

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.023012

引用格式:李爱阳,伍素云,刘宁,等.电感耦合等离子体串联质谱测定水产品中的痕量重金属元素[J].食品与发酵工业,2020,46(9):260-264. LI Aiyang, WU Suyun, LIU Ning, et al. Determination of trace heavy metal elements in aquatic product by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(9): 260-264.

电感耦合等离子体串联质谱测定水产品中的痕量重金属元素

李爱阳*, 伍素云, 刘宁, 刘水林

(湖南工学院 材料与化学工程学院, 湖南 衡阳, 421002)

摘要 建立了电感耦合等离子体串联质谱(inductively coupled plasma tandem mass spectrometry, ICP-MS/MS)法准确测定水产品中多种痕量重金属元素的分析方法。针对 ICP-MS/MS 分析中复杂基质所形成的质谱干扰,在 MS/MS 模式下,向八极杆碰撞反应池(octopole reaction system, ORS)中通入 O_2 为反应气,分析离子 Cr^+ 、 Ni^+ 、 As^+ 能与 O_2 反应分别生成 CrO^+ 、 NiO^+ 、 AsO^+ , 而干扰离子不与 O_2 反应,利用 O_2 质量转移法消除了质谱干扰,选择 Sc、In、Bi 为内标元素校正了基体效应并防止了分析信号的漂移,实现了水产品中痕量重金属元素 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 的无干扰测定。采用扇贝成分分析标准物质(GBW10024)并验证了所建立方法的准确性。分析元素的检出限为 0.85~4.28 ng/L,相对标准偏差 $\leq 4.65\%$ 。ICP-MS/MS 的反应模式是克服质谱干扰的有效手段,可以在痕量水平上准确测定水产品中的多种重金属元素。

关键词 水产品;电感耦合等离子体串联质谱;重金属元素;质谱干扰;质量转移法

Determination of trace heavy metal elements in aquatic product by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry

LI Aiyang*, WU Suyun, LIU Ning, LIU Shulin

(Department of Material and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang, 421002, China)

ABSTRACT An analytical method for the accurate determination of multiple heavy metal elements in aquatic product by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was established. For the spectral interferences caused by complex matrices in ICP-MS/MS analysis, O_2 was introduced into the octopole reaction system (ORS) as the reaction gas in the MS/MS mode. The analyte Cr^+ , Ni^+ , and As^+ could react with O_2 to form CrO^+ , NiO^+ , and AsO^+ , respectively. While interference ions did not react with O_2 , the O_2 mass shift method was used to eliminate the spectral interferences. Using Sc, In, and Bi as internal standard elements, the matrix effect was corrected and the drift of the analysis signal was prevented. The interference free determination of trace heavy metal elements Cr, Ni, As, Cd, Hg, and Pb in aquatic product was realized. The accuracy of the method proposed was evaluated by analysis of scallop composition analysis certified reference material (GBW10024). The detection limits of analytes ranged from 0.85 to 4.28 ng/L. The relative standard deviation (RSD) was $\leq 4.65\%$. Thus, ICP-MS/MS operated in the reaction mode was an effective instrumental strategy for overcoming spectral interferences, which allows the accurate determination of multiple heavy metal elements in aquatic product at trace levels.

Key words aquatic product; inductively coupled plasma tandem mass spectrometry; heavy metal elements; spectral interference; mass shift

第一作者:硕士,教授(本文通讯作者,E-mail: layllp@163.com)

基金项目:国家自然科学基金项目(81603400);湖南省自然科学基金省市联合基金项目(2019JJ60026);湖南省教育厅优秀青年项目(18B465);湖南省普通高等学校功能金属有机材料重点实验室开放基金项目(GN18K01);湖南省应用特色学科材料科学与工程学科(湘教通[2018]469号)

收稿日期:2019-12-08,改回日期:2020-02-04

近年来,我国毒胶囊和毒大米事件爆发,由重金属元素超标所引发的安全隐患已经成为比较突出的问题。重金属能在生物体内积累产生毒性,对生物体的各个系统造成危害,尤其是重金属 As、Cd、Hg、Pb 是众所周知的毒理性元素^[1]。水产品对重金属等微量元素具有较强的富集作用^[2],水体中的重金属元素极易被水产品吸收并通过食物链进入人体,长期摄入重金属元素会引发各类疾病^[3]。因此,世界各国及各级组织的法规均制定了重金属元素的限量标准,我国国家标准 GB 2762—2017 和中国药典 2015 均严格限定了食品和药品中重金属元素的最大浓度^[4-6]。

