

固体进样元素分析技术在农业领域的应用

刘腾鹏^{1,2} 王金荣^{1*} 李雪² 毛雪飞^{2*}

(1. 河南工业大学 生物工程学院, 郑州 450001;

2. 中国农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所/农业农村部农产品
质量安全重点实验室, 北京 100081)

摘 要 重金属是农产品、农田土壤、肥料、饲料等农业样品中的重要污染物,传统的实验室分析方法需繁琐的前处理,耗时费力,无法满足重金属的快速检测需求。固体进样元素分析技术具有简化样品前处理、便捷、绿色、高效等优势,在农业领域中元素的快速检测分析中具有良好的应用前景。通过对固体进样元素分析技术,包括样品导入技术和电热蒸发、电感加热、激光烧蚀、X 射线荧光光谱、激光诱导击穿光谱等固体进样分析系统进行综述,并对这些技术在农业领域中的应用做了进一步的梳理。固体进样分析技术已在农业样品中元素的快速检测、现场监测、风险评估等工作中发挥着举足轻重的作用,相信随着仪器研发、材料科学、机器学习等新兴技术的快速发展,其结构小巧、使用简单、分析迅速等优势将会充分发挥、为农业领域中质量安全管理提供一种更为有效、可靠的快速检测手段。

关键词 固体进样;元素分析;快速检测;农业领域

中图分类号: O657 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2023)12-1370-07

Applications of Solid Sampling Analytical Technologies of Elements in Agricultural Field

LIU Tengpeng^{1,2}, WANG Jinrong^{1*}, LI Xue², MAO Xuefei^{2*}

(1. College of Biological Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China;

2. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agri Food Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China)

Abstract Heavy metals are important pollutants in agro-products, farmland soil, fertilizers, feeds and other samples in agricultural field. Conventional laboratory analytical methods cannot meet the major demand for rapid detection of elements, due to complex sample digestion, long time-consuming and high-skilled requirement. The solid sampling analytical technologies have some advantages, such as without sample pretreatment, convenient, green, safety and high sampling efficiency, and have good application prospects in the rapid elemental analysis for the agricultural field. In this paper, the solid sampling elemental analysis

收稿日期: 2023-10-13 **修回日期:** 2023-10-15

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFD1300300);河南工业大学自科创新基金支持计划项目(2020ZKCJ25)

作者简介:刘腾鹏,女,讲师,主要从事重金属快速检测技术研究。E-mail:ltl101028@163.com

* **通信作者:**王金荣,女,教授,主要从事饲料安全与质量控制研究。E-mail:wangjr@haut.edu.cn

毛雪飞,男,研究员,主要从事农产品和产地环境重金属检测与污染防治技术研究。E-mail:maoxuefei@caas.cn & mxf08@163.com

引用格式:刘腾鹏,王金荣,李雪,等. 固体进样元素分析技术在农业领域的应用[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1370-1376.

LIU Tengpeng, WANG Jinrong, LI Xue, et al. Applications of Solid Sampling Analytical Technologies of Elements in Agricultural Field[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(12): 1370-1376.

technologies and applications in agricultural field were reviewed, including sample introduction, electrothermal vaporization, induction heating, laser ablation, X-ray fluorescence and laser induced breakdown spectrometry, etc. The solid sampling analysis has played a significant role in the rapid detection, on-site monitoring and risk assessment in agricultural field, etc. And we believe that with rapid growth of instruments development, materials science, machine learning and other emerging technologies, the advantages of solid sampling analysis, such as compact, simple, rapid and on-site analysis could be sufficiently realized, and it will be widely used in quality and safety supervision in the agricultural field.

