

# ICP-MS/MS 检测食品中磷、硒、砷的含量

王丙涛<sup>1</sup>, 赵旭<sup>1</sup>, 涂小珂<sup>1</sup>, 罗洁<sup>1</sup>, 林燕奎<sup>1</sup>, 葛丽雅<sup>1</sup>, 颜治<sup>1</sup>, 严冬<sup>2</sup>

(1. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 广东深圳 518000)

(2. 安捷伦科技中国有限公司, 广东广州 510000)

**摘要:** 研究建立了 ICP-MS/MS 检测食品中磷、砷和硒含量的检测方法。分析了 P、As 和 Se 在检测过程中常见的质谱干扰和电离效率, 比较了标准模式 (No Gas)、He 模式、H<sub>2</sub> 模式、O<sub>2</sub> 模式以及双四极杆等各种检测模式, 发现采用 O<sub>2</sub> 模式双质谱对 P、Se 的检测结果最为准确, As 采用 He 模式即可实现精准检测。根据优化后的检测条件, 经过 Q1 时同位素 M 进入碰撞反应池, 与 O<sub>2</sub> 反应生成的氧化物 MO 进入 Q2 被采集, 通过二级质谱质量转移几乎可以彻底消除一切干扰。结果显示, P 在 2.0~500 μg/L 范围内、As 和 Se 在 0.5~200 μg/L 浓度范围内均具有良好的线性, 相关系数均大于 0.9995, 加标回收显示回收率在 94.0~101.5% 之间, RSD% 不大于 2.1%。最终采用该方法对国家标准物质乳粉样品 (GBW 10017)、螺旋藻 (GBW 10025) 进行测定, 结果均在标准值范围内。本方法可以满足食品中 P、As 和 Se 等元素的精准检测。

**关键词:** 电感耦合等离子体串联质谱仪 (ICP-MS/MS); 磷; 砷; 硒; 食品

文章编号: 1673-9078(2017)7-295-300

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.7.041

## Determination of Phosphorus, Arsenic, and Selenium Contents in Food by Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Tandem Mass Spectrometry

WANG Bing-tao<sup>1</sup>, ZHAO Xu<sup>1</sup>, TU Xiao-ke<sup>1</sup>, LUO Jie<sup>1</sup>, LIN Yan-kui<sup>1</sup>, GE Li-ya<sup>1</sup>, YAN Zhi<sup>1</sup>, YAN Dong<sup>2</sup>

(1. Food Inspection and Quarantine Center of Shenzhen CIQ, Shenzhen 518000, China)

(2. Agilent Technologies China Limited, Guangzhou 510000, China)

**Abstract:** A method for the determination of phosphorus, arsenic, and selenium contents in foods by inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) was established. The common mass spectral interference and ionization efficiency during measurements of phosphorus, arsenic, and selenium were analyzed, and the standard mode (no gas), helium mode, hydrogen mode, oxygen mode, and double quadrupole detection mode were compared. The most accurate results for phosphorus and selenium detection were obtained by using the oxygen mode and dual mass spectrometry, and the helium mode could be used for the accurate detection of arsenic. According to the optimized detection conditions, the isotopes of M entered the collision cell after Q1, and reacted with oxygen to form the oxide MO, which entered into Q2. Mass transfer of the tandem mass spectrum could almost eliminate all interference. The results showed that good linear calibration curves were obtained in the range of 2.0~500 μg/L for phosphorus and 0.5~200 μg/L for arsenic and selenium, and the correlation coefficients were over 0.9995. The recoveries were in the range of 94.0~101.5%, and the relative standard deviations (RSDs%) were not more than 2.1%. Finally, national standard substance milk powder sample (GBW10017) and Spirulina (GBW10025) were analyzed using this method, and the results were all within the standard value range. Therefore, the method can meet the requirements for the accurate detection of phosphorus, arsenic, and selenium in food.

