

凌云, 万夕和, 张朝晖, 等. 微波加湿法分段消解-原子荧光法测定贝藻产品中总砷含量[J]. 江苏农业学报, 2017, 33(3): 695-700.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2017.03.031

微波加湿法分段消解-原子荧光法测定贝藻产品中总砷含量

凌云^{1,2}, 万夕和¹, 张朝晖³, 史文军¹, 黎慧¹, 王李宝¹, 沈辉¹, 乔毅¹, 陆勤勤¹

(1.江苏省海洋水产研究所, 江苏 南通 226007; 2.浙江经贸职业技术学院应用工程系, 浙江 杭州 310018; 3.江苏省渔业技术推广中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 建立了微波加湿法分段消解作为前处理, 并通过氢化物发生原子荧光法测定贝藻产品中总砷含量的方法。研究了微波消解加酸体系和程序、湿法消解中高氯酸和硫酸用量对砷含量测定的影响, 并通过添加质量控制标准样品计算回收率, 检测了该方法的准确性。结果表明: 用 5 ml 硝酸进行微波消解后再加 1 ml 高氯酸、2~3 ml 硫酸进行湿法分段消解使样品溶液成无色的样品前处理方法, 具有消解效率高、操作过程可控、反应终点判断准确、试剂消耗少、环境污染少、检测数据准确稳定等优点。通过检测样品添加同类质量控制标准样品测得的砷回收率在 90% 以上, 满足贝藻产品中总砷含量测定要求。

关键词: 微波消解; 湿法消解; 砷; 贝藻产品; 原子荧光光谱法

中图分类号: X836 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2017)03-0695-06

Determination of total arsenic content in shellfish and algae products by microwave and wet digestion-hydride generation atomic fluorescence spectrometry

LING Yun^{1,2}, WAN Xi-he¹, ZHANG Zhao-hui³, SHI Wen-jun¹, LI Hui¹, WANG Li-bao¹, SHEN Hui¹, QIAO Yi¹, LU Qin-qin¹

(1. Institute of Oceanology & Marine Fisheries, Jiangsu Province, Nantong 226007, China; 2. Practical Engineering Department of Zhejiang Institute of Economics and Trade, Hangzhou 310018, China; 3. Fisheries Technology Extension Center of Jiangsu Province, Nanjing 210036, China)

Abstract: A digestion method which consists of microwave digestion and wet digestion for subsection by using hydride generation atomic fluorescence spectrometry was established to determine the total arsenic content in the shellfish and algae products. The effects of different acid systems and digestion processes in microwave digestion and different contents of perchloric acid and sulfuric acid in wet digestion were studied. The sample prepared by microwave digestion with 5 ml nitric acid and wet digestion with 1 ml perchloric acid and 2-3 ml sulfuric acid were digest to colorless solution. The pretreatment showed such advantages as high digestion efficiency, controllable operation process, well-judged reaction

end point, less reagent consumption, environment friendly, and accurate and stable test data. The spiked recovery rate of arsenic was over 90%, which satisfied the requirement of total arsenic determination in shellfish and algae products.

Key words: microwave digestion; wet digestion; arsenic; shellfish and algae; atomic fluorescence spectrometry

收稿日期: 2016-09-12

基金项目: 江苏省农业自主创新基金项目[CX(13)3039]; 江苏省大型仪器平台新方法开发项目(BZ201304); 国家海洋公益性行业科研专项(201105023, 2013418007-1)

作者简介: 凌云(1982-), 女, 江苏南通人, 硕士, 高级工程师, 主要从事海洋环境监测、水产品质量研究。(Tel) 15962909639; (E-mail) lingyun20110520@163.com

通讯作者: 万夕和, (Tel) 13814608515; (E-mail) wxh1708@163.com

砷(As)是一种自然界常见的类金属元素,人体长期摄入被砷污染的食品可以引起中毒,甚至产生致癌效应,因此砷在食品安全检测中被列为常规检测指标。海洋生物可以通过富集作用吸收水体中大量有毒有害元素,因此海洋生物体中砷含量较高,是海洋环境中的“砷库”,也是人体摄入砷的重要来源^[1-2]。江苏省沿海滩涂养殖的特色贝藻产品如条斑紫菜、文蛤、四角蛤蜊、花蛤等种类丰富,品质优良,是人们喜爱的海产品,也是重要的出口产品,因此,有必要对其进行有害元素检测。