Keywords solid sampling; elements analysis; fast detection; agricultural field

重金属,由于其持久性、不可逆、不可降解等特点,不仅会长期蓄积在农田土壤中,还易转移和富集在农产品中,从而对人体造成严重损伤。随着人们对食品安全的要求越来越高,农业领域中的重金属污染问题也愈发成为社会焦点问题。对于重金属的检测,主要以原子光谱分析为主,如原子吸收光谱(AAS)、原子荧光光谱(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱/质谱(ICP-OES/MS)等,并且已作为确证性分析方法被纳入我国多项国家标准和行业标准中。此类实验室分析方法虽具有较高的灵敏度和准确度,但需要繁琐的前处理过程、冗长的操作时间、高昂的运行成本等,无法满足农业样品中重金属快速、便携、现场化的检测需求,使其缺乏现场实际应用的可行性,从而推动了重金属现场和原位快速检测分析及仪器装备的快速发展。

与此同时,固体样品直接进样技术因简化样品前处理、无损、高效、快速等优势成为元素快速检测分析的研究焦点,近年来,在农产品、农田土壤、饲料、肥料等农业样品中的应用愈发广泛。因此,本文对固体进样元素分析技术在农业领域中的应用研究进行综述,以期对农业领域中元素的快速检测技术研究及原子光谱仪器的小型化发展提供简要参考。

1 固体进样导入技术

1.1 直接固体进样

直接固体进样(DSS)是指将研磨均质后的样品粉末直接导入蒸发器、原子化器或激发源中,利用高温或激光直接将样品中待测元素蒸发/激发,并以气溶胶的形式导入光谱或质谱检测器中检测分析^[1-2]。DSS技术不仅可以简化前处理过程、减少有毒试剂的使用,而且样品导入效率更高,避免了痕量元素的损失,是原位无损高效检测的理想方法,非常适合用于元素的现场快速检测分析,已成功应用于农产品、果蔬、茶叶、土壤等多种样品中。如直接测汞仪、测

镉仪,目前DSS商业化最成功的案例,因为Hg、Cd熔点较低,易于蒸发和富集,随着关键部件研发的不断深入,已逐步实现小型化/便携化检测,检出限(LOD)与ICP-MS方法接近^[3-4]。并且因其优异的检测性能,固体进样直接测汞/镉法已制定在食品、土壤、灌溉水、肥料等多项国家/行业标准中。

但是,固体样品在直接进样分析时,会引入不同程度的基质干扰,严重影响检测的准确性及精确度;而且微量样品的代表性不足、样品受热不均、校准方式的选择等问题也一定程度上限制了DSS技术的发展。

1.2 悬浮液进样

悬浮液进样(SLS)是将固体样品与液体介质充分混合制成浊液后进样分析,结合了液体进样和固体进样的显著优势,既能用于流动注射等传统液体进样方式,也可在电热蒸发中直接加热蒸发,目前也已在食品、农产品、生物样品、土壤、沉积物等多种样品中广泛应用^[5-6]。为获得稳定、均匀的悬浮物体系,通常会添加稀酸、琼脂、Triton X-100、乙醇等试剂,并伴随搅拌、超声、均质等物理手段,从而保证检测的准确性和精度。

SLS通过对固体样品的稀释作用,弥补了微量样品代表性较差的问题,有效缓解了样品基质干扰,但并不能完全消除基质残留对蒸发器的影响,因此通常在使用SLS时,会添加Pd、Ir等化学改性剂,以延长蒸发器的使用寿命^[7-8]。此外,如何维持悬浮液体体系的稳定性也是非常重要的,如样品粒径、质量体积比等都对悬浮液体体系有较大的影响,并进一步影响检测结果。

2 固体进样分析系统

2.1 电热蒸发

电热蒸发(ETV)是通过加热将样品中的待测物以干燥气溶胶的形式引入原子化器或激发源中,具有进样量小、样品导入效率高、无需复杂预处理等

优势,被认为是目前原子光谱分析领域最优秀的样品导入技术之一^[1,9]。而且 ETV 结构简单、通用性强、耦合程度高、可与多种检测器串联使用,在小型化仪器研制领域呈现出巨大的应用前景。目前,碳、金属、石英材料等多种材料常被用来制备蒸发器。