**Key words:** inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS); phosphorus; arsenic; selenium; food

乳粉等婴幼儿配方食品属于特殊膳食食品, 我国强制性食品安全国家标准 GB 10765 和 GB 10767 等对各阶段婴幼儿配方食品中的营养素含量和有害元素限

收稿日期: 2016-11-16

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2015IK255)

作者简介: 王丙涛 (1977-), 男, 高级工程师, 研究方向: 食品安全检测

量均有详细的规定。乳粉中磷含量很高, 磷是构成人体成分的重要元素之一, 约占体重的 1%, 是参与代谢、维持骨骼和牙齿的必要物质, 几乎参与所有生理反应, 适宜的钙磷比还可以帮助钙更好的吸收, 婴儿磷缺乏时出现低磷血症, 引起红细胞、白细胞、血小板异常, 导致软骨病或佝偻病, 而过多的摄入磷将导

致高磷血症,使血液中血钙降低导致骨质疏松。硒也是人体必需的15种每日膳食营养素之一,对婴幼儿而言,吸收一定量的硒能够显著提高免疫力,防止感染,促进生长,提高智力发育,而硒缺乏时,容易导致人体免疫力下降,甚至产生威胁人类健康和生命的四十多种疾病,但是过量的硒可引起中毒,轻者头发变干易脱落、皮肤损伤及神经系统异常,严重者可导致死亡。此外,生态环境的恶化和污染的加剧导致重金属污染事件时有发生,砷是常见的污染元素之一,有报道在乳粉中检出超过国家标准限量<sup>[1]</sup>十倍的砷,同时还经常见到媒体报道出现乳粉磷含量不合格、硒含量不合格事件,不仅有国内奶粉,还经常涉及到进口洋奶粉,甚至雀巢等名牌产品亦在其中。因此,食品特别是婴幼儿配方食品中磷、硒和砷等元素的检测和监控非常重要。

在常规的分析中,P常采用分光光度法测定,As、Se多采用原子荧光法测定。与常规的分光光度法和原子荧光法等分析方法相比,ICP-MS具有优越的检测能力<sup>[2-4]</sup>,结合碰撞反应技术可用于绝大部分元素的精准检测<sup>[5-8]</sup>。但P、Se和As等元素具有较高电离能,P 10.49 eV、As 9.81 eV、Se 9.75 eV,在氩等离子体中电离程度较低,且在ICP-MS中存在一些严重的多原子离子干扰,导致其检测能力大为逊色。为改善这种状况,往往需要在溶液中加入少量乙醇等有机试剂来改善难电离元素的电离度<sup>[9]</sup>,从而降低这类元素的检出限。但这种方法操作复杂,而且有机溶剂的加入会造成锥口积炭,含量超出一定值还会造成熄火。为了提高检测效率,亟需建立一种高灵敏度的同时快速检测乳粉等复杂基质食品中As、Se及P等元素的分析方法。

目前电感耦合等离子体串联质谱仪ICP-MS/MS利用质量转移彻底消除干扰技术已有报道<sup>[10-14]</sup>,与常规的四极杆ICP-MS相比,该仪器在八极杆反应池系统(ORS3)和四极杆质量过滤器(Q2)的前面增加了一套

主四极杆质量过滤器(Q1),Q1只允许目标分析物质量数的离子进入反应池,有效排除掉所有其它质量数的离子,目标离子进入ORS3系统后与反应气反应生成新的目标离子进入Q2,由于Q1消除了基质离子及其它干扰离子,从而保证了ORS3中的反应过程能够精确控制,直接测定新生成的目标离子的强度即可,使基体干扰很复杂的样品也能直接准确测定<sup>[15,16]</sup>。本研究对常规模式(No Gas)、氦模式(He)、氢模式(H<sub>2</sub>)、氧模式(O<sub>2</sub>)双质谱等各种检测模式进行了优化对比,针对不同元素分析了不同的干扰情况,最终根据待测元素的实际情况采用不同模式分析,几乎可以克服一切基体和多原子离子干扰,建立了电感耦合等离子体串联质谱仪ICP-MS/MS同时测定食品中As、Se及P的检测方法,实际样品的检测结果非常满意。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器和试剂

安捷伦 8800 电感耦合等离子体串联质谱仪 ICP-MS/MS, 美国; 烘箱, Binder, 德国; Mettler ME204E 电子天平, 瑞士; MilliQ A10 纯水仪, 德国。

标准溶液: 磷 P, GBW(E)080431, 1000 mg/L, 中国计量科学研究院; 砷 As, GSB G62028-90, 1000 mg/L, 国家钢铁研究总院; 硒 Se, GSB G62029-90, 1000 mg/L, 国家钢铁研究总院; 镉 In, GSB G62041-90, 1000 mg/L; 锗 Ge, GSB 04-1728, 1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料分析测试中心; 硝酸, 优级纯, 默克; 实验用水为 18.2 MΩ 去离子水。

