

美国《化学文摘》CA 日本科学技术振兴机构数据库JST 北大核心期刊 中国生物医学文献系统SinoMed收录期刊 中国精品科技期刊 英国《食品科技文摘》FSTA 中国科技核心期刊CSTPCD RCCSE中国核心学术期刊 中国农林核心期刊A

## 基于ICP-MS/MS技术测定大米中30种微量元素

刘丽南,吴春敏,高 镯,袁筱玄,曹 梦,王 岩,王 东 Determination of 30 Trace Elements in Rice Based on ICP-MS/MS

LIU Linan, WU Chunmin, GAO Zhuo, YUAN Xiaoxuan, CAO Meng, WANG Yan, and WANG Dong

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021020148

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

## 基于微波消解的ICP-OES/ICP-MS法测定茶叶中30种矿物质元素

Determination of 30 mineral elements in tea by microwave digestion coupled with ICP-OES/ICP-MS 食品工业科技. 2017(12): 1-6

## ICP-OES/ICP-MS法测定罗汉果中46种元素

Determination of 46 elements in Siraitia grosvenorii by ICP-OES/ICP-MS 食品工业科技. 2017(18): 242-246

## 基于微波消解--电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定深海鱼肌肉中12种元素

Determination of 12 Elements in Deep-sea Fish Muscles by ICP-MS after Pretreatment of Microwave Digestion 食品工业科技. 2020, 41(9): 244–249

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定畜禽肉中9种重金属元素含量

Determination of Nine Heavy Metal Elements in Livestock and Poultry Meat by ICP-MS 食品工业科技. 2021, 42(7): 282-288

添加微量元素对黑豆发芽过程中成分的影响

Effects of Trace Elements Addition on Components in Germination of Black Beans 食品工业科技. 2019, 40(9): 98–104

ICP-MS法测定药食同源性食物中的重金属及有害元素

Determination of Heavy Metals and Harmful Elements in Medicine Food Homologous Food by ICP-MS 食品工业科技. 2019, 40(10): 280-285



关注微信公众号,获得更多资讯信息

刘丽南,吴春敏,高镯,等. 基于 ICP-MS/MS 技术测定大米中 30 种微量元素 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(23); 259-265. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020148

LIU Linan, WU Chunmin, GAO Zhuo, et al. Determination of 30 Trace Elements in Rice Based on ICP-MS/MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(23): 259–265. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020148

# 基于 ICP-MS/MS 技术测定大米中 30 种 微量元素

刘丽南,吴春敏,高 镯,袁筱玄,曹 梦,王 岩\*,王 东\* (河北省食品检验研究院,河北省食品安全重点实验室,河北石家庄 050000)

摘 要:选用 5 种大米样品,经微波消解后应用电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)技术进样分析, 建立测定 大米中 30 种常见微量元素的方法。在 MS/MS 模式下,采用 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 为反应气,使干扰物或分析物与反应 气发生质量转移反应,利用原位质量法或质量转移法消除质谱干扰。结果表明每种元素在选用合适的反应气下各 待测元素线性关系良好,线性相关系数≥0.9991。30 种元素的检出限为 0.000251~2.322 mg/kg,加标回收率在 95.50%~104.35% 之间,相对标准偏差 RSD≤4.03%。采用所建立的方法分别测定来自国内不同地区的大米,结果 显示: 5 种大米中 P、S、K、Mg 的含量较高,在 53.7~736 mg/kg 之间,而重金属元素 Cr、As、Cd、Pb 的含量低 于国家标准限量。该方法具有样品前处理简单、灵敏度高、检出限低等特点,能准确监控大米中微量元素。

关键词:电感耦合等离子体串联质谱,大米,微量元素,质量转移,原位质量

中图分类号:TS202.1 文献标识码:A DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021020148

# **Determination of 30 Trace Elements in Rice Based on ICP-MS/MS**

文章编号:1002-0306(2021)23-0259-07

LIU Linan, WU Chunmin, GAO Zhuo, YUAN Xiaoxuan, CAO Meng, WANG Yan<sup>\*</sup>, WANG Dong<sup>\*</sup>

(Hebei Food Inspection and Research Institute, Hebei Food Safety Key Laboratory, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: In 5 kinds of rice samples, the method for determining 30 common trace elements in rice was established. The rice sample was digested by microwave and then injected for analysis by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry(ICP-MS/MS) technology. In MS/MS mode,  $H_2$ ,  $O_2$ , and  $NH_3$  were used as the reagent gas to cause the interference or analytes to undergo a mass transfer reaction with the reagent gas, using in-situ mass method or mass transfer method to eliminate mass spectrum interference. The results showed that the linear relationship of the test elements was good, and the linear correlation coefficient was more than 0.9991. The limits of detection were in the range of 0.000251~2.322 mg/kg. Recoveries of the method were in range of 95.50%~104.35%, and the relative standard deviations RSD was less than 4.03%. The established method was used to determine the rice from different regions in China. The results showed that the content of P, S, K, and Mg in the five kinds of rice was higher, between 53.7~736 mg/kg, while the content of heavy metal elements Cr, As, Cd, and Pb was very low. This method has the characteristics of simple sample preparation, high sensitivity and low detection limit, and can accurately monitor the trace elements in rice.

Key words: inductively coupled plasma tandem mass spectrometry(ICP-MS/MS); rice; trace elements; mass transfer; in-situ mass

我国是一个农业大国,稻谷种植面积广泛,可达 2969.4万公顷,产量高,尤其在南方地区,稻田占耕 地面积一半以上<sup>[1]</sup>。在我国居民的膳食结构中,每日 主食也多以大米为主<sup>[2]</sup>。但是,随着生态环境的恶 化,水稻中的重金属污染问题变得越来越严重,而稻 田占比较多的南方地区,大米重金属污染问题显然比 北方地区更加严重,尤其是江浙沪和珠三角地区<sup>[3]</sup>。 在 GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物

本文网刊: 同時

收稿日期: 2021-02-22

基金项目:国家市场监管总局技术保障专项(2019YJ009);河北省市场监督管理局科研计划项目(2021ZC07)。

作者简介:刘丽南(1994-)女,硕士,研究方向:食品安全,E-mail:1484597525@qq.com。

 <sup>\*</sup> 通信作者: 王岩(1988-)男,硕士,工程师,研究方向:食品安全,E-mail: wangyan0060@163.com。
 王东(1977-)男,本科,高级工程师,研究方向:食品安全,E-mail:wangdong2@nepp.com.cn。

限量》关于大米中铅、镉、汞、砷、铬的限量分别是 0.2、0.2、0.02、0.2、1 mg/kg。目前关于水稻中重金 属污染情况,已有较多文献报道:杭州产地大米中 砷、汞、铅、镉、铬、镍等均有检出,其中镉含量偏高<sup>[4]</sup>; 南宁市的稻米中重金属检出率普遍偏高,其中镉超标 较为严重,所以应联合农业和环保等部门采取措施提 升大米质量以确保食品安全<sup>[5]</sup>;覃焱等<sup>[6]</sup>采集了广 西、广东、海南、贵州、云南、浙江、福建、江苏、湖 南、湖北、河南、新疆、宁夏、黑龙江等地生产的 70种市售大米,分析其镉、铅、砷、汞 4 种重金属含 量,分析结果表明儿童和成人食用上述省份的大米存 在一定的健康风险。由此可见,我国水稻重金属污染 问题亟待监管和整治,无论是对于大米的营养性还是 安全性,都需要建立一种能够快速准确测定大米中微 量元素含量的分析方法,这具有非常重要的意义。

有关大米中微量元素的分析方法已有大量报 道,主要包括:电化学分析法<sup>[7-9]</sup>,紫外分光光度计法<sup>[10-12]</sup>, 原子光谱法[13-15]。其中原子光谱法在食品检测重金 属方面应用较为广泛,主要包括火焰原子吸收法 (FAAS)、石墨炉原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光 光度法(AFS),但这些方法每次只能检测大米中的一 种元素,无法实现同时检测大米中的多种元素。随后 出现了多元素分析方法:电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES)法<sup>[16]</sup>和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 法<sup>[17-18]</sup>。这两种分析方法中, ICP-MS 法灵敏度最 高、检出限最低,但其面临的质谱干扰仍然没有得到 完全消除,从而限制了有些元素的准确测定[19]。针对 质谱干扰所发展的冷等离子体、高分辨质谱和碰撞 反应池(CRC)技术虽能降低或消除一些干扰,但依然 存在无法准确测定难电离元素的问题[20];一方面,消 除了一些干扰的同时,灵敏度受损严重[21];另一方面, 不能消除双电荷离子对于试验的干扰,无法控制副反 应的发生,易形成新的产物离子干扰分析物的测定等 因[22]。本文首次采用电感耦合等离子体串联质谱 (ICP-MS/MS)对大米样品中的 30 种微量元素进行 分析,并采用内标法定量,利用其所特有的双质荷比 (m/z)过滤功能,分别选择 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>/He 为反应 气,通过控制 CRC 中的反应过程消除质谱干扰,为 准确分析大米中 30 种微量元素提供新方法。

## 1 材料与方法

## 1.1 材料与仪器

1000 μg/mL 的 Ca、P、S、Zn、Cu、Fe、Mn、K、 Mg、Na、Ge、Sb、Ba、Ti、V、Se、As、Sr、Mo、Ni、 Co、Cr、Al、Li、Cs、Pb、Cd、B、In、Sn 标准贮备溶 液 北京标准物质研究中心;硝酸(BV-III) 北京化 学试剂研究所有限责任公司;超纯水 电阻率为 18.2 MΩ·cm;大米 购于超市,产地有黑龙江、广 州、河北等。

8900 ICP-MS/MS 美国 Agilent 公司; Milli-Q 超纯水机 美国 Millipore 公司; MARS7 微波消 解仪 培安·CEM 微波化学(中国)技术中心;BHW-09C 恒温加热器 上海博通化学科技有限公司; ME203E 分析天平(千分之一) 赛多利斯科学仪器 (北京)有限公司。

#### 1.2 实验方法

1.2.1 等离子条件的选择 选用最终浓度为 1 μg/mL 的调谐液(含元素 Li、Y、Co、Tl、Ge、Mg)对不同的 反应气进行方法调谐。分别代表轻、中、重质量数的 响应值是否达到实际需要的响应值;10%峰宽是否 达到需要峰宽;氧化物及双电荷比是否干扰到最低, 这些都是等离子条件选择的重要因素。

1.2.2 质谱干扰及消除 以 5%的硝酸为介质分别 配制 500 μg/L 的 Ca、P、S、Zn、Cu、Fe、Mn、K、 Mg、Na 混合标准溶液和 50 μg/L 的 Ge、Sb、Ba、 Ti、V、Se、As、Sr、Mo、Ni、Co、Cr、Al、Li、Cs、 Pb、Cd、B、In、Sn 混合标准溶液,将含有这 30 种元 素的标准溶液分别在 5 种不同反应气的模式下,通 过设置 Q<sub>1</sub>和 Q<sub>2</sub>进行质谱分析,以背景等效浓度 (BEC)和检出限(DL)的值为检测标准,分别对比一 定浓度下的 BEC、DL 值,BEC、DL 越小,表明该模 式下质谱干扰就越小,BEC、DL 均由仪器自动计算 给出,此外参照仪器附带的元素干扰表进行元素荷质 比的筛选。

1.2.3 内标元素选择与稳定性验证实验 选择<sup>45</sup>Sc、
 <sup>89</sup>Y、<sup>103</sup>Rh、<sup>209</sup>Bi 为内标元素(ISTD),内标元素混合标准溶液浓度为 Sc(50 μg/L)、Bi(10 μg/L)、Rh (20 μg/L)、Y(50 μg/L)均由 5%的硝酸为介质稀释制得。在优化实验条件下进行 ISTD 稳定性实验,连续进空白样品 10 h,用以查看 ISTD 信号的稳定性。

1.2.4 校准曲线与检出限 以 5%的硝酸为介质分 别配制浓度为 0、1、10、50、100、500、1000 µg/L 系 列待测元素 Ca、P、S、Zn、Cu、Fe、Mn、K、Mg、 Na 的 混 合 标 准 溶 液 和 0、0.1、1、10、20、50、 100 µg/L 系列待测元素 Ge、Sb、Ba、Ti、V、Se、As、 Sr、Mo、Ni、Co、Cr、Al、Li、Cs、Pb、Cd、B、In、 Sn 的混合标准溶液。上机建立校准曲线,检出限均 由仪器自动计算给出。

