

有机溶剂溶样-ICP-MS 法测定食用花椒籽油中的无机元素

聂西度¹, 符靛²

(1. 湖南工学院材料与化学工程学院, 湖南衡阳 421002) (2. 长江师范学院化学化工学院, 重庆涪陵 408100)

摘要: 建立了测定食用花椒籽油中无机组成元素含量的分析方法。选择煤油为溶剂溶解食用花椒油样品后采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定了其中的Be、B、Na、Mg、P、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb等22种无机元素。通过优化等离子体射频功率、载气流速和样品的提升量等工作参数消除了有机溶剂直接进样所引起的信号波动, 选用八极杆碰撞/反应池(ORS)技术和内标法消除了分析过程中的质谱干扰和基体效应。分析结果表明, 22种无机元素的检出限在0.12~16.25 ng/g之间, 相对标准偏差(RSD)为1.28%~4.16%, 加标回收率在90.00%~110.00%之间, 方法准确可靠。食用花椒籽油中无机组成元素中P含量最高, 其次是K。该方法能用于食用花椒籽油的质量控制和营养评价。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 食用花椒籽油; 煤油; 无机元素

文章编号: 1673-9078(2016)2-283-288

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.041

Determination of Inorganic Elements in Edible *Zanthoxylum bungeanum* Seed Oil by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

NIE Xi-du¹, FU Liang²

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

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China)

Abstract: A method for simultaneously measuring the content of inorganic elements in edible *Zanthoxylum bungeanum* seed oil (EZBSO) was established. After the EZBSO sample was dissolved in kerosene, 22 elements (Be, B, Na, Mg, P, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, Hg, and Pb) were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The signal fluctuations caused by direct injection of organic solvent were eliminated by optimizing the plasma radio frequency power, carrier gas flow rate, sample uptake rate, and other operating parameters. Octopole reaction system (ORS) and internal standard method were used to eliminate the mass spectrometry interference and matrix effect, respectively. The results indicated that the detection limits for the 22 elements were in the range of 0.012~16.25 ng/g, relative standard deviations (RSDs) ranged from 1.28% to 4.16%, and recoveries ranged from 90.00% to 110.00%; the method was accurate and reliable. The element P showed the highest concentration in the EZBSO, followed by the element K. The method can be applied for the quality control and nutritional evaluation of EZBSO.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry, edible *Zanthoxylum bungeanum* seed oil, kerosene, inorganic elements

花椒为芸香科植物青椒或花椒的干燥成熟果皮, 具有味辛、性温、小毒的特点, 是我国使用最广泛的辛香料调味品之一, 以其特有的麻辣风味深受欢迎, 花椒在我国部分地区已成为食品加工业、餐饮业及家

收稿日期: 2015-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(21271187); 湖南省教育厅重点科研项目(14A035); 重庆市教委重点科研项目(KJ1401209); 湖南省重点学科建设项目(湘教发[2011]76号)资助

作者简介: 聂西度(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事质谱分析方法的研究与应用

通讯作者: 符靛(1987-), 女, 博士, 主要从事质谱分析化学的研究与应用

庭膳食中的必需品^[1]。花椒籽是在花椒生产过程中得到的一种副产物, 其来源丰富, 价格低廉, 油脂含量丰富, 花椒籽中含有20%以上的花椒籽油, 是一种具有广阔开发前景的植物油资源^[2], 主要应用于食用油、生物柴油、涂料、营养保健品等领域^[3-5]。

花椒籽油中富含游离脂肪酸和蜡质, 颜色深, 需精炼后才能食用。在精炼过程中, 由于受精炼工艺和环境因素的影响, 以及原料来源的不同, 食用花椒籽油中无机组成元素的含量也存在一定差异。虽然食用花椒籽油的总体质量主要取决于其有机组成, 但其无机组成对于食品的食用安全性和产品的保质期具有重

要作用,有研究表明,部分无机元素能起到自然氧化加速剂的作用,能改变食用油的口味和保质期^[6]。因此,准确测定食用花椒籽油中无机组成元素的含量具有非常重要的实用价值。

