

双位加热消解-原子吸收光谱法测定食品中多种元素的含量

赵敏, 周聪*, 邓爱妮, 范琼

(中国热带农业科学院分析测试中心, 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海南 海口 571101)

摘要: 采用双位加热消解仪消解食品样品, 用原子吸收光谱法测定样品中的铜、锰、锌、铁、铅、铬、镉元素含量并进行了空白值、消解温度、消解时间、硝酸回收率以及方法可靠性实验。结果表明: 用此法消解样品具有实验的空白值低、精确度高、消解和除酸时间短等优点, 大大提高了分析结果的准确性和分析效率, 同时实验过程可回收大于70%的硝酸, 减少了酸性挥发物质对大气环境的污染。

关键词: 双位加热消解法; 原子吸收光谱; 食品; 元素

Determination of Multiple Elements in Food by Double-Control Heating and Digestion-Atomic Absorption Spectrometry

ZHAO Min, ZHOU Cong*, DENG Aini, FAN Qiong

(Analysis and Testing Center, Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

Abstract: After digestion of food samples with a double-control heating and digestion instrument, an atomic absorption spectrometer was used to measure the concentrations of various metal elements in the solution, including Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Cd, and Cr. To verify the scientificness and reliability of the digestion procedure, analyses were performed on blank samples. Digestion temperature and time were optimized. Nitric acid recovery and the reliability of the proposed method were investigated. The results showed that this digestion method had the advantages of low baseline value, high accuracy and short time of digestion and deacidification, greatly improving the accuracy of analytical results and analysis efficiency. At the same time, more than 70% of nitric acid could be recovered during the analytical process, reducing air pollution.

Key words: double-control heating and digestion; atomic absorption spectrometer; food; element

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201608026

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)08-0147-05

引文格式:

赵敏, 周聪, 邓爱妮, 等. 双位加热消解-原子吸收光谱法测定食品中多种元素的含量[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 147-151.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201608026. <http://www.spkx.net.cn>

ZHAO Min, ZHOU Cong, DENG Aini, et al. Determination of multiple elements in food by double-control heating and digestion-atomic absorption spectrometry[J]. Food Science, 2016, 37(8): 147-151. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201608026. <http://www.spkx.net.cn>

元素分析是食品分析的重要部分, 用于元素分析的方法主要有原子吸收光谱法^[1-9]、电感耦合等离子体发射光谱法^[10-15]、电感耦合等离子体-质谱法^[16-17]、原子荧光法^[18-20]等, 不论什么方法均需要对样品进行实验前处理, 需将样品消化分解成为含有少许酸量的待测溶液, 方可进行下一步的仪器测定。目前实验室普遍采用的样品前处理方法有马弗炉干灰化法、电热板湿消解法和微波消解法

3种^[21-23], 前者由于能耗高且样品转移麻烦, 已很少被采用, 后两者则应用较多。尽管如此, 电热板湿消解法和微波消解法在实际应用中被证明仍然存在较多的缺点和不足, 主要体现在几方面: 1) 电热板湿消解法所使用的消解容器多为小烧杯, 由于小烧杯的高度较矮, 有时样品反应剧烈时会溅失, 因此通常加盖表面皿进行消解, 但加盖表面皿会带来除酸困难的问题, 形成了消化样

收稿日期: 2015-05-11

基金项目: 海南省重点科技计划项目(ZDXM2014135); 海南省自然科学基金项目(314096);

中国热带农业科学院基本科研业务费专项(1630042014005)

作者简介: 赵敏(1982—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为仪器分析与食品质量安全。E-mail: zmhb313@163.com

*通信作者: 周聪(1965—), 男, 研究员, 学士, 研究方向为仪器分析与农产品质量安全。E-mail: zhouc888@163.com

品时盖表面皿和除酸时揭盖的常规操作方法,然而,揭盖除酸使样品溶液暴露在环境空气当中,容易被空气中的粉尘所污染,大大影响分析结果的精确度和准确度。

2)微波消解法使用聚四氟乙烯长管消解,虽然可以避免样品溶液的溅失,但由于在多孔铝锭加热装置上完成,消解管插入孔洞中无法观察到样品反应的状况,样品溶液蒸干的现象时有发生,大大影响了分析结果的可靠性。3)两种消解方法消解样品过程中均产生和排放大量的有害气体,污染环境空气。

