

超级微波消解—电感耦合等离子体质谱法 测定豆奶粉中镍的含量

Determination of nickel in soy milk powder by ultra-wave
digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

薛敏敏¹ 刘芳芳¹ 张帆^{2,3} 唐吉旺¹

XUE Min-min¹ LIU Fang-fang¹ ZHANG Fan^{2,3} TANG Ji-wang¹

袁列江¹ 吴海智¹ 朱礼¹ 郭星辛¹

YUAN Lie-jiang¹ WU Hai-zhi¹ ZHU Li¹ GUO Xing-xin¹

(1. 湖南省产商品质量检验研究院, 湖南 长沙 410007; 2. 长沙环境保护职业技术学院,

湖南 长沙 410004; 3. 湖南省检验检疫科学技术研究院, 湖南 长沙 410004)

(1. Hunan Testing Institute of Product and Commodity Supervision, Changsha, Hunan 410007, China;

2. Changsha Environmental Protection College, Changsha, Hunan 410004, China;

3. Hunan Academy of Science and Technology for Inspection and Quarantine, Changsha, Hunan 410004, China)

摘要:目的:为市售豆奶粉中镍污染风险防控提供技术支持。**方法:**以浓硝酸为消解液,利用超级微波消解进行前处理,以铑元素作为内标物消除基质干扰,在动能甄别模式(KED)下利用电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍元素的含量,并对超级微波消解条件与 ICP-MS 工作条件进行了优化。**结果:**该方法的标准曲线在 0~10 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内线性关系良好,相关系数为 0.999 9,检出限为 0.002 mg/kg,加标回收率为 94.5%~100.6%,相对标准偏差为 1.8%~2.3%;用豆奶粉中镍质控样(ZKQC5210)对该方法进行准确性验证,结果在证书标定范围内。**结论:**该方法准确可靠,适用于豆奶粉中镍含量的测定。

关键词:豆奶粉;镍;超级微波消解;电感耦合等离子体质谱法

Abstract: **Objective:** This study aimed to provides technical support for the risk prevention and control of nickel contamination in market soy milk powder. **Methods:** With concentrated nitric acid as digestion solution, the ultra-wave digestion was utilized for preprocessing, and then the ICP-MS, with Rhodium as internal standard to eliminate matrix interference and in the KED mode,

was used to determine the content of nickel in soybean milk powder. Moreover, the conditions for ultra-wave digestion and ICP-MS were also optimized. **Results:** The linear relationship of the standard curves was located within the mass concentration of 0~10 $\mu\text{g/L}$, with correlation coefficient of 0.999 9, and the detection limit was 0.002 mg/kg. The recovery percent ranged from 94.5% to 100.6% and the relative standard deviation (RSD) was 1.8%~2.3%. The proposed method was validated on the quality control sample of soy milk powder (ZKQC5210) and the determination result was in the certification scope. **Conclusion:** The proposed method was correct and reliable, so it was suitable for the determination of the nickel content in soybean milk powder.

Keywords: soybean milk powder; nickel; ultra-wave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry

豆奶粉是由大豆和乳品等主要原料生产加工而成的粉状食品,含有丰富的维生素、矿物质以及膳食纤维、大豆低聚糖等营养成分^[1-3]。但是豆奶粉中可能会存在镍污染现象,一方面,大豆作为豆奶粉的主要原料,对镍等重金属元素具有显著的富集作用,镍元素容易通过大豆进入到豆奶粉中;另一方面,豆奶粉的添加物以及磨浆、加热灭酶、浓缩、喷雾干燥等生产加工过程中也可能引入镍元素。过多镍元素会导致心血管和肾脏疾病^[4-7],影响人体健康。