食用植物油中无机组成元素的研究已有大量文献报道,主要采用的分析方法有原子荧光光谱(AFS)法^[7]、原子吸收(AAS)法^[8-10]、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法^[11-13]以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[14-16]。在样品的处理中需要进行消解或采取水溶液萃取以消除有机质的干扰,存在操作复杂费时,易导致样品的损失或带入污染。采用有机试剂直接稀释食用植物油,样品处理简单快速,带入的试剂空白值也较小,但由于基质没有得到消解,有机质没有得到破坏,高浓度有机基质存在时具有较高的饱和蒸气压,在测定过程中元素信号强度会产生较大波动,并存在严重干扰。本文采用煤油溶解样品,研究了应用ICP-MS法测定食用花椒籽油中Be、B、Na、Mg、P、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb等22种无机元素,通过优化仪器的工作参数维持了测定过程中信号的稳定,采用八极杆碰撞/反应池(ORS)技术消除了质谱干扰,应用基体匹配并通过加入混合内标元素有效地消除了基体效应,为快速分析食用花椒籽油中无机组成元素的含量提供了一种简便、准确、实用的新方法。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

1000 $\mu\text{g/g}$ 金属有机油标准溶液(Spex Certiprep, 美国),采用煤油稀释成不同浓度的标准溶液;1.0 $\mu\text{g/g}$ 的Li、In、Bi有机内标标准溶液;99.999%高纯氧气;煤油为优级纯。

1.2 仪器和设备

7500 cx 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 公司, 美国),配制有质量流速控制器、1.5 mm 小口径炬管和有机溶剂引入工具包。优化后质谱仪的工作参数见表1。

1.3 样品处理

称取约5.0 g 食用花椒籽油样品于30 mL HDPE 塑料瓶中,加入煤油稀释至20.0 g 后待测,同时做试剂空白。为补偿黏度差别和匹配基体的不同,所有待测溶液和标准溶液在分析前均加入内标元素。

表1 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS

操作条件	参数
射频功率	1550 W
冷却气流速	15.0 L/min
载气流速	0.85 L/min
辅助气流速	1.00 L/min
氧气流速	0.12 L/min
氦气流速	5.6 mL/min
氢气流速	6.5 mL/min
溶液提升量	0.40 mL/min
进样锥	Ni (1.0 mm)
截取锥	Ni (0.4 mm)
重复次数	3

2 结果与讨论

2.1 等离子体工作参数优化

采用有机溶剂直接进样,难以维持等离子体的稳定工作,需采用小口径炬管并优化等离子体工作参数。本实验采用1.5 mm 小口径炬管,选择Na、P、K、As、Hg、Pb等6个不同原子质量的难电离和易电离元素为代表性元素,对等离子体射频功率、载气流速和样品的提升量等三个关键参数进行优化。

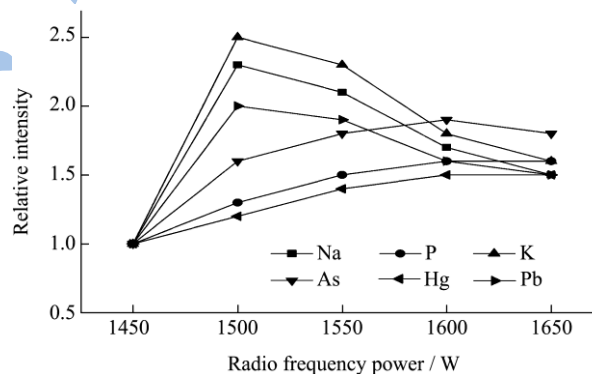


图1 等离子体射频功率对待测元素的影响

Fig.1 Influence of radio frequency power on the relative intensity of analytes

有机试剂直接进样分析会导致等离子体的负载增加,等离子体射频功率的增大有利于等离子体的稳定,实验考察了射频功率分别为1450 W、1500 W、1550 W、1600 W、1650 W 时,6个元素信号强度的变化情况。从图1可以看出,随着等离子体射频功率的增大,6个代表性元素的信号强度也变大,当射频功率达到1550 W 时,部分待测元素的信号强度达到最大,随后呈下降趋势,考虑到元素信号增大的同时,背景信号也相应地增大,当元素信号强度增大趋势不