石墨材料用作电热蒸发器时,通常制备成管、舟、杯状。使用最广泛的石墨管或石墨炉(GF),最早源于 GFAAS^[10],此时 GF 既可作蒸发器,也可作为 AAS 的原子化器,如 KRAWCZYK 等^[11]利用 GFAAS 用于测定环境样品中的 Ag。随后 GF 又逐渐扩展为 ICP-MS/OES 的进样装置^[12-13],如 YU 等^[14]利用石墨 ETV-ICPMS 检测生物细胞中的痕量金属。但固体样品蒸发后的残留效应会严重影响石墨管的使用寿命,因此许多研究将 Pt、Ir、Pd、Ta 等作用在石墨平台以改善管内温度分布,延长使用寿命^[15-16]。如有研究将 Mg、Pd 混合物作为改性剂,利用 GFAAS 测定防晒霜中的 Pb 和 Cr,有效避免了高黏度样品对石墨管的污染^[17];也有研究利用纳米 Pd 悬浮液作为 GF 改性剂,用于直接测定生物组织中的 Se^[18]。但化学改性剂的添加也会导致蒸发温度的改变,甚至可能缩短蒸发器的使用寿命^[19-20],所以探索一种合适的基体干扰消除方法也是石墨蒸发器在实际应用时的难点。另一方面,常规的石墨管/炉升温慢、散热慢,还需要大型的冷却系统,并不适合现场化检测。为降低使用功耗、实现仪器小型化,FENG 等^[21]首次开发了石墨纤维毡(GFF)蒸发器,不仅升温快,散热快,在满足样品蒸发的同时,还显著降低了使用功耗,非常适合于小型化光谱仪器中。

钨、钼、钽等高熔点金属也是良好的金属材料,通常制备成舟、丝、片等形状,其中钨丝(TC)因优异的导电导热性能和延展性能、且成本低,是当前最常用的 ETV 材料。如 LI 等^[9]利用 TC 开发了一种小型化的电热原子吸收光谱仪,用于原油样品中痕量镍的直接蒸发检测。LIU 等^[2]则利用钨丝自制小型金属陶瓷加热杯(MCH),并与微型原子吸收光谱仪耦合,构建了一台便携式微型测汞仪,实现了土壤中 Hg 的灵敏测定,LOD 为 0.4 ng/g,显著降低了仪器总体积与功耗,仅为 5 kg 和 200 W,使其在野外现场的快速检测中具有更好的应用潜力。也有研究将 TC 与微等离子体技术联用,如 DENG 等^[22]集成 TC 与点放电微等离子体,构建了一套小型化发射光谱仪实现了水、土壤、河流沉积物等样品中 Ag、As、Bi、Cd、Cu、Zn 等多种元素的同时测定。此外,

为提高分析灵敏度,有报道将贵金属等涂覆在金属丝表面,如 LI 等^[23]将铂涂覆在 TC 表面,避免了干燥灰化过程中升温导致的 Hg 损失,并耦合介质阻挡放电(DBD)和小型发射光谱仪,构建了一套新型直接测汞仪,实现了水中 Hg 的灵敏测定,LOD 为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

此外,近炬蒸发(NTV)也是一种电热蒸发技术,通过对 ETV 结构的改良优化,使其尽可能靠近炬管,显著地缩短了传输距离,将样品蒸发与元素激发过程分开的同时又紧密衔接,大大地增加了传输效率^[13,24]。如有研究利用可拆卸的便携式 Re 丝做蒸发器与 ICP-OES 炬管连接用于测定水样中 Pb、Cd 等元素,使检出限显著降低,达 pg/mL 水平^[25]。但是 NTV 在使用时,不仅对蒸发器的结构要求比较严格,对其工作气体环境也有一定限制,而且使用操作复杂,样品承载量也有限,因此近年来,关于 NTV 进样的研究并不多。