双位加热消解仪简称双位消解仪,是近年来在市场上兴起的新型样品消解设备,文献[24-25]报道,其工作原理是:在电热板的上部设置一个具有多孔(消解管孔)加热框架结构(即上层发热板)。当开始消解样品时,只是打开底层电热板工作,此时消解管的上、下部位受热不匀(即底部温度高,上部温度低),在温差的作用下,硝酸蒸汽在消解管壁上冷凝回流,很难蒸发,样品得以充分消解,耗酸量较少;当样品消解完全后,打开上层发热板,此时上下层发热板同时加热,消解管的上、下部位受热均匀,消除了消解管上的温差,硝酸蒸汽不再冷凝回流而蒸发,完成了快速除酸,提高了工作效率;同时硝酸蒸汽在冷凝室内被冷凝回收,大大减少了有害气体排放量。

目前很少见到有关双位加热消解仪应用方面的文献报道,食品的种类繁多,组成差异较大(有高糖、高蛋白和高脂肪食品等),不同食品样品的消解难易程度不同,为此开展了双位加热消解法在食品元素分析中的应用研究,旨在建立一项稳定、直观、环保的食品样品消解方法。

1 材料与方 法

1.1 样品采集和制备

在市场上随机抽取芒果、豇豆、猪瘦肉、茶叶和 大米等样品。将鲜样打成匀浆,干样制成粉末,装入旋盖聚乙烯塑料瓶中,制成实验样品冷藏备用。

1.2 试剂与仪器

所用试剂均为优级纯;基改剂:配制质量浓度为 25 g/100 mL的磷酸二氢铵溶液。

M6原子吸收光谱仪 美国热电公司;AE200电子分析天平 瑞士梅特勒-托利多公司;DR32-I型双位消解仪(专利号:ZL201320192003.0)、高效环保的样品消解管及其专用塞、盖(专利号:ZL201420297633.9)海南鼎人科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品消解

称取(精确0.000 1 g)一定量的食品样品于双位消

解仪的专用消解管中,加入5 mL硝酸,并将消解管插入到消解仪的孔位上。打开消解仪下层加热开关,设置加热温度为150~200 °C之间,进行样品消解;待样品消解完全(溶液清亮)后打开消解仪上层加热开关,设置加热温度为100~200 °C之间,进行除酸处理,直至剩下少许的黄色透明样品溶液为止。冷却后,转移至25 mL容量瓶中,定容。同时做样品空白实验。

1.3.2 仪器测定

根据样品溶液中待测元素质量用火焰原子吸收法或石墨炉原子吸收法测定铜、锰、锌、铁、铅、铬、镉元素。其中用石墨炉原子吸收测定铅、铬、镉元素时加入磷酸二氢铵作为基体改进剂,按照仪器操作规程分别测定各待测元素的含量。

1.3.3 空白值实验

空白值可以反映样品溶液被污染的程度,进行空白实验可以检验消解方法的科学性和可靠性,是检测质量控制的重要技术指标之一。食品样品中铜、锰、锌、铁、铅、铬、镉的含量较低,消解过程容易被污染,是元素分析较为典型的代表,因此进行此几种元素的空白值实验。

1.3.4 开展消解温度和时间的优化实验

在样品消解过程中,消解温度和时间是影响样品消解效果的重要因素,不同样品消解方法所设定的消解温度和时间不同,为此进行消解温度和时间的优化实验,以确定最佳的实验方案。

1.3.5 方法可靠性分析实验

电热板湿消解法作为成熟的经典方法在元素分析中被广泛采用,本研究以其作为对照进行方法的比实验,以检验本实验方法的可靠性。同时,用国家标准物质进行多次重复消解实验,测定其多种元素的含量,对照标准值和数理统计分析结果,检验本方法的精密度和准确度。