明显时,相应元素的信号强度与背景强度的比值反而会变小而不宜采用,因此,实验选择等离子体射频功率为 1550 W。

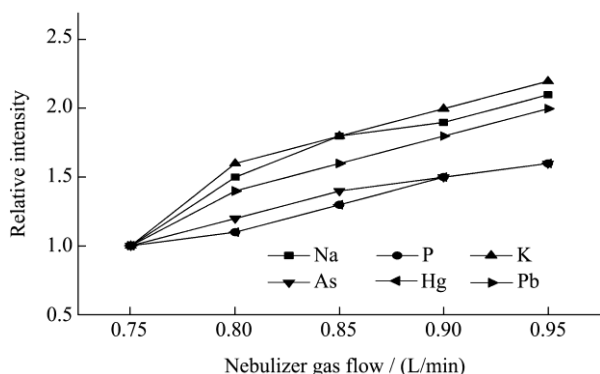


图2 等离子体载气流量对待测元素的影响

Fig.2 Influence of nebulizer gas flow rate on the relative intensity of analytes

等离子体载气流量是决定待测元素的灵敏度和等离子体的稳定性关键因素,低载气流量具有较高灵敏度,但低载气流量不利于等离子体的稳定,尤其是对于有机溶剂进样。分别考察了载气流量为 0.75、0.80、0.85、0.90、0.95 L/min 时对 6 个代表性元素信号强度的变化情况,结果见图 2。载气流量越大,元素的信号强度越小,但考虑到等离子体的稳定,实验折中选择载气流速为 0.85 L/min 时既保持待测元素的灵敏度又维持了等离子体的稳定。

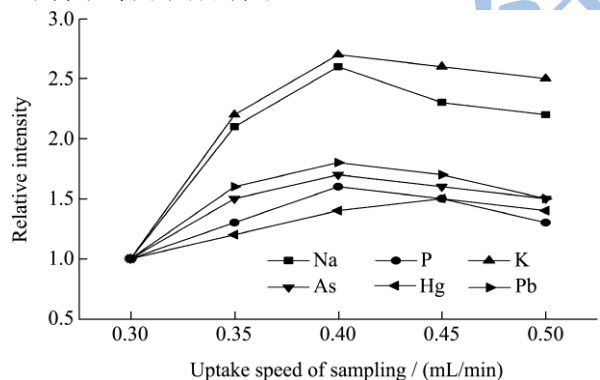


图3 样品的提升量对待测元素的影响

Fig.3 Influence of sample uptake rate on the relative intensity of analytes

样品的提升量越大,进入等离子体中有机溶剂的量越多,会导致等离子体的温度下降,各待测元素在等离子体内受温度的影响其电离效率也会下降,而样品的提升量过低,样品进入等离子体中的量过小,相应的待测元素的信号强度也会过低。实验分别考察了样品的提升量为 0.30、0.35、0.40、0.45、0.50 mL/min 时对代表性元素信号强度的变化情况,结果见图 3。当样品提升量为 0.40 mL/min 时,除 Hg 以外,其余元素的信号强度处于最大值,因此,本实验选择样品提

升为 0.40 mL/min。

有机溶剂直接进样分析会在等离子体炬管、质谱锥锥口和离子透镜上形成积碳,实验采用已有方法^[17],通过向离子体气加入 20% 的氧气使高碳有机物与氧气燃烧,消除了碳冷凝沉积所带来的干扰现象。

2.2 质谱干扰及消除

本实验首先通过同位素的选择避开大量质谱干扰,然后选用 ORS 技术进行消除。ORS 技术可采用氦气碰撞模式或氢气反应模式来消除质谱干扰。氦气碰撞模式是采用动能歧视(KED)效应消除质谱干扰,这是由于多原子离子干扰粒子与氦原子碰撞的机会远大于待测离子与氦原子碰撞,当这些干扰离子进入池体后能量损失也远大于待测离子,利用能量势差能阻挡较低能量的多原子离子干扰粒子进入质量分析器,从而达到消除干扰的目的;氢气反应模式则是将干扰离子或被待测离子通过反应转化成其它粒子以消除干扰。而对于那些不存在干扰的待测离子,则采用标准(Normal)模式(无气体模式,ORS 池内不通气体)进行测定。

实验考察了煤油标准空白溶液背景等效浓度(BEC)、检出限(DL)以及相对标准偏差(RSD, n=6),结果见表 2。待测元素 Be、B、Na、Mo、Cd、Sn、Sb、Hg、Pb 的质谱干扰较轻,可以忽略不计,实验采用标准模式进行测定;而对于其它待测元素的质谱干扰则选择 ORS 技术消除,其中元素 P、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As 选用氦气碰撞模式,元素 Mg、K、Ca 采用氢气反应模式。从表 2 可以看出,待测元素的检出限在 0.012~16.25 ng/g 之间,RSD 在 1.28%~4.16% 之间,方法具有良好的精密度。

