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)01-0235-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.051

## Simultaneous determination of 27 trace elements in manure by $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry method

XU Qing-qing<sup>1</sup>, TANG Shi-zhan<sup>1,2</sup>, WANG Hong-yan<sup>1\*</sup>

(1. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;  
2. Heilongjiang Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Harbin 150070, China)

**Abstract:** This paper describes a validation process for the simultaneous determination of 27 elements including Li, Be, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Tm, Tl, Pb and U in manure samples by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with octopole reaction system (ORS). Several criteria such as sample digestion condition, method linearity and limits of detection (LOD) are evaluated. A standard reference material and some spiked test samples are analyzed, and the recovery varies from 80.2% to 112.5%. Relative standard deviations  $RSD$  for this method are less than 10%. Limits of detection for 27 elements are obtained within the range of 0.1  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (V, etc) to 48.3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Fe). Results indicate that this method can be used in the laboratory for the routine determination of these 27 essential and nonessential elements in manure fertilizers.

**Key words:** inductively coupled plasma mass spectrometry; octopole reaction system (ORS); manure fertilizers; trace elements

随着集约化养殖业的发展,铜、锌、镉、砷等重金属元素被广泛添加到动物饲料中。据统计,我国每年使用的重金属元素添加剂约 15~18 万 t,其中约 10 万 t 未被动物利用并随畜禽粪便进入环境中<sup>[1-2]</sup>。如 2005 年刘荣乐等<sup>[3]</sup>和张树清等<sup>[4]</sup>对我国畜禽粪便中的重金属含量调查结果均表明,畜禽粪便尤其是猪粪中重金属存在较为严重的残留和超标现象。赵文等<sup>[5]</sup>对海南商品有机肥重金属含量状况进行分析发现,市面上 102 种商品有机肥重金属残留情况相对较严重。随着国家对生态环境的日益重视,集约化养殖场畜禽粪便重金属残留的问题,以及对水体、土壤带来的环境风险越来越受到关注,

成为一个迫切需要解决的环境问题<sup>[6-8]</sup>。因此,加强对我国集约化养殖畜禽粪便重金属残留现状及发展趋势的研究,关注现阶段规模化养殖产生的畜禽粪便中重金属的种类及含量,对畜禽粪便的资源化利用和降低环境风险均具有重要意义。

笔者采用  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  加热消解样品方法,结合电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)同时分析粪肥中的 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Sr、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、Tm、W、Tl、Pb、Bi、U 等 27 种元素,并采用标准物质和样品加标方式验证了方法的准确性。该方法可同时检测粪肥中的 27 种元素,具有灵敏度高、检出限低、稳定性好等特

收稿日期:2018-07-21;修回日期:2018-11-13

基金项目:环保公益性行业科研专项(201309036)

作者简介:徐晴晴(1992-),女,硕士研究生,研究方向为农业生态学,1194806707@qq.com;王宏燕(1963-),女,博士,教授,研究方向为循环农业,通讯联系人,why220@126.com。

点,为我国制定相关检测方法提供技术支持。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

粪肥购置于大连泰丰昌生物科技有限公司;实验所用 27 种标准品标液(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;环境标准参考样品:GSS-3(GBW-07403)由国家标准物质研究中心提供;硝酸、高氯酸,优级纯,德国 Merck 公司生产;Ge、Rh、Lu 内标溶液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )和 Li、Y、Ce、Tl、Co(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )调谐液,美国 Agilent 公司生产;实验所用的超纯水的电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ;氦气、氮气,纯度均高于 99.999%。

电感耦合等离子体-质谱仪,7500cx 型,美国 Agilent 公司生产,配置八级杆碰撞/反应池系统(ORS);纯水器,美国 Millipore 公司生产。

### 1.2 实验准备

实验所用玻璃容器用体积比为 10%的硝酸溶液浸泡 12 h 以上,使用前用超纯水冲净并烘干。粪肥样品送至实验室后,在冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h,研磨并过 0.5 mm 尼龙筛,留取筛下物并保存于 4℃冰箱内。

### 1.3 样品消解

取 1 g 样品(精确至 0.000 1 g)于消煮管中,加入 5 mL 浓硝酸浸泡过夜,消煮前补加 1 mL 浓硝酸。将样品放置于消煮炉中,温度控制在 120℃以内,煮至管中的液体清亮,冷却至室温。然后加入 2 mL 高氯酸,继续消煮并将温度控制在 220℃以内,小心蒸掉大部分高氯酸(白烟几乎冒尽),冷却,转入 100 mL 容量瓶中定容,混匀。移取 10.0 mL 样液并加入内标溶液(100  $\mu\text{g}/\text{L}$ )0.5 mL,混匀,用 ICP-MS 进行分析,同时做样品空白溶液。