目前,水产品中重金属元素的测定已经有大量文献报道,主要包括原子吸收光谱(atomic absorption spectroscopy, AAS)法、电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)法和电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)法^[7-10],其中 ICP-MS 法所拥有的高灵敏度、低检出限以及多元素的快速分析性能,完全可以取代其他无机分析技术,已成为痕量元素分析的最强大工具和最有效手段。在 ICP-MS 的复杂基质样品分析中,消除由低质量元素($m/z \leq 80$ amu)所形成的多原子离子干扰、同量异位素干扰以及双电荷离子的干扰所构成的质谱干扰仍然面临着诸多挑战。碰撞/反应池(collision reaction cell, CRC)技术为消除质谱干扰提供了通用方法^[11],在 He 碰撞模式下,相同质量的多原子离子比单原子离子横截面更大,与 He 发生碰撞的次数比分析离子多,能量损失更多。根据碰撞后的能量差异,利用偏置电压将分析离子与多原子离子分离,从而消除多原子离子干扰^[12],但 He 碰撞模式导致能量损失会降低分析元素的传输效率,影响分析元素的信号强度,对于痕量元素的分析灵敏度严重下降,He 碰撞模式不适合痕量重金属元素的测定;在反应模式下,可以利用干扰离子与分析离子反应化学上的差异来消除干扰,然而,发生不可预知的副反应所形成新的质谱重叠仍然有可能干扰分析离子,限制了反应模式的广泛应用。因此,对于复杂基质中痕量重金属元素的测定,迫切需要建立能更好消除质谱干扰的新方法。

电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)利用双重四极杆质量过滤器对来自等离子体(inductively coupled plasma, ICP)的离子进行选择,从而全面控制 CRC 中的离子或分子发生的化学反应,充分发挥了反应模式的最大的潜能^[13-16]。配置在 ICP 和 CRC

之间的第一级四极杆质量过滤器(Q_1)只允许指定 m/z 的离子进入 CRC,将大量干扰离子排除在 CRC 外;配置于 CRC 和检测器之间的第二级四极杆质量过滤器(Q_2)仅选择从 CRC 中出来的分析离子,将干扰离子排除在检测器外,经过 2 次过滤几乎可以无干扰测定分析离子。本文采用 ICP-MS/MS 测定水产品中的痕量重金属元素 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb,提出了在 MS/MS 模式下利用 O_2 为反应气消除质谱干扰的新策略,旨在为水产品中多个痕量重金属元素的快速、准确测定提供新方法。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

100 mg/L 的 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 单元素标准溶液,国家有色金属及电子材料分析测试中心;10 mg/L 的 Li、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi 多元素混合内标溶液(p/n 5183-4681),美国 Agilent 公司;亚沸蒸馏提纯质量分数为 65% 的 HNO_3 ;质量分数为 37%、30% H_2O_2 ,德国 Merck 公司;扇贝成分分析标准物质(GBW10024),中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所;5 类常见水产品样品(小龙虾、草鱼、明虾、扇贝、鱿鱼)为大型超市购买的非干制新鲜品,在 -20 °C 冰箱中保存;实验用水为 Milli 超纯水(电阻率大于 18.2 M $\Omega \cdot$ cm)。

1.2 仪器及设备

Agilent 8800 型 ICP-MS/MS 仪,美国 Agilent 公司。配备玻璃同心雾化器、Scott 型双通道雾化室、Ni 锥、MARs 5 密闭微波消解系统,美国 CEM 公司。Milli-Q 超纯水机,美国 Millipore 公司。本实验采用 ICP-MS/MS 在 MS/MS 模式消除质谱干扰的工作原理见图 1。