1.2.5 准确度与重复性 为了进一步验证分析实际 样品时方法的准确性,采用混合标准溶液对大米样品 进行加标回收率试验,选用校准曲线的中间浓度进行 加标。以 5%的硝酸为介质分别配制 100 μg/L 的 Ca、P、S、Zn、Cu、Fe、Mn、K、Mg、Na 混合标准溶 液和 20 μg/L 的 Ge、Sb、Ba、Ti、V、Se、As、Sr、 Mo、Ni、Co、Cr、Al、Li、Cs、Pb、Cd、B、In、Sn 混 合标准溶液。将这 30 种元素的混合标准溶液在 1.2.3 得到的结果下进行加标回收率的测定,重复测 定 11 次,测定相对标准偏差(RSD)值。

1.2.6 样品分析 准确称取 0.5 g(精确至 0.001 g) 均匀粉碎后的大米于 75 mL 微波消解罐中,加入 5 mL

硝酸,按照表1步骤消解试样<sup>[23]</sup>,冷却后取出消解 罐,在恒温加热器上于100℃ 赶酸10~15 min,将消 解液转移至50 mL的容量瓶中,用水定容至刻度制 得样品溶液,同时做试样空白;在测定过程中将Sc、 Y、Bi、Rh内标元素混合标准溶液加入到上机测定 溶液中。

	表 1 微波消解仪的工作条件
Table 1	Operating conditions of microwave digestion
	annaratus

	-			
程序	爬升(min)	控温(℃)	保持(min)	功率(W)
步骤一	6	120	3	1500
步骤二	8	160	6	1500
步骤三	10	180	30	1500

#### 1.3 数据处理

利用安捷伦数据处理 MassHunter 软件,以分析 元素与内标元素的信号比对标准溶液的浓度自动建 立校准曲线,从而得到分析样品中待测元素的含量。

#### 2 结果与分析

#### 2.1 等离子条件的选择

7、89、205分别代表轻、中、重质量数,需要响 应值分别为5000、10000、5000 cps/(μg·L),测得的 响应值分别为88620、350376、177783 cps/(μg·L), 响应值均大于需要响应值;10%峰宽需要在0.5~ 0.6 aum之间,测得这三个质量数的10%峰宽分别 为0.570、0.517、0.594 aum,均达到10%需要峰宽; 氧化物及双电荷比率为0.880%和1.547%,氧化物 干扰和双电荷干扰均小于2%,干扰物已达到最低; RF 功率的大小也影响结果<sup>[24]</sup>,本实验调谐后的 RF 功率为1550 W。所以经过调谐后和综合考虑后 ICP-MS/MS的操作条件见表2。

表 2 ICP-MS/MS 的工作条件 Table 2 Operating conditions of ICP-MS/MS

仪器参数	-	诒	定值		
RF功率(W)			1550		
等离子气流速(L·min <sup>-1</sup> )			15.0		
补偿气流速(L·min <sup>-1</sup> )			0.0		
载气流速(L·min <sup>-1</sup> )			0.9		
采样深度(mm)	8		8		
雾室温度(℃)			2		
质谱模式	SQ			MS/MS	3
池气体	No Gas	He	H <sub>2</sub>	0 <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> (He)
八极杆偏转电压(V)	-8.0	-18	-18	-3	-5
池气体流速(mL·min <sup>-1</sup> )	/	5	7	4.5	4.5(1)

注:不启动Q<sub>1</sub>只启动Q<sub>2</sub>,Q<sub>1</sub>仅做为离子运行通道,相当ICP-QMS,简称 SQ模式;启动Q<sub>1</sub>和Q<sub>2</sub>,简称MS/MS模式;表3同。

## 2.2 质谱干扰及消除

ICP-MS/MS 是在带碰撞/反应池(CRC)的单四 极杆基础上增配一个四极杆质量分析器,形成双四极 杆质量分析器。通过设置第一级四极杆质量分析器 (Q<sub>1</sub>)的质荷比(m/z), 仅允许目标离子进入 CRC 中, 这一步就可以将大量的干扰离子阻止在外。进入 CRC 的离子少, 传输通道更为通畅, 灵敏度更高; 在 CRC 内加入反应气(H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>)使干扰物或分析 物与反应气发生反应, 实现质量转移, 利用反应后干 扰物和分析物的质量差, 设置位于 CRC 后的第二级 四极杆质量分析器(Q<sub>2</sub>)的质荷比(m/z)消除干扰。两 个质量分析器的双重过滤极大提高了消除干扰的能 力和分析元素的灵敏度。其双四极杆的结构如图 1 所示。



图 1 在 MS/MS 模式下采用 ICP-MS/MS 消除质谱干扰的工作原理

Fig.1 Schematic representation of eliminating spectral interference by ICP-MS/MS in the MS/MS mode

基于 ICP-MS/MS 消除干扰的能力,本试验选择 各待测元素的高丰度同位素进行测定,并与 SQ 模式 (不启动 Q<sub>1</sub> 只启动 Q<sub>2</sub>,Q<sub>1</sub> 仅作为离子运行通道,相 当 ICP-QMS)下的结果进行对比考察 30 个待测元 素 BEC 和 DL 的变化,结果见表 3。

从表 3 可以看出,在 SQ 的无气状态下,仅 Cd、 Sb、Pb 这 3 种元素的 BEC 和 DL 处于较低水平。 这是由于这 3 种元素的的质谱干扰轻微,可以忽略 不计。在 MS/MS 模式和 He 碰撞模式下 BEC 和 DL 反而变大,表明开启 CRC 对于这类无干扰元素 的测定是不利的,因此本实验对于 Cd、Sb、Pb 这 3 种无干扰元素采用 SQ 的无气模式进行测定,本试 验 的 质 荷 比 (m/z)分别 设置 Q<sub>2</sub>=111, Q<sub>2</sub>=121, Q<sub>2</sub>=208; 对于 Sn 和 Cu, He 模式的 BEC 和 DL 处 于较低水平,故采用 SQ 的 He 模式进行测定,m/z 分 别设置 Q<sub>2</sub>=118,Q<sub>2</sub>=63。

在 MS/MS 模式下采用 H<sub>2</sub> 为反应气时, Al、 Ge、In、Sr、Se、Zn、Na、Mn 的 BEC 和 DL 均小于 无气模式和 He 反应模式, 表明开启 CRC 对于这类 元素的测定是有利的, 使得质谱干扰得到了消除。对 于 Ge 元素的干扰元素为<sup>70</sup>Zn 和<sup>74</sup>Se; In 元素的干扰 元素 为 <sup>113</sup>Cd 和 <sup>115</sup>Sn; Sr 元素 的干扰元素 为 <sup>84</sup>Kr、 <sup>86</sup>Kr 和<sup>87</sup>Rb; Se 元素的干扰元素为<sup>74</sup>Ge 和<sup>76</sup>Ge; Zn 元 素 的干扰元素 为 <sup>70</sup>Ge。所以在 MS/MS 模式下 m/z 分别设置 Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=27, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=72, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=115, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=88, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=78, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=66, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=23, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=55, 经过 Q<sub>1</sub> 在 CRC 前面进行一次筛选过滤 再利用 H<sub>2</sub> 原位质量法可完全消除干扰, 而对于 In 元素的干扰元素为<sup>115</sup>Sn, 但 Sn 的干扰影响非常 小, 可以忽略不计或者采用干扰方程剔除。