目前海产品(食品)中砷的测定方法主要有原子荧光光谱法、砷钼酸-结晶紫分光光度法、氢化物原子吸收分光光度法、催化极谱法^[3]、银盐法以及新兴的电感耦合等离子体质谱法^[4-5]等,其中原子荧光光谱法因具有仪器结构简单、灵敏度高、线性范围宽、价格低廉等优点,是最常用的砷测定方法。样品前处理方法有传统的湿法消解^[6]、干法消解^[7]和微波消解^[8-9]等多种途径。作者参照国标方法检测海产品中的砷,发现测定结果有一定偏差。有多位学者^[10-13]研究结果表明海洋生物体中砷以有机砷为主,如砷甜菜碱、砷糖类物质,采用常规的湿法消解或者微波消解并不能将有机砷完全转化成无机砷,因而影响原子荧光光谱法的检测结果,需要改进前处理方法,改进方法中研究较多的是采用微波消解加湿法消解相结合的前处理方法,可以提高砷含量测定的效率和准确性,但对该方法的具体步骤没有深入研究。

本研究在前人的基础上通过优化微波消解、湿法消解过程,对各阶段消解体系的试验条件进行分析比较,建立一种合适的微波加湿法分段消解-原子荧光光谱测定贝藻产品中总砷含量的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器和材料

1.1.1 仪器 原子荧光光谱仪,9800 型,北京海光公司产品;微波消解系统 Mars5,美国 CEM 公司产品;控温电热板,北京莱伯泰科公司产品;封闭式电炉,天津泰斯特公司产品。所用玻璃器皿均经 20% HNO_3 浸泡 24 h 以上。

1.1.2 试剂 浓硝酸(HNO_3)、浓硫酸(H_2SO_4)、浓高氯酸(HClO_4)、浓盐酸、氢氧化钾为优级纯,除有稀释配制说明外皆为直接使用。硫脲、抗坏血酸、硼

氢化钾为分析纯。硫脲+抗坏血酸溶液(0.5 g/L+0.5 g/L),现配现用。还原剂为 2.0% 硼氢化钾+0.5% 氢氧化钾,现配现用。载流为 5% 盐酸。砷标准溶液(GBW08611),1 000 mg/L,购买于国家标准物质研究中心。砷标准使用液(1.00 mg/L):取一定量砷标准溶液,用 5% 盐酸溶液逐级稀释配制而成,现配现用。

1.1.3 试验样品 标准物质:紫菜(GBW10023)、扇贝(GBW10024)购买于国家标准物质研究中心。条斑紫菜、贝类样品:采自江苏省沿海滩涂养殖场。其中条斑紫菜经过晾干后 105 °C 烘干至恒质量;新鲜贝类样品用清水洗净表面泥沙,静置吐沙,解剖贝肉用高速粉碎机粉碎。

1.2 样品前处理方法

1.2.1 湿法消解

1.2.1.1 湿法消解 I 称取紫菜标准品和条斑紫菜样品各 0.1 g(精确至 0.000 1 g),扇贝标准品 0.2 g、贝类样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g),按照国标 GB/T5009.11-2014^[4]中总砷含量测定的前处理方法,加入 20 ml HNO_3 、4 ml HClO_4 、1.25 ml H_2SO_4 放置过夜。次日在电热板上加热,避免碳化,加热至高氯酸白烟消失、硫酸白烟出现,冷却,加水 25 ml,再蒸发至硫酸白烟出现,冷却后加入 5 ml 硫脲+抗坏血酸溶液定容至 50 ml。

1.2.1.2 湿法消解 II 取样同方法 1.2.1.1,按照国标 GB17378.6-2007^[3]中总砷含量测定的前处理方法,加入 10 ml 硝酸,盖上表面皿,摇匀后放置过夜。次日将样品置于电热板上,在 160 °C 下加热消化至溶液无色。再加入 1 ml 高氯酸,加热消化至剩余少许溶液,取下烧杯冷却,用水转入 50 ml 容量瓶中,加入 25 ml 10% 硫酸溶液和 5 ml 硫脲+抗坏血酸还原剂,用水稀释至刻度。