镍元素常用的检测方法有原子荧光光谱法^[8-9]、原子吸收光谱法^[10-11]、电感耦合等离子体发射光谱法^[12]和

作者简介:薛敏敏,女,湖南省产商品质量检验研究院工程师,硕士。

通信作者:刘芳芳(1988—),女,湖南省产商品质量检验研究院工程师,硕士。E-mail:472519564@qq.com

收稿日期:2021-12-11

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[13-14]等。GB 5009.138—2017《食品安全国家标准 食品中镍的测定》中规定,食品中镍元素的检测使用石墨炉原子吸收光谱法,该方法受载气、样品酸度影响较大,且空心阴极灯使用寿命有限,稳定性较差。原子荧光光谱法与原子吸收光谱法类似,且对于复杂基体的样品测定较为困难。电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法均采用ICP为离子源,在灵敏度、检出限、线性范围等方面具有显著优势,且样品制备简单,检测结果稳定,适合批量样品检测,而电感耦合等离子体质谱法较电感耦合等离子体发射光谱法具有更高的灵敏度和更低的检出限^[15-16]。尽管ICP-MS已被广泛应用于环境检测和食品分析等领域,但利用ICP-MS测定豆奶粉中镍的研究报道较少,需要针对质谱干扰、基质干扰的消除方法以及仪器条件的优化进行分析与验证。同时,超级微波消解是近几年出现的采用反应釜一体承压消解新技术^[17-18],在耐高温、耐高压等方面优势显著,样品消解更加彻底,同时具有酸加入量少、空白低、污染少等特点,因此重点研究利用超级微波消解优化前处理技术,进一步提升豆奶粉中镍检测的准确性与精密性。

试验拟采用超级微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中的镍元素含量,通过优化前处理技术,以及分析ICP-MS的干扰消除方法与最佳仪器条件,提升方法的准确度与精密度。同时采用此法测定多个市售豆奶粉样品中的镍,掌握市售豆奶粉中镍的污染情况,为相关产品中镍污染的风险防控提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试剂与标准物质

浓硝酸:痕量金属级,美国 Fisher Chemical 公司;

镍标准储备溶液:GSBG62022-90,1 000 $\mu\text{g/mL}$,国家钢铁材料测试中心;

多元素内标储备溶液:钪、锆、铟、铋、钇、铕、铈质量浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;

质谱调谐液:钴、锂、钛、钇、铈质量浓度均为 10 $\mu\text{g/mL}$,美国安捷伦公司;

豆奶粉中镍质控样(ZKQC5210):批号 P25295,河南标准物质研发中心;

试验用水均为超纯水。

1.1.2 主要仪器与设备

电感耦合等离子体质谱仪:7700 X 型,美国安捷伦公司;

超级微波消解仪:Ultrawave 型,莱伯泰科公司;

超纯水处理系统:Milli-Q 型,美国密理博公司;

电子天平:1601MP8 型,德国赛多利斯公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

准确称取 0.5 g 样品(精确至 0.001 g)

于 15 mL 消解管中,加入 3 mL 浓硝酸,加盖放置 1 h 后放入超级微波消解仪中,按照如表 1 所示的升温程序进行超级微波消解。待消解完毕冷却后取出,同时用少量超纯水多次洗涤消解管;继而转移至 50 mL 容量瓶中,并用超纯水稀释至刻度,混匀备用,同时制备试剂空白溶液。

表 1 超级微波消解的升温程序

Table 1 Heating program of ultra-wave digestion

升温步骤	升温时间/min	保持时间/min	温度/℃	功率/W
1	8	/	120	1 500
2	8	10	160	1 500
3	15	30	210	1 500

1.2.2 前处理优化

(1) 消解方法选择:分析比较干法消解、湿法消解、微波消解、超级微波消解等方法的优劣确定最优样品前处理方法。

(2) 超级微波消解条件优化:影响超级微波消解的主要因素有酸用量、消解温度与消解时间,因此参考 1.2.1 样品前处理分别对酸用量、消解温度与消解时间进行单因素试验,通过单因素试验确定对消解效果影响较大因素及其水平取值,再以豆奶粉中镍质控样的镍回收率(测定值与标准物定值的比值)为评价指标,通过三因素四水平的正交试验优化超级微波消解条件。

1.2.3 标准溶液的配制

(1) 镍标准使用液:准确吸取 1 mL 镍标准储备溶液,用 5% 硝酸稀释定容至 100 mL,再吸取上述溶液 1 mL,用 5% 硝酸稀释定容至 100 mL,得到质量浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的镍标准使用液。