O2 作为一种反应气能与多种离子发生反应,从

「山         SQ         大气         0.0121         0.0116 <sup>284</sup> P6         SQ         北气         0.0148         0.00521           "MS/MS         NH,         0.00214         0.00308         NS, NH,         0.02211         0.0257           "As         SQ         七         0.0191         0.0554         "S         SQ         七         6.69         1.21-10*           "MS/MS         0,         0.0179         0.0456         MS/MS         0,         1.40         15.1           "AL         SQ         七         0.0179         0.0456         MS/MS         0,         1.40         0.0072         0.0267           MS/MS         H,         0.987         10.9         MS/MS         H,         0.0076         0.0267           MS/MS         NH,         0.0512         0.645         MS/MS         H,         0.0033         0.0477           "Ba         SQ         Té<         0.139         1.99         MS/MS         NG         0.00076         0.00267           "Ba         SQ         Té         0.0171         0.0456         SQ         He         0.0011         0.0027           "C         SQ         Té         0.0317         0.	同位素	模式	反应气	DL(mg/kg)	BEC(mg/kg)	同位素	模式	反应气	DL(mg/kg)	BEC(mg/kg)
SQ         He         0.0726         0.0139         SQ         He         0.0021         0.0597           MSMS         NH         0.00191         0.0584         "S         SQ $\mathcal{H}^{-1}$ 0.0591           "As         SQ         He         0.0533         0.0469         SQ         He         6613         613-10 <sup>1</sup> "SQ         He         0.0533         0.0469         SQ         He         0.00702         0.02260           SQ         He         1.61         11.9         SQ         He         0.0076         0.02267           MSMS         H,         0.978         1.09         MSMS         H,         0.0076         0.0438           SQ         He         0.0512         0.645         MSMS         H,         0.0033         0.0437           "B         SQ         He         1.05         0.941         MSMS         H,         0.0033         0.0037           MSMS         NH,         0.159         0.941         MSMS         H,         0.0034         0.0027           MSMS         NH,         0.157         0.0267         SQ $\mathcal{K}^{-1}_{1}$ 0.0033         0.0177           MSM	<sup>7</sup> Li	SQ	无气	0.00321	0.0116	<sup>208</sup> Pb	SQ	无气	0.0148	0.0561
MSNMS         NH,         0.00214         0.00008         MSNMS         NH,         0.0211         0.0591 <sup>7</sup> As         SQ $k^{\pm}$ 0.0179         0.0469         SQ         He         669         1.21+10 <sup>2</sup> <sup>7</sup> As         SQ $k^{\pm}$ 0.0179         0.0456         MSNMS         0.2         1.40         151 <sup>7</sup> Al         SQ $k^{\pm}$ 1.61         11.9         SQ         He         0.0055         0.0261           MSMS         H.2         0.987         1.41         "SA         SQ         He         0.00576         0.0433           SQ         He         0.264         1.11         SQ         He         0.00346         0.00271           "Mg         SQ         K <sup>±</sup> 0.273         1.41         "SC         SQ         He         0.00376         0.0433           MSMS         NH,         0.0512         0.645         MSMS         MSMS         NH,         0.00333         0.0437           MSMS         NH,         0.0121         MSMS         NH,         0.0034         0.00077           MSMS         NH,         0.0240         0.0637         SQ		SQ	He	0.0726	0.0139		SQ	He	0.0192	0.0527
"As         SQ         大气         0.0191         0.0584         "S         SQ         大气         660         1.21×10 <sup>5</sup> SQ         He         0.0533         0.0469         SQ         He         6611         6.13×10 <sup>5</sup> "Al         SQ         He         1.61         1.19         SQ         He         0.00702         0.0280           "MSMS         H_2         0.987         10.9         MSMS         H_2         0.00818         0.0271           "MSMS         H_2         0.987         10.9         MSMS         H_2         0.00818         0.0271           "Mg         SQ         He         0.0512         0.645         MSMS         H_3         0.00277         0.00277           MSMS         NH <sub>3</sub> 0.0512         0.645         MSMS         H_3         0.00277         0.00277           MSMS         NH <sub>4</sub> 0.159         0.941         MSMS         H_3         0.00277         0.00277           "B         SQ         He         0.0207         0.0284         "SQ         K         0.0111         10.53           MSMS         NH <sub>4</sub> 0.0127         0.0702         MSMS         H_4         <		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.00214	0.00808		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.0211	0.0591
SQ         He         0.0533         0.0469         SQ         He         651         613-10 <sup>5</sup> "AI         SQ $\mathcal{H}^{c1}$ 1.74         12.0         ""Sn         SQ $\mathcal{H}^{c1}$ 0.0267           MSNMS         H2         0.087         10.9         MSNMS         H2         0.0075         0.0287           "Mg         SQ $\mathcal{H}^{c1}$ 0.278         1.41         "Sr         SQ         He         0.00376         0.0438           SQ         He         0.264	<sup>75</sup> As	SQ	无气	0.0191	0.0584	<sup>34</sup> S	SQ	无气	669	$1.21 \times 10^{3}$
MSMS $O_2$ 0.0179         0.0456         MSMS $O_2$ 1.40         15.1 $^{27}$ Al         SQ $K^{27}_{c}$ 1.74         12.0         ""Sn         SQ $K^{27}_{c}$ 0.00702         0.0280           MSMS         H <sub>2</sub> 0.987         10.9         MSMS         H <sub>2</sub> 0.0076         0.0438           SQ         He         0.264         1.11         SQ         He         0.00376         0.0439           MSMS         NH <sub>3</sub> 0.0512         0.645         MSMS         H <sub>2</sub> 0.00331         0.00397           MSMS         NH <sub>3</sub> 0.0512         0.645         MSMS         H <sub>2</sub> 0.00331         0.00397           MSMS         NH <sub>3</sub> 0.159         0.941         MSMS         H <sub>2</sub> 0.00348         0.00277           "Ba         SQ         He         0.0270         0.0386         SQ         He         0.0311         0.052           MSMS         NH <sub>3</sub> 0.0127         0.0702         MSMS         H <sub>2</sub> 0.0031         0.00321           "Ba         SQ         He         0.0137         0.0284         MSMS         N <sub></sub>		SQ	He	0.0533	0.0469		SQ	He	651	6.13×10 <sup>3</sup>
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		MS/MS	0 <sub>2</sub>	0.0179	0.0456		MS/MS	0 <sub>2</sub>	1.40	15.1
SQ         He         1.61         11.9         SQ         He         0.00565         0.0267           MSMS         H <sub>2</sub> 0.987         10.9         MS:MS         He         0.00376         0.00376           2 <sup>1</sup> Mg         SQ         He         0.2271         1.41 <sup>18</sup> St         SQ $\mathcal{K}^+$ 0.00376         0.00376           11B         SQ         He         0.0261         0.645         MS:MS         MI         0.00277         0.00277           11B         SQ         He         1.39         1.09 <sup>10</sup> Sb         SQ         He         0.00277           11B         SQ         He         1.39         0.441         MS:MS         MI         0.0127           11D         SQ         He         0.0217         0.728         SQ         He         0.311         0.0221           11D         SQ         He         0.0217         0.728         SQ         He         0.031         0.0473           11D         SQ         He         0.0317         0.284 <sup>16</sup> Fe         SQ $\mathcal{K}^+_1         0.036         0.4864           111Cd         SQ         \mathcal{K}^+_1         0.0017 $	<sup>27</sup> Al	SQ	无气	1.74	12.0	<sup>118</sup> Sn	SQ	无气	0.00702	0.0280
MS/MS $H_2$ 0.987         10.9         MS/MS $H_2$ 0.00316         0.00376         0.00438 $^{25}Mg$ SQ $\pm \ell$ 0.274         1.11         SQ         He         0.00376         0.0438           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0512         0.645         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00376         0.00277           "B         SQ $\pm \ell$ 1.86         1.23         SQ         He         0.00376         0.00277           "B         SQ $\pm \ell$ 0.00999         0.637         "Se         SQ         He         0.00277           "B         SQ $\pm \ell$ 0.00999         0.637         "Se         SQ $\pm \ell$ 0.00277           "B         SQ $\pm \ell$ 0.00177         0.0702         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0167         0.0021           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0137         0.0485         SQ         He         0.0231         1.21           MS/MS         Q         0.0130         0.0470         MS/MS         NH         0.0380         0.486           11'Cd         SQ $\pm \ell$ 0.00167         <		SQ	He	1.61	11.9		SQ	He	0.00565	0.0267
<sup>25</sup> Mg         SQ         元气         0.278         1.41 <sup>16</sup> Sr         SQ         元气         0.00376         0.0438           MS/MS         NH3         0.264         1.11         SQ         He         0.00376         0.0439 <sup>11</sup> B         SQ         元气         0.139         1.09 <sup>13</sup> Sb         SQ         元气         0.00277         0.00267 <sup>10</sup> Ba         SQ         He         1.159         0.9411         MS/MS         H1         0.00399         0.00373 <sup>13</sup> Se         SQ         元气         0.00277         0.00287 <sup>10</sup> Ba         SQ         元气         0.00307         0.0637 <sup>3</sup> Se         SQ         元气         0.011         10.5           SQ         He         0.0217         0.0702         MS/MS         M1         0.0127         0.0702         MS/MS         M1         0.0212         11         10.5         12.1         10.5         12.1         10.5         12.1         10.5         12.1         13.5         12.1         13.5         12.1         13.5         12.1         10.5         12.1         13.5         12.1         13.5         13.5         12.1         13.5         12.1		MS/MS	$H_2$	0.987	10.9		MS/MS	$H_2$	0.00818	0.0271
SQ         He         0.264         1.11         SQ         He         0.00346         0.0437           "B         SQ         K <sup>+</sup> 0.0139         1.09         "Sb         SQ         K <sup>+</sup> 0.00277           "B         SQ         He         1.86         1.23         SQ         He         0.00277           "Ba         SQ         He         0.159         0.941         MS/MS         He         0.00333         0.00277           "Ba         SQ         He         0.0517         "SC         SQ         He         0.00348         0.00277           "Ba         SQ         He         0.0240         0.6836         SQ         He         0.311         0.239           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0127         0.0702         MS/MS         He         0.011         0.00231           "SC         SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.00279         0.0012           MS/MS         Q         0.0107         0.0470         MS/MS         NH         0.0333         0.0483           "I''Cd         SQ         He         0.00279         0.000528         MS/MS         Q	<sup>24</sup> Mg	SQ	无气	0.278	1.41	<sup>88</sup> Sr	SQ	无气	0.00376	0.0438
MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0512         0.645         MS/MS         H <sub>3</sub> 0.00333         0.0437 <sup>11</sup> B         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.139         1.09 <sup>13</sup> Sb         SQ $\mathcal{H}^{4}$ 0.00277         0.00267           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.159         0.941         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00348         0.00277 <sup>13</sup> Ba         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.0127         0.0702         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0167         0.00321 <sup>10</sup> Tea         SQ $\mathcal{H}^{4}$ 0.02077         0.0702         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0167         0.00321 <sup>10</sup> Ca         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.017         0.0485         SQ $\mathcal{H}^{4}$ 0.0330         0.485           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0127         0.00212 <sup>47</sup> Ti         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.0101         0.0833 <sup>11</sup> Cd         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.00167         0.00212 <sup>47</sup> Ti         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.0101         0.0833 <sup>11</sup> Cd         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.00279         0.000528         MS/MS         N <sub>3</sub>		SQ	He	0.264	1.11		SQ	He	0.00346	0.0439
<sup>11</sup> B         SQ         元气         0.139         1.09 <sup>12</sup> Sb         SQ         元气         0.00277         0.00287           MS/MS         NH5         0.159         0.941         MS/MS         NH5         0.00399 <sup>13</sup> Ba         SQ         元气         0.00999         0.0637 <sup>75</sup> Se         SQ         元气         0.511         10.5 <sup>13</sup> Ca         SQ         He         0.0127         0.0702         MS/MS         H2         0.0167         0.00321 <sup>13</sup> Ca         SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.0380         0.486 <sup>11</sup> Cd         SQ         元气         0.00167         0.00212 <sup>16</sup> Ti         SQ         元气         0.00174         0.0380 <sup>11</sup> Cd         SQ         元气         0.00155         0.00528         MS/MS         O <sub>2</sub> 0.01034         0.00163         SQ         He         0.0307         0.0580 <sup>11</sup> Cd         SQ         元气         0.00279         0.00056         SQ         He         0.0307         0.0656           SQ         He         0.00178         0.00528         MS/MS         O <sub>2</sub> 0.		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.0512	0.645		MS/MS	$H_2$	0.00333	0.0437