1.2.2 微波消解 取样同方法 1.2.1.1,采用 HNO_3 - H_2O_2 微波消解法^[14],加 5 ml HNO_3 冷消解 1 h,再加 1 ml H_2O_2 ,120 °C 保持 5 min,185 °C 保持 20 min,微波消解后直接赶酸,再加入 5 ml 硫脲+抗坏血酸溶液,定容至 50 ml。

1.2.3 微波消解+湿法消解 按照方法 1.2.2 微波消解后,再加 1 ml HClO_4 、2 ml H_2SO_4 进行湿法消解,使溶液变成无色,之后加入 5 ml 硫脲+抗坏血酸溶液,加水定容至 50 ml。前处理样品放置 30 min 充分还原后待测。

1.2.4 微波消解法加酸体系和程序的选择 用紫菜和扇贝标准样品作为待测样品,根据微波消解的一般要求,选择5种常用加酸体系(5 ml HNO₃+1 ml H₂O₂、5 ml HNO₃、8 ml HNO₃、2 ml HNO₃+6 ml HCl、6 ml HNO₃+2 ml HCl)和2种微波消解程序(表1)进行消解。消解后转入三角瓶中加入1 ml HClO₄、2 ml H₂SO₄,进一步用湿法消解成无色,再加入5 ml 硫脲+抗坏血酸溶液,加水定容至50 ml,进行原子荧光测定。

表1 2种微波消解程序

Table 1 Two microwave digestion processes

消解程序	步骤	功率(W)	升温时间(min)	目标温度(℃)	保持时间(min)
二段式	1	800	5	120	5
	2	800	8	185	20
三段式	1	800	5	120	5
	2	800	5	150	5
	3	800	5	185	15

1.2.5 湿法消解加酸量的选择 采用紫菜和扇贝标准样品,微波消解后将消解液转移至100 ml三角瓶中,分别用0 ml、0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml HClO₄和0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml、3.0 ml、5.0 ml H₂SO₄进行消解,直至透明无色。再加入5 ml 硫脲+抗坏血酸溶液,加水定容至50 ml,用原子荧光法测定砷含量。

表2 不同前处理方法样品总砷含量测定结果

Table 2 Total arsenic content in the samples with different pretreatments

样品名称	不同前处理方法测定结果(mg/kg)				标准值(mg/kg)
	湿法消解 I	湿法消解 II	微波消解	微波消解+湿法消解	
紫菜标准样品(GBW10023)	27.3	9.5	12.1	30.2	27.0±6.0
扇贝标准样品(GBW10024)	3.0	0.4	1.3	3.4	3.6±0.6
条斑紫菜样品	16.3	4.5	8.7	16.4	—
贝类样品	0.9	0.2	0.6	1.1	—

2.2 微波消解法加酸体系和程序的选择

为确定微波消解加湿法消解前处理各过程合适条件,先对微波消解加酸体系和消解程序进行研究,分析不同酸种类和数量以及不同微波消解步骤和时间对微波消解效果的影响。选用紫菜和扇贝质量控制标准样品作为待测样

1.3 标准曲线绘制

取6只50 ml容量瓶,用移液管依次准确加入1 mg/L 砷标准工作液0 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、5.00 ml(分别相当于砷浓度0 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、40 μg/L、80 μg/L、100 μg/L),再加入25 ml 10%硫酸溶液、5 ml 硫脲+抗坏血酸溶液,补加水至刻度,混匀后放置30 min待测。

1.4 原子荧光光谱仪仪器条件

负高压:300 V,砷空心阴极灯总电流:60 mA,载气流速:400 ml/min,屏蔽气流速:900 ml/min,原子化器高度:8 mm,测量方式:标准曲线法;读数方式:峰面积。延迟时间2 s,读数时间12 s。