1.3.6 消解酸的回收率实验

双位消解仪上配套的消解管为专利设计,尤其是专用的塞盖,具有回收消解酸的功能,其原理是在上、下层加热系统同时加热下,消解管通体均匀受热,消解酸被蒸发进入到消解管塞、盖的缓冲室内,缓冲室与消解管之间的温差作用将蒸发冷凝的酸液收集并回收。其中消解酸回收率的大小可能与除酸的温度有关,因此开展酸回收率实验,以探寻在确保样品消解完全的条件下,最大限度回收实验用酸,建立环保科学的实验方法。

1.3.7 测试几种食品样品

处理好的样品测定铜、锰、锌、铁、铅、铬、镉元素含量,同时做加标回收实验。

2 结果与分析

2.1 空白值实验结果

取32支双位消解仪专用玻璃消解管,分别加入5 mL硝酸,按1.3.1节样品消解方法制成待测的空白溶液,再用石墨炉原子吸收光谱仪分别测定空白溶液中的铜、锰、锌、铁、铅、镉、铬元素的含量。表1表明:所测定的各元素实验空白值较低,相对标准偏差小于10%。

表1 铜、锰、锌、铁、铅、镉、铬空白值实验结果

Table 1 Contents of Cu, Mn, Zn, Fe, Pb, Cd, and Cr in blank samples determined by atomic absorption spectrometer after double-control heating and digestion

元素	实验重复数	定容体积/mL	测定平均值/(ng/mL)	相对标准偏差/%
铜	32	25	0.043	7.5
锰	32	25	0.062	6.5
锌	32	25	0.093	9.4
铁	32	25	0.084	9.9
铅	32	25	0.078	9.8
镉	32	25	0.002 3	8.6
铬	32	25	0.093	9.6

2.2 消解温度、时间及耗酸实验结果

表2 不同消解温度条件下的消解时间及耗酸实验结果

Table 2 Results obtained for digestion times and acid consumption at different digestion temperatures as well as deacidification times

实验温度 (除酸温度/消解温度)/℃	加酸总 体积/mL	消溶液测量 体积/mL	消解 时间/min	除酸 时间/min
200/150	5.00	4.85	45	22
180/160	5.00	4.90	41	26
160/170	5.00	4.80	37	31
140/180	5.00	4.70	35	35
120/190	5.00	4.75	32	40
100/200	5.00	4.60	33	43

消解温度和时间是决定样品消解效果和提高工作效率的关键因素之一。首先只打开底层加热系统,上层加热系统不工作,分别设定消解温度(下层加热)为150、160、170、180、190、200℃6组实验。待仪器加热达到恒温状态时,取一份大米粉样品,每组实验设3次重复,分别称取1.000 0 g的样品,将消解管插入消解仪的孔位上,各加入5.00 mL硝酸,从样品消解开始计时到样品消解完全为止(棕色烟消失且溶液清亮),记录消解时间和用吸管量取测量酸液量。待每组消解实验完成后,固定设定消解温度(下层加热)为180℃,接着打开上层加热系统至恒温状态,再分别设定除酸温度(上层加热)为100、120、140、160、180、200℃6组实验。以除酸后所剩少量溶液(约0.5 mL)且清亮(没有棕黑色碳化)为消解完全为标志(不达标时则重新称量样品进行实验),测量各组实验除酸所消耗的时间,求得每组实验数据的平均值。表2表明:随着消解温度的升高,消

解时间和除酸时间越短,但在消解阶段(上层不加热,不同温度的酸损耗差别较小。在确保样品消解完全的前提下,从节省能源和提高工作效率出发,确定本实验最佳的除酸温度(上层加热)/消解温度(下层加热)为140℃/180℃。

2.3 方法可靠性分析

2.3.1 方法比对实验结果

选择样品均匀度较高的大米粉样品为测试样,以电热板湿消解法作为对照,与本方法同时进行样品消解,每组进行12次重复,用同一台原子吸收光谱仪分别测定待测溶液中铜、锰、锌、铁、铅、镉、铬含量,求得平均值和相对标准偏差。表3表明:本方法和对照方法相比,测定值相当,但结果的精确度明显优于对照(本法相对标准偏差小于10%)。