SQ         He         1.86         1.23         SQ         He         0.00331         0.00399 <sup>117</sup> Ba         SQ         X <sup>4</sup> 0.00999         0.941         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00348         0.00277 <sup>117</sup> Ba         SQ         He         0.0240         0.0637 <sup>2</sup> Se         SQ         He         0.311         0.239           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0127         0.0702         MS/MS         He         0.0037         0.284 <sup>57</sup> Fe         SQ         He         0.0031         0.0435 <sup>132</sup> Cr         SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.0203         1.21           MS/MS         O <sub>2</sub> 0.0130         0.0470         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0380         0.486 <sup>111</sup> Cd         SQ         He         0.00177         0.00212 <sup>47</sup> Ti         SQ         He         0.0063         0.0301 <sup>112</sup> Cd         SQ         X <sup>4</sup> C         0.0017         0.00212         MS/MS         NH         0.0381         0.017         0.0381 <sup>112</sup> Cd         SQ         X <sup>4</sup> C         0.00173         0.0127         MS/MS <td><math>^{11}B</math></td> <td>SQ</td> <td>无气</td> <td>0.139</td> <td>1.09</td> <td><sup>121</sup>Sb</td> <td>SQ</td> <td>无气</td> <td>0.00277</td> <td>0.00267</td>	$^{11}B$	SQ	无气	0.139	1.09	<sup>121</sup> Sb	SQ	无气	0.00277	0.00267
MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.159         0.941         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00348         0.00277 <sup>197</sup> Ba         SQ         光气         0.00999         0.0637 <sup>78</sup> S         SQ         He         0.311         10.5           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0127         0.0702         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0167         0.00321 <sup>a2</sup> Cr         SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.231         1.21           MS/MS         Q         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.0380         0.486 <sup>111</sup> Cd         SQ         He         0.00167         0.00212 <sup>47</sup> Ti         SQ         He         0.00380         0.486 <sup>111</sup> Cd         SQ         He         0.00254         0.00056         SQ         He         0.0307         0.0653           SQ         He         0.00251         0.00127         MS/MS         Q         0.0104         0.0258 <sup>67</sup> Cu         SQ         He         0.00251         0.00127         MS/MS         Q         0.014         0.0258 <sup>67</sup> Cu         SQ         He		SQ	He	1.86	1.23		SQ	He	0.00331	0.00399
<sup>17</sup> Ba         SQ         光气         0.00999         0.0637 <sup>75</sup> Se         SQ         光气         0.511         10.5           SQ         He         0.0240         0.0836         SQ         He         0.311         0.239           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0127         0.0702         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00321 <sup>23</sup> Cr         SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.203         1.21           MS/MS         O_2         0.0130         0.0470         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0380         0.486 <sup>111</sup> Cd         SQ         Té         0.00212 <sup>47</sup> Ti         SQ         Té         0.00853           MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00315         0.00228         MS/MS         O <sub>2</sub> 0.0174         0.0381 <sup>111</sup> Cd         SQ         Té         0.00279         0.00163         SQ         He         0.0221         0.0533           MS/MS         M <sub>3</sub> 0.00214         0.00127         MS/MS         O <sub>2</sub> 0.0104         0.0251           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0319         0.487         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0693		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.159	0.941		MS/MS	$H_2$	0.00348	0.00277
SQ         He         0.0240         0.0836         SQ         He         0.311         0.239 $^{32}$ Cr         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.0127         0.0702         MS/MS         H2         0.0167         0.00221 $^{32}$ Cr         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 0.0307         0.284 $^{56}$ Fe         SQ $\mathcal{K}^{4}$ 3.69         82.5           SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.0300         0.470           MS/MS         O2         0.0130         0.0470         MS/MS         NH3         0.0380         0.486 $^{111}$ Cd         SQ $\mathcal{H}e$ 0.00279         0.000528         SQ         He         0.0683         0.0930           MS/MS         H2         0.00128         0.00127         MS/MS         O2         0.0174         0.0381 $^{97}$ Co         SQ $\mathcal{H}e$ 0.00251         0.00127         MS/MS         O2         0.0104         0.0258 $^{96}$ Ca         SQ $\mathcal{H}e$ 0.0377         0.0656         SQ         He         0.0275         SQ         He         0.0278         0.0505 $^$	<sup>137</sup> Ba	SQ	无气	0.00999	0.0637	<sup>78</sup> Se	SQ	无气	0.511	10.5
MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0127         0.0702         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0167         0.00321           SCr         SQ $\mathcal{K}^{\pm}$ 0.0307         0.284         Sepandov         Sepandov         3.69         82.5           MS/MS         Op         0.0137         0.0485         SQ         He         0.0300         0.486           MS/MS         Op         0.0167         0.00212 $^{10}$ Ti         SQ $\mathcal{H}^{4}$ 0.0101         0.0853           SQ         He         0.00279         0.000536         SQ         He         0.0031         0.0853           SQ         He         0.00279         0.000528         MS/MS         Op         0.0114         0.0031           %Co         SQ $\mathcal{H}^{4}$ 0.00127         MS/MS         Op         0.0104         0.0258           mS/MS         NH <sub>3</sub> 0.00251         0.00127         MS/MS         Op         0.0104         0.0258           mS/MS         NH <sub>3</sub> 0.00251         0.00127         MS/MS         Op         0.0104         0.0258           mS/MS         NH <sub>3</sub> 0.00163         Sep $\mathcal{H}^{4}$ 0.0693		SQ	He	0.0240	0.0836		SQ	He	0.311	0.239
SCr         SQ         元气         0.0307         0.284         5%Fe         SQ         元气         3.69         82.5           SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.0300         1.21           MS/MS         O2         0.0130         0.0485         SQ         He         0.0380         0.486           IIICd         SQ         元气         0.00167         0.00212         4°Ti         SQ         元气         0.0101         0.0883           SQ         He         0.00279         0.000536         SQ         He         0.0683         0.0930           MS/MS         H2         0.00315         0.00528         MS/MS         O2         0.0174         0.0381           3°Co         SQ         元气         0.0024         0.00127         MS/MS         O2         0.0104         0.0258           MS/MS         NH3         0.00251         0.00127         MS/MS         Q2         0.0104         0.0258           MS/MS         NH3         0.0319         0.487         MS/MS         H2         0.0663         0.438           13°Cs         SQ         元气         0.0804         0.550         %Zn <td< td=""><td></td><td>MS/MS</td><td>NH<sub>3</sub></td><td>0.0127</td><td>0.0702</td><td></td><td>MS/MS</td><td><math>H_2</math></td><td>0.0167</td><td>0.00321</td></td<>		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.0127	0.0702		MS/MS	$H_2$	0.0167	0.00321
SQ         He         0.0137         0.0485         SQ         He         0.203         1.21           MS/MS $O_2$ 0.0130         0.0470         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0380         0.486 <sup>111</sup> Cd         SQ $\mathcal{K}$ 0.00167         0.00212         "Ti         SQ         He         0.00380         0.0930           MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00315         0.00528         MS/MS $O_2$ 0.0174         0.0381 <sup>9</sup> Co         SQ $\mathcal{K}$ 0.00294         0.00269 <sup>51</sup> V         SQ $\mathcal{K}$ 0.0307         0.0656           SQ         He         0.00251         0.00127         MS/MS $O_2$ 0.0104         0.0228 <sup>61</sup> Cu         SQ $\mathcal{K}$ 0.0804         0.550 <sup>56</sup> Zn         SQ         He         0.0798         0.536           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0319         0.487         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0693         0.438 <sup>13</sup> Cs         SQ $\mathcal{K}$ 0.00172         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.6693         0.438 <sup>13</sup> Ca         SQ $\mathcal{K}$	<sup>52</sup> Cr	SQ	无气	0.0307	0.284	<sup>56</sup> Fe	SQ	无气	3.69	82.5
MS/MS $O_2$ 0.0130         0.0470         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0380         0.486           IIICd         SQ $\mathcal{K}$ 0.00167         0.00212         4 <sup>1</sup> Ti         SQ $\mathcal{K}$ 0.0101         0.0853           SQ         He         0.00279         0.000536         SQ         He         0.0683         0.0930           MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00315         0.00528         MS/MS         O_2         0.0174         0.0381           3°Co         SQ $\mathcal{K}^{\pm}$ 0.00224         0.00163         SQ         He         0.0221         0.0503           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.00251         0.0017         MS/MS $O_2$ 0.0104         0.0258           6 <sup>1</sup> Cu         SQ $\mathcal{K}^{\pm}$ 0.0804         0.550 $^{32}$ Zn         SQ $\mathcal{K}^{\pm}$ 3.69         82.5           SQ         He         0.0178         0.275         SQ         He         0.0798         0.536           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0319         0.487         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0693         0.438           1 <sup>13</sup> Cs         SQ         He         0.0016		SQ	He	0.0137	0.0485		SQ	He	0.203	1.21
<sup>11</sup> Cd         SQ         无气         0.00167         0.00212 <sup>47</sup> Ti         SQ         无气         0.0101         0.0853           SQ         He         0.00279         0.000536         SQ         He         0.0683         0.0930           MS/MS         H2         0.00315         0.00528         MS/MS         O2         0.0174         0.0381 <sup>9</sup> Co         SQ         无气         0.000284         0.00163         SQ         He         0.0221         0.0053           MS/MS         NH3         0.00251         0.00127         MS/MS         O2         0.0104         0.0258 <sup>61</sup> Cu         SQ         He         0.0178         0.275         SQ         He         0.0798         0.536           MS/MS         NH3         0.00148         0.0017         MS/MS         H2         0.0693         0.438 <sup>133</sup> Cs         SQ         F气         0.00148         0.0017         MS/MS         NH3         0.144         0.0830 <sup>133</sup> Cs         SQ         F气         5.85         56.2 <sup>31</sup> Na         SQ         F气         8.25         56.0           SQ         He         7.36         10.2		MS/MS	O <sub>2</sub>	0.0130	0.0470		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.0380	0.486
SQ         He         0.00279         0.000536         SQ         He         0.0683         0.0930           MS/MS $H_2$ 0.00315         0.00528         MS/MS $O_2$ 0.0174         0.0381 <sup>39</sup> Co         SQ $\mathcal{K}^{dc}$ 0.000284         0.00269 $^{51}$ V         SQ $\mathcal{K}^{dc}$ 0.0307         0.0656           SQ         He         0.0021         0.00163         SQ         He         0.0221         0.00137           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0021         0.00127         MS/MS         O_2         0.0104         0.0258 $^{61}Cu$ SQ $\mathcal{K}^{dc}$ 0.0804         0.550 $^{56}$ Zn         SQ $\mathcal{K}^{dc}$ 3.69         82.5           SQ         He         0.0178         0.275         SQ         He         0.0798         0.336           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0319         0.487         MS/MS         H_2         0.0693         0.438 $^{13}Cs$ SQ $\mathcal{K}^{dc}$ 0.00175 $^{60}$ Ni         SQ $\mathcal{K}^{dc}$ 0.0229         0.0878           SQ         He         0.00	<sup>111</sup> Cd	SQ	无气	0.00167	0.00212	<sup>47</sup> Ti	SQ	无气	0.0101	0.0853
MS/MS $H_2$ 0.00315         0.00528         MS/MS $O_2$ 0.0174         0.0381 ${}^{9}$ Co         SQ $\mathcal{K}^4$ 0.000284         0.00269 ${}^{51}$ V         SQ $\mathcal{K}^4$ 0.0307         0.0656           SQ         He         0.0021         0.00163         SQ         He         0.0221         0.0033 $MS/MS$ NH_3         0.0021         0.00127         MS/MS $O_2$ 0.0104         0.0258 ${}^{63}$ Cu         SQ $\mathcal{K}^4$ 0.0804         0.550 ${}^{57}$ Zn         SQ         He         0.0798         0.536           MS/MS         NH_3         0.0319         0.487         MS/MS         H_2         0.0693         0.438 ${}^{130}$ Cs         SQ $\mathcal{K}^4$ 0.0017 ${}^{67}$ Ni         SQ $\mathcal{K}^4$ 0.029         0.0878 ${}^{130}$ Cs         SQ $\mathcal{K}^4$ 0.00169         MS/MS         NH_3         0.144         0.0830 ${}^{47}$ Ca         SQ $\mathcal{K}^4$ 0.000752         0.00169         MS/MS         NH_3         0.144         0.0830		SQ	He	0.00279	0.000536		SQ	He	0.0683	0.0930
<sup>59</sup> Co         SQ         光气         0.00284         0.00269 <sup>51</sup> V         SQ         光气         0.0307         0.0656           SQ         He         0.00324         0.00163         SQ         He         0.0221         0.0503           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.00251         0.00127         MS/MS         O.2         0.0104         0.0258 <sup>61</sup> Cu         SQ         光气         0.0804         0.550 <sup>52</sup> Zn         SQ         光气         3.69         82.5           SQ         He         0.0178         0.275         SQ         He         0.029         0.6878           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0319         0.487         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.6093         0.438 <sup>133</sup> Cs         SQ         He         0.00167 <sup>60</sup> Ni         SQ         He         0.0229         0.6878           SQ         He         0.000752         0.00169         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.144         0.0830 <sup>44</sup> Ca         SQ         T         5.85         56.2 <sup>33</sup> Na         SQ         T         8.25         56.0           SQ         He         7.36         10.2         <		MS/MS	H <sub>2</sub>	0.00315	0.00528		MS/MS	$O_2$	0.0174	0.0381