2.3 基体效应及消除

花椒籽油粘度大,经煤油稀释后粘度有所降低,但与标准溶液相比较仍然存在一定的粘度差异,从而影响在雾化室所形成气溶胶的效率,产生基体效应。常用的基体效应消除方法有基体匹配法和内标法^[18-20]。本实验为了补偿标准溶液和样品溶液粘度差异在传输过程中所产生的影响以及不同基质蒸发速率差异,采用煤油配制标准溶液使之与样品溶液基体相匹配,并通过加入 1.0 μg/g 的 Li、In、Bi 混合内标溶液有效地消除了基体效应。

2.4 标准曲线

将待测元素标准溶液加入内标元素后用煤油配制成 0.00、10.00、50.00、100.00、200.00 μg/L 的系列

标准工作溶液，采用上述条件和实验步骤进行测定，以各待测元素信号强度（CPS）及标准溶液浓度的关系做标准曲线并进行线性回归分析，得各元素的标准曲线。结果显示，各元素在 0~200.0 μg/g 范围内线性关系好，各标准曲线方程的线性相关系数不小于 0.9998。

2.5 方法的准确度

由于缺少食用花椒籽油标准样品，实验选择一个精练食用花椒籽油样品进行加标回收，考察方法的准确度，结果见表 3。各元素的加标回收率在 90.00%~110.00%之间，表明方法的准确性良好。

表 2 同位素的选择及检出限

Table 2 Selection of isotopes and detection limits of the elements

同位素	模式	检出限/(ng/g)	BEC/(ng/g)	RSD/%	同位素	模式	检出限/(ng/g)	BEC/(ng/g)	RSD/%
⁹ Be	Normal	0.045	0.22	1.48	⁵⁹ Co	He	0.018	0.041	1.66
¹⁰ B	Normal	0.61	4.6	1.79	⁶⁰ Ni	He	0.046	0.15	3.83
²³ Na	Normal	3.09	26.28	2.36	⁶³ Cu	He	0.085	0.78	1.74
²⁴ Mg	H ₂	4.11	21.30	2.10	⁶⁶ Zn	He	0.053	0.61	3.20
³¹ P	He	16.25	79.06	1.92	⁷⁵ As	He	0.17	0.52	2.82
³⁹ K	H ₂	1.03	2.77	1.65	⁹⁵ Mo	Normal	0.86	1.03	2.07
⁴⁰ Ca	H ₂	0.78	5.39	3.06	¹¹¹ Cd	Normal	0.21	0.46	1.59
⁴⁷ Ti	He	0.14	0.87	2.35	¹¹⁸ Sn	Normal	0.035	0.22	3.14
⁵¹ V	He	0.062	0.50	3.72	¹²¹ Sb	Normal	0.064	0.58	1.85
⁵⁵ Mn	He	0.034	0.11	2.67	²⁰¹ Hg	Normal	0.050	0.17	4.16
⁵⁶ Fe	He	0.072	0.32	1.28	²⁰⁸ Pb	Normal	0.012	0.083	1.83

表 3 方法的加标回收率

Table 3 Recoveries of ICP-MS method

元素	测定值/(ng/g)	加标值/(ng/g)	加标测定值/(ng/g)	回收率/%	元素	测定值/(ng/g)	加标值/(ng/g)	加标测定值/(ng/g)	回收率/%
Be	0.51	0.50	1.03	104.00	Co	0.71	0.50	1.18	94.00
B	41.85	50.00	89.27	94.84	Ni	1.10	5.00	6.07	99.40
Na*	0.92	1.00	1.99	107.00	Cu	2.88	5.00	8.02	102.80
Mg*	1.17	1.00	2.24	107.00	Zn	9.04	5.00	13.78	94.80
P*	12.95	10.00	23.19	102.40	As	3.56	5.00	8.14	91.60
K*	2.05	1.00	3.15	110.00	Mo	1.27	5.00	6.33	101.20
Ca*	0.57	0.50	1.04	94.00	Cd	0.64	0.50	1.19	110.00
Ti	3.43	5.00	8.35	98.40	Sn	0.30	0.50	0.78	96.00
V	0.48	0.50	1.03	110.00	Sb	0.49	0.50	1.03	108.00
Mn	15.09	50.00	66.79	103.40	Hg	0.81	0.50	1.26	90.00
Fe	66.98	50.00	121.40	108.84	Pb	0.93	0.50	1.39	92.00

注：*表示 μg/g。

2.6 样品分析

采用本法和微波消解-ICP-MS 法（对照法）分别对产自重庆涪陵、长寿和江津的三个食用花椒籽油样品（样品 1、样品 2、样品 3）平行测定 6 次，并采用 t 检验法对两种分析方法进行统计比较，表 4 结果显示，两种不同样品处理技术的 ICP-MS 测定结果无显著性差异（P>0.05），表明本法测定结果准确可靠，且具有操作简单快速的特点。三个食用花椒籽油无机组成元素中的 P 含量最高，其次是 K，所有重金属元