2.2 电感加热

电感加热技术(IH)是利用电磁感应原理,将蒸发器置于电感线圈中心,无需与加热电源直接接触即可完成快速升温并实现样品蒸发,有效解决了传统电阻加热效率低、功耗高、温度分布不均等问题。在实际应用中,不同研究对样品的加热方式也有所不同,既可利用样品本身的导电性进行加热,如 DUFORD 等^[26]将 IH 与 ICP、AAS 或 AFS 进行耦合并结合金阱富集技术,实现了单根人发中 Hg 的快速测定;也可利用蒸发器的导电性使蒸发器升温后再将样品蒸发,如 LIU 等^[27]研制的便携式电磁加热微等离子发射光谱仪,则利用钼舟做蒸发器,将钼舟加热后蒸发样品,实现了土壤中 Hg、Cd、Pb 等元素的直接测定。

现阶段,电感加热技术已成功应用于样品在线消解^[28]、浊点提取^[29]、样品蒸发^[30]等多方面。如 HAN 等^[28]开发了一种利用电磁感应加热技术的新型在线消解系统,用于测定茶叶中的 Zn 和 Mn,该装置由聚四氟乙烯外管包裹 7 根外部有聚四氟乙烯层的金属丝组成,溶液从内外管间的缝隙处流动并被均匀加热,显著地提高了加热效率;CAI 等^[30]通过构建一套便携式电磁感应加热蒸发-大气压辉光放电-原子发射光谱仪,实现了单根头发中的超痕量 Pb 的直接检测,LOD 为 30.8 $\mu\text{g/kg}$,促进了仪器的小型化和便携化发展。但是基于电磁感应加热技术的仪器结构较为复杂,且对电源要求较高,尚未获得更加广泛的应用。

2.3 激光烧蚀技术

激光烧蚀(LA)是指利用高功率脉冲激光灼烧样品表面,可在短时间内迅速升温,完成样品的蒸发,甚至电离产生等离子体,也是在线固体样品分析技术的研究热点,常与 ICP-MS 等仪器联用,可以实现微量样品中多元素的无损原位痕量和超痕量分析。如 GAO 等^[19]利用¹³C 作为内部校准,对激光能量及扫描模式进行优化,实现了树脂凝胶中痕量金属的 LA-ICP-MS 检测;而 BEAUDIN 等^[31]将 LA 固体进样系统与 AFS 耦合,实现了鱼鳞微区范围($500\ \mu\text{m}\times 500\ \mu\text{m}$)内 Hg 的精确检测,LOD 为 1.5 pg,为推测环境和生物中 Hg 的空间和时间变化趋势提供了新技术。除元素总量分析外,LA 技术也可用于生物样品中的元素成像分析,如利用 LA-ICPMS 来确定和量化植物组织中的元素分布规律^[32];对稻米颗粒的纵截面进行元素成像分析并成功判别不同区域的大米,为粮食作物的溯源和分类提供了新思路^[33]。

作为一种优异的 DSS 技术,LA 可实现原位微区分析、样品制备简单、干扰相对较低,在粮食、土壤、矿物等领域的多元素分析中具有良好的应用。虽然 LA 技术已发展较为成熟,但基体效应与元素分馏效应仍是影响分析精度的主要因素。近年来,随着超短脉冲激光的不断发展,激光脉冲宽度已从纳秒降低至飞秒级,短波更有利于气溶胶颗粒在等离子体中蒸发、原子化和离子化,与纳秒激光相比,飞秒激光可显著降低元素分馏效应和基体效应,以获得了更高的分析灵敏度。相信随着激光技术的发展,标准物质的研发等,LA 在农业领域中的多元素分析工作中值得更深入的探究。