SQ         He $0.00324$ $0.00163$ SQ         He $0.0221$ $0.0503$ MS/MS         NH <sub>3</sub> $0.00251$ $0.00127$ MS/MS $O_2$ $0.0104$ $0.0258$ $^{63}$ Cu         SQ $\mathcal{K}$ $0.0004$ $0.550$ $^{56}$ Zn         SQ $\mathcal{K}$ $3.69$ $82.5$ SQ         He $0.0178$ $0.275$ SQ         He $0.0798$ $0.336$ MS/MS         NH <sub>3</sub> $0.0319$ $0.487$ MS/MS         H <sub>2</sub> $0.0693$ $0.438$ $^{13}$ Cs         SQ $\mathcal{K}$ $0.0017$ $^{69}$ Ni         SQ $\mathcal{K}$ $0.0229$ $0.0878$ SQ         He $0.00263$ $0.00101$ SQ         He $0.0314$ $0.172$ MS/MS         O_2 $0.000752$ $0.00169$ MS/MS         NH <sub>3</sub> $0.144$ $0.0830$ $^{42}$ Ca         SQ $\mathcal{K}$ $5.85$ $56.2$ $^{23}Na$ SQ $\mathcal{K}$ $8.25$ $56.0$ SQ	<sup>59</sup> Co	SQ	无气	0.000284	0.00269	<sup>51</sup> V	SQ	无气	0.0307	0.0656
MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.00251         0.00127         MS/MS $O_2$ 0.0104         0.0258 $^{63}$ Cu         SQ         元气         0.0804         0.550 $^{56}$ Zn         SQ         元气         3.69         82.5           SQ         He         0.0178         0.275         SQ         He         0.0798         0.536           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0319         0.487         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0693         0.438 $^{13}$ Cs         SQ $\mathcal{R}^{1}$ 0.00148         0.00107 $^{66}$ Ni         SQ $\mathcal{R}^{1}$ 0.0229         0.0878           SQ         He         0.00263         0.00101         SQ $\mathcal{R}^{1}$ 0.144         0.0830           MS/MS         O <sub>2</sub> 0.000752         0.00169         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.144         0.0830 $^{44}$ Ca         SQ $\mathcal{R}^{1}$ 5.85         56.2 $^{23}$ Na         SQ $\mathcal{R}^{1}$ 8.25         56.0           SQ         He         7.36         10.2         SQ         He         2.32         51.0           Y <sup>2</sup> Ge         SQ $R$		SQ	He	0.00324	0.00163		SQ	He	0.0221	0.0503
* <sup>63</sup> Cu         SQ         光气         0.0804         0.550 <sup>56</sup> Zn         SQ         光气         3.69         82.5           SQ         He         0.0178         0.275         SQ         He         0.0798         0.536           MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.0319         0.487         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.0693         0.438 <sup>133</sup> Cs         SQ         X <sup>4</sup> 0.00148         0.00107 <sup>60</sup> Ni         SQ         X <sup>4</sup> 0.0229         0.0878           SQ         He         0.00263         0.00101         SQ         K <sup>4</sup> 0.0314         0.172           MS/MS         O <sub>2</sub> 0.000752         0.00169         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.144         0.0830 <sup>44</sup> Ca         SQ         X <sup>4</sup> 5.85         56.2 <sup>23</sup> Na         SQ         X <sup>4</sup> 8.25         56.0           SQ         He         7.36         10.2         SQ         He         2.32         51.0 <sup>72</sup> Ge         SQ         X <sup>4</sup> 0.0161         0.0661         3 <sup>1</sup> P         SQ         X <sup>4</sup> 3.10         44.6           SQ         He         0.0256         <		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.00251	0.00127		MS/MS	O <sub>2</sub>	0.0104	0.0258
SQHe $0.0178$ $0.275$ SQHe $0.0798$ $0.536$ MS/MSNH3 $0.0319$ $0.487$ MS/MSH2 $0.0693$ $0.438$ $^{133}$ CsSQ $\mathcal{K}$ $0.00148$ $0.00107$ $^{60}$ NiSQ $\mathcal{K}$ $0.0229$ $0.0878$ SQHe $0.00263$ $0.00101$ SQHe $0.0314$ $0.172$ MS/MSO2 $0.000752$ $0.00169$ MS/MSNH3 $0.144$ $0.0830$ $^{44}$ CaSQ $\mathcal{K}$ $5.85$ $56.2$ $^{23}$ NaSQ $\mathcal{K}$ $8.25$ $56.0$ SQHe $7.36$ $10.2$ SQHe $2.32$ $51.0$ $^{72}$ GeSQ $\mathcal{K}$ $0.0161$ $0.0661$ $^{31}$ PSQ $\mathcal{K}$ $3.10$ $44.6$ SQHe $0.00256$ $0.0723$ SQHe $4.20$ $14.8$ MS/MSH2 $0.00234$ $0.000451$ MS/MS $O_2$ $0.0804$ $1.03$ $^{115}$ InSQ $\mathcal{K}$ $0.00251$ $0.000043$ MS/MS $H_2$ $0.00261$ $0.0259$ $^{39}$ KSQ $\mathcal{K}$ $11.9$ $131$ $^{95}$ MoSQ $\mathcal{K}$ $0.00261$ $0.00259$ $^{39}$ KSQHe $17.7$ $56.2$ SQHe $0.00251$ $0.00338$ $^{39}$ KSQHe $17.7$ $56.2$ SQHe $0.00251$ $0.00338$ $^{39}$ KSQHe $17.7$ $56.2$ SQHe $0.005$	<sup>63</sup> Cu	SQ	无气	0.0804	0.550	<sup>56</sup> Zn	SQ	无气	3.69	82.5
MS/MSNH30.03190.487MS/MSH20.06930.438 $^{133}Cs$ SQ无气0.001480.00107 $^{69}Ni$ SQ无气0.02290.0878SQHe0.002630.00101SQHe0.03140.172MS/MSO20.0007520.00169MS/MSNH30.1440.0830 $^{44}Ca$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 5.8556.2 $^{23}Na$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 8.2556.0SQHe7.3610.2SQHe2.4552.551.0MS/MSNH30.9054.84MS/MSH22.3251.0 $^{72}Ge$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 0.01610.0661 $^{31}P$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 3.1044.6SQHe0.02560.0723SQHe4.2014.81.03 $^{115}In$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 0.0002890.000957 $^{55}Mn$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 0.01500.0894SQHe0.002510.000483MS/MSH20.001380.0289 $^{39}K$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 11.9131 $^{55}Mo$ SQ $\overline{\mathcal{K}}^{\xi}$ 0.002610.00259SQHe17.756.2SQHe0.005290.00338MS/MSNH30.001800.00117		SQ	He	0.0178	0.275		SQ	He	0.0798	0.536
$^{132}$ CsSQ无气0.001480.00107 $^{60}$ NiSQ无气0.02290.0878SQHe0.002630.00101SQHe0.03140.172MS/MS $O_2$ 0.0007520.00169MS/MSNH <sub>3</sub> 0.1440.0830 $^{44}$ CaSQ无气5.8556.2 $^{23}$ NaSQ无气8.2556.0SQHe7.3610.2SQHe2.4552.551.0MS/MSNH <sub>3</sub> 0.9054.84MS/MSH <sub>2</sub> 2.3251.0 $^{72}$ GeSQ无气0.01610.06613 <sup>1</sup> PSQ无气3.1044.6SQHe0.02340.000451MS/MSO <sub>2</sub> 0.08041.0344.6MS/MSH <sub>2</sub> 0.002340.000451MS/MSO <sub>2</sub> 0.08041.03 $^{115}$ InSQ无气0.0002590.000344SQHe0.003210.0894SQHe0.0002510.000483MS/MSH <sub>2</sub> 0.001380.0289 $^{39}$ KSQ无气11.9131 $^{95}$ MoSQ无气0.002610.00259SQHe17.756.2SQHe0.001520.00338MS/MSNH <sub>3</sub> 0.001800.00117		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.0319	0.487		MS/MS	$H_2$	0.0693	0.438
SQHe $0.00263$ $0.00101$ SQHe $0.0314$ $0.172$ MS/MS $O_2$ $0.000752$ $0.00169$ $MS/MS$ $NH_3$ $0.144$ $0.0830$ $^{44}Ca$ SQ $\mathcal{K}$ $5.85$ $56.2$ $^{23}Na$ SQ $\mathcal{K}$ $8.25$ $56.0$ SQHe $7.36$ $10.2$ SQHe $2.45$ $52.5$ MS/MSNH_3 $0.905$ $4.84$ $MS/MS$ $H_2$ $2.32$ $51.0$ $^{72}Ge$ SQ $\mathcal{K}$ $0.0161$ $0.0661$ $^{31}P$ SQ $\mathcal{K}$ $3.10$ $44.6$ SQHe $0.0256$ $0.0723$ SQHe $4.20$ $14.8$ MS/MSH_2 $0.00234$ $0.000451$ $MS/MS$ $O_2$ $0.0804$ $1.03$ $^{115}In$ SQ $\mathcal{K}$ $0.000251$ $0.000483$ $SQ$ $He$ $0.00260$ $0.0321$ $^{39}K$ SQ $\mathcal{K}$ $1.9$ $131$ $^{95}Mo$ SQ $\mathcal{K}$ $0.00261$ $0.00259$ $^{39}K$ SQHe $17.7$ $56.2$ $SQ$ He $0.00529$ $0.00338$ $^{39}K$ SQHe $17.7$ $56.2$ $SQ$ He $0$	<sup>133</sup> Cs	SQ	无气	0.00148	0.00107	<sup>60</sup> Ni	SQ	无气	0.0229	0.0878
MS/MS $O_2$ 0.0007520.00169MS/MSNH30.1440.0830 $^{44}Ca$ SQ $\mathcal{K}$ 5.8556.2 $^{23}Na$ SQ $\mathcal{K}$ 8.2556.0SQHe7.3610.2SQHe2.4552.5MS/MSNH30.9054.84MS/MSH22.3251.0 $^{72}Ge$ SQ $\mathcal{K}$ 0.01610.0661 $^{31}P$ SQ $\mathcal{K}$ 3.1044.6SQHe0.02560.0723SQHe4.2014.8MS/MSH20.002340.000451MS/MS $O_2$ 0.08041.03 $^{115}In$ SQ $\mathcal{K}$ 0.0002890.000957 $^{55}Mn$ SQ $\mathcal{K}$ 0.01500.0894 $SQ$ He0.0002510.0000483SQHe0.003600.0321 $^{39}K$ SQ $\mathcal{K}$ 11.9131 $^{95}Mo$ SQ $\mathcal{K}$ 0.002610.00259 $^{39}K$ SQHe17.756.2SQHe0.005290.00338 $^{39}K$ SQHe17.756.2SQHe0.005290.00338 $^{39}K$ SQHe17.756.2SQHe0.005290.00338 $^{39}K$ SQHe17.756.2SQHe0.005290.00338 $^{39}K$ SQHe17.756.2SQHe0.001800.00117		SQ	He	0.00263	0.00101		SQ	He	0.0314	0.172
${}^{44}Ca$ SQ无气5.8556.2 ${}^{23}Na$ SQ无气8.2556.0SQHe7.3610.2SQHe2.4552.5MS/MSNH30.9054.84MS/MSH22.3251.0 ${}^{72}Ge$ SQ无气0.01610.0661 ${}^{31}P$ SQ无气3.1044.6SQHe0.02560.0723SQHe4.2014.8MS/MSH20.002340.000451MS/MSO20.08041.03 ${}^{115}In$ SQ无气0.0002890.000957 ${}^{55}Mn$ SQ无气0.01500.0894SQHe0.0002510.000483MS/MSH20.001380.0289 ${}^{39}K$ SQ无气11.9131 ${}^{95}Mo$ SQ无气0.002610.00259SQHe17.756.2SQHe0.005290.00338MS/MSNH30.001800.00117		MS/MS	$O_2$	0.000752	0.00169		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.144	0.0830
SQHe7.3610.2SQHe2.4552.5MS/MSNH30.9054.84MS/MS $H_2$ 2.3251.0 $^{72}$ GeSQ无气0.01610.0661 $^{31}$ PSQ无气3.1044.6SQHe0.02560.0723SQHe4.2014.8MS/MSH20.002340.000451MS/MS $O_2$ 0.08041.03 $^{115}$ InSQ无气0.0002890.000957 $^{55}$ MnSQ无气0.01500.0894SQHe0.0002510.000483MS/MSH20.001380.0289 $^{39}$ KSQ无气11.9131 $^{95}$ MoSQ无气0.002610.00259SQHe17.756.2SQHe0.001800.001170.001800.00117	<sup>44</sup> Ca	SQ	无气	5.85	56.2	<sup>23</sup> Na	SQ	无气	8.25	56.0
MS/MS       NH <sub>3</sub> 0.905       4.84       MS/MS       H <sub>2</sub> 2.32       51.0 <sup>72</sup> Ge       SQ       无气       0.0161       0.0661 <sup>31</sup> P       SQ       无气       3.10       44.6         SQ       He       0.0256       0.0723       SQ       He       4.20       14.8         MS/MS       H <sub>2</sub> 0.00234       0.000451       MS/MS       O <sub>2</sub> 0.0804       1.03 <sup>115</sup> In       SQ       无气       0.000289       0.0000957 <sup>55</sup> Mn       SQ       无气       0.0150       0.0894         SQ       He       0.000289       0.0000483       MS/MS       H <sub>2</sub> 0.00138       0.0289 <sup>39</sup> K       SQ       无气       11.9       131 <sup>95</sup> Mo       SQ       无气       0.00251       0.00259 <sup>39</sup> K       SQ       He       17.7       56.2       SQ       He       0.00529       0.00338         MS/MS       O <sub>2</sub> 0.395       7.30       MS/MS       NH <sub>3</sub> 0.00180       0.00117		SQ	He	7.36	10.2		SQ	He	2.45	52.5
<sup>72</sup> Ge       SQ       无气       0.0161       0.0661 <sup>31</sup> P       SQ       无气       3.10       44.6         SQ       He       0.0256       0.0723       SQ       He       4.20       14.8         MS/MS       H2       0.00234       0.000451       MS/MS       O2       0.0804       1.03 <sup>115</sup> In       SQ       无气       0.000289       0.0000957 <sup>55</sup> Mn       SQ       无气       0.0150       0.0894         SQ       He       0.000289       0.0000444       SQ       He       0.00321       0.0321         MS/MS       H2       0.000251       0.0000483       MS/MS       H2       0.00138       0.0289 <sup>39</sup> K       SQ       无气       11.9       131 <sup>95</sup> Mo       SQ       无气       0.00251       0.00259         SQ       He       17.7       56.2       SQ       He       0.00529       0.00338         MS/MS       O2       0.395       7.30       MS/MS       NH3       0.00180       0.00117		MS/MS	NH <sub>3</sub>	0.905	4.84		MS/MS	$H_2$	2.32	51.0
SQ         He         0.0256         0.0723         SQ         He         4.20         14.8           MS/MS         H2         0.00234         0.000451         MS/MS         O2         0.0804         1.03 <sup>115</sup> In         SQ         无气         0.000289         0.0000957 <sup>55</sup> Mn         SQ         无气         0.0150         0.0894           SQ         He         0.000251         0.000483         SQ         He         0.00360         0.0321           MS/MS         H2         0.000251         0.0000483         MS/MS         H2         0.00138         0.0289 <sup>39</sup> K         SQ         无气         11.9         131 <sup>95</sup> Mo         SQ         无气         0.00259         0.00338           MS/MS         O2         0.395         7.30         MS/MS         NH3         0.00180         0.00117	<sup>72</sup> Ge	SQ	无气	0.0161	0.0661	<sup>31</sup> P	SQ	无气	3.10	44.6
MS/MS     H <sub>2</sub> 0.00234     0.000451     MS/MS     O <sub>2</sub> 0.0804     1.03 <sup>115</sup> In     SQ     无气     0.000289     0.000957 <sup>55</sup> Mn     SQ     无气     0.0150     0.0894       SQ     He     0.000895     0.000344     SQ     He     0.00860     0.0321       MS/MS     H <sub>2</sub> 0.000251     0.000483     MS/MS     H <sub>2</sub> 0.00138     0.0289 <sup>39</sup> K     SQ     无气     11.9     131 <sup>95</sup> Mo     SQ     无气     0.00259       SQ     He     17.7     56.2     SQ     He     0.00529     0.00338       MS/MS     O <sub>2</sub> 0.395     7.30     MS/MS     NH <sub>3</sub> 0.00180     0.00117		SQ	He	0.0256	0.0723		SQ	He	4.20	14.8
115In       SQ       无气       0.000289       0.0000957       55Mn       SQ       无气       0.0150       0.0894         SQ       He       0.000895       0.000344       SQ       He       0.00860       0.0321         MS/MS       H2       0.000251       0.000483       MS/MS       H2       0.00138       0.0289 <sup>39</sup> K       SQ       无气       11.9       131       95Mo       SQ       无气       0.00251       0.00259         SQ       He       17.7       56.2       SQ       He       0.00529       0.00338         MS/MS       O2       0.395       7.30       MS/MS       NH3       0.00180       0.00117		MS/MS	$H_2$	0.00234	0.000451		MS/MS	O <sub>2</sub>	0.0804	1.03
SQ         He         0.000895         0.000344         SQ         He         0.00860         0.0321           MS/MS         H2         0.000251         0.000483         MS/MS         H2         0.00138         0.0289 <sup>39</sup> K         SQ         无气         11.9         131 <sup>95</sup> Mo         SQ         无气         0.00259           SQ         He         17.7         56.2         SQ         He         0.00529         0.00338           MS/MS         O2         0.395         7.30         MS/MS         NH3         0.00180         0.00117	<sup>115</sup> In	SQ	无气	0.000289	0.0000957	<sup>55</sup> Mn	SQ	无气	0.0150	0.0894
MS/MS         H <sub>2</sub> 0.000251         0.000483         MS/MS         H <sub>2</sub> 0.00138         0.0289 <sup>39</sup> K         SQ         无气         11.9         131 <sup>95</sup> Mo         SQ         无气         0.00259         0.00259           SQ         He         17.7         56.2         SQ         He         0.00529         0.00338           MS/MS         O <sub>2</sub> 0.395         7.30         MS/MS         NH <sub>3</sub> 0.00180         0.00117		SQ	He	0.000895	0.000344		SQ	He	0.00860	0.0321
<sup>39</sup> K         SQ         无气         11.9         131 <sup>95</sup> Mo         SQ         无气         0.00259           SQ         He         17.7         56.2         SQ         He         0.00529         0.00338           MS/MS         O2         0.395         7.30         MS/MS         NH3         0.00180         0.00117		MS/MS	$H_2$	0.000251	0.0000483		MS/MS	$H_2$	0.00138	0.0289
SQ         He         17.7         56.2         SQ         He         0.00529         0.00338           MS/MS         O2         0.395         7.30         MS/MS         NH3         0.00180         0.00117	<sup>39</sup> K	SQ	无气	11.9	131	<sup>95</sup> Mo	SQ	无气	0.00261	0.00259
MS/MS O <sub>2</sub> 0.395 7.30 MS/MS NH <sub>3</sub> 0.00180 0.00117		SQ	He	17.7	56.2		SQ	He	0.00529	0.00338
		MS/MS	O <sub>2</sub>	0.395	7.30		MS/MS	NH3	0.00180	0.00117