素的含量均低于 5 ng/g。与其它食用植物油相比较^[11,12,16]，食用花椒籽油中无机组成元素的含量很低，这可能与食用花椒油的精炼过程及其不同生物途径有关。

3 结论

本文采用煤油为溶剂溶解样品，建立了 ICP-MS 测定食用花椒籽油中等 22 种无机组成元素的分析方法。为消除有机溶剂直接进样对等离子体所产生的影响，采用小口径炬管并通过优化等离子体的工作参数

维持了等离子体的稳定,应用 ORS 技术和内标法有效地消除了质谱干扰和基体效应。三种食用花椒籽油的分析结果表明,食用花椒籽油中元素 P 和 K 的含量较

高,重金属元素含量均低于 5 ng/g。食用花椒籽油的无机组成元素含量明显低于其它食用植物油,可能与食用花椒油的加工精炼工艺有关。

表 4 样品的分析结果

Table 4 Sample analysis results

元素	样品 1			样品 2			样品 3		
	本法/(ng/g)	对照法/(ng/g)	P 值	本法/(ng/g)	对照法/(ng/g)	P 值	本法/(ng/g)	对照法/(ng/g)	P 值
Be	0.55±0.02	0.43±0.01	P>0.05	0.85±0.03	0.76±0.02	P>0.05	1.25±0.04	1.34±0.06	P>0.05
B	49.25±2.36	52.06±1.97	P>0.05	27.53±1.02	25.90±1.37	P>0.05	19.29±0.83	18.77±0.56	P>0.05
Na*	0.95±0.041	0.99±0.056	P>0.05	1.35±0.071	1.29±0.066	P>0.05	0.87±0.032	0.90±0.040	P>0.05
Mg*	1.27±0.038	1.32±0.040	P>0.05	0.87±0.029	0.83±0.033	P>0.05	1.39±0.056	1.41±0.062	P>0.05
P*	11.60±0.45	10.98±0.27	P>0.05	13.08±0.62	12.86±0.43	P>0.05	17.83±0.70	17.51±0.31	P>0.05
K*	1.52±0.053	1.62±0.064	P>0.05	2.51±0.10	2.39±0.097	P>0.05	1.85±0.043	1.80±0.036	P>0.05
Ca*	0.53±0.012	0.50±0.018	P>0.05	0.72±0.023	0.69±0.038	P>0.05	0.35±0.014	0.38±0.020	P>0.05
Ti	2.56±0.18	2.35±0.083	P>0.05	6.36±0.20	6.02±0.15	P>0.05	11.05±0.57	10.62±0.28	P>0.05
V	0.26±0.011	0.18±0.012	P>0.05	0.15±0.055	0.13±0.043	P>0.05	0.33±0.012	0.37±0.018	P>0.05
Mn	16.33±0.58	18.27±0.74	P>0.05	23.87±1.02	26.51±0.91	P>0.05	41.06±1.34	35.39±2.01	P>0.05
Fe	71.20±2.73	80.05±1.69	P>0.05	103.28±3.23	109.55±4.06	P>0.05	87.22±2.38	81.71±3.36	P>0.05
Co	0.87±0.025	0.75±0.022	P>0.05	1.74±0.055	1.67±0.082	P>0.05	0.86±0.027	0.92±0.040	P>0.05
Ni	1.03±0.044	0.91±0.035	P>0.05	0.65±0.018	0.72±0.011	P>0.05	1.28±0.049	1.43±0.055	P>0.05
Cu	3.15±0.10	3.40±0.13	P>0.05	3.38±0.11	3.65±0.20	P>0.05	5.06±0.18	4.71±0.15	P>0.05
Zn	7.81±0.19	8.25±0.16	P>0.05	22.15±1.08	26.03±1.21	P>0.05	34.51±1.69	32.80±1.71	P>0.05
As	1.97±0.072	2.08±0.095	P>0.05	0.73±0.026	0.81±0.021	P>0.05	2.15±0.10	2.20±0.093	P>0.05
Mo	1.31±0.049	1.50±0.027	P>0.05	2.93±0.12	3.11±0.086	P>0.05	1.74±0.057	1.88±0.034	P>0.05
Cd	0.67±0.015	0.83±0.019	P>0.05	1.12±0.035	1.25±0.043	P>0.05	0.93±0.027	0.97±0.030	P>0.05
Sn	0.26±0.009	0.19±0.007	P>0.05	0.59±0.022	0.64±0.028	P>0.05	0.58±0.016	0.71±0.041	P>0.05
Sb	0.57±0.012	0.64±0.015	P>0.05	0.70±0.031	0.68±0.026	P>0.05	0.43±0.011	0.49±0.013	P>0.05
Hg	0.82±0.037	1.01±0.062	P>0.05	0.35±0.018	0.29±0.009	P>0.05	0.25±0.007	0.27±0.010	P>0.05
Pb	0.69±0.031	0.58±0.034	P>0.05	0.58±0.020	0.60±0.025	P>0.05	1.03±0.041	0.96±0.055	P>0.05