表3 两种方法的比对实验结果(n=12)

Table 3 Comparison of analytical results obtained using the proposed method and hotplate wet digestion (n = 12)

元素	测定平均值/(mg/kg)		标准偏差/(mg/kg)		相对标准偏差/%	
	本方法	对照法	本方法	对照法	本方法	对照法
铜	3.3	3.2	±0.2	±0.3	6.3	10.2
锰	13.1	13.1	±0.2	±0.5	1.6	3.8
锌	21.2	21.3	±0.3	±0.9	1.3	4.3
铁	7.4	7.3	±0.2	±0.8	2.5	10.6
铅	0.077	0.080	±0.005	±0.012	6.2	14.5
镉	0.12	0.13	±0.01	±0.02	6.9	14.3
铬	0.091	0.092	±0.005	±0.011	5.0	12.1

2.3.2 方法的准确度和精密度测定结果

表4 方法的准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision of the proposed method

元素	标准值/(mg/kg)	测定平均值/(mg/kg)	标准偏差/(mg/kg)	相对标准偏差/%
铜	2.7±0.2	2.6	±0.2	7.2
锰	18.7±0.8	18.4	±0.4	2.1
锌	26±2	26.5	±0.3	1.3
铁	98±10	96	±3.6	3.8
铅	0.19±0.03	0.19	±0.01	7.9
镉	0.035±0.006	0.036	±0.002	5.1
铬	1.8±0.3	1.7	±0.01	7.1

设定仪器的除酸温度(上层加热)/消解温度(下层加热)为:140℃/180℃,按1.3.1节样品消解方法消解国家标准物质样品(GBW 10014 圆白菜),设12次重复实验,用原子吸收光谱仪分别测定待测溶液中铜、锰、锌、铁、铅、镉、铬元素的质量,求得样品中各个元素的含量,统计并对照标准值。表4表明:所测元素含量值均落在标准值范围内,相对标准偏差小于10%,结果准确度和精密度符合分析要求。

2.4 消解酸回收率

将消解温度(下层加热)固定设定为150℃。分

别设定100、120、140、160、180、200 °C的除酸温度，以大米粉做实验，分别进行6组实验条件的样品消解实验，每组实验设3次重复，每个重复均称量样品0.250 0 g，各加入5.00 mL的硝酸，按1.3.1节样品消解方法消解样品。待样品除酸完成后，倒取并测量消解管塞中冷凝收集的酸液，与加入的消解酸总量（5.00 mL）相除便得到了各个重复实验的消解酸回收率。图1表明：消解酸的回收率随着除酸温度的升高而降低，总体回收率在71%~87%之间。

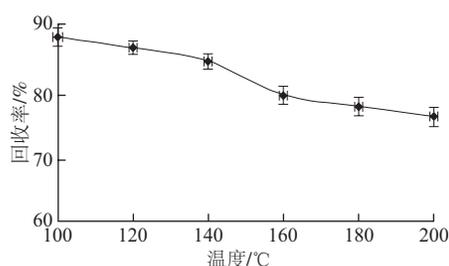


图1 温度对消解酸回收率的影响

Fig.1 Influence of deacidification temperature on the recovery rate of volatile acid

2.5 食品样品的测定结果

取处理好的样品，每份样品均设6个称量一致（芒果样品2.000 0 g，豇豆、猪瘦肉、茶叶样称1.000 0 g）的重复，在其中的3个重复中加入一定量的待测标准溶液，按1.3.1节样品消解方法消解样品，定容至25 mL，用石墨炉原子吸收分别测定待测溶液中铜、锰、锌、铁、铅、镉、铬的含量，求得样品中铅、镉、铬的含量、加标回收率和相对标准偏差。表5表明：测得的标准回收率为（100±5）%，相对标准偏差小于6.0%，结果令人满意。

表5 几种食品样品的测定结果

Table 5 Analytical results for the determination of metal elements in several food samples