2 结果与分析

2.1 不同前处理方法对样品总砷含量测定结果的影响

将2种标准物质及采集的贝藻样品采用不同前处理方法进行总砷含量测定。测定结果(表2)表明,采用湿法消解 I 和微波消解+湿法消解为前处理的总砷含量在质量控制样品的标准值范围内,而采用湿法消解 II 和微波消解为前处理的测定结果显著低于质量控制标准样品标准值。采用原子荧光法测定总砷含量的前处理中有机砷是否彻底消解为无机砷是影响检测结果的关键因素^[15]。

品,采用5种常用加酸体系和2种微波消解程序进行消解,测定砷含量。结果(表3)表明5种加酸体系和2种消解程序测定结果都在质量控制标准样品标准值范围内。其中5 ml HNO₃消解体系和二段式微波消解程序的用酸量最少、效率最高。

表 3 不同消解体系和微波消解程序处理贝藻质量控制标准样品对砷含量测定结果的影响

Table 3 Total arsenic content in quality control sample of shellfish and algae by different acid systems and microwave digestion processes

消解体系	紫菜质量控制标准样品 As 含量 (mg/kg)		扇贝质量控制标准样品 As 含量 (mg/kg)	
	二段式微波消解	三段式微波消解	二段式微波消解	三段式微波消解
5 ml HNO ₃ +1 ml H ₂ O ₂	31.0	32.1	3.0	3.4
5 ml HNO ₃	30.4	32.0	3.3	3.4
8 ml HNO ₃	31.8	31.4	3.4	3.5
2 ml HNO ₃ +6 ml HCl	31.8	31.8	2.9	3.6
6 ml HNO ₃ +2 ml HCl	30.4	32.6	3.1	3.4

2.3 湿法消解加酸量的选择

采用 5 ml HNO₃-二段式微波消解法对紫菜和扇贝质量控制标准样品进行消解,再用不同量(0 ml、0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml)的 HClO₄和不同量(0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml、3.0 ml、5.0 ml)的 H₂SO₄进行湿法消解,用原子荧光法测定砷含量,结果见图 1、图 2。由图 1 可见,用 0.5~2.0 ml 高氯酸、0.5~5.0 ml 硫酸对紫菜质量控制标准样品进行消解,测定结果都在标准值范围内。由图 2 可见,用 1.0~2.0 ml 高氯酸、1.0~5.0 ml 硫酸对扇贝质量控制标准样品进行消解,测定结果也都在标准值范围内。在湿法消解过程中,为了保证消解完全,必须合理控制高氯酸和硫酸用量,高氯酸用量过大会造成消解时间和环境污染增加,硫酸用量过大易引起荧光值不稳定。因此,选择 1 ml 高氯酸与 2 ml (藻类)或 3 ml (贝类)硫酸进行湿法消解。

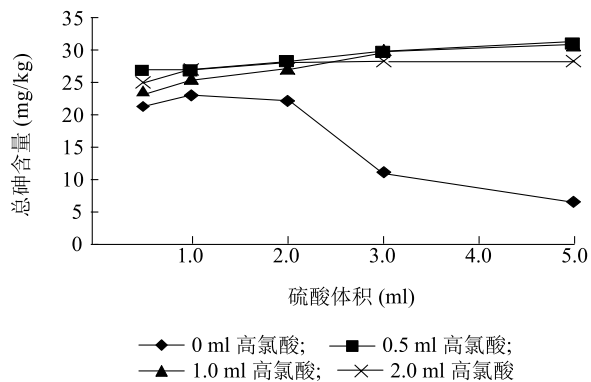


图 1 不同高氯酸和硫酸用量对紫菜质量控制标准样品总砷含量测定结果的影响

Fig.1 The effect of different volumes of perchloric acid and sulfuric acid on the contents of total arsenic content in quality control samples of laver