(2) 镍标准工作液:分别移取镍标准使用溶液 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 5% 硝酸定容至刻度,得到质量浓度为 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准工作液。

(3) 混合内标使用液:准确吸取 1 mL 多元素内标储备溶液,用 5% 硝酸稀释定容至 100 mL,得到质量浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的混合内标使用液。

1.2.4 ICP-MS 工作条件 用质谱调谐液调试仪器,以灵敏度和分辨率达到最佳状态为优化目标,优化炬管位置、电感耦合等离子体参数、质谱仪参数和测量参数等工作条件,结果如表 2 所示。

2 结果与分析

2.1 前处理优化

2.1.1 消解方法选择 干法消解与湿法消解处理样品量大,但两者均为敞口消解,对易氧化的元素以及易挥发的元素会造成损失,导致回收率偏低,且消耗酸量较多,赶酸时间长,空白偏高。微波消解能够加快消解的速度,最

表 2 ICP-MS 优化后的工作条件

Table 2 Optimized working conditions of ICP-MS

参数	单位	设定值	参数	单位	设定值
射频功率	W	1 550	雾化器		高盐/同心雾化器
等离子气流量	L/min	15	采样锥/截取锥		镍/铂锥
载气流量	L/min	1.01	采样深度	mm	10.0
补偿气流量	L/min	0	采样模式		跳峰
氦气流量	mL/min	5.0	检测方式		自动
雾化室温度	℃	2	每峰测定点数		3
样品提升速率	r/s	0.10	重复次数		3

大限度地限制酸的挥发,干扰较小,但需要加入较多的消解溶剂,消解完成后同样需要赶酸,效率较低。超级微波消解是近几年出现的新技术,具有酸加入量少,空白低,污染少,消解完全后直接用超纯水定容,无需赶酸,消解能力更强,因此在样品前处理中首选超级微波消解。

2.1.2 消解条件优化 浓硝酸是重金属检测中常用的消解酸,具有不易爆、不易燃的优点,且大部分食品能够在密闭条件下被浓硝酸安全、温和地分解,因此在超级微波消解中选择浓硝酸作为消解用酸。依据正交试验原理,选取 $L_{16}(4^3)$ 正交表,按三因素四水平安排试验(见表 3)。同一消解条件下均做 3 次重复试验,取其平均值作为最后结果,正交试验结果如表 4 所示。

由表 4 可知,消解时间与消解温度对试验结果的影响显著大于酸用量,且前两者对试验结果的影响差异不大;超级微波消解的最佳条件为 $A_4B_2C_3$ 。由于酸用量为 3 mL 与 4 mL 的 k 值相差非常小,因此重点考察消解条件 $A_3B_2C_3$,按此工艺组合进行验证实验,测得 3 次验证实验平均回收率为 98.5%,该结果尽管略低于条件 $A_4B_2C_3$ 下的回收率 98.6%,但酸用量更少,经济性、安全性与试验效率更高,因此选择 $A_3B_2C_3$ 为最佳消解条件,即浓硝酸用量 3 mL,消解温度 210 ℃,消解时间 30 min。

2.2 ICP-MS 干扰与消除

2.2.1 质谱干扰 由于豆奶粉基质较为复杂,因此检测过程中质谱干扰会比较严重,例如同质异位素重叠干扰、双电荷离子干扰、氧化物离子干扰、基质干扰等。镍的相对原子质量为 58.69,具有 5 个稳定的同位素,即⁵⁸Ni、⁶⁰Ni、⁶¹Ni、⁶²Ni 与⁶⁴Ni,其丰度分别为 68.1%,26.2%,

1.1%,3.6%,0.9%,可以发现⁵⁸Ni 具有显著的丰度优势,但考虑到镍是典型亲铁元素,且极易受到⁵⁸Fe、⁴⁰Ca、¹⁸O 等干扰,而⁶¹Ni、⁶²Ni 与⁶⁴Ni 丰度太小,因此选择质量数 60,使用八级杆氮模式及四级杆质量过滤器消除相应的质谱型干扰。同时在 ICP-MS 的 KED 模式下利用碰撞/反应池技术除去多原子离子的干扰,其基本原理是在碰撞/反应池中氦气与截面积较大的多原子离子发生多次碰撞,大大降低多原子离子动能,进而用适当的截止电压使其留在碰撞池内,从而实现干扰消除。