注:“*” : μg/g。

参考文献

- [1] 刘勋,宋正富,胡敏,等.多孔淀粉制备微胶囊化粉末花椒精油的研究[J].现代食品科技,2009,25(4):409-410
LIU Xun, SONG Zheng-fu, HU Min, et al. Preparation of microcapsulated zanthoxylum oil powder with porous starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(4): 409-410
- [2] Yang F X, Su Y Q, Li X H, et al. Studies on the preparation of biodiesel from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim seed oil [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(17): 7891-7896
- [3] Zhang J, Jiang L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(18): 8995-8998
- [4] Xia L, You J, Li G et al. Compositional and antioxidant activity analysis of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil obtained by supercritical CO₂ fluid extraction [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2011, 88(1): 23-32
- [5] Yang X. Aroma constituents and alkylamides of red and green huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum schinifolium*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(5): 1689-1696
- [6] Choe E, Min D B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2006, 5(4): 169-186
- [7] Mao X F, Liu J X, Huang Y T, et al. Assessment of homogeneity and minimum sample mass for cadmium analysis in powdered certified reference materials and real

- rice samples by solid sampling electrothermal vaporization atomic fluorescence spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(4): 848-853
- [8] Vieira M A, de Oliveira L C C, Goncalves R A, et al. Determination of As in vegetable oil and biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(12): 5942-5946
- [9] Zeiner M, Steffan I, Cindric I J, et al. Determination of trace elements in olive oil by ICP-AES and ETA-AAS: A pilot study on the geographical characterization [J]. *Microchemical Journal*, 2005, 81(2): 171-176
- [10] Reyes M N M, Campos R C. Determination of copper and nickel in vegetable oils by direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2006, 70(5): 929-932
- [11] Chaves E S, de Loos-Vollebregt M T C, Curtius A J, et al. Determination of trace elements in biodiesel and vegetable oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following alcohol dilution [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(9-10): 733-739
- [12] de Souza R M., Mathias B M, da Silveira C L P, et al. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry for trace multi-element determination in vegetable oils, margarine and butter after stabilization with propan-1-ol and water [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(5): 711-715
- [13] Gonzalez A, Armenta S, de la Guardia M. Adulteration detection of argan oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(3): 878-886
- [14] Llorent-Martinez E J, Ortega-Barrales P, Fernandez-de Cordova M L, et al. Investigation by ICP-MS of trace element levels in vegetable edible oils produced in Spain [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(3): 1257-1262
- [15] Chang Y T, Jiang S J. Determination of As, Cd and Hg in emulsified vegetable oil by flow injection chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(1): 140-144
- [16] Savio M, Ortiz M S, Almeida C A, et al. Multielemental analysis in vegetable edible oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after solubilisation with tetramethylammonium hydroxide [J]. *Food Chemistry*, 2014, 159: 433-438
- [17] 聂西度, 符靓. ICP-MS 法测定食品级二甲基硅油中的 As、Cd、Hg、Pb 毒性元素 [J]. *现代食品科技*, 2014, 30(6): 229-232
- NIE Xi-du, FU Liang. Determination of the toxic elements As, Cd, Hg and Pb in food grade dimethicone by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(6): 229-232
- [18] Drescher D, Giesen C, Traub H, et al. Quantitative imaging of gold and silver nanoparticles in single eukaryotic cells by laser ablation ICP-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(22): 9684-9688
- [19] Pereira J S F, Moraes D P, Antes F G, et al. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 96(1): 4-11
- [20] Clough R, Sela H, Milne A, et al. Uncertainty contributions to the measurement of dissolved Co, Fe, Pb and V in seawater using flow injection with solid phase preconcentration and detection by collision/reaction cell-quadrupole ICP-MS [J]. *Talanta*, 2015, 133: 162-169.