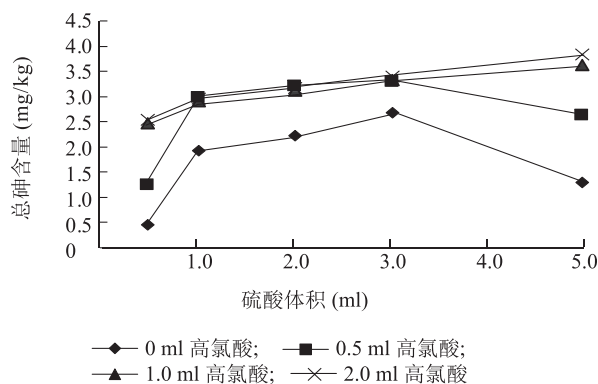


图 2 不同高氯酸和硫酸用量对扇贝质量控制标准样品总砷含量测定结果的影响

Fig.2 The effect of different volumes of perchloric acid and sulfuric acid on the contents of total arsenic content in quality control samples of scallop

2.4 微波加湿法分段消解方法的建立

常规湿法消解终点以高氯酸白烟消失,硫酸白烟出现为准,但在实际操作中往往难以判断,常出现消解不完全导致检测结果偏低的问题。因此我们将高氯酸消解和硫酸消解分开,通过高氯酸提高温度将氮氧化物排尽,消除硝酸的干扰,再通过硫酸的高沸点和强氧化性进一步将消解液中未消解的难溶有机砷化合物彻底分解破坏生成可溶性的无机砷,从而准确测定贝藻产品中的总砷含量。具体步骤如下:①称取紫菜样品 0.1 g、贝类干样 0.2 g 或贝类鲜样 0.5 g (精确至 0.000 1 g)置于微波消解管中,加硝酸 5 ml 混匀,冷消解 1 h 或者过夜。②按照二段式微波消解程序进行微波消解。③冷却后转移至 100 ml 三角瓶中,用少量水冲洗消解管内壁一并转入三角瓶中,加入 1 ml 高氯酸,置于电热板或电炉上缓慢加热消解(由室温

逐步升温至 220 ℃),当消化液由棕褐色消解成淡黄色时用少量去离子水冲洗杯壁,至高氯酸蒸发发出白烟,溶液呈无色透明,稍冷却。④再加 2~3 ml 浓硫酸继续加热消解至白烟冒出(电热板或电炉温度逐步升至 320 ℃),溶液颜色呈无色为反应终点。⑤将内容物转入 50 ml 比色管中,加入 5 ml 硫脲+抗坏血酸溶液,补水至刻度并混匀,放置 30 min,待测。该方法具有以下优点:引入微波消解法,使过程可控,减少人工操作时间;试剂用量减少,环境污染少;消解时间缩短;消解终点判断准确;程序化操作,保证测定结果稳定。

表 4 微波加湿法分段消解方法测定总砷含量的回收率

Table 4 Recovery rate of total arsenic content by microwave+wet digestion

样品	加标种类	样品总砷含量(μg)	加标量(μg)	加标结果(μg)	回收率(%)
条斑紫菜	紫菜质量控制标准样品	1.63	2.70	4.30	99.3
		1.69	2.70	4.41	100.0
		1.61	2.70	4.15	96.3
文蛤	扇贝质量控制标准样品	0.52	0.72	1.14	92.1
		0.54	0.72	1.17	93.2
		0.61	0.72	1.21	90.8

以 0.1 g 条斑紫菜干样 6 份和 0.5 g 文蛤鲜样 6 份按照微波加湿法分段消解方法进行前处理,定容体积为 50 ml,测定总砷含量,计算精密度。结果表明条斑紫菜的测定精密密度为 4.98%,文蛤的测定精密密度为 8.73%,均小于 20%,满足 GB 5009.11-2014 标准测定要求。

通过测定空白样品 11 次,计算标准偏差。用 3 倍标准偏差除以斜率计算得到紫菜产品总砷含量的检出限为 0.058 mg/kg,贝类产品中总砷含量的检出限为 0.012 mg/kg,均达到检测要求。

2.6 江苏省沿海贝藻产品中总砷含量测定

将采集的江苏省沿海地区紫菜和贝类样品按照微波加湿法分段消解方法进行前处理,测定总砷含量。结果(表 5)表明,江苏省沿海地区条斑紫菜干产品总砷含量在 13.6 mg/kg 到 19.2 mg/kg 之间,贝类产品鲜样总砷含量在 1.0 mg/kg 到 3.3 mg/kg 之间。按照 GB18421-2001《海洋生物质量》海洋贝类生物质量标准判定江苏省沿海贝类质量属于一类到二类之间。GB2762-2012《食品安全标准 食品中污染物限量》和 GB19643-2005《藻类制品卫生标准》中对水产动物和藻类制品以无机砷含量进行限制,对总砷含量无限