样品	元素	加标量/(ng/mL)	样液值/(ng/mL)	样液加标值/(ng/mL)	样品含量/(mg/kg)	加标回收率/%	相对标准偏差/%
芒果	铜	1 000	71.2	1 094	0.89	102	2.5
	锰	1 000	96.0	1 136	1.2	104	3.1
	锌	1 000	392	1 368	4.9	98	5.7
	铁	1 000	416	1 375	5.2	96	5.2
	铅	10	2.80	12.45	0.035	96	4.3
	镉	1	1.68	2.71	0.021	103	4.8
	铬	10	4.96	15.36	0.062	104	5.8
豇豆	铜	1 000	48.0	1 082	1.2	103	3.3
	锰	1 000	300	1 345	7.5	104	2.1
	锌	1 000	220	1 206	5.5	99	4.9
	铁	1 000	304	1 283	7.6	98	5.4
	铅	10	1.76	11.34	0.044	96	4.8
	镉	1	1.76	2.75	0.044	99	5.7
	铬	10	2.32	12.72	0.058	104	5.2

续表5

样品	元素	加标量/(ng/mL)	样液值/(ng/mL)	样液加标值/(ng/mL)	样品含量/(mg/kg)	加标回收率/%	相对标准偏差/%
猪瘦肉	铜	1 000	52.0	1 091	1.3	104	3.6
	锰	1 000	12.4	1 015	0.31	100	5.2
	锌	1 000	604	1 658	15.1	105	3.7
	铁	1 000	416	1 467	10.4	105	4.5
	铅	10	3.40	13.30	0.085	99	3.0
	镉	1	3.00	4.05	0.075	105	3.4
	铬	10	3.56	13.36	0.089	98	2.3
茶叶	铜	1 000	696	1 721	17.4	102	2.2
	锰	1 000	3 284	4 319	82.1	104	1.4
	锌	1 000	1 996	3 032	49.9	104	3.8
	铁	1 000	5 480	6 453	137	97	4.1
	铅	10	7.20	17.30	0.18	101	5.6
	镉	1	6.00	7.02	0.15	102	3.9
	铬	10	9.60	19.33	0.24	97	4.2

3 讨论

众所周知，防止样品污染、提高分析效率以及保护环境等是光谱分析样品前处理需要面对的关键技术问题。双位消解管的塞盖上设计有缓冲室，避免了样品溶液与环境空气的直接接触，实现全程封闭式的消解，减少了环境污染物对样品溶液的污染，因此所测空白值结果技术指标较为理想，获得较高的实验精密度的。

温度是样品消解的最重要条件。尽管本研究以大米粉为实验样品实验确定了最佳除酸温度（上层加热）/消解温度（下层加热）为140 °C/180 °C，但食品样品种类繁多，不同种样品的组成成分差异较大，如高脂肪类、高蛋白类、高纤维类样品等，消解条件不能千篇一律，对各类食品样品需要进行优化实验，以确定最佳的温度条件，提高消解质量和工作效率。

实验结果表明，消解温度和除酸温度越高，消解速度越快，工作效率更高。本研究采用样品消解和除酸分步进行的消解模式，获得了良好的样品消解效果，但实际工作中也可以采用样品消解和除酸同步进行的消解模式，如果采用此种工作模式，则需要将消解温度和除酸温度进行反向设置（即低温消解时设置高的除酸温度，高温消解时设置低的除酸温度），同时进行温度条件优化实验，确定最佳条件，以避免样品反应剧烈损失和确保样品消解完全。

样品消解过程的酸用量也是实验分析的重要指标，减少酸的用量，有助于降低酸对实验空白值的影响，提高分析结果的精确度。在样品消解阶段，消解酸消耗较小，分析原因是消解阶段只打开底层加热系统，上层加热系统不工作，消解管只在底部受热，形成上下温差，挥发酸在温差的作用下反复冷凝回流，可以最大程度减少硝酸的用量，降低实验空白值。

此外，长期以来，样品消解过程中由酸分解产生的

大量有害气体物质任由排放, 严重污染大气环境, 一直是业内关注的问题。实验结果表明: 本研究方法在不同的温度条件下可回收71%~87%的消解酸, 大大减少了有害气体物质的排放量, 降低环境污染的风险。