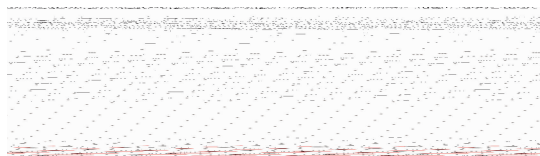


图 1 在 O_2 反应模式下消除质谱干扰的原理

Fig. 1 Mechanism of spectral interferences eliminating in the O_2 reaction mode

1.3 样品前处理

水产品室温解冻后用陶瓷刀选取可食用部分,用超纯水清洗 3 次,沥干水分进行匀浆。准确称取匀浆样品 0.500 0 g 于微波消解罐中,依次加入质量分

数为 65% 的 HNO_3 4 mL、质量分数为 37% 的 HCl 1 mL 和质量分数为 30% 的 H_2O_2 1 mL,密封好罐盖后进行消解。微波消解最大功率 1 600 W,消解过程分 3 步进行:第 1 步升温时间 5 min,控制温度 120℃;第 2 步升温时间 3 min,控制温度 150℃,保持时间 5 min;第 3 步升温时间 5 min,控制温度 185℃,保持时间 15 min。消解程序完成后自动冷却至室温,用超纯水将透明消解溶液转移至 200 mL 容量瓶中定容,摇匀后在优化的操作条件下测定空白溶液、标准溶液,利用 T 型内标混合接头将 1 mg/L 的多元素内标溶液在线加入到所有测试溶液中,用来校正基体效应以保持元素分析信号的稳定。

1.4 实验方法

ICP-MS/MS 调谐优化后的操作条件:射频功率,1 550 W;等离子气流速,15.0 L/min;载气流速,1.09 L/min;辅助气流速,1.8 L/min;补偿气流速,0 L/min;采样深度,8.0 mm;数据采集,MS/MS 模式;CRC 气体, O_2 ; O_2 流速,0.30 mL/min;八极杆偏置电压, - 18 V;KED 偏置电压, - 8 V;目标同位素, ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 、 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 。

采用体积分数 2% 的 HNO_3 溶液配制 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 系列混合标准溶液,在优化的 ICP-MS/MS 操作条件下对系列混合标准溶液、空白溶液和样品溶液进行测定。以待测元素信号强度与内标元素信号强度的比值对标准溶液所对应的浓度进行线性回归,根据 ICP-MS/MS 自带的 MassHunter 工作站数据处理软件自动建立校准曲线,从而获得样品溶液中分析元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 干扰及消除

水产品中含有 Na、Cl 等高水平的基质元素,会对 ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 的测定形成严重质谱干扰,而 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 的主要质谱干扰来自 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}^+$ 、

$^{192}\text{Os}^{16}\text{O}^+$ 。考察了不同质谱模式下干扰离子对分析元素的干扰程度以及消除效果,结果见表 1。在单极杆(SQ, Q_1 仅作为离子运行通道)模式下不使用碰撞气或反应气(无气体),由于没有消除干扰, ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 的背景等效浓度(background equivalent concentration, BEC)很大,无法获得准确的分析结果,而 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 的 BEC 很小,说明干扰离子 $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{186}\text{W}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{192}\text{Os}^{16}\text{O}^+$ 分别对 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 的干扰可忽略不计。在 SQ 模式下采用 He 碰撞气,由于消除了多原子离子质谱干扰, ^{52}Cr 、 ^{60}Ni 、 ^{75}As 的 BEC 显著降低,而 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 的 BEC 反而增大,表明 He 碰撞模式不适合 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 的测定。

在 MS/MS 模式下采用 O_2 为反应气, $^{75}\text{As}^+$ 与 O_2 的反应为放热过程,能快速生成 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$,而包括双电荷离子在内的所有干扰离子均不与 O_2 反应,可以利用 O_2 质量转移测定 $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$ 来实现 ^{75}As 的无干扰测定^[17-19]。 $^{52}\text{Cr}^+$ 和 $^{60}\text{Ni}^+$ 与 O_2 的反应为吸热过程,通过设置八极杆偏置电压使 $^{52}\text{Cr}^+$ 和 $^{60}\text{Ni}^+$ 获得动能,促使 O 原子转移至 $^{52}\text{Cr}^+$ 和 $^{60}\text{Ni}^+$,生成 $^{52}\text{Cr}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$,所获得的 BEC 明显低于 SQ 模式,而对于 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 的测定, O_2 反应模式下的 BEC 与 SQ 无气体模式相比仍然变大,表明 O_2 反应模式同样不适合 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 的测定。在 MS/MS 模式下采用 NH_3/He (He 为缓冲气体)为反应气, $^{52}\text{Cr}^+$ 、 $^{60}\text{Ni}^+$ 、 $^{75}\text{As}^+$ 能与 NH_3 反应分别生成少量团簇离子,但干扰离子也能与 NH_3 反应,本实验选择丰度高且无干扰的 $^{52}\text{Cr}^{(14}\text{NH}_3)_2^+$ 、 $^{60}\text{Ni}^{(14}\text{NH}_3)_3^+$ 、 $^{75}\text{As}^{(14}\text{NH}_2)^+$ 为监测离子,但 BEC 仍然高于 O_2 反应模式,对于 ^{111}Cd 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb ,仍然不宜采用 NH_3/He 为反应气进行测定。

