

# 湿法消解/干灰化-氢化物发生-原子荧光光谱法测定基围虾中总砷

林建奇<sup>1</sup> 刘海涛<sup>1</sup> 甄长伟<sup>1</sup> 王威<sup>1</sup> 蓝图<sup>2</sup> 姚梦楠<sup>1</sup>

(1 北京海光仪器有限公司, 北京 100015;

2 中国地质装备集团有限公司, 北京 100102)

**摘要** 建立了一种采用湿法消解/干灰化-氢化物发生-原子荧光光谱法测定基围虾中总砷的方法。样品中加入 6 mL 硝酸, 冷消解 120 min, 电热板 160 °C 预消解至澄清, 并赶酸至约 1 mL, 加入灰化辅助剂硝酸镁, 550 °C 马弗炉灰化 5 min。盐酸溶解灰分, 采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定。通过优化仪器条件, 砷含量在 0.0~20.0 μg/L 范围内, 标准曲线线性相关系数优于 0.999, 检出限为 0.025 μg/L, 相对标准偏差(RSD)为 2.5%~3.1%, 加标回收率为 93.6%~103%。方法结果准确, 可用于基围虾中总砷测定。

**关键词** 湿法消解; 干灰化; 氢化物发生-原子荧光光谱法; 砷; 基围虾

**中图分类号**: O657.31; TH744.11

**文献标志码**: A

**文章编号**: 2095-1035(2019)06-0023-06

## Determination of Total Arsenic in the Base Shrimps by Wet Digestion/Dry Ash-Hydrogenation-Atomic Fluorescence Spectrometry

LIN Jianqi<sup>1</sup>, LIU Haitao<sup>1</sup>, ZHEN Changwei<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, LAN Tu<sup>2</sup>, YAO Mengnan<sup>1</sup>

(1. Beijing Haiguang Instrument Co., Ltd., Beijing 100015, China;

2. China Geological Equipment Group Co., Ltd., Beijing 100102, China)

**Abstract** A method for the determination of total arsenic in the shrimps was established by using the method of wet digestion/dry ash-hydride-atomic fluorescence spectrometry. Samples with 6 mL of nitric acid, cold dispelling 120 min, electric heating plate 160 °C to clarify, catch acid to about 1mL lastly. Then adding ashing auxiliary agent magnesium nitrate, 650 °C 5 min in muffle furnace. The hydrochloric acid dissolved ash, and testing by Atomic Fluorescence Spectrometric. Optimizing instrument conditions, the standard curve is related to linear better than 0.999 between 0.0—20.0 μg/L, the detection limit of 0.025 μg/L, relative standard deviation between 2.5%—3.1%, standard addition recovery was 93.6%—103%. The method is accurate and can be used in the determination of total arsenic in shrimps.

**Keywords** wet digestion; dry ashing; hydrogenation-atomic fluorescence spectrometry; arsenic; shrimps

**收稿日期**: 2019-04-08 **修回日期**: 2019-07-22

**作者简介**: 林建奇, 男, 高级工程师, 主要从事重金属方法研究。E-mail: lj2009a@163.com

**本文引用格式**: 林建奇, 刘海涛, 甄长伟, 等. 湿法消解/干灰化-氢化物发生-原子荧光光谱法测定基围虾中总砷[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 23-28.

LIN Jianqi, LIU Haitao, ZHEN Changwei, et al. Determination of Total Arsenic in the Base Shrimps by Wet Digestion/Dry Ash-Hydrogenation-Atomic Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 23-28.

## 前言

我国是水产品生产和消费大国。自从生猛海鲜纷纷上餐桌之后,基围虾便成了我们口腹之中的“常客”。基围虾生于咸淡水交界处,是一种近岸浅海虾类,能耐低氧,具有潜底习性,杂食性强,以污泥藻类等为食<sup>[1-3]</sup>。随着高密度集约化养殖技术的推广,水产养殖业得到迅猛发展,水产品质量安全也越来越得到重视和关注<sup>[4-6]</sup>。LEMLYAD<sup>[7]</sup>通过全球环境安全研究,得出水产品可以通过对水中的砷、汞、镉、铅等重金属进行蓄积,进而危害人体健康。