表 3 不同质谱模式下各待测元素背景等效浓度和检出限

Table 3 Background equivalent concentration and detection limit obtained for different mass mode

表 3 可以看出,在 MS/MS 模式下 P、S、V、As、Cr、 Ti 均能与 O<sub>2</sub> 自发反应生成氧化物离子,可以利用此 反应消除干扰,BEC 和 DL 均得到明显改善。对于 Cr 元素的干扰元素为<sup>50</sup>Ti、<sup>50</sup>V 和<sup>50</sup>Fe;对于 K 元素 的干扰元素为<sup>40</sup>Ar 和<sup>40</sup>Ca; 对于 V 元素的干扰元素为 <sup>50</sup>Ti 和<sup>50</sup>Cr; 对于 Ti 元素的干扰元素为<sup>46</sup>Ca 和<sup>48</sup>Ca; 因此在 MS/MS 模式下 m/z 分别设置 Q<sub>1</sub>=30/Q<sub>2</sub> =47, Q<sub>1</sub>=32/Q<sub>2</sub>=48, Q<sub>1</sub>=51/Q<sub>2</sub>=67, Q<sub>1</sub>=75/Q<sub>2</sub>=91, Q<sub>1</sub>=52/Q<sub>2</sub>=68, Q<sub>1</sub>=47/Q<sub>2</sub>=63,将 P<sup>+</sup>、S<sup>+</sup>、V<sup>+</sup>、As<sup>+</sup>、  $Cr^+$ 与 Ti<sup>+</sup>反应生成氧化物,利用 O<sub>2</sub> 质量转移法进行 测定。由于 Cs<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>均不与 O<sub>2</sub> 自发发生反应,所以 在 MS/MS 模式下 m/z 分别设置 Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=133, Q<sub>1</sub>= Q<sub>2</sub>=39,利用 O<sub>2</sub> 原位质量法消除干扰。

NH<sub>3</sub> 中加入一定量的 He 气作为缓冲气, 最易与 金属离子形成团簇离子<sup>[25]</sup>, 适合消除金属离子的干 扰。本试验混合了 1 mL/min 的 He 气。对于元素 B、Ba、Fe、Co、Ni、Ca、Mo、Li、Mg 的 BEC 和 DL 均得到明显改善表明干扰得到消除。由于 Ba<sup>+</sup>、Ca<sup>+</sup>、 Mo<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Mg<sup>+</sup>均不与NH<sub>3</sub>发生反应形成团簇离子, 对于Ba元素的干扰元素为<sup>136</sup>Xe和<sup>134</sup>Xe;对于Fe元 素的干扰元素为<sup>54</sup>Cr和<sup>58</sup>Ni;对于Ni元素的干扰元 素为<sup>64</sup>Zn和<sup>58</sup>Fe;对于Ca元素的干扰元素为<sup>40</sup>Cr;对 于Mo元素的干扰元素为<sup>98</sup>Ru和<sup>96</sup>Zr;所以本试验 m/z分别设置Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=137,Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=44,Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=95, Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=7,Q<sub>1</sub>=Q<sub>2</sub>=24,利用NH<sub>3</sub>原位质量法消除干 扰进行测定;而B<sup>+</sup>、Fe<sup>+</sup>、Co<sup>+</sup>、Cu<sup>+</sup>、Ni<sup>+</sup>能与NH3 发生反应形成多种团簇离子,而且团簇离子<sup>11</sup>BNH (<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>、<sup>56</sup>Fe(<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>、<sup>59</sup>Co(<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>、<sup>63</sup>Cu (<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>、Ni(14NH3)3<sup>+</sup>附近无干扰且离子丰度能 完全满足测定要求,因此本试验对于B<sup>+</sup>、Fe<sup>+</sup>、Co<sup>+</sup>、 Cu<sup>+</sup>和Ni<sup>+</sup>的测定,m/z分别设置Q<sub>1</sub>=11/Q<sub>2</sub>=60, Q<sub>1</sub>=56/Q<sub>2</sub>=90,Q<sub>1</sub>=59/Q<sub>2</sub>=93,Q<sub>1</sub>=63/Q<sub>2</sub>=97,Q1=60/ Q2=94利用NH<sub>3</sub>质量转移法消除干扰。

#### 2.3 校准曲线与检出限

表 4 结果表明 30 个元素的线性关系良好, 相关 系数 R<sup>2</sup>≥0.9991。检出限是指某一方法在给定的置 信水平上, 能够检出被测物质的最小浓度或最小质 量。方法的灵敏度越高, 精密度越好, 检出限就越 低。检出限是方法灵敏度和精密度的综合指标, 也是 评价仪器性能及分析方法的主要技术指标。本试验

表 4 校准曲线参数与检出限

 Table 4
 The allocation of internal standard element and the detection limit

元素	内标	线性范围(μg·L <sup>-1</sup> )	相关系数(R <sup>2</sup> )	检出限(mg·kg <sup>-1</sup> )
Κ	Sc	0.0~1000	1.0000	0.395
Al	Sc	0.0~100	0.9993	0.987
в	Sc	0.0~100	0.9995	0.159
Mg	Sc	0.0~1000	0.9996	0.0512
Na	Sc	0.0~1000	0.9997	2.32
Р	Sc	0.0~1000	1.0000	0.0804
Zn	Sc	0.0~1000	1.0000	0.0693
Ca	Sc	0.0~1000	0.9998	0.905
Li	Sc	0.0~100	0.9999	0.00214
Mn	Sc	0.0~1000	0.9997	0.00138
S	ScO	0.0~1000	0.9998	1.40
Cr	ScO	0.0~100	0.9999	0.0130
Ti	ScO	0.0~100	0.9999	0.0174
V	ScO	0.0~100	1.0000	0.0104
Co	$\mathrm{Sc(NH_3)}_2$	0.0~100	0.9988	0.00251
Cu	$\mathrm{Sc(NH_3)}_2$	0.0~1000	0.9997	0.0319
Ni	$\mathrm{Sc(NH_3)}_2$	0.0~100	0.9992	0.144
Fe	$\mathrm{Sc(NH_3)}_2$	0.0~1000	1.0000	0.0380
Pb	Bi	0.0~100	0.9996	0.0148
Мо	YNH <sub>3</sub>	0.0~100	0.9999	0.00180
Ge	Y	0.0~100	0.9993	0.00234
Sr	Y	0.0~100	1.0000	0.00333
Se	Y	0.0~100	1.0000	0.0167
As	YO	0.0~100	1.0000	0.0179
Cs	Rh	0.0~100	0.9999	0.000752
Ва	Rh	0.0~100	0.9991	0.0127
Sn	Rh	0.0~100	0.9998	0.00702
Sb	Rh	0.0~100	0.9997	0.00277
Cd	Rh	0.0~100	0.9996	0.00167
In	Rh	0.0~100	0.9999	0.000251

中各元素的检出限为 0.000251~2.322 mg/kg。

选择<sup>45</sup> Sc、<sup>89</sup> Y、<sup>103</sup> Rh、<sup>209</sup> Bi 为内标元素(ISTD)。 是根据样品中不含有该元素,待测元素与内标元素在 等离子体中的行为相似为前提,且电离电位相近、与 分析元素质量接近、化学特征相似为原则<sup>[26]</sup>进行挑 选。这 4 种内标元素涵盖了大、中、小三个元素质量 范围,且电离电位和化学特征与待测元素相近。

#### 2.4 准确度与重复性

表 5 列出了所有元素的加标结果, 11 次重复分析的加标回收率在 95.50%~104.35% 之间, RSD ≤ 4.03%, 表明方法的准确性好, 具有优异的重复性。

表 5 加标样品的加标回收率与重复性(n=11) Table 5 The spike recovery and reproducibility of the spiked sample (n=11)