### 1.4 标准工作溶液

配置及稀释标准溶液均采用体积比为 5%硝酸溶液。实验共配置 7 组混合标液,其成分质量浓度如表 1 所示。混合液中内标元素的质量浓度均为 1  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

表 1 标准溶液组分

元素组	标准溶液质量浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )						
	1	2	3	4	5	6	7
I	0	0.5	1	2	5	10	20
II	0	2.5	5	10	25	50	100
III	0	5	10	20	50	100	200

注:元素组 I 为 Ti、V、Cr、Co、Ni、Ga、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Te、Ba、Tm、Tl、Pb 和 U;元素组 II 为 Mn、Cu、Sr、Cs、W 和 Bi;元素组 III 为 Fe 和 Zn。

### 1.5 仪器分析条件

在调谐液( $^7\text{Li}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{140}\text{Ce}$  和  $^{205}\text{Tl}$  质量浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )中加入体积比为 1%的盐酸,并用此溶液将仪器调谐至最佳状态。通过调节射频功率、载气流量、分析模式及采样深度等参数,优化仪器的灵敏度和稳定性,使仪器达到检测要求。He 碰撞模式下,典型离子  $^{59}\text{Co}^+$  和  $^{89}\text{Y}^+$  响应值 $>10\ 000 \text{ s}^{-1}$ ,而离子  $^{78}\text{Ar}_2^+$  和  $^{75}\text{ArCl}^+$  响应值 $<30 \text{ s}^{-1}$ , $^{51}\text{ClO}^+/\text{Co}^+ < 3\%$ 。仪器工作参数如表 2 所示。

表 2 ICP-MS 工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
RF 功率/W	1500	捕获方式	光谱
等离子气体流量/( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	15	峰值	满量程
载气流量/( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	1.00	积分时间/s	0.3~1
补充气体流量/( $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0.23	重复次数	3
He 气流量/( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )	4.0	喷雾泵转速/( $\text{r}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0.1
采样深度/mm	8.0	吸收速度/( $\text{r}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0.5

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品消解体系优化

国内文献及相关标准中所用的样品消解体系大多为带有 HCl、HF 的体系<sup>[9-11]</sup>。这些方法虽然可获得很好的分析结果,但耗时太长,且残余的 HF 易腐蚀 ICP-MS 雾化器和炬管等石英部件<sup>[12]</sup>,而且 HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  会带来多原子离子干扰, $\text{H}_2\text{SO}_4$  的黏稠性还会影响 ICP-MS 的雾化效率,应尽量避免使用。 $\text{HNO}_3$  被认为是 ICP-MS 分析最好的酸介质,在等离子中所夹带的空气中已经有了组成  $\text{HNO}_3$  的元素,所以, $\text{HNO}_3$  所导致的多原子离子基体效应并不会显著增加,为此,提出使用  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  体系消解法,该方法是将样品经  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  [ $V(\text{HNO}_3):V(\text{HClO}_4)=3:1$ ] 消煮后,小心蒸去  $\text{HClO}_4$ ,然后加入内标校正,最大程度上降低样品前处理过程中带来的干扰。

### 2.2 质谱干扰和非质谱干扰的消除

ICP-MS 分析有机质质量浓度高的样品时,干扰主要来自氧化物、多原子离子和同质异位素。样品溶液中元素间质量浓度差异会引起基体效应,采用在线内标和校正方程,可有效监控和校正分析信号的短期和长期漂移,对基体效应有明显的补偿作用<sup>[13]</sup>。采用 Ge、Rh、Lu 混合溶液作为内标,质量浓度均为 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。此混合溶液具有丰度大、干扰小以及灵敏度高的特点,可以有效避免同质异位素重叠,如表 3 所示。

在实际操作中,多原子离子对实验干扰最大<sup>[14]</sup>。采用 He 碰撞模式(如表 3 所示),很大程度上降低了多原子离子对质量浓度较低待测元素的干扰。Low 等<sup>[15]</sup>提出当待测物中含有 Fe 和 Se 元素时宜采用 H<sub>2</sub> 碰撞模式,而孙耀帆等<sup>[16]</sup>的研究表明,当样品中 Fe 和 Se 元素的质量浓度高于 1 μg/L,采用 He 碰撞模式同样可以获得较好的结果。