2.2.2 非质谱干扰 在电感耦合等离子体质谱法检测过

表 4 超级微波消解正交试验方案与结果

Table 4 Scheme and results of orthogonal design for ultra-wave digestion

试验序号	A	B	C	镍回收率/%
1	1	1	1	91.2
2	1	2	2	93.8
3	1	3	3	95.4
4	1	4	4	95.7
5	2	1	2	93.1
6	2	2	1	94.2
7	2	3	4	96.5
8	2	4	3	96.4
9	3	1	3	96.1
10	3	2	4	98.4
11	3	3	1	94.5
12	3	4	2	95.4
13	4	1	4	93.9
14	4	2	3	98.6
15	4	3	2	96.7
16	4	4	1	95.3
k_1	94.02	93.58	93.80	
k_2	95.05	96.25	94.75	
k_3	96.10	95.78	96.62	
k_4	96.12	95.70	96.12	
R	2.10	2.67	2.82	

表 3 超级微波消解的正交试验因素与水平

Table 3 Factors and levels of orthogonal design for ultra-wave digestion

水平	A 酸用量/mL	B 消解温度/℃	C 消解时间/min
1	1.0	200	20
2	2.0	210	25
3	3.0	220	30
4	4.0	230	35

程中,非质谱干扰主要表现为由试验环境的变化和仪器锥口盐的沉积等引起的待测元素信号漂移,以及样品基质中某些成分对被测元素产生的信号增强或者信号抑制等偏移。试验采用内标校正法进行非质谱干扰的消除,依据内标元素的选择原则,即性质稳定、与待测元素电离能相近、与待测元素质量数相近、丰度大、灵敏度高且干扰小,选择锆、铈、钪 3 种元素为备选内标元素。考察该 3 种元素的回收率,结果见图 1,表明铈元素回收率最高,因此采用铈作为内标元素测定镍元素。

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线与检出限 在 ICP-MS 最佳工作条件下,镍标准工作溶液经 ICP-MS 测定后,所得的线性方程见图 2,其中相关系数为 0.999 9,且在 0~10 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内线性关系良好。此外,依次测定试剂空白溶液 11 次并计算标准偏差,3 倍标准偏差所对应的质量浓度值为 0.02 $\mu\text{g/L}$,结合称样量与定容体积,计算该方法的检出限为 0.002 mg/kg ,远优于 GB 5009.138—2017 中石墨炉原子吸收光谱法测定食品中镍的检出限 0.02 mg/kg ,因此该方法灵敏度更高。

2.3.2 加标回收试验与精密度 测定随机选取的 1 份豆奶粉样品的镍元素本底值(3.17 mg/kg),然后分别加入

低、中、高 3 个浓度水平的镍元素标准溶液,且每个水平做 6 个平行。采用 ICP-MS 进行镍的测定,并计算加标回收率和精密度,结果如表 5 所示。ICP-MS 方法的加标回收率为 94.5%~100.6%,相对标准偏差(RSD)为 1.8%~2.3%,因此方法的回收率与精密度均符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》要求。

2.3.3 准确度 为进一步验证方法的准确性,采用豆奶粉中镍质控样(ZKQC5210),按照与豆奶粉样品相同方法进行消解和测定,试验结果表明,质控样品的测定值(2.23 mg/kg)在标定范围[(2.24 $\pm$ 0.40) mg/kg]之内,表明其准确度较高。

2.4 市售豆奶粉中镍含量检测结果

采用建立的超级微波消解—电感耦合等离子体质谱法对 8 份市售豆奶粉样品进行镍含量测定,结果见表 6。数据显示,8 份市售豆奶粉中镍均有检出,测定镍的范围在 2.72~5.23 mg/kg ,均值为 3.79 mg/kg ,高于目前大部分食品中镍含量的检出值^[9],如奶粉中检出镍含量在 0.1 mg/kg 左右^[19],菠菜在各类蔬菜中检出的镍含量最高,为 0.14 mg/kg ^[20],各类酱油醋中检出的镍含量最高为 2.24 mg/L ^[21]。这源于其原料大豆等具有较强的镍富集性^[22],以及生产加工中的镍污染。尽管 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中仅对油脂及其制品规定了镍的限量指标(1.0 mg/kg),然而数据表明市售豆奶粉中镍的测定值远超该指标,应当引起重视。