参考文献:

- [1] 卫生部. GB 5009.12—2010 食品中铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [2] 卫生部. GB/T 5009.123—2003 食品中铬的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [3] 卫生部. GB/T 5009.15—2003 食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [4] 卫生部. GB/T 5009.13—2003 食品中铜的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [5] 卫生部. GB/T 5009.90—2003 食品中铁、镁、锰的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [6] 卫生部. GB/T 5009.14—2003 食品中锌的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [7] 陆美斌, 王步军, 罗云波. 低温消解-石墨炉原子吸收法高通量测定小麦中镉含量[J]. 食品科技, 2015, 40(3): 301-304.
- [8] 徐红颖, 包玉龙, 王玉兰. 蛋及蛋制品中重金属铅、镉的含量测定[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(4): 145-148. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2015.04.037.
- [9] 顾捷, 刘琴, 祝银, 等. 微波消解-塞曼石墨炉原子吸收光谱法检测贝类中的铬[J]. 宁波大学学报(理工版), 2014, 27(1): 76-79.
- [10] 田小亭, 丛琳琳, 王凡, 等. ICP-AES法测定钢球中的铬、锰、钼、铜元素[J]. 广州化工, 2015, 43(3): 125-126; 140. DOI:10.3969/j.issn.1001-9677.2015.03.046.
- [11] 魏良江. 电感耦合等离子体原子发射光谱分析研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2010, 17(4): 1-6. DOI:10.3969/j.issn.1006-446X.2010.04.001.
- [12] 丁敬敏, 叶爱英, 姚成, 等. ICP-AES法测定百合中的微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(4): 34-40. DOI:10.3969/j.issn.1006-446X.2008.04.010.
- [13] 周世萍, 段昌群, 付惠, 等. 超声雾化进样技术在ICP-AES中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(8): 2254-2257. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2254-04.
- [14] 何晋浙. ICP-AES法在元素分析测试中的应用技术[J]. 浙江工业大学学报, 2006, 34(1): 48-50. DOI:10.3969/j.issn.1006-4303.2006.01.012.
- [15] 单鸣秋, 于生, 于丽霞, 等. 荆芥不同器官在不同采收时间的ICP-AES矿质元素分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(2): 553-556. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2014)02-0553-04.
- [16] 刘平, 董速伟, 李安运, 等. ICP-MS在稀土元素分析中的应用[J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(3): 83-87.
- [17] 刘勇胜, 胡兆初, 李明, 等. LA-ICP-MS在地质样品元素分析中的应用[J]. 科学通报, 2013, 58(36): 3753-3769.
- [18] 农业部环境保护科研检测所. GB/T 22105.1—2008 土壤质量: 总汞、总砷、总铅的测定: 原子荧光法: 第1部分: 土壤中总汞的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [19] 农业部环境保护科研检测所. GB/T 22105.2—2008 土壤质量: 总汞、总砷、总铅的测定: 原子荧光法: 第1部分: 土壤中总砷的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] 农业部环境保护科研检测所. GB/T 22105.3—2008. 土壤质量: 总汞、总砷、总铅的测定: 原子荧光法: 第1部分: 土壤中总铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [21] 杜鉴, 薛毅. 食品添加剂中重金属元素前处理与检测方法研究进展[J]. 食品工业科技, 2015, 36(4): 397-399. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.04.077.
- [22] 胡曙光, 苏祖俭, 黄伟雄, 等. 食品中重金属元素痕量分析消解技术的进展与应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(5): 1270-1278.
- [23] 韩晋辉, 翟培. 食品中重金属快速检测的前处理研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(18): 5962-5965. DOI:10.3969/j.issn.0517-6611.2014.18.091.
- [24] 周焯. 双位加热消解仪: 中国, ZL201320192003.0[P]. 2013-10-02.
- [25] 周焯, 周明. 一种高效环保的样品消解管及其专用塞、盖: 中国, ZL201420297633.9[P]. 2014-06-04.