综上所述,对于 Cr、Ni、As 的测定,本实验采用 MS/MS 的 O_2 反应模式消除干扰,而对于 Cd、Hg、Pb 的测定,无需消除干扰,在 SQ 的无气体模式下进行测定。

表 1 待测元素的质谱分析模式
Table 1 Mass spectrometry analysis modes of analytes

同位素	干扰离子	BEC/(ng · L ⁻¹)			
		SQ 模式		MS/MS 模式	
		无气体	He 碰撞	O_2 反应	NH_3/He 反应
^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$	69 200	101	18.4	20.7
^{60}Ni	^{59}CoH , $^{23}\text{Na}^{36}\text{ArH}$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$	513	25.7	5.80	4.06
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$, $^{150}\text{Nd}^{++}$, $^{150}\text{Sm}^{++}$	13 800	20.6	9.22	31.5
^{111}Cd	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	32.3	44.1	31.7	48.1
^{202}Hg	$^{186}\text{W}^{16}\text{O}$	11.8	18.7	25.0	39.2
^{208}Pb	$^{192}\text{Os}^{16}\text{O}$	9.75	26.3	16.5	31.9

样品溶液、标准溶液和空白溶液之间的基质组成存在差异,导致这些溶液在 ICP 以及雾化室中的提升速率、传输效率和雾化效应的不同产生误差,形成基体效应^[20]。本实验选择具有相似行为的内标元素作为参照物进行校正,由于⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁷⁵As 在测定过程中发生了质量转移,内标元素的选择变得复杂。在 MS/MS 的 O₂ 反应模式下,内标⁴⁵Sc⁺能与 O₂ 反应生成⁴⁵Sc¹⁶O⁺,与⁵²Cr⁺、⁶⁰Ni⁺、⁷⁵As⁺的质谱行为相似,且⁴⁵Sc¹⁶O⁺的质量与⁵²Cr¹⁶O⁺、⁶⁰Ni¹⁶O⁺、⁷⁵As¹⁶O⁺接近,本实验选择⁴⁵Sc¹⁶O⁺为内标校正了⁵²Cr¹⁶O⁺、⁶⁰Ni¹⁶O⁺、⁷⁵As¹⁶O⁺测定过程中的基体效应,而¹¹¹Cd、²⁰²Hg、²⁰⁸Pb 的测定过程中没有发生质量转移,本实验选择¹¹⁵In 为¹¹¹Cd 的内标元素,选择²⁰⁹Bi 为²⁰²Hg和²⁰⁸Pb 的内标元素校正了基体效应。

2.2 反应气 O₂ 流速的优化

在 CRC 内,发生质量转移反应的程度以及生成产物离子的浓度均取决于 O₂ 流速,因此,O₂ 流速影响分析信号的强度。考察了不同的 O₂ 流速下,采用 ICP-MS/MS 法测定扇贝成分分析标准物质(GBW10024)中 Cr、Ni、As 的含量,将测定结果与标准物质的认证值进行对比,以确定最佳的 O₂ 流速,结果见图 2。可以看出,随着 O₂ 流速的增大,Cr、Ni、As 的测定值逐渐接近认定值,质谱干扰逐渐得到消除,当 O₂ 流速达到 0.25 mL/min 时,Cr、Ni、As 的测定值

与标准物质的认证值基本一致,随后增大 O₂ 流速,Cr、Ni、As 的测定值基本处于稳定状态,表明质谱干扰已经完全消除,为确保质量转移反应进行得更彻底,本实验最终确定 O₂ 的优化流速为 0.3 mL/min。