2.4 X 射线荧光光谱

XRF 是通过 X 射线照射至样品表面,使元素的内层电子发生跃迁,从高能态返回低能态时产生的荧光进行定性和定量分析,其优点是操作简单、快速无损、多元素同时分析、便携性高。根据分光系统的不同,XRF 主要分为波长色散 XRD(WDXRF)和能量色散 XRD(EDXRF),其中 EDXRF 因其体积小、结构简单、价格低廉、便携性高及多元素同测等功能,在实际应用中使用更为普遍^[34-35]。如利用 EDXRF 结合化学计量学评估了甘蔗在加工过程中矿物质元素含量变化,为甘蔗汁的加工处理提供了一定的参考依据^[36];KIM 等^[37]利用便携式 XRF 耦合地理信息系统(GIS)绘制了海岸沙滩中的元素污染浓度图,并评估了其污染程度,该方法可以快速直观地确

定处理污染地区。但 XRF 的检测性能稍差,难以满足痕量元素的检测,且固体样品基质影响很大。因此必须开发配套的基质校正模型和合适的校准方法才能获得精准的检测结果。

随着仪器开发、硬件集成和软件算法的快速发展,EDXRF 分析性能大幅提升,部分元素的检测限可接近原子光谱仪器分析水平。如单波长激发 XRF,通过添加单色化器使单色化的 X 射线激发样品,极大地降低了背景强度,提高信噪比。此外,还有许多研究利用双曲面弯晶技术实现了 X 射线聚焦,从而优化元素的激发效率,降低检出限,如韩伟丹等^[38]利用双曲面弯晶 XRF 实现了土壤中多种元素的检测,其中 Cd 的 LOD 可达 0.05 mg/kg。目前,XRF 分析技术已逐步实现仪器的小型化、便携式甚至是手持式检测,并在农产品、土壤、地矿等多个领域获得现场化应用^[39-40]。

2.5 激光诱导击穿光谱

激光诱导击穿光谱(LIBS)也是一种微量元素原位检测技术,其原理是利用强脉冲激光瞬时局部气化样品,产生等离子体,通过测量原子和离子的特征发射光谱进行定性或定量分析。作为一种突出的分析技术,LIBS 技术具有多种优势,如简单的样品制备过程、实时、快速、原位和多元素同测,在食品安全、环境监测、太空探索等多个领域表现出巨大的应用潜力^[41]。LIBS 技术已被广泛用于粮食、果蔬、茶叶、土壤和沉积物的检测中,ZHENG 等^[42]利用 LIBS 检测了 Ca、Na、Al、K、Fe、Mg 和 Mn 以及有机元素 O、C 和 H,研究了茶叶样品的有益元素组成;REHAN 等^[43]使用 LIBS 对红皮和白皮马铃薯进行空间表征;VELIOGLU 等^[44]基于元素组成差异,利用 LIBS 结合多元数据分析法作为牛内脏鉴别和掺假判别的快速分析方法,为食物安全和真假判别分析提供了一种新的研究思路。LIBS 还可实现远程元素分析,在宇宙探索中获得拓展应用^[45],如在我国 2020 年发射的天文一号探测器中,祝融号搭载的火星表面成分探测仪就是利用 LIBS 技术来获取火星表面的土壤和岩石信息^[46]。受检测能力的限制,LIBS 很难灵敏地直接检测痕量重金属,为解决该困扰,有研究尝试在测定前先预富集分析物,如 MA^[47]将 LIBS 与 PtAg 双金属纳米改性滤纸相结合,用于检测水中的 Hg、Cr 和 Pb,通过改性滤纸的富集作用,其 LOD 分别显著地降低至 0.5、8 和 2 $\mu\text{g/L}$ 。

与 XRF 类似,较差的检出性能、较低的分析精度及样品的基体效应也是困扰 LIBS 发展的技术瓶

颈。但近年来,随着机器学习的进步,它为 LIBS 构建光谱数据处理模型提供了强大且不断更新的算法和工具,极大提高了分析的准确性,相信在未来 LIBS 技术的发展中,其检出性能、分析精度都将实现大幅提升。