### 2.3 标准曲线、线性相关性、检出限与定量限

在设定的实验条件下,27 种元素的标准曲线的  $r^2$  均大于 0.997,大多数为 0.999 9 和 1.000 0(如表 3 所示)。鉴于本实验中样品质量为 1.0 g,定容体积为 100 mL,参照相关规范<sup>[16]</sup>计算出 27 种元素的检出限(LOD),如表 3 所示。

表 3 仪器分析条件、曲线方程、线性相关性、检出限和定量限

元素	内标	分析模式	$R^2$	曲线方程	检出限/ (μg·kg <sup>-1</sup> )
<sup>47</sup> Ti	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=7.51 \times 10^{-2} X+1.94 \times 10^{-2}$	9.8
<sup>51</sup> V	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=1.621X+6.07 \times 10^{-1}$	0.1
<sup>53</sup> Cr	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=2.22 \times 10^{-1} X+1.12 \times 10^{-1}$	1.9
<sup>55</sup> Mn	<sup>72</sup> Ge	He	0.9996	$Y=2.169X-2.55 \times 10^{-1}$	0.3
<sup>56</sup> Fe	<sup>72</sup> Ge	He	0.9997	$Y=2.233X+17.97$	48.3
<sup>59</sup> Co	<sup>72</sup> Ge	He	0.9997	$Y=2.858X-4.12 \times 10^{-1}$	0.1
<sup>60</sup> Ni	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=6.30 \times 10^{-1} X+3.29 \times 10^{-1}$	4.8
<sup>63</sup> Cu	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=1.516X+6.29 \times 10^{-1}$	2.7
<sup>64</sup> Zn	<sup>72</sup> Ge	He	0.9998	$Y=4.65 \times 10^{-1} X-3.18 \times 10^{-1}$	15.6
<sup>71</sup> Ga	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=1.202X+1.16 \times 10^{-1}$	0.8
<sup>75</sup> As	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=1.98 \times 10^{-1} X+5.06 \times 10^{-2}$	3.2
<sup>82</sup> Se	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=1.43 \times 10^{-3} X+3.66 \times 10^{-4}$	10.9
<sup>88</sup> Sr	<sup>72</sup> Ge	He	0.9999	$Y=2.92 \times 10^{-1} X+1.11 \times 10^{-1}$	0.3
<sup>98</sup> Mo	<sup>103</sup> Rh	He	1.0000	$Y=1.17 \times 10^{-1} X-2.97 \times 10^{-3}$	1.4
<sup>107</sup> Ag	<sup>103</sup> Rh	He	1.0000	$Y=1.51 \times 10^{-1} X-1.10 \times 10^{-2}$	1.7
<sup>111</sup> Cd	<sup>103</sup> Rh	He	1.0000	$Y=3.58 \times 10^{-2} X-3.18 \times 10^{-3}$	0.8
<sup>118</sup> Sn	<sup>103</sup> Rh	He	1.0000	$Y=1.07 \times 10^{-1} X-1.93 \times 10^{-3}$	0.9
<sup>121</sup> Sb	<sup>103</sup> Rh	He	1.0000	$Y=9.26 \times 10^{-2} X+4.90 \times 10^{-3}$	2.0
<sup>125</sup> Te	<sup>103</sup> Rh	He	1.0000	$Y=3.59 \times 10^{-3} X-2.06 \times 10^{-3}$	0.1
<sup>133</sup> Cs	<sup>103</sup> Rh	He	0.9999	$Y=3.99 \times 10^{-1} X+5.05 \times 10^{-2}$	0.1
<sup>137</sup> Ba	<sup>103</sup> Rh	He	1.0000	$Y=5.37 \times 10^{-2} X-1.67 \times 10^{-4}$	1.8
<sup>169</sup> Tm	<sup>175</sup> Lu	He	0.9999	$Y=6.41 \times 10^{-1} X-7.00 \times 10^{-1}$	0.1
<sup>186</sup> W	<sup>175</sup> Lu	He	0.9993	$Y=1.30 \times 10^{-1} X-3.29 \times 10^{-1}$	0.2
<sup>205</sup> Tl	<sup>175</sup> Lu	He	0.9977	$Y=3.05 \times 10^{-1} X-3.14 \times 10^{-1}$	0.1
<sup>208</sup> Pb	<sup>175</sup> Lu	He	0.9970	$Y=2.04 \times 10^{-1} X-2.20 \times 10^{-1}$	1.1
<sup>209</sup> Bi	<sup>175</sup> Lu	He	0.9999	$Y=2.39 \times 10^{-1} X+5.63 \times 10^{-1}$	7.4
<sup>238</sup> U	<sup>175</sup> Lu	He	1.0000	$Y=2.68 \times 10^{-1} X+2.39 \times 10^{-2}$	0.2