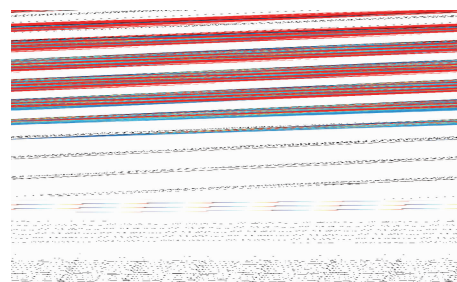


图2 反应气 O₂ 的流速的优化

Fig. 2 Optimization of the O₂ reaction gas flow rate

2.3 校准数据与检出限

配制不同浓度的 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 系列混合标准溶液,采用 ICP-MS/MS 进行测定,得到分析元素的校准曲线数据。以连续测定 11 次空白溶液分析元素信号强度的 3 倍和 10 倍标准偏差所对应的浓度分别为仪器的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantitation, LOQ)^[21]。通过表 2 可以看出,各元素的线性相关系数 $\geq 0.999\ 8$,线性关系良好;Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 的 LOD 分别为 3.01、4.28、2.94、0.85、2.62、0.97 ng/L。

表 2 分析元素的校准数据与检出限

Table 2 Calibration data and the limits of detection (LOD) for analytes

元素	Q ₁ →Q ₂	监测离子	线性范围/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	线性相关系数/R	LOD/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOQ/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
Cr	52→68	⁵² Cr ¹⁶ O ⁺	0~100	1.000 0	3.01	10.3
Ni	60→76	⁶⁰ Ni ¹⁶ O ⁺	0~100	0.999 8	4.28	14.4
As	75→91	⁷⁵ As ¹⁶ O ⁺	0~100	1.000 0	2.94	9.80
Cd	111→111	¹¹¹ Cd ⁺	0~100	1.000 0	0.85	2.83
Hg	202→202	²⁰² Hg ⁺	0~100	0.999 9	2.62	8.73
Pb	208→208	²⁰⁸ Pb ⁺	0~100	1.000 0	0.97	3.22

2.4 准确性和精密度验证

为验证分析方法的准确性和精密度,采用 ICP-MS/MS 对国家标准参考物质扇贝(GBW10024)重复测定 6 次,结果见表 3。6 个分析元素的测定结果与

国家标准参考物质的认证值基本一致,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) $\leq 4.65\%$,验证了所建立的分析方法准确度好,精密度高。

表 3 采用 ICP-MS/MS 测定标准参考物质扇贝(GBW10024)的分析结果($n=6$)

Table 3 Results obtained for analytes in standard reference material scallop (GBW10024) using ICP-MS/MS ($n=6$)

元素	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	认证值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	元素	测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	RSD/%	认证值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Cr	0.26 ± 0.011	4.23	0.28 ± 0.07	Cd	0.98 ± 0.022	2.24	1.06 ± 0.10
Ni	0.32 ± 0.013	4.06	0.29 ± 0.08	Hg	0.043 ± 0.002	4.65	0.04 ± 0.007
As	3.51 ± 0.1	2.85	3.6 ± 0.6	Pb	0.13 ± 0.005	3.85	0.12

2.5 水产品分析

采用所建立的方法测定了5类常见水产品样品(小龙虾、草鱼、明虾、扇贝、鲑鱼)中重金属元素Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb的含量,每个样品重复测定6次。从表4可以看出,5类水产品中重金属元素的含量均处于较低水平,其中,扇贝中Cr、Cd、Hg、Pb的含量最

高,明虾中Ni的含量最高,鲑鱼中As的含量最高,草鱼中重金属元素Cr、Cd、Hg、Pb的含量均为最低,鲑鱼中的Ni含量最低,小龙虾中As的含量最低。本实验海水产品(明虾、扇贝、鲑鱼)中的重金属元素的含量整体水平高于淡水产品(小龙虾、草鱼),其中以扇贝尤为突出。

表4 采用ICP-MS/MS测定水产品的分析结果($n=6$)

单位:ng/g

Table 4 Results obtained for analytes in aquatic product using ICP-MS/MS ($n=6$)