目前,砷元素作为食品卫生安全管控指标之一,正是由于其毒理特殊性。最常见的砷化合物为砷的氢化物或砷、五氧化二砷和三氧化二砷,及其对应的水化物为砷酸和亚砷酸。一些重要的生物砷化合物:一甲基砷、二甲基砷、三甲基砷、甲基砷酸、二甲基次砷酸等。其中,无机砷的毒性最强<sup>[7]</sup>。而基围虾作为强杂食性物种,极容易蓄积各种形态的砷化合物。为了客观地反应总砷的含量,GB5009.11—2014 规定食品中总砷及无机砷的测定,主要方法有:电感耦合等离子体质谱法、氢化物发生原子荧光光谱法、银盐法<sup>[8]</sup>。国家标准采用湿法消解和干灰化法对样品进行消解,而威荣平等<sup>[9-10]</sup>均做过对海产品的不同处理,由于有机砷耐热性强,所以湿化学消解很难彻底将其解离;而干灰化法处理高蛋白的基围虾,易出现剧烈燃烧喷溅。二者处理方法均使得测定结果偏低。因此,单纯使用其中方法之一很难准确、彻底地测定总砷含量<sup>[9-11]</sup>。根据实际情况,结合湿法消解法和干灰化法对基围虾样品进行消解,可较好地解决基围虾样品消解不完全的问题,同时采用高效液相色谱-原子荧光光谱联用仪对单一湿法消解液和混合消解液进行砷形态分析,考察差异性。本文建立了湿法消解/干灰化混合前处理方法,可将基围虾样品中的有机砷全部转化为无机砷,实现氢化物发生-原子荧光光谱法准确、可靠地测定基围虾样品中总砷。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

AFS-9560 双道四灯全自动原子荧光光谱仪(北京海光仪器有限公司),LC-AFS-9560 高效液相色谱-原子荧光光谱联用仪(北京海光仪器有限公司),PRP-X100(250 mm×4.1 mm,10 μm)阴离子交换柱(瑞士哈密尔顿公司),0.45 μm 微孔滤膜(天

津津腾公司),砷空心阴极灯(北京有色金属研究院),SECURA224-1CN(万分之一)电子天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司),UPW-20N 超纯水机(北京历元仪器公司),LK-2000A 粉碎机(新昌县城关红利数控厂),EH35A plus 电热板(北京莱伯泰科有限公司)。

砷形态标准储备溶液:砷甜菜碱(GBW08670)、砷酸根(GBW08667)、亚砷酸根(GBW08666)、一甲基砷(GBW08668)、二甲基砷(GBW08669)均购自中国计量科学研究院。

砷标准储备溶液:砷元素单标(GBW08611)均购自中国计量科学研究院。

盐酸、硫酸、硝酸为优级纯;硼氢化钾、氢氧化钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、硫脲、氧化镁、硝酸镁为分析纯;分析用水为超纯水;氩气纯度为 99.99%。

还原剂:称取硼氢化钾 10 g、氢氧化钠 2.5 g 用超纯水溶解,定容至 500 mL,混匀。

载流:量取 100 mL 盐酸,加入 900 mL 超纯水,混匀即为盐酸(10%)溶液。

硫脲溶液:称取 10 g 硫脲,加入 100 mL 超纯水,混合即为硫脲溶液(100 g/L)。

所用器皿均采用硝酸溶液(20%)浸泡,并清洗干净烘干。

### 1.2 标准系列溶液配制

通过逐级稀释砷标准储备溶液,配制成 1 mg/L 的砷标准溶液。取 25 mL 比色管,先加入 1.25 mL 盐酸以及 2.5 mL 硫脲溶液,最后加入一定量的 1 mg/L 砷标准溶液,纯水定容,摇匀,配制成 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00 μg/L 的标准系列工作溶液。

### 1.3 仪器工作条件

原子荧光光谱仪条件:光电倍增管负高压 280 V;砷空心阴极灯电流 60 mA(主电流)30 mA(辅电流);读数时间 16 s,延迟时间 3 s;原子化器高度 9.0 mm;氩气流量:载气 400 mL/min,屏蔽气 900 mL/min;蠕动泵转速 60 r/min;还原剂为氢氧化钠(5 g/L)+硼氢化钾(20 g/L);载流盐酸(5%)。

热消解条件:电热板预消解,50℃保持 20 min,100℃保持 30 min,160℃保持 3 h;马弗炉灰化,300℃保持 3 min,550℃保持 6 min。

高效液相色谱-原子荧光联用仪条件:光电倍增管负高压 300 V;砷空心阴极灯电流 60 mA(主电流),30 mA(辅电流);原子化器高度 9.0 mm;氩气

流量:载气 400 mL/min,屏蔽气 900 mLmin;蠕动泵转速 70 r/min。流动相:磷酸二氢钾(10 mmol/L)和磷酸氢二钠(1 mmol/L),流速 1 mL/min;进样量 100  $\mu$ L;还原剂氢氧化钠(5 g/L)+硼氢化钾(40 g/L);载流盐酸(10%)。