元素加标量(µg·L <sup>-1</sup> )測定值(µg·L <sup>-1</sup> )RSD(%)回收率(%)K100102.44±11.303.79102.4Al2019.22±1.302.6796.1B2020.05±0.233.01100.2Mg10095.50±11.282.1995.5Na10097.34±12.843.1297.3P100103.00±8.053.94103.0Zn10096.60±1.161.5596.6Ca100104.21±13.652.03104.2Li2019.16±1.652.4495.8Mn100101.62±5.121.81101.6S10095.63±9.142.1195.6Cr2019.76±0.131.5698.8Ti2020.12±0.121.78100.6V2020.24±1.192.02101.2Co2019.56±0.712.5697.8Cu10099.40±6.623.0799.4Ni2020.73±0.121.94103.7Fe100102.06±9.621.66102.1Pb2019.30±1.353.4596.5Ge2020.09±0.724.03100.4Sr2020.11±2.012.64103.6Cs2020.12±1.072.06100.9Ba2020.19±1.072.06100.9Sh2020.12±1.012.44103.6Cd2019.54±2.131.5697.9Sb <th></th> <th></th> <th></th> <th></th> <th></th>					
K100 $102.44\pm 11.30$ $3.79$ $102.4$ Al20 $19.22\pm 1.30$ $2.67$ $96.1$ B20 $20.05\pm 0.23$ $3.01$ $100.2$ Mg $100$ $95.50\pm 11.28$ $2.19$ $95.5$ Na $100$ $97.34\pm 12.84$ $3.12$ $97.3$ P $100$ $103.00\pm 8.05$ $3.94$ $103.0$ Zn $100$ $96.60\pm 1.16$ $1.55$ $96.6$ Ca $100$ $104.21\pm 13.65$ $2.03$ $104.2$ Li20 $19.16\pm 1.65$ $2.44$ $95.8$ Mn $100$ $101.62\pm 5.12$ $1.81$ $101.6$ S $100$ $95.63\pm 9.14$ $2.11$ $95.6$ Cr20 $19.76\pm 0.13$ $1.56$ $98.8$ Ti $20$ $20.12\pm 0.12$ $1.78$ $100.6$ V $20$ $20.24\pm 1.19$ $2.02$ $101.2$ Co $20$ $19.56\pm 0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu $100$ $99.40\pm 6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni $20$ $20.73\pm 0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe $100$ $102.06\pm 9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb $20$ $19.64\pm 1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo $20$ $19.30\pm 1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge $20$ $20.09\pm 0.72$ $4.03$ $100.4$ Sr $20$ $20.17\pm 2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba $20$ $20.17\pm 2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba $20$ $20.19\pm 2.13$ $1.56$ <	元素	加标量(µg·L <sup>-1</sup> )	测定值(μg·L <sup>-1</sup> )	RSD(%)	回收率(%)
Al20 $19.22\pm1.30$ $2.67$ $96.1$ B20 $20.05\pm0.23$ $3.01$ $100.2$ Mg100 $95.50\pm11.28$ $2.19$ $95.5$ Na100 $97.34\pm12.84$ $3.12$ $97.3$ P100 $103.00\pm8.05$ $3.94$ $103.0$ Zn100 $96.60\pm1.16$ $1.55$ $96.6$ Ca100 $104.21\pm13.65$ $2.03$ $104.2$ Li20 $19.16\pm1.65$ $2.44$ $95.8$ Mn100 $101.62\pm5.12$ $1.81$ $101.6$ S100 $95.63\pm9.14$ $2.11$ $95.6$ Cr20 $20.12\pm0.12$ $1.78$ $100.6$ V20 $20.24\pm1.19$ $2.02$ $101.2$ Co20 $19.56\pm0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu100 $99.40\pm6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni20 $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe100 $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo20 $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se20 $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se20 $19.61\pm0.72$ $2.64$ $103.6$ Cs $20$ $20.71\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.71\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.19\pm0.72$ $4.45$ $98.2$ Cd $20$ $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd $20$ $19.64\pm2.0$	K	100	102.44±11.30	3.79	102.4
B20 $20.05\pm0.23$ $3.01$ $100.2$ Mg100 $95.50\pm11.28$ $2.19$ $95.5$ Na100 $97.34\pm12.84$ $3.12$ $97.3$ P100 $103.00\pm8.05$ $3.94$ $103.0$ Zn100 $96.60\pm1.16$ $1.55$ $96.6$ Ca100 $104.21\pm13.65$ $2.03$ $104.2$ Li20 $19.16\pm1.65$ $2.44$ $95.8$ Mn100 $101.62\pm5.12$ $1.81$ $101.6$ S100 $95.63\pm9.14$ $2.11$ $95.6$ Cr20 $19.76\pm0.13$ $1.56$ $98.8$ Ti20 $20.12\pm0.12$ $1.78$ $100.6$ V20 $20.24\pm1.19$ $2.02$ $101.2$ Co20 $19.56\pm0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu $100$ $99.40\pm6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni $20$ $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe $100$ $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb $20$ $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo $20$ $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se $20$ $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se $20$ $19.59\pm2.13$ $1.56$ $97.9$ Ba $20$ $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba $20$ $20.19\pm0.72$ $2.45$ $98.2$ Cd $20$ $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd $20$ $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd $20$ <td>Al</td> <td>20</td> <td>19.22±1.30</td> <td>2.67</td> <td>96.1</td>	Al	20	19.22±1.30	2.67	96.1
Mg100 $95.50\pm11.28$ $2.19$ $95.5$ Na100 $97.34\pm12.84$ $3.12$ $97.3$ P100 $103.00\pm8.05$ $3.94$ $103.0$ Zn100 $96.60\pm1.16$ $1.55$ $96.6$ Ca100 $104.21\pm13.65$ $2.03$ $104.2$ Li20 $19.16\pm1.65$ $2.44$ $95.8$ Mn100 $101.62\pm5.12$ $1.81$ $101.6$ S100 $95.63\pm9.14$ $2.11$ $95.6$ Cr20 $19.76\pm0.13$ $1.56$ $98.8$ Ti20 $20.12\pm0.12$ $1.78$ $100.6$ V20 $20.24\pm1.19$ $2.02$ $101.2$ Co20 $19.56\pm0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu100 $99.40\pm6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni20 $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe100 $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo20 $19.30\pm1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge20 $20.09\pm0.72$ $4.03$ $100.4$ As $20$ $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs $20$ $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba $20$ $20.17\pm2.19$ $1.56$ $97.9$ Sb $20$ $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd $20$ $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd $20$ $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd $20$ $1$	В	20	20.05±0.23	3.01	100.2
Na100 $97.34\pm12.84$ $3.12$ $97.3$ P100 $103.00\pm8.05$ $3.94$ $103.0$ Zn100 $96.60\pm1.16$ $1.55$ $96.6$ Ca100 $104.21\pm13.65$ $2.03$ $104.2$ Li20 $19.16\pm1.65$ $2.44$ $95.8$ Mn100 $101.62\pm5.12$ $1.81$ $101.6$ S100 $95.63\pm9.14$ $2.11$ $95.6$ Cr20 $19.76\pm0.13$ $1.56$ $98.8$ Ti20 $20.12\pm0.12$ $1.78$ $100.6$ V20 $20.24\pm1.19$ $2.02$ $101.2$ Co20 $19.56\pm0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu100 $99.40\pm6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni20 $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe100 $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo20 $19.30\pm1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge20 $20.09\pm0.72$ $4.03$ $100.4$ Sr20 $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs20 $20.71\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.17\pm2.19$ $1.56$ $97.9$ Sb20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.64\pm2.02$ <	Mg	100	95.50±11.28	2.19	95.5
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Na	100	97.34±12.84	3.12	97.3
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Р	100	$103.00 \pm 8.05$	3.94	103.0
Ca100 $104.21\pm13.65$ 2.03 $104.2$ Li20 $19.16\pm1.65$ $2.44$ $95.8$ Mn100 $101.62\pm5.12$ $1.81$ $101.6$ S100 $95.63\pm9.14$ $2.11$ $95.6$ Cr20 $19.76\pm0.13$ $1.56$ $98.8$ Ti20 $20.12\pm0.12$ $1.78$ $100.6$ V20 $20.24\pm1.19$ $2.02$ $101.2$ Co20 $19.56\pm0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu100 $99.40\pm6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni20 $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe100 $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo20 $19.30\pm1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge20 $20.09\pm0.72$ $4.03$ $100.4$ Sr20 $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se20 $19.85\pm3.18$ $3.01$ $104.4$ As20 $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs20 $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.19\pm1.07$ $2.06$ $100.9$ Sn20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.64\pm1.99$ $3.01$ $99.3$ In20 $20.87\pm0.93$ $1.36$ $104.4$	Zn	100	96.60±1.16	1.55	96.6
Li20 $19.16\pm1.65$ $2.44$ $95.8$ Mn100 $101.62\pm5.12$ $1.81$ $101.6$ S100 $95.63\pm9.14$ $2.11$ $95.6$ Cr20 $19.76\pm0.13$ $1.56$ $98.8$ Ti20 $20.12\pm0.12$ $1.78$ $100.6$ V20 $20.24\pm1.19$ $2.02$ $101.2$ Co20 $19.56\pm0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu100 $99.40\pm6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni20 $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe100 $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo20 $19.30\pm1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge20 $20.09\pm0.72$ $4.03$ $100.4$ Sr20 $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se20 $19.85\pm3.18$ $3.01$ $104.4$ As20 $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs20 $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.19\pm1.07$ $2.06$ $100.9$ Sn20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.86\pm1.99$ $3.01$ $99.3$ In20 $20.87\pm0.93$ $1.36$ $104.4$	Ca	100	104.21±13.65	2.03	104.2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Li	20	19.16±1.65	2.44	95.8
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Mn	100	101.62±5.12	1.81	101.6
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	S	100	95.63±9.14	2.11	95.6
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Cr	20	19.76±0.13	1.56	98.8
V20 $20.24\pm1.19$ $2.02$ $101.2$ Co20 $19.56\pm0.71$ $2.56$ $97.8$ Cu100 $99.40\pm6.62$ $3.07$ $99.4$ Ni20 $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe100 $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo20 $19.30\pm1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge20 $20.09\pm0.72$ $4.03$ $100.4$ Sr20 $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se20 $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs20 $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.19\pm1.07$ $2.06$ $100.9$ Sn20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.64\pm1.99$ $3.01$ $99.3$ In20 $20.87\pm0.93$ $1.36$ $104.4$	Ti	20	20.12±0.12	1.78	100.6
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	V	20	20.24±1.19	2.02	101.2
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Co	20	19.56±0.71	2.56	97.8
Ni20 $20.73\pm0.12$ $1.94$ $103.7$ Fe100 $102.06\pm9.62$ $1.66$ $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ $2.68$ $98.2$ Mo20 $19.30\pm1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge20 $20.09\pm0.72$ $4.03$ $100.4$ Sr20 $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se20 $19.85\pm3.18$ $3.01$ $104.4$ As20 $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs20 $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.19\pm1.07$ $2.06$ $100.9$ Sh20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.86\pm1.99$ $3.01$ $99.3$ In20 $20.87\pm0.93$ $1.36$ $104.4$	Cu	100	99.40±6.62	3.07	99.4
Fe100 $102.06\pm9.62$ 1.66 $102.1$ Pb20 $19.64\pm1.02$ 2.68 $98.2$ Mo20 $19.30\pm1.35$ $3.45$ $96.5$ Ge20 $20.09\pm0.72$ $4.03$ $100.4$ Sr20 $19.61\pm0.22$ $2.56$ $99.2$ Se20 $19.85\pm3.18$ $3.01$ $104.4$ As20 $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs20 $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.19\pm1.07$ $2.06$ $100.9$ Sn20 $19.59\pm2.13$ $1.56$ $97.9$ Sb20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.86\pm1.99$ $3.01$ $99.3$ In20 $20.87\pm0.93$ $1.36$ $104.4$	Ni	20	20.73±0.12	1.94	103.7
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Fe	100	$102.06 \pm 9.62$	1.66	102.1
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Pb	20	19.64±1.02	2.68	98.2
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Mo	20	19.30±1.35	3.45	96.5
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ge	20	20.09±0.72	4.03	100.4
Se20 $19.85\pm3.18$ $3.01$ $104.4$ As20 $20.71\pm2.01$ $2.64$ $103.6$ Cs20 $20.17\pm2.19$ $1.59$ $100.9$ Ba20 $20.19\pm1.07$ $2.06$ $100.9$ Sn20 $19.59\pm2.13$ $1.56$ $97.9$ Sb20 $19.64\pm2.02$ $2.45$ $98.2$ Cd20 $19.86\pm1.99$ $3.01$ $99.3$ In20 $20.87\pm0.93$ $1.36$ $104.4$	Sr	20	19.61±0.22	2.56	99.2
As         20         20.71±2.01         2.64         103.6           Cs         20         20.17±2.19         1.59         100.9           Ba         20         20.19±1.07         2.06         100.9           Sn         20         19.59±2.13         1.56         97.9           Sb         20         19.64±2.02         2.45         98.2           Cd         20         19.86±1.99         3.01         99.3           In         20         20.87±0.93         1.36         104.4	Se	20	$19.85 \pm 3.18$	3.01	104.4
Cs2020.17±2.191.59100.9Ba2020.19±1.072.06100.9Sn2019.59±2.131.5697.9Sb2019.64±2.022.4598.2Cd2019.86±1.993.0199.3In2020.87±0.931.36104.4	As	20	20.71±2.01	2.64	103.6
Ba         20         20.19±1.07         2.06         100.9           Sn         20         19.59±2.13         1.56         97.9           Sb         20         19.64±2.02         2.45         98.2           Cd         20         19.86±1.99         3.01         99.3           In         20         20.87±0.93         1.36         104.4	Cs	20	20.17±2.19	1.59	100.9
Sn         20         19.59±2.13         1.56         97.9           Sb         20         19.64±2.02         2.45         98.2           Cd         20         19.86±1.99         3.01         99.3           In         20         20.87±0.93         1.36         104.4	Ва	20	20.19±1.07	2.06	100.9
Sb         20         19.64±2.02         2.45         98.2           Cd         20         19.86±1.99         3.01         99.3           In         20         20.87±0.93         1.36         104.4	Sn	20	19.59±2.13	1.56	97.9
Cd         20         19.86±1.99         3.01         99.3           In         20         20.87±0.93         1.36         104.4	Sb	20	19.64±2.02	2.45	98.2
In 20 20.87±0.93 1.36 104.4	Cd	20	19.86±1.99	3.01	99.3
	In	20	20.87±0.93	1.36	104.4