### 1.2 仪器参数

根据待测元素特性分别对仪器测定条件、质量模式和使用的反应气体进行了优化, 仪器条件如表 1 所示。

表 1 ICP-MS/MS 测定参数

Table 1 Operating parameters of ICP-MS/MS

反应模式	No Gas	H <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub>
测量模式	SQ	SQ	SQ	MS/MS
RF 功率			1550 W	
载气			1.06 L/min	
辅助气			0.8 L/min	
采样深度			8.0 mm	
反应气流量	-	3.2 mL/min	4.5 mL/min	0.35 mL/min
八极杆偏转电压	-8.0 V	-18.0 V	-18.0 V	-8.0 V

### 1.3 样品前处理

采用生物成分分析标准物质 GBW 10017 奶粉和 GBW 10025 螺旋藻作为实际样品进行检测。

准确称取 0.5 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入 5 mL 硝酸和 1 mL 双氧水,静置 30 min 预消化后,置于不锈钢压力罐中,于 160 °C 烘箱中加热消化 6 h,冷却后取出,于石墨消解仪上赶酸至近干,加入 1 mL 硝酸,取出冷却,转移至 50 mL 比色管中,用去离子水冲洗聚四氟乙烯管 2~3 次,合并冲洗液,定容至 50

mL, 待测。同样方法做试剂空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干扰分析

ICP-MS 检测时存在大量基体干扰和多原子离子干扰,如  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  干扰  $^{75}\text{As}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$  干扰  $^{80}\text{Se}$  等。P、As 和 Se 元素及其氧化物 PO、AsO、SeO 等常见的同位素干扰、氧化物、氢化物、氯化物、双聚物及双电荷等干扰情况见表 2。

表 2 待测元素可能受到的干扰情况

Table 2 Possible interferences for target ions

元素	m/z	丰度	离子干扰	多原子离子干扰	双电荷干扰
P	31	100		$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ 、 $^1\text{H}^{30}\text{Si}^+$ 、 $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{19}\text{F}^+$	$^{63}\text{Cu}^{++}$ 、 $^{62}\text{Ni}^{++}$
	47	-	$^{47}\text{Ti}^+$		
As	75	100		$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{58}\text{Ni}^1\text{H}^{16}\text{O}^+$	
	91	-	$^{91}\text{Zr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{51}\text{V}^+$ 、 $^{16}\text{O}^1\text{H}^{74}\text{Ge}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{77}\text{Se}^+$ 、 $^{12}\text{C}^{79}\text{Br}^+$ 、 $^1\text{H}^{90}\text{Zr}^+$	$^{182}\text{W}^{++}$
	76	9.37	$^{76}\text{Ge}^+$	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	$^{152}\text{Sm}^{++}$
	77	7.63		$^{39}\text{K}^{38}\text{Ar}^+$ 、 $^{61}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ 、 $^{59}\text{Co}^{18}\text{O}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{76}\text{SeH}^+$ 、 $^{76}\text{GeH}^+$ 、 $^{38}\text{Ar}_2\text{H}^+$	$^{154}\text{Sm}^{++}$ 、 $^{154}\text{Gd}^{++}$
Se	78	23.77	$^{78}\text{Kr}^+$	$^{40}\text{Ca}^{38}\text{Ar}^+$ 、 $^{39}\text{K}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{77}\text{SeH}^+$ 、 $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$	$^{156}\text{Gd}^{++}$ 、 $^{156}\text{Gd}^{++}$
	80	49.61	$^{80}\text{Kr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{16}\text{O}^1\text{H}^{63}\text{Cu}^+$ 、 $^{16}\text{O}^{64}\text{Zn}^+$ 、 $^{14}\text{N}^{66}\text{Zn}^+$ 、 $^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ 、 $^1\text{H}^{79}\text{Br}^+$ 、	$^{160}\text{Gd}^{++}$ 、 $^{160}\text{Dy}^{++}$
	82	8.73	$^{82}\text{Kr}^+$	$^{42}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{16}\text{O}^1\text{H}^{65}\text{Cu}^+$ 、 $^{16}\text{O}^{66}\text{Zn}^+$ 、 $^1\text{H}^{81}\text{Br}^+$	$^{164}\text{Dy}^{++}$ 、 $^{165}\text{Er}^{++}$
	96	-	$^{96}\text{Zr}^+$ 、 $^{96}\text{Ru}^+$ 、 $^{96}\text{Mo}^+$	$^1\text{H}^{95}\text{Mo}^+$ 、 $^{16}\text{O}^1\text{H}^{79}\text{Br}^+$	$^{192}\text{Os}^{++}$