### 2.4 标准物质检测与加标回收试验

对 Ti 等 26 种元素采用环境标准参考样品 GSS-

3(GBW-07403),Fe 元素采用加标的方式验证本实验方法的准确性,如表 4 所示。标准物质及加标实验结果回收率为 80.2%~112.5%。采用该实验方法测得的相同元素结果准确性与国内外报道的同类方法基本相同<sup>[13-14]</sup>。

表 4 标准物质和加标样品的检测结果

( $x \pm SD, n=9$ )

元素	标准值/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	测定值/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	回收率/%
GBW-07403			
Ti	2240±80	2200±50	98.3
V	36±3	37±1	103.3
Cr	32±4	35±1	110.7
Mn	304±14	290±10	94.0
Co	5.5±0.7	5.3±0.4	97.0
Ni	12±2	10±1	84.3
Cu	11.4±1.1	10.8±0.9	94.9
Zn	31±3	28±2	90.5
Ga	13.7±0.9	15.0±0.5	109.7
As	4.4±0.6	4.1±0.3	94.0
Se	0.09±0.02	0.10±0.03	109.1
Sr	380±16	350±20	92.0
Mo	0.31±0.06	0.32±0.03	105.3
Ag	0.091±0.007	0.088±0.005	96.9
Cd	0.060±0.009	0.052±0.005	87.4
Sn	2.5±0.3	2.0±0.2	80.2
Sb	0.44±0.08	0.42±0.06	96.2
Te	0.039±0.013	0.041±0.010	108.6
Cs	3.2±0.4	3.0±0.2	94.4
Ba	1210±65	1250±50	103.4
Tm	0.28±0.05	0.30±0.05	107.4
W	0.96±0.12	1.00±0.20	103.2
Tl	0.48±0.05	0.43±0.05	89.5
Pb	26±3	23±5	87.4
Bi	0.17±0.03	0.15±0.05	85.7
U	1.3±0.3	1.5±0.5	112.5
铁标液			
Fe	50 <sup>①</sup>	47.46±3.58	94.9

注:①加标样品的标准值为加标量。

### 2.5 样品测定

按照本实验方法对购置于大连泰丰昌生物科技有限公司的 9 种粪肥样品进行测试,结果如表 5 所示。由表 5 可以看出,粪肥中 Fe、Mn、Zn、Sr、Ba 等元素的平均质量分数较高。Cu、Cr、Ti、Pb、Ni、V、Mo、As、Se、CS、Co、Cd、W、U 的质量分数在 0.1~10 mg/kg 之间,而 Bi、Tm、Ca、Tl、Sb、Sn、Ag、Te 等元素

在此次检测粪肥中质量分数较低。与国家相关标准相比,此次检测的 9 个样品中重金属 As、Cd、Pb 和 Cr 均符合标准。

表 5 样品分析结果 (mg·kg<sup>-1</sup>)

元素	样品								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	385.18	217.68	240.62	469.40	235.98	18.20	157.26	376.62	320.48
Mn	474.10	141.97	123.23	114.63	89.35	110.92	75.50	124.00	95.40
Zn	177.45	66.34	42.13	55.46	32.63	10.77	32.73	61.57	55.07
Sr	125.70	24.69	42.19	42.44	28.24	39.76	20.46	47.29	47.10
Ba	20.00	4.71	7.91	16.81	8.55	2.74	3.37	11.60	28.31
Cu	15.97	3.52	5.06	5.65	3.83	2.95	2.14	5.39	5.30
Cr	7.29	1.09	1.99	5.14	3.44	1.33	1.65	4.94	3.88
Ti	3.47	1.06	3.49	1.75	0.67	0.09	0.53	0.94	2.29
Pb	2.52	1.51	1.11	1.93	1.60	0.22	1.09	1.39	2.59
Ni	3.55	0.87	0.70	1.37	1.21	0.83	0.54	1.59	1.47
V	2.31	0.44	0.64	1.03	0.54	0.25	0.15	0.94	1.12
Mo	1.38	0.16	0.54	0.50	0.39	0.48	0.17	0.58	0.72
As	1.43	0.20	0.40	0.31	0.25	0.45	0.15	0.61	0.74
Se	1.05	0.08	0.35	0.27	0.21	0.13	0.07	0.63	0.93
Cs	0.70	0.22	0.33	0.35	0.27	0.42	0.13	0.37	0.50
Co	1.01	0.35	0.21	0.35	0.22	0.21	0.17	0.37	0.39
Cd	0.59	0.51	0.21	0.28	0.49	0.07	0.18	0.29	0.24
W	0.25	0.16	0.18	0.18	0.18	0.15	0.14	0.21	0.21
U	0.21	0.02	0.16	0.15	0.09	BDL	0.01	0.13	0.24
Bi	BDL	BDL	BDL	0.18	0.18	BDL	BDL	0.12	0.23
Tm	0.07	0.06	0.07	0.08	0.09	0.12	0.07	0.09	0.11
Ga	0.11	0.04	0.06	0.11	0.07	0.00	0.01	0.11	0.18
Tl	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Sb	0.10	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.05	0.15
Sn	0.04	0.01	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02	0.11
Ag	0.03	0.02	0.06	0.04	0.02	0.01	0.01	0.03	0.04