2.5 分段消解法的加标回收率、精密度和检出限

简单地以加入标准溶液进行回收率测定判断分析方法的准确性并不可取,应了解目标元素在样品中存在形态,加标形态要与目标元素一致,才能正确反映方法的准确性^[8]。本试验采用与贝藻产品中砷形态相似的质量控制标准样品作为加标物,验证建立的微波加湿法分段消解方法。在 0.1 g 条斑紫菜样品中加入 0.1 g 紫菜质量控制标准样品,在 0.5 g 文蛤鲜样中加入 0.2 g 扇贝质量控制标准样品,用微波加湿法分段消解方法进行前处理,测定总砷含量。测定结果(表 4)显示,加标回收率均在 90% 以上。

制。砷元素毒性随形态和价态不同而变化,一般有机砷毒性较弱,无机砷毒性较强^[16]。贝藻产品中砷以有机砷为主,有毒的无机砷含量较低^[1],因此其总砷含量高低不能代表样品中砷的毒性。

表 5 江苏省沿海地区贝藻产品中总砷含量

Table 5 Total arsenic content in shellfish and algae products in the coastal area of Jiangsu province

样品名称	产地	总砷含量(mg/kg)
条斑紫菜(干基)	连云港市赣榆县	13.6
条斑紫菜(干基)	东台市	19.2
条斑紫菜(干基)	南通市海安县	15.7
条斑紫菜(干基)	南通市如东县	16.4
四角蛤蜊(鲜基)	连云港市赣榆县	1.8
文蛤(鲜基)	连云港市赣榆县	1.3
花蛤(鲜基)	盐城市射阳县	3.3
青蛤(鲜基)	盐城市射阳县	2.7
四角蛤蜊(鲜基)	南通市如东县洋口港	1.8
文蛤(鲜基)	南通市如东县洋口港	1.0
青蛤(鲜基)	南通市如东县东沙地区	1.3
文蛤(鲜基)	启东市毛家港地区	1.6
花蛤(鲜基)	启东市毛家港地区	2.5
四角蛤蜊(鲜基)	启东市毛家港地区	1.1

3 讨论

海产品中砷存在形态比较复杂,一般认为动物性海产品中砷主要存在形态为砷甜菜碱(AsB)和砷胆碱(AsC)^[17-18],植物性海藻中砷以有机砷糖(AsS)^[19-20]为主。砷甜菜碱和砷胆碱在硝酸中加热会转化为三甲基砷氧,接着转化为二甲基砷酸(DMA);砷糖在酸碱条件下会发生糖水解形成基础糖元^[21]。在硝酸氧化体系中 DMA 在小于 200 ℃ 条件下稳定。湿法消解 II (加硝酸和高氯酸)和微波消解(加硝酸和双氧水)前处理不能使样品中的有机砷化物彻底分解成无机砷。

硫酸具有强氧化性和脱水性,沸点为 338 ℃。高沸点的强酸可以使有机砷彻底分解成无机砷,湿法消解 I 和微波加湿法消解过程中加入一定量的硫酸,可以使海产品中总砷含量测定结果更准确。采用湿法消解 I 前处理时用酸量多,工作强度高,环境污染大,反应速度的控制和反应终点判断需要检测人员具有实践经验,测定结果不够稳定,同时由于加入的硫酸量较少,砷含量测定结果比微波加湿法消解法低;微波消解作为新兴技术,其操作简便安全,密闭性好,污染和损失小,省时省力,被广泛用于检测无机元素的前处理中,但对加酸的种类和数量有要求,一般不允许加入高氯酸和硫酸。因此本研究综合微波消解和湿法消解各自的特点,采用微波加湿法消解对贝藻海产品中的砷进行前处理,结果表明测定的质量控制标准样品中砷含量在标准值范围内。在此基础上通过对微波消解加酸体系和程序、湿法消解中高氯酸和硫酸用量的试验和分析,建立了微波加湿法分段消解的前处理方法,即微波消解后,先加高氯酸,再加硫酸分别消解样品溶液至无色。该方法取样量少,试剂消耗少,环境污染小,样品消解快速、完全,操作过程可控,反应终点判断准确,检测数据准确、稳定。本研究建立的微波加湿法分段消解-原子荧光光谱测定贝藻产品中总砷含量的方法,回收率在 90% 以上,适合贝藻产品的快速消解及总砷的定量分析。