### 2.2 电离效率

在测定简单基质样品时,样品本身基体效应小,待测目标元素所受到的干扰也少,在消除仪器带来干扰的同时即可实现准确测定。但对于复杂基质,由于 P、As 和 Se 等元素的第一电离能较高,其在氩等离子体中的电离效率低,产生不了足够的离子(见表 3)。为了改善元素的电离效率,常通过有机试剂的增敏作用或采用标准加入法进行消除,如乙醇、异丙醇等,一定程度上可提高难电离元素的电离度,是改善这类元素检出限的一种有效方法<sup>[15]</sup>。但是,由于复杂基质样品本身的特殊性,标准加入法操作时要针对不同的样品进行操作,步骤繁琐,方法实用性不强。有机成分的加入带来增敏作用的同时,可能会导致进样锥锥口积炭,影响信号稳定性和强度、降低锥使用寿命,当有机溶剂含量超出一定值时还会造成 ICP 炬焰熄火,导致检测中断,给仪器维护带来麻烦,而且过多的有机溶剂反倒会增加电离负担,降低灵敏度。因此,有机试剂的用量需要严格控制,既保证能增加电离强

度又尽量减少对仪器的影响。实验发现,在内标溶液中或者标准溶液中加入异丙醇来提高信号强度,内标稳定性也更好,本方法采用在线加入内标,操作方便,内标管内径为进样管内径的十分之一,在内标溶液中加入 20% 的异丙醇可以使信号强度和回收率显著改善,各待测元素的回收率基本都在 95% 以上,提高电离效率的同时还有效抑制了基体效应。

表 3 目标元素的电离情况

Table 3 Ionization of target elements

元素	第一电离能 /eV	第二电离能 /eV	等离子体中的离子化效率/%
P	10.487	19.77	7.5
As	9.815	18.63	20
Se	9.752	21.19	20

### 2.3 反应模式的选择和干扰消除

#### 2.3.1 碰撞反应干扰消除机理

对于常规的干扰一般采用校正方程进行校正,但当一个元素受到多种干扰或干扰来自未知基体成分

时, 往往由于缺少用来监测干扰的自由谱峰而导致数学校正失败, 同时, 仪器推荐的干扰校对方程也不是适用于所有基体的干扰校正, 校正因子会有所变化。因此对于基质复杂的样品而言, 往往需要使用碰撞反应气来消除干扰。氦气是碰撞气, 具有通用性, 能通过碰撞反应消除基体中的多原子离子干扰, 而无需考虑样品基体情况, 新干扰物的形成、分析物以及内标

的损失等也可以避免。H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 为反应气, 可以与干扰离子进行反应, 也可以和目标离子反应从而消除干扰。使用二级串联质谱时, Q1 去除目标离子之外的干扰离子, 进入反应池与气体反应生成新的目标离子进入 Q2, 再把原目标离子相同质荷比的离子去除, 从而可以实现彻底消除干扰, 准确测定 (见图 1)。不同元素的性质不一样, 需要采用的气体也不同。

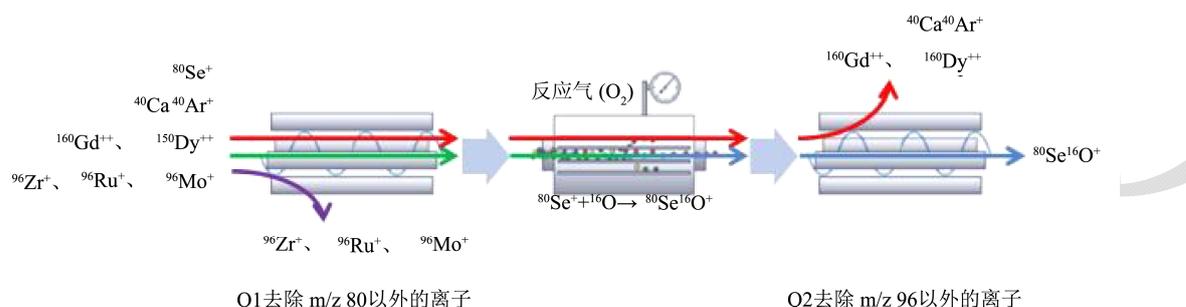


图 1 O<sub>2</sub> 模式下二级质谱质量转移和干扰消除示意图

Fig.1 Schematic diagram of mass transfer and interference elimination in O<sub>2</sub> mode