3 总结与展望

固体进样元素分析技术作为一种优异的光谱仪器检测方法,具有无需复杂样品前处理、便捷、导入效率高、多元素同测等特点,不仅可以满足液体、悬浮液及固体样品的直接导入;还因结构简单紧凑、装置小巧、耦合程度高等优势,满足了不同样品类型、仪器系统、分析精度的需求,在农业领域中的元素快速检测、现场监测、风险评估等方面呈现出广阔的应用前景。但基质干扰重、微量样品代表性不足等问题仍在一定程度上限制了固体进样元素分析技术的快速发展,不过随着背景校正、基体匹配和气相富集等技术的快速发展和推广应用,固体进样的分析能力和对复杂样品的接纳能力也得到了大幅提升。而且相信随着材料科学、仪器研发、机器学习等学科的快速发展,固体进样元素分析技术可以充分发挥小型化、便携化、可视化和低成本的优势而广泛用于农业领域。

参考文献

- [1] FERREIRA S L C, BEZERRA M A, SANTOS A S, et al. Atomic absorption spectrometry-a: multi element technique[J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2018, 100: 1-6.
- [2] LIU T P, LIU J X, MAO X F, et al. Novel platinum-nickel composite trap for simultaneous and direct determination of mercury and cadmium in soil and its mechanism study[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95: 594-601.
- [3] LV Z H, LIU J X, MAO X F, et al. Portable and miniature mercury analyzer using direct sampling inbuilt-metal ceramic electrothermal vaporization[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1231, 340444. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340444.
- [4] XING P Z, LI X, FENG L, et al. Novel solid sampling electrothermal vaporization atomic absorption spectrometry for fast detection of cadmium in grain samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36: 285-293.
- [5] SOUZA S O, COSTA S S L, BRUM B C T, et al. Determination of nutrients in sugarcane juice using slurry sampling and detection by ICP-OES[J]. *Food Chem*, 2019, 273: 57-63.
- [6] 郑雪芝. 悬浮进样石墨炉原子吸收光谱法测定大米中的镉[J]. *现代食品*, 2021(19): 195-197.
ZHENG Xuezhi. Determination of cadmium in rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry with suspension sampling [J]. *Modern Food*, 2021 (19): 195-197.
- [7] BUSTOS D E, TORO J A, BRICENO M, et al. Use of slow atomization ramp in high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of Cd and Ni in slurry powdered chocolate samples[J]. *Talanta*, 2022, 247, 123547. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123547.
- [8] DE QUEIROZ J V, VIEIRA J C S, BATAGLIOLI I D, et al. Total mercury determination in muscle and liver tissue samples from Brazilian Amazon fish using slurry sampling[J]. *Biological Trace Element Research*, 2018, 184: 517-522.
- [9] LI K, WU X, CHEN Z M, et al. A simple dilution method for the direct determination of trace nickel in crude oil with a miniaturized electrothermal atomic absorption spectrometer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35: 2656-2662.
- [10] BERMAN S S, BERMAN S S, DESAULNIERS J, et al. Determination of iron, manganese, and zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 2364-2369.
- [11] KRAWCZYK-CODA M. Determination of silver in environmental samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on bentonite[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 77: 1155-1161.
- [12] LAN G Y, LI X, JIA H Y, et al. Fast and sensitive determination of cadmium and selenium in rice by direct sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2022, 27, 8176. DOI: 10.3390/molecules27238176.
- [13] 连媛, 朱岩, 易杰, 等. 电热蒸发电感耦合等离子体质谱 (ETV-ICP-MS) 技术中气溶胶传输效率研究进展[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(7): 704-713.
LIAN Yuan, ZHU Yan, YI Jie, et al. Advances in aerosol transport efficiency in electrothermal evaporation inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(7): 704-713.
- [14] YU X X, CHEN B B, HE M, et al. Facile design of phase separation for microfluidic droplet-based liquid phase microextraction as a front end to electrothermal