1.4 样品前处理

虾样选自大型超市和农贸市场。取新鲜虾,剥掉虾头和虾壳,于冰箱冷冻。采用粉碎机将冷冻的虾粉碎均匀。采用塑封袋密封,冰箱冷藏,备用。

1.5 样品灰化

取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)虾样于 50 mL 石英坩埚,加入 6 mL 硝酸,盖上表面皿静置冷消解 120 min。置于电热板上,50  $^{\circ}$ C 保持 20 min,100  $^{\circ}$ C 保持 30 min,160  $^{\circ}$ C 保持 3 h 至消解液成微黄色澄清。取掉表面皿,160  $^{\circ}$ C 赶酸至消解液约 1 mL,加入 2 mL 硝酸镁溶液(500 g/L),继续赶酸至蒸干。之后,盖上石英坩埚盖,移入马弗炉,300  $^{\circ}$ C 保持 3 min,650  $^{\circ}$ C 保持 6 min。取出冷却,加入盐酸溶液(5%)溶解并转移至 25 mL 的比色管中,加入 2.5 mL 硫脲溶液,最后盐酸溶液(5%)定容,摇匀待测。同时做试剂空白实验。

2 结果与讨论

2.1 氢化物发生条件优化

氢化物发生-原子荧光光谱法作为元素分析的测试手段,利用蠕动泵或者注射泵实时将还原剂、样品以及载流引入反应模块进行氧化还原反应,在载气氩气的作用下,将反应产生的气态砷化氢导入原子化器检测。基于动态反应流路机理,进样需要平稳,而且一定浓度的还原剂和载流关系着反应的彻底、完整和稳定性,进而达到优化的灵敏度。原子荧光光谱仪部分采取载气流量 400 mL/min,屏蔽气流量 900 mL/min,还原剂浓度为氢氧化钠(5 g/L)+硼氢化钾(20 g/L);载流选择盐酸作为主要反应酸介质,酸度为盐酸(5%)<sup>[12-13]</sup>。

2.2 样品消解方式选择

传统意义上,样品的消解方式主要为湿法消解和干灰化消解<sup>[11]</sup>。针对富含蛋白质和高有机质的虾样品,分别采用以下方式处理,研究消解方式对于虾样品的测定影响(称样量为 0.1 g)。

2.2.1 湿法消解

往样品中加入 5 mL 硝酸和 2 mL 硫酸,静置冷消解 2 h,电热板上 50  $^{\circ}$ C 保持 20 min,100  $^{\circ}$ C 保持

30 min,180  $^{\circ}$ C 保持 1 h,300  $^{\circ}$ C 保持 2 h 至消解液澄清淡黄色,冷却转移,待测。

2.2.2 干灰化法消解

将样品于电热板上 100  $^{\circ}$ C 进行干燥去除水分,加入 2 mL 硝酸镁溶液(500 g/L),继续蒸干。移入马弗炉,150  $^{\circ}$ C 保持 2 min,300  $^{\circ}$ C 保持 5 min,550  $^{\circ}$ C 保持 5 min。取出冷却,加入盐酸溶液溶解干灰,转移,待测。

2.2.3 湿法-干灰化消解

按样品灰化处理方法进行,待测。

将以上不同的消解方式,同时上机测定,得出差异如图 1 所示。明显地,湿法/干灰化消解的测定结果最高。在消解过程,虽然湿法消解加入高沸点的硫酸提高电热板极限温度进行消解,但是部分有机砷的高耐热性,仍然未能完全彻底消解虾样品。而高蛋白质和有机质的虾样,通过蒸干方式,直接进入马弗炉高温燃烧,实验过程出现爆燃飞溅现象,导致样品损失,所以纯粹的干灰化法测定结果最低。

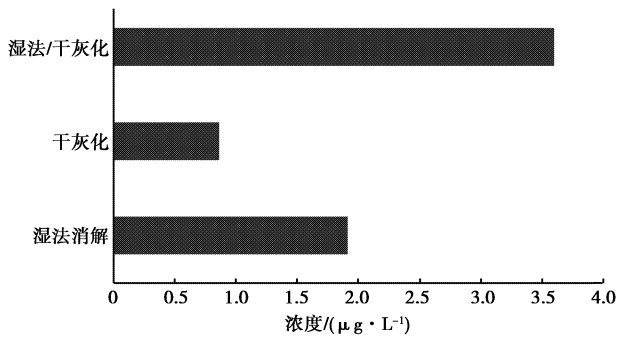


图 1 不同消解方式对检测结果的影响

Figure 1 Influence of different digestion methods on test results.

2.3 湿法/干灰化消解对样品中砷形态的影响

将基围虾样品进行砷形态提取<sup>[14-15]</sup>,以及对不同样品消解方式所得的消解液,采用 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜过滤。采用高效液相色谱-原子荧光光谱联用仪测定提取液和消解液中五种砷形态:砷甜菜碱(AsB)、三价砷(AsⅢ)、DMA(二甲基胂)、MMA(一甲基胂)、五价砷(AsV)。由图 2 得出,基围虾样中含有大量的有机砷,而无机砷相对很少。而且,不同的消解方式均对不同的砷形态产生一定的影响,湿法消解还存在相当量的有机砷没有彻底消解,干灰化法虽然爆燃损耗,但是基本都转化为五价砷,湿法/干灰化消解均将所有砷形态转化为无机砷,且均被氧化为五价砷。