### 2.3.2 不同反应模式的选择

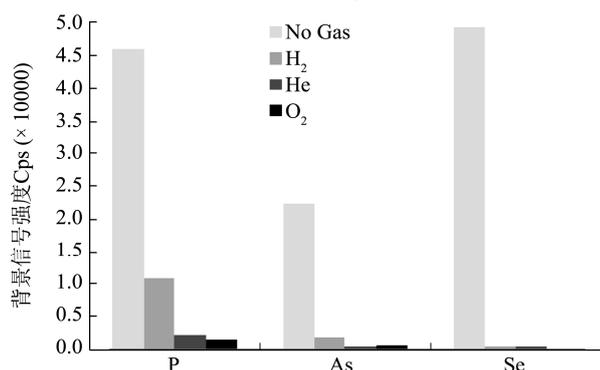


图 2 不同模式下 P、As 和 Se 的背景信号强度

Fig.2 Background signal intensity of P, As, and Se in different modes

分别采用标准模式 (No Gas)、He 模式、H<sub>2</sub> 模式、O<sub>2</sub> 模式双四级杆等各种检测模式进行了对比, 分析了不同的干扰情况。图 2 为不同模式下 P、As 和 Se 的背景信号值, 可以看出, 在标准模式下, 三种元素的背景信号强度都很高, 特别是 P 和 Se, 强度接近甚至超过 50000 cps, 难以实现低含量的定量检测; H<sub>2</sub> 模式下, 通过碰撞反应可以有效去除 <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl<sup>+</sup>、<sup>40</sup>Ar<sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> 等氦气带来的严重干扰, 使得 <sup>75</sup>As 和 <sup>80</sup>Se 的背景信号大幅降低, 但对 <sup>31</sup>P 的干扰消除作用有限, <sup>31</sup>P 的背景

信号强度依然很高; 当采用 He 作为碰撞气时, 可以看到大部分氯化物、氧化物、氢化物等多原子离子干扰均能得到去除, P、As 和 Se 在 He 模式下的背景信号均较低, 特别是 As, 所以采用单一的 He 模式三种元素也能得到有效检测, 但是对复杂基质食品样品仍然会受到基质本身所含同位素干扰, 影响检出限; 在 O<sub>2</sub> 模式下, 采用二级质谱分离, 通过 Q1 将 <sup>31</sup>P、<sup>75</sup>As、<sup>80</sup>Se 之外的其他质量数全部去除, 这三种质量数的离子进入反应池与 O<sub>2</sub> 反应, 分别生成 <sup>31</sup>P<sup>16</sup>O、<sup>75</sup>As<sup>16</sup>O 和 <sup>80</sup>Se<sup>16</sup>O, 待测目标离子质量数分别转变为 M47、M91 和 M96 进入 Q2, 通过质量选择, 进入检测器的质量数只能为 M47、M91 和 M96, 通过两级选择从而将其他质量数的离子全部排除在外, 彻底消除各元素存在的多原子离子干扰、同位素干扰等, 实现对待测目标元素的精准测量。但是, As 比较容易被氧化, 会存在过量氧化生成固体 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的可能, 从而损失 M91 的信号, 导致背景信号异常。综上所述, 为了实现不同基质食品中 P、As 和 Se 的精准检测, 最优化的检测方案是采用 O<sub>2</sub> 模式双质谱测定 P、Se, 选择 He 模式单一质谱测定 As。

### 2.4 线性范围和检出限

表 4 标准曲线、线性相关系数和检出限

Table 4 Linear equations, coefficients and LOQs of P, As, and Se

元素	质量数	线性方程	相关系数 r <sup>2</sup>	检出限/(μg/L)
P	31→47	Y=2010.3x+2372.4	0.9999	0.094
As	75	Y=1575.8x+84.3	1.0000	0.029
Se	80→96	Y=3209.7x+65.3	1.0000	0.013