- vaporization-ICPMS for the analysis of trace metals in cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90:10078-10086.
- [15] BUTCHER D J. Recent advances in graphite furnace atomic absorption spectrometry; a review of fundamentals and applications [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2023. DOI:10.1080/05704928.2023.2192268.
- [16] KULIK A N, ROGULSKY Y V, BUHAY O M, et al. Effect of graphite furnace degradation on atomic absorption signals[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2020, 87: 601-607.
- [17] ZMOZINSKI A V, PRETTO T, BORGES A R, et al. Determination of Pb and Cr in sunscreen samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct analysis[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 128:89-94.
- [18] GÓMEZ-NIETO B, GISMERA M J, SEVILLA M T, et al. Direct solid sampling of biological species for the rapid determination of selenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1202, 339673. DOI:10.1016/j.aca.2022.339637.
- [19] ORTNER H M, BULSKA E, ROHR U, et al. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry-mechanisms of action (a tutorial review) [J]. *Spectrochim Acta B*, 2002, 57: 835-1853.
- [20] PASIAS I N, ROUSIS N I, PSOMA A K, et al. Simultaneous or sequential multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry techniques; advances within the last 20 years[J]. *Atom Spectrosc*, 2021, 42:310-327.
- [21] FENG L, LIU J X. Solid sampling graphite fibre felt electrothermal atomic fluorescence spectrometry with tungsten coil atomic trap for the determination of cadmium in food samples [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25:1072-1078.
- [22] DENG Y J, HU J, LI M T, et al. Interface-free integration of electrothermal vaporizer and point discharge microplasma for miniaturized optical emission spectrometer[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1163, 338502. DOI:10.1016/j.aca.2021.338502.
- [23] LI X, WANG C, LIU J X, et al. A novel tungsten coil electrothermal vaporizer with composite structure coupled with dielectric barrier discharge optical emission spectrometer for direct determination of trace mercury[J]. *Atom Spectrosc*, 2023, 44:84-91.
- [24] GIBSON B, BADIEI H R, KARANASSIOS V. Ti in dilute slurries of TiO₂ nanoparticles by in-torch vaporization sector field inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Spectrochim Acta B*, 2006, 61:753-758.
- [25] BADIEI H R, LAI B, KARANASSIOS V. Micro-and nano-volume samples by electrothermal, near-torch vaporization sample introduction using removable, interchangeable and portable rhenium coiled-filament assemblies and axially-viewed inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. *Spectrochim Acta B*, 2012, 77:19-30.
- [26] DUFORD D A, LAFLEUR J P, LAM R, et al. Induction heating-electrothermal vaporization for direct mercury determination in a single human hair by atomic fluorescence and atomic absorption spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22: 326-329.
- [27] LIU X Y, YU K, ZHANG H, et al. A portable electromagnetic heating-microplasma atomic emission spectrometry for direct determination of heavy metals in soil[J]. *Talanta*, 2020, 219, 121348. DOI:10.1016/j.talanta.2020.121348.
- [28] HAN S P, GAN W E, SU Q D. On-line sample digestion using an electromagnetic heating column for the determination of zinc and manganese in tea leaf by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta*, 2007, 72:1481-1486.
- [29] CAO F F, GAN W E, SUN H H. Electromagnetic induction-assisted heating as a new method for on-line cloud point extraction of cadmium from water samples[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180:469-475.
- [30] CAI Z Q, QIAN L, PENG X X, et al. Direct ultratrace detection of lead in a single hair using portable electromagnetic heating vaporization-atmospheric pressure glow discharge-atomic emission spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93:14701-14707.
- [31] BEAUDIN L, JOHANNESSEN S C, MACDONALD R W. Coupling laser ablation and atomic fluorescence spectrophotometry; an example using mercury analysis of small sections of fish scales[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82:8785-8788.
- [32] READY J, SEAMAN C. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry imaging of plant materials[J]. *Methods in Molecular Biology* (Clifton, N. J.), 2023, 2688:123-133.
- [33] PROMCHAN J, GUNTHER D, SIRIPINYANOND A, et al. Elemental imaging and classifying rice grains by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and linear discriminant analysis [J]. *Journal of Cereal Science*, 2016, 71:198-203.