#### 2.5 样品分析

分别对来自国内不同地区各大超市的大米进行 测定,每种大米重复测定3次。表6显示5种大米 中的P、S、K、Mg含量较高,而重金属元素Cr、As、 Cd、Pb处于较低水平,低于国家标准限量,符合GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》<sup>27]</sup>。

## 3 结论

本文建立了基于电感耦合等离子体串联质谱技 术测定大米中 30 种微量元素含量的分析方法。样 品的预处理过程简单快速,在 MS/MS 模式下向 CRC 中分别加入 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>和 NH<sub>3</sub>,利用目标离子与反

元素	大米1 mg·kg <sup>-1</sup>	大米2 mg·kg <sup>-1</sup>	大米3 mg·kg <sup>-1</sup>	大米4 mg·kg <sup>-1</sup>	大米5 mg·kg <sup>-1</sup>
Li		0.00161±0.03	_	_	_
В	0.241±0.04	0.501±0.06	0.331±0.01	$0.28{\pm}0.02$	$0.0207 \pm 0.06$
Na	$5.04 \pm 0.70$	24.4±2.10	$1.14{\pm}0.83$	7.28±0.34	$2.49{\pm}0.66$
Mg	55.3±9.93	74.0±5.12	89.5±6.84	53.7±8.97	$60.8 \pm 6.07$
Al	0.261±0.11	$0.141 \pm 0.01$	—	—	—
K	623±19.31	659±25.86	736±8.44	534±10.01	548±23.11
Ca	54.1±0.028	48.3±0.90	49.3±0.56	50.0±1.67	47.9±5.07
Р	453±5.86	489±22.33	527±12.45	408±13.67	449±4.16
S	526±4.31	540±6.44	623±9.76	447±10.10	515±15.34
Ti	_	_	_	_	_
V	0.00104±0.27	0.00251±0.18	_	0.0039±0.12	0.000151±0.10
Cr	0.0423±4.31	$0.524 \pm 0.27$	_	$0.034 \pm 0.09$	$0.0558 \pm 0.23$
Mn	10.6±0.51	8.42±0.43	9.53±0.025	10.1±1.13	10.4±2.13
Ni	$0.105 \pm 0.08$	0.531±0.60	0.13±0.0060	0.0614±0.50	0.136±0.34
Cu	1.55±0.66	2.31±0.28	3.15±0.0049	1.26±0.32	$1.72 \pm 0.41$
Fe	2.22±0.32	4.79±0.73	$2.32 \pm 0.0029$	1.75±0.37	2.34±0.016
Co	0.00444±0.12	0.0156±0.14	$0.00612 \pm 0.065$	0.00266±0.19	0.00468±0.13
Zn	12.5±0.11	14.8±0.10	11.9±0.043	10.4±0.25	13.6±0.03
Ge	$0.000384 \pm 0.78$	$0.000995 \pm 0.18$	$0.00126 \pm 0.0011$	_	$0.000496 \pm 0.09$
Se	$0.0283 \pm 0.37$	$0.0343 \pm 0.40$	0.0224±0.012	0.0198±0.06	$0.0194 \pm 0.03$
Sr	0.129±0.10	0.128±0.84	0.133±0.059	0.137±0.02	0.0994±0.13
As	0.117±0.99	0.135±0.46	0.112±0.057	$0.0929 \pm 0.02$	0.104±0.83
Мо	0.386±0.17	0.513±0.06	0.461±0.12	0.256±0.10	0.458±0.56
Cd	$0.00184 \pm 0.18$	$0.00472 \pm 0.49$	$0.0281 \pm 0.0018$	$0.00816 \pm 0.34$	$0.00467 \pm 0.29$
In	—	—	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—
Sb	—	—	—	—	—
Cs	$0.000748 \pm 0.12$	0.000721±0.39	0.00547±0.11	_	_
Ba	0.0473±0.69	0.0546±0.27	0.191±0.65	0.035±0.43	0.0421±0.14
Pb	0.00252±0.18	$0.0172 \pm 0.15$	0.00282±0.16	0.0059±0.29	$0.00871 \pm 0.14$

表 6 样品分析结果 Table 6 Analytical results of samples

注:"—"代表未检出。

应气发生质量转移,消除分析过程中的质谱干扰,并加入内标元素稳定各元素的质谱信号。该方法的检出限在 0.000251~2.322 mg/kg 范围内。加标回收率在 95.50%~104.35% 之间,相对标准偏差 RSD < 4.03%。通过对实际样品进行分析发现所分析的 5种大米中 P、S、K、Mg 含量较高,重金属元素 Cr、As、Cd、Pb 处于较低水平。本研究所建立的方法具有灵敏度和准确度高的特点,为大米中多种无机微量元素的分析提供了一种新方法。

#### 参考文献

[1] 王力波, 田忠静, 王金辉. 我国稻谷的种植及消费情况概况 [J]. 中国农业信息, 2013(11): 201. [WANG L B, TIAN Z J, WANG J H, et al. General situation of rice planting and consumption in China[J]. China Agricultural Informatics, 2013(11): 201.]

[2] 于衍霞, 鲁战会, 安红周, 等. 中国米制品加工学科发展报告 [J]. 中国粮油学报, 2011, 26(1): 1-10. [YUYX, LUZH, ANH Z, et al. Report on the development of rice products processing in China[J]. Chinese Journal of Cereals and Oils, 2011, 26(1): 1-10.]

[3] 陆姗姗, 毕颖, 李辉. 我国大米重金属污染现状及检测技术 进展[J]. 农业技术与装备, 2020(5): 9-10. [LUSS, BIY, LIH. Status quo of heavy metal pollution in rice and progress of detection technology in China[J]. Agricultural Technology and Equipment, 2020(5): 9–10. ]

[4] 任韧, 龚立科, 王妹婷, 等. 杭州产大米中重金属污染状况调查及暴露风险评估 [J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(12): 1516-1519, 1528. [REN R, GONG L K, WANG S T, et al. Investigation and exposure risk assessment of heavy metal pollution in rice grown in Hangzhou [J]. Chinese Journal of Health Inspection, 2020, 30(12): 1516-1519, 1528.]

[5] 张静, 施向东, 吕忠其, 等. 2019 年南宁市种植稻米重金属污染监测结果 [J]. 食品安全导刊, 2020(3):93-95. [ZHANG J, SHI X D, LU Z Q, et al. Monitoring results of heavy metal pollution of rice in Nanning in 2019[J]. Food Safety Guide, 2020(3): 93-95.]

[6] 章焱, 韦燕燕, 顾明华. 中国市售大米重金属含量及健康风 险评估[J]. 食品工业, 2020, 41(11): 332-335. [QIN Y, WEI Y Y, GU M H. Heavy metal content and health risk assessment of rice sold in China[J]. Food Industry, 2020, 41(11): 332-335.]

[7] 李喆,赵岚,陈彦凤,等.大米中重金属检测技术研究进展 [J]. 食品工业, 2018, 39(2): 251-255. [LI J, ZHAO L, CHEN Y F, et al. Research Progress on detection technology of heavy metals in Rice[J]. Food Industry, 2018, 39(2): 251-255.]

[8] WANG Z R, WEI F X, LIU Y Q, et al. Application of electroanalytical chemistry in the detection of heavy metal ions[J]. Hebei Industrial Science and Technology, 2015, 32(1): 55–63.

[9] 于振,李建科,李梦颖,等.食品中微量硒测定方法研究进展 [J].食品工业科技,2012,33(18):371-377. [YUZ,LIJK,LIM

Y, et al. Progress in determination of trace Selenium in food[J]. Food Industry Technology, 2012, 33(18); 371-377.]

[10] 胡二曼. 重金属检测仪溯源方法与标准物质的研制 [D]. 长沙: 湖南师范大学, 2018. [HU E M. Traceability method of heavy metal detector and development of reference material[D]. Changsha, Hunan Normal University, 2018.]

[11] LI Y, LU J, GU L L, et al. Determination of selenium in Tartary Buckwheat by UV spectrophotometry[J]. GuiZhou Agricultural Sciences, 2013, 41(8): 79–84.

[12] SONG Z R, CHEN X L, XIONG Q R. Determination and analysis of seven trace elements in Angelica sinensis from different habitats[J]. Inspection and Testing in China, 2019, 27(2): 39–40,16.

[13] LUO F L, YANG C, LIN Q L, et al. Comparison of determination of cadmium in rice by atomic absorption spectrometry and rapid detection of heavy metals[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2016, 24(3): 59–61.

[14] WU G H, CHEN A T, LI L. Application of atomic absorption spectrometry in the analysis of trace elements and heavy metals in Chinese herbal medicine[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2012, 26(6): 615–623.

[15] ZHENG P. Application of atomic absorption spectrometry in the detection of heavy metals in food[J]. Agriculture and Technology, 2020, 40(8): 36–37.

[16] WANG Z Q, LIANG J Y, LI WJ, et al. Microwave digestion combined with ICP-OES and ICP-MS to determine the content of various mineral elements in chia seeds [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(24): 194–198.

[17] 冯婷婷, 但茜, 高敏, 等. ICP-MS 测定贵州地区大米中 Pd、 Cd、As 元素的含量及安全评估 [J]. 广州化工, 2020, 48(14): 108-110. [FENG T T, DAN Q, GAO M, et al. ICP-MS determination of Pd, Cd, As in rice in Guizhou area and safety assessment [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(14): 108-110.]

[18] O A F, ZHANG T, LIANG LL. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) determination of 9 heavy metal elements in livestock and poultry meat [J/OL]. Science and

Technology of Food Industry: 1–18[2021-02-20]. http://kns. cnki.net/kcms/detail /11.17 59 .ts.20200914.1448.016.html.

[19] 王征. 四极杆碰撞/反应池研制及工作条件研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014. [WANG Z. Development and working conditions of quadrupole collision/reaction cell[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.]

[20] MIN S C, RYU J S, PARK H Y et al. Precisedetermination of the lithium isotope ratio in geologi-cal samples using MC-ICP-MS with cool plasma[J]. J Anal Atom Spectrom, 2013, 28(4): 505–509.

[21] BARELA P S, SILVA N A, PEREIRA J S F, et al. Microwave-assisted digestion using diluted nitricacid for further trace elements determination inbiodiesel by SF-ICP-MS[J]. Fuel, 2017, 204: 85–90.

[22] DEXTER M A, REID H J, SHARP B L. The effect of ion energy on reactivity and species selectivity in hexapole collision/reaction cell ICP-MS[J]. J Anal Atom Spectrom, 2002, 17(7): 676–681.

[23] WU Y, WANG Y, MENG Q Z. Determination of trace elements in northeast rice by ICP-AES with microwave digestion[J]. The Food Industry, 2018, 39(2): 324–327.

[24] 张萍, 刘宏伟. 基于 ICP-MS/MS 技术测定食用植物油中 22 种 微量 元素 [J]. 中 国 食 品 学 报, 2019, 19(12): 250-257. [ZHANG P, LIU H W. Determination of 22 trace elements in edible vegetable oil by ICP-MS/MS[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(12): 250-257.]

[25] 杨雯懿, 郝婧, 田佳于, 等. 利用 ICP-MS/MS 测定白酒中无 机元素的主成分分析及聚类分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 257-263. [YANG W Y, HAO J, TIAN J Y, et al. Principal Component analysis and cluster analysis for the determination of inorganic elements in liquor by ICP-QQQ[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(3): 257-263.]

[26] CAO D, XU X, XUE S, et al. An in situ derivatization combined with magnetic ionic liquid-based fast dispersive liquid-liquid microextraction for determination of biogenic amines in food samples[J]. Talanta, 2019, 199: 212–219.

[27] GB 2762-2017《食品安全国家标准食品中污染物限量》 [J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(3): 329-340 [GB 2762-2017 "National food safety standard limits of contaminants in foods"[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(3): 329-340.]