参考文献:

- [1] LI W H, WEI C, ZHANG C, et al. A survey of arsenic species in Chinese seafood [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41 (8): 1103-1110.
- [2] AZIZUR R M, HIROSHI H, RICHARD P L. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain [J]. Environmental Research, 2012, 116: 118-135.
- [3] GB17378.6-2007 海洋监测规范 第 6 部分:生物体分析[S].
- [4] GB 5009.11-2014 食品中总砷及无机砷的测定[S].
- [5] TONI L M, MARIA J R C, MERCEDES B, et al. Determination of water-soluble arsenic compounds in commercial edible seaweed by LC-ICPMS [J]. Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59 (24): 12963-12968.
- [6] 方南娟,梅肖乐. 湿法消解-原子荧光光谱法测定海洋生物体中的砷[J]. 现代农业科技, 2012(21): 243, 252.
- [7] 姜 诚,张 平. 海产品中总砷的消解方法研究[J]. 微量元素与健康研究, 2010, 32(2): 47-48, 53.
- [8] 王 凯,高群玉. 微波消解-原子荧光光谱法测海产品中的微量砷[J]. 现代食品科技, 2009, 25(7): 848-851.
- [9] 范菲菲,阎献芳,周 玮,等. 不同前处理方式的 ICP-MS 法测定贵州省典型土壤中 7 种重金属元素[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(1): 329-332.
- [10] 屈明华,汤富彬,倪张华. 原子荧光法测定食品总砷的前处理方法探[J]. 食品科学, 2013, 38(10): 177-179.
- [11] 赵海峰,胡彦兵,汝少国. 原子荧光测定食品中总砷方法的改进与探讨[J]. 中国海洋大学学报, 2014, 44(4): 37-41.
- [12] 许海华,陈沛沛,朱旭宇,等. 海洋生物体中痕量砷消解方法的优化[J]. 江西农业学报, 2015, 27(1): 97-99.
- [13] 马国军. 不同前处理对原子荧光法测定海产品总砷的影响[J]. 中国食品添加剂, 2013(3): 238-241.
- [14] 贺广凯,马永安,马新东,等. 微波消解-原子荧光法测定海洋生物中 As [J]. 海洋环境科学, 2007, 26(2): 194-196.
- [15] 吴 艳,帅文林,陈大志. 不同前处理条件对水产品中总砷含量的影响[J]. 广州化工, 2010, 38(8): 206-207.
- [16] MARIANNE M, STINE M U, HELLE M M, et al. Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology-review focusing on seafood arsenic [J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 31: 249-259.
- [17] 宋洪强,郝云彬,吴益春,等. 原子荧光光度法中湿法消解、微波消解、干灰化前处理法测定水产品中总砷含量的比较[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2010, 29(4): 367-372.
- [18] AYUCHI K, YUJI N, KAZUO S. Identification of dimethylarsinic acid as the major arsenic compound in fish sauce by liquid chromatography/electrospray ionization-mass spectrometry [J]. Fishers Science, 2004, 70(4): 695-702.
- [19] FRANCESCONI K A, EDMONDS J S. Arsenic and marine organisms [J]. Advances in Inorganic Chemistry, 1996, 44: 147-189.
- [20] VIVIEN F T, BRIAN P J. Concentrations and speciation of arsenic in New England seaweed species harvested for food and agriculture [J]. Chemosphere, 2016, 163: 6-13.
- [21] 孙建璋,孙庆海. 海带含砷问题的探讨[J]. 现代渔业信息, 2004, 19(12): 25-27.

(责任编辑:张震林)