3 结论

试验建立了超级微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定豆奶粉中镍含量的方法,该方法的标准曲线在 0~

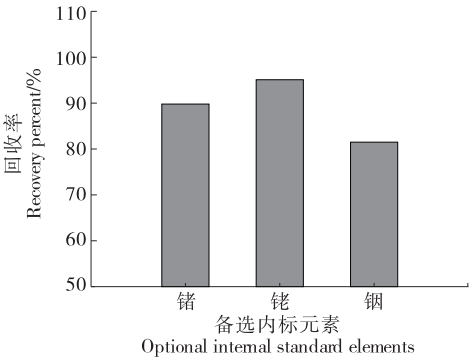


图 1 备选内标元素回收率比较

Figure 1 Recovery percent comparison of optional internal standard elements

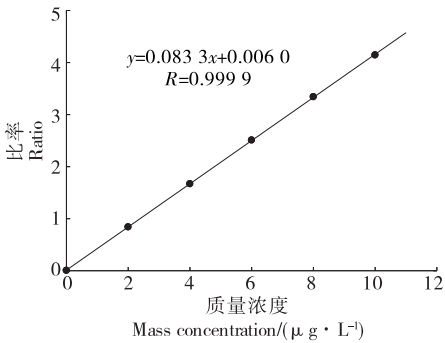


图 2 镍元素的线性方程与相关系数

Figure 2 Linear equation and correlation coefficient of Nickel

表 5 加标回收率与精密度

Table 5 Recovery percent of standard addition and precision ($n=6$)

加标水平/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	平均回收率/ %	RSD/%
2.0	5.06	94.5	2.1
4.0	7.12	98.8	2.3
8.0	11.22	100.6	1.8

表 6 市售豆奶粉中镍含量检测结果

Table 6 Measured results of Nickel in market soy milk powder mg/kg

样品	测定结果	样品	测定结果
样品 1	2.72	样品 6	3.19
样品 2	3.84	样品 7	5.16
样品 3	5.23	样品 8	3.08
样品 4	2.98	平均值	3.79
样品 5	4.13		

10 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999 9, 检出限为 0.002 mg/kg , 加标回收率为 94.5%~100.6%, 相对标准偏差为 1.8%~2.3%; 用该方法对豆奶粉中镍质控样(ZKQC5210)进行准确性验证, 结果在证书标定范围内。该方法准确可靠, 适用于豆奶粉中镍含量的测定。