- [34] VANHOOF C, BACON J R, FITTSCHEN U E A, et al. Atomic spectrometry update-a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36:1797-1812.
- [35] 廖学亮, 刘明博, 郑琪, 等. 能量色散-X 射线荧光光谱测定中草药痕量镉、铅、铜[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(5):441-447.
- LIAO Xueliang, LIU Mingbo, ZHENG Qi, et al. Determination of trace cadmium, lead, and copper in Chinese herbal medicine by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(5):441-447.
- [36] SPERANÇA M A, NASCIMENTO P A M, PEREIRA F M V. Impurity in sugarcane juice as mineral content: A prospect for analysis using energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and chemometrics[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 164, 105951. DOI: 10. 1016/j. microc. 2021. 105951.
- [37] KIM S M, CHOI Y. Mapping heavy metal concentrations in beach sands using GIS and portable XRF data[J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2019, 7, 42. DOI:10. 3390/jmse7020042.
- [38] 韩伟丹, 杜祯宇, 任立军, 等. 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱测定土壤样品中镉等元素方法性能评估[J]. *冶金分析*, 2021, 41(8):22-33.
- HAN Weidan, DU Zhenyu, REN Lijun, et al. Performance evaluation of single wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for determination of cadmium and other elements in soil samples [J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(8):22-33.
- [39] 黄河清, 王露, 杨桂兰, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法在化肥砷、隔、铅、铬、汞快速检测中的应用[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4):28-33.
- HUANG Heqing, WANG Lu, YANG Guilan, et al. Application of portable X-ray fluorescence spectrometry in rapid determination of As, Cd, Pd, Cr, Hg in chemical fertilizer[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(4):28-33.
- [40] MARGUI E, QUERALT I, DE ALMEIDA E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends [J]. *Chemosphere*, 2022, 303, 135006. DOI:10. 1016/j. chemosphere. 2022. 135006.
- [41] FAHAD M, FAROOQ Z, ABRAR M, et al. Elemental analysis of limestone by laser-induced breakdown spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy and electron probe microanalysis [J]. *Laser Physics*, 2018, 28, 12. DOI:10. 1088/1555-6611/aae49d.
- [42] ZHENG P C, SHI M J, WANG J M, et al. The spectral emission characteristics of laser induced plasma on tea samples[J]. *Plasma Science & Technology*, 2015, 17: 664-670.
- [43] REHAN I, REHAN K, SULTANA S, et al. Spatial characterization of red and white skin potatoes using nano-second laser induced breakdown in air[J]. *European Physical Journal-Applied Physics*, 2016, 73, 10701. DOI:10. 1051/epjap/2015150453.
- [44] VELIOGLU H M, SEZER B, BILGE G, et al. Identification of offal adulteration in beef by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Meat Science*, 2018, 138:28-33.
- [45] VOGT D S, SCHRÖDER S, FROHMANN S, et al. Spatiotemporal characterization of the laser-induced plasma plume in simulated Martian conditions [J]. *Spectrochim Acta B*, 2022, 187, 106326. DOI:10. 1016/j. sab. 2021. 106326.
- [46] 凌宗成, 刘长卿, 柏红春, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的火星表面物质成分探测研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*. 2022, 41(1):92-112.
- LING Zongcheng, LIU Changqing, BAI Hongchun, et al. Recent advances on the LIBS studies of martian surface materials[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2022, 41(1):92-112.
- [47] MA S X, CAO F J, WEN X L, et al. Detection of heavy metal ions using laser-induced breakdown spectroscopy combined with filter paper modified with PtAg bimetallic nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443, 130188. DOI:10. 1016/j. jhazmat. 2022. 130188.