根据优化后的检测条件, P 在 2.0~500  $\mu\text{g/L}$  范围内具有良好的线性, As 和 Se 在 0.5~200  $\mu\text{g/L}$  范围内具有良好的线性, 相关系数  $r^2$  均大于 0.9995, 仪器检出限以 3 倍信噪比 ( $S/N=3$ ) 对应的质量浓度自动计算, 各元素标准曲线、线性相关系数和检出限见表 4。

### 2.5 加标回收率

选择 5% 的食盐水进行加标回收实验, 进行前处理后按照本方法上机测定, 设定三个加标水平分别为 0.1、0.2 和 0.5  $\text{mg/kg}$ , 每个水平平行 6 次。结果发现,

P、As 和 Se 的加标回收率在 94.0~101.5% 之间, 相对标准偏差 RSD 最大为 2.1% (见表 5)。

### 2.6 标准物质测定

采用本方法对国家标准物质 GBW 10017 奶粉-生物成分分析标准物质和 GBW 10025 螺旋藻-生物成分标准物质进行检测, 待测目标元素检测结果均在标准值不确定度范围内, 与标准值的相对偏差 $\leq$ 4.5%, 结果见表 6。

表 5 加标回收实验结果

Table 5 Recoveries of P, As, and Se in actual sample (n=6)

元素	本底值/(mg/kg)	加标量/(mg/kg)	平均测定值/(mg/kg)	平均回收率/%	RSD/%
P	0.032	0.1	0.129	96.7	1.4
	0.032	0.2	0.229	98.5	1.3
	0.032	0.5	0.527	99.0	0.8
As	0.008	0.1	0.105	96.7	2.1
	0.008	0.2	0.207	99.4	1.2
	0.008	0.5	0.504	99.2	0.8
Se	0.011	0.1	0.108	97.3	1.7
	0.011	0.2	0.209	98.8	0.7
	0.011	0.5	0.508	99.5	0.8

表 6 标准物质检测结果

Table 6 Results of P, As, and Se measurements in CRM

元素	GBW 10017 奶粉				GBW 10025 螺旋藻			
	测定值	标准值	不确定度	相对偏差/%	测定值	标准值	不确定度	相对偏差/%
P/%	0.75	0.76	0.03	1.3	1.19	1.17	0.09	1.7
As/(mg/kg)	0.032	0.031	0.007	3.2	0.21	0.22	0.03	4.5
Se/(mg/kg)	0.11	0.11	0.03	2.7	0.25	0.24	0.08	4.2

### 3 结论

本文对各种干扰离子进行了详细分析, 建立的方法运用  $\text{O}_2$  作为反应气, 在 Q1 处将除  $^{31}\text{P}$ 、 $^{80}\text{Se}$  之外的其他干扰离子去除, 进入反应池后, 与氧气反应生成  $^{31}\text{P}^{16}\text{O}$  和  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$  进入 Q2, 通过质量转移, 将 P 和 Se 的干扰离子几乎全部去除, 特别是针对乳粉等复杂基质食品, 除常见多原子离子干扰外, 样品基质本身还会产生大量同位素干扰, 因此需要通过二级质谱质量转移将所有干扰全部去除, 实现复杂基质食品中的 P 和 Se 等元素的精准测定。As 的测定主要受基体氯化物影响, 采用 He 模式即可有效去除大部分干扰。本文通过不同模式的结合, 实现了复杂基质样品中 P、As 和 Se 等这些难测定元素的准确测定。

### 参考文献

- [1] GB 2762-2012, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S] GB 2762-2012, International standards for maximum content of contaminants in food [S]
- [2] Harrington C F, Walter A, Nelms S, et al. Removal of the gadolinium interference from the measurement of selenium in human serum by use of collision cell quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (Q-ICP-MS) [J]. Ann. Clin. Biochem., 2014, 51(3): 386-91
- [3] Wang R Y, Hu Y L, Chang L F, et al. Speciation analysis of arsenic and selenium compounds in environmental and biological samples by ion chromatography-inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometer [J]. Anal. Chim. Acta, 2007, 590(2): 239-254
- [4] 王丙涛, 颜治, 林燕奎, 等. ICP-MS 检测奶粉中多元素的干扰研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 720-723  
WANG Bing-tao, YAN Zhi, LIN Yan-kui, et al.