参考文献

- [1] 卢静, 田少君. 豆奶粉生产及品质变化研究进展[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(9): 46-48.
LU Jing, TIAN Shao-jun. Research situation on production and quality traits of soy milk powder[J]. Cereals & Oils, 2013, 26(9): 46-48.
- [2] 宋国安. 干法生产绿色大豆粉及豆奶粉的研究[J]. 西部粮油科技, 2000, 25(4): 43-46.
SONG Guo-an. Study of producing green soybean powder and soybean-milk powder with dry process[J]. Technology of Western Cereals & Oils, 2000, 25(4): 43-46.
- [3] 卢静. 豆奶粉在储藏过程中品质变化的影响因素研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014: 14.
LU Jing. Factors influencing the qualities change of soy milk powder during storage[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2014: 14.
- [4] 康立娟, 孙凤春. 镍与人体健康及毒理作用[J]. 世界元素医学, 2006, 13(3): 39-42.
KANG Li-juan, SUN Feng-chun. Study on the relation Ni and people's body and toxicity theory of Ni[J]. Word Elemental Medicine, 2006, 13(3): 39-42.
- [5] 闫巧俐, 华震宇, 何伟忠, 等. 枣果中重金属镍来源途径探究[J]. 食品与机械, 2020, 36(1): 95-99.
YAN Qiao-li, HUA Zhen-yu, HE Wei-zhong, et al. Study on the sources of nickel in jujube fruit[J]. Food & Machinery, 2020, 36(1): 95-99.
- [6] 何伟忠, 闫巧俐, 郑力, 等. 新疆红枣镍含量差异分析及来源[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 111-115.
HE Wei-zhong, YAN Qiao-li, ZHENG Li, et al. The analyses of nickel pollution in different source of jujube in Xinjiang[J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 111-115.
- [7] 韦友欢, 黄秋婵, 苏秀芳. 镍对人体健康的危害效应及其机理研究[J]. 环境科学与管理, 2008, 33(9): 45-48.
WEI You-huan, HUANG Qiu-chan, SU Xiu-fang. Review on the toxicological effect and the mechanism of Nickel to the human health[J]. Environmental Science and Management, 2008, 33(9): 45-48.
- [8] 王玉兰, 徐红颖, 包玉龙. 婴幼儿配方奶粉中重金属铬、铅、砷的含量测定[J]. 食品研究与开发, 2015(7): 102-105.
WANG Yu-lan, XU Hong-ying, BAO Yu-long. Determination of the content of heavy metals Chromium, Lead, Arsenic in infant formula dried milk[J]. Food Research and Development, 2015(7): 102-105.
- [9] 坚文娇. 原子荧光光谱法测定土壤中的铅、铬、镉、汞、砷、锌、铜、镍等元素研究[J]. 世界有色金属, 2020(4): 177-178.
JIAN Wen-jiao. Determination of Pb, Cr, Cd, Hg, As, Zn, Cu, Ni in soil by AFS[J]. World Nonferrous Metals, 2020(4): 177-178.
- [10] 耿薇, 赵琴, 杨超超, 等. 微波消解-FAAS 检测婴幼儿奶粉中重金属元素[J]. 应用化工, 2015(6): 1 138-1 139, 1 145.
GENG Wei, ZHAO Qin, YANG Chao-chao, et al. Determination of heavy metal elements in infant formula milk powder by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry[J]. Applied Chemical Industry, 2015(6): 1 138-1 139, 1 145.
- [11] 刘楠. 石墨炉原子吸收光谱法测定食品中镍[J]. 河南预防医学杂志, 2018, 29(10): 746-748.
LIU Nan. Determination of nickel in food by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Henan Journal of Preventive Medicine, 2018, 29(10): 746-748.
- [12] 胡伟, 马俊辉, 张晓飞, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定食品接触用无机材料及制品中 13 种重金属迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(21): 5 743-5 748.
HU Wei, MA Jun-hui, ZHANG Xiao-fei, et al. Determination of 13 heavy metals migration in food contact inorganic materials and products by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(21): 5 743-5 748.
- [13] 马玲, 杨立学, 冯佩, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定海鱼中 6 种重金属含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1 694-1 698.
MA Ling, YANG Li-xue, FENG Pei, et al. Determination of 6 kinds of heavy metals in marine fish by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(5): 1 694-1 698.
- [14] 陈璐, 丁敏, 李霞, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定小麦粉中 6 种重金属的不确定度评定[J]. 分析仪器, 2020(4): 72-79.
CHEN Lu, DING Min, LI Xia, et al. Uncertainty evaluation for the determination of six kinds of heavy metals in wheat flour by ICP-MS[J]. Analytical Instrumentation, 2020(4): 72-79.
- [15] 徐悦. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)发展浅析[J]. 科学与信息化, 2018(28): 104-105.
XU Yue. Development analysis of ICP-MS[J]. Science and Information Technology, 2018(28): 104-105.
- [16] 聂西度. 碰撞/反应池—电感耦合等离子体质谱在食品分析中的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013: 1-5.
NIE Xi-du. Research on collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of food samples[D]. Changsha: Central South University, 2013: 1-5.
- [17] 刘小云, 刘俊妮, 程妍, 等. 超级微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定食品中的镍[J]. 疾病预防控制中心通报, 2015, 30(6): 59-60, 80.
LIU Xiao-yun, LIU Jun-wei, CHENG Yan, et al. Determination of nickel in food by ultra-wave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Bulletin of Disease Control & Prevention, 2015, 30(6): 59-60, 80.

(下转第 97 页)