样品	Cr	Ni	As	Cd	Hg	Pb
小龙虾	212 ± 8.45	236 ± 5.38	543 ± 19.0	308 ± 10.7	127 ± 3.52	392 ± 10.4
草鱼	173 ± 6.53	355 ± 11.0	611 ± 23.1	22.0 ± 0.85	63.1 ± 2.91	126 ± 3.77
明虾	189 ± 6.79	582 ± 17.2	845 ± 30.5	673 ± 27.9	228 ± 7.18	180 ± 6.80
扇贝	376 ± 12.7	410 ± 13.4	1 120 ± 34.6	1 340 ± 51.5	304 ± 6.90	674 ± 19.5
鲑鱼	272 ± 9.01	167 ± 5.06	2 310 ± 86.2	812 ± 34.6	271 ± 7.86	215 ± 6.39

3 结论

采用ICP-MS/MS法准确测定了水产品中重金属元素Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb的含量,水产品经微波消解后直接进样分析,在MS/MS模式下,利用O₂质量转移法消除了Cr、Ni、As测定过程中的质谱干扰,通过优选内标元素校正了基体效应。采用所建立的方法分析了5类常见水产品,所有样品的重金属元素的含量均处于较低水平。本研究为水产品中多个重金属元素的高通量准确分析提供了新方法。

参 考 文 献

- PERELLO G, MARTI-CID R, LLOBET J M, et al. Effects of various cooking processes on the concentrations of arsenic, cadmium, mercury, and lead in foods [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(23): 11 262–11 269.
- 李倩云, 周国燕, 曹蕾. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法检测虾中铅含量[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(4): 193–196.
- 夏松养. 水产品食品加工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1–7.
- FU L, SHI S, CHEN X. Multi-element analysis of water decoction of medicine food homology plants using inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 133: 34–39.
- FU L, SHI S, CHEN X. Accurate quantification of toxic elements in medicine food homologous plants using ICP-MS/MS [J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 692–697.
- GB 2762—2017, 食品安全国家标准食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- TUZEN M. Determination of heavy metals in fish samples of the middle Black Sea (Turkey) by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2003, 80(1): 119–123.
- UYSAL K, EMRE Y, KOSE E. The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey) [J]. *Microchemical Journal*, 2008, 90(1): 67–70.
- 方玲, 马海霞, 李来好, 等. 华南沿海地区近江牡蛎重金属污染调查与评价[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(5): 237–243.
- DJEDJIBEGOVIC J, LARSEN T, SKRBO A, et al. Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(2): 469–476.
- IGLESIAS M, GILON N, POUSSEL E, et al. Evaluation of an ICP-collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non-interfered elements using the same gas conditions [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(10): 1 240–1 247.
- YAMADA N. Kinetic energy discrimination in collision/reaction cell ICP-MS: Theoretical review of principles and limitations [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 110: 31–44.
- VETERE A, PRCFROCK D, SCHRADER W, et al. Quantitative and qualitative analysis of three classes of sulfur compounds in crude oil [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(36): 10 933–10 937.
- NELSON J, HOPFER H, SILVA F, et al. Evaluation of GC-ICP-MS/MS as a new strategy for specific heteroatom detection of phosphorus, sulfur, and chlorine determination in foods[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(18): 4 478–4 483.
- BOTING K, TREU S, LEONHARD P, et al. First experimental proof of asymmetric charge transfer in ICP-MS/MS (ICP-QQQ-MS) through isotopically enriched oxygen as cell gas [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(3): 578–582.
- GONG J, SOLIVIO M J, MERINO E J, et al. Developing ICP-MS/MS for the detection and determination of synthetic DNA-protein crosslink models via phosphorus and sulfur detection [J]. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407: 2 433–2 437.
- HU X, CAO Z, SUN W, et al. Accurate determination of arsenic and selenium in plant food samples by using ICP-MS/MS [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(32): 6 150–6 157.
- MEYER S, MATISSEK M, MULLER S M, et al. *In vitro* toxicological characterisation of three arsenic-containing hydrocarbons [J]. *Metallomics*, 2014, 6(5): 1 023–1 033.
- JACKSON B P. Fast ion chromatography-ICP-QQQ for arsenic speciation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(6): 1 405–1 407.
- KAWAGUCHI H, TANAKA T, NAKAMURA T, et al. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Sciences*, 1987, 3(4): 305–308.
- BALCAEN L, BOLEA-FERNANDEZ E, RESANO M, et al. Accurate determination of ultra-trace levels of Ti in blood serum using ICP-MS/MS [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 809: 1–8.