- Determination of elements in milk powder by ICP-AES and disturbance evaluation [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010, 27(2): 720-723
- [5] 梅丽,叶晓霞,曾祥程,等.吸入气雾剂中元素杂质的电感耦合等离子体串联质谱法测定[J].中国医药工业杂志,2015, 46(5):502-507
- MEI Li, YE Xiao-xia, ZENG Xiang-cheng, et al. Determination of elemental impurities in pharmaceutical inhalation aerosols by ICP-MS/MS [J]. Chinese Journal of Pharmaceuticals, 2015, 46(5): 502-507
- [6] Van H K, Atry C, Vanhaecke F. Determination of elemental impurities in leachate solutions from syringes using sector field ICP-mass spectrometry [J]. J. Pharm. Biomed. Anal., 2013, 77(77): 139-144
- [7] 陆秉源,陆文伟,朱玮琳,等.等离子体质谱-氧气碰撞池技术测定复杂基体样品中痕量砷和硒[J].分析化学,2009,37(12):1781-1785
- LU Bing-yuan, LU Wen-wei, ZHU Wei-lin, Determination of trace as and se in complex matrix sample by inductively coupled plasma-mass spectrometry with O<sub>2</sub> collision/reaction cell [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(12): 1781-1785
- [8] 王丙涛,林燕奎,颜治,等. HPLC-ICP-MS 同时测定砷和硒形态的方法研究[J].湘潭大学自然科学学报,2010,32(2): 88-92
- WANG Bing-tao, LIN Yan-kui, YAN Zhi, et al. Simultaneous arsenic and selenium speciation analysis using HPLC-ICP-MS [J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2010, 32(2): 88-92
- [9] 李艳香,梁婷,汤行,等.乙醇基体改进 ICP-MS 法直接测定植物中的痕量 As、Se、Sb 和 Te[J].分析实验室,2010, 29(5):29-32
- LI Yan-xiang, LIANG Ting, TANG Xing, et al. Direct determination of As, Se, Sb and Te in plants by inductively coupled plasma mass spectrometry using ethanol as a matrix modifiers [J]. Chinese Journal of Analysis laboratory, 2010, 29(5): 29-32
- [10] Ohno T, Muramatsu Y. Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident [J]. J. Anal. At. Spectrom, 2014, 29(2): 347-351
- [11] 吴伟明,刘和连,郑腾飞.三重串联电感耦合等离子体质谱法直接测定高纯氧化钕中 14 种稀土杂质元素[J].分析化学,2015,43(5):697-702
- WU Wei-ming LIU He-lian, ZHENG Teng-fei. Direct determination of 14 trace rare earth elements in high purity Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by triple quadrupole inductively coupled-plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(5): 697-702
- [12] 徐芝亮,吴海燕,张智怡,等.ICP-MS/MS 直接测定高纯 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中超痕量的铈、砷、硅[J].中国稀土学报,2016,34(4): 453-459
- XU Zhi-liang, WU Hai-yan, ZHANG Zhi-yi, et al. Direct determination of thulium, arsenic, silicon in high purity Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2016, 34(4): 453-459
- [13] BaIcaen L, Woods G, Resano M, et al. Accurate determination of S in organic matrices using isotope dilution ICP-MS/MS [J]. Jana. At. Spectrom., 2013, 28(1): 33-39
- [14] Ohno T, Muramatsu Y, Shikamori Y, et al. Determination of ultratrace <sup>129</sup>I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples [J]. J. Anal. At. Spectrom, 2013, 28(8): 1283-1287
- [15] 林立,王琳琳.采用 ICP-MS/MS 对硒和砷检测的质谱干扰[J].分析实验室,2016,35(3):344-348
- LIN Li, WANG Lin-lin. Study on the interference of selenium and arsenic in different detecting conditions by ICP-MS/MS [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(3): 344-348
- [16] 王晓伟,刘景富,关红,等.三重串联四极杆电感耦合等离子体质谱法测定植源性中药材中总硫含量[J].光谱学与光谱分析,2016,36(2):527-531
- WANG Xiao-wei, LIU Jing-fu, GUAN Hong, et al. Determination of total sulfur dioxide in chinese herbal medicines via triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(2): 527-531