注:BDL 表示样品检测质量分数低于检出限。

### 3 结论

通过改进传统样品消解体系,采用八级杆碰撞/反应池(ORS)技术消除离子干扰等手段,建立了 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 消解—电感耦合等离子体质谱法。该方法可同时测定粪肥中 27 种元素。实验结果表明,27 种目标元素回收率在 80.2%~112.5% 之间,其检测限(LOD)为 0.1~48.3 mg/kg。该方法具有灵敏度高、检出限低、稳定性好等特点。

本次检测的 9 种粪肥中,Fe、Mn、Zn、Sr、Ba 等元素的平均质量分数较高。Cu、Cr、Ti、Pb、Ni、V、Mo、As、Se、CS、Co、Cd、W、U 的质量分数在 0.1~10 mg/kg 之间,而 Bi、Tm、Ca、Tl、Sb、Sn、Ag、Te 等元素

在此次检测粪肥中质量分数较低。与国家相关标准相比,此次检测的 9 个样品,重金属 As、Cd、Pb 和 Cr 均符合标准。

### 参考文献

- [1] 朱凤连,马友华,周静,等.我国畜禽粪便污染和利用现状分析[J].安徽农学通报,2008,14(13):48-50.
- [2] 李见云,侯彦林,化全县,等.大鹏设施土壤养分和重金属状况研究[J].土壤,2005,37(6):626-629.
- [3] 刘荣乐,李书田,王秀斌,等.我国商品有机肥料和有机废弃物中重金属的含量状况与分析[J].农业环境科学学报,2005,24(2):392-397.
- [4] 张树清,张夫道,刘秀梅,等.规模化养殖畜禽粪主要有毒成分测定分析研究[J].植物营养与肥料学报,2005,11(6):822-829.
- [5] 赵文,潘运舟,兰天,等.海南商品有机肥中重金属和抗生素含量状况与分析[J].环境化学,2017,36(2):408-419.
- [6] Honna T. Manuring effect on rice grain yield and extractable trace elements in soils[J]. Journal of Plant Nutrition, 2001, 24(7): 967-977.
- [7] Sandrine Millour, Laurent Noe, Ali Kadar, et al. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2011, 24(1): 111-120.
- [8] Guerin T, Chekri R, Vastel C, et al. Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market[J]. Food Chemistry, 2011, 127(3): 934-942.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 13079—2006.饲料中总砷的测定[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [10] 国家标准化管理委员会.GB/T 17138—1997 土壤质量铜、锌的测定火焰原子吸收分光光度法[S].北京:中国标准出版社,1997.
- [11] 何飞飞,任涛,杨君.三元复混肥和鸡粪肥中重金属含量特征分析与评价[J].湖南农业大学学报(自科版),2011,37(6):665-668.
- [12] 吴国旭.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对土壤中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Hg、Pb 分析方法研究[D].天津:南开大学,2004.
- [13] Thompson J J, Houk R S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Applied Spectroscopy, 1987, 41(5): 801-806.
- [14] Kah Hin Low, Sharifuddin Md. Zain, Mhd. Radzi Abas. Evaluation of microwave-assisted digestion condition for the determination of metals in fish samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using experimental designs[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2012, 92(10): 1161-1175.
- [15] 孙耀帆,李群,江志刚,等.电感耦合等离子体质谱法测定花生中 34 种元素[J].分析试验室,2012,(6):108-112.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.JJF 1159—2006.四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范[S].北京:中国计量出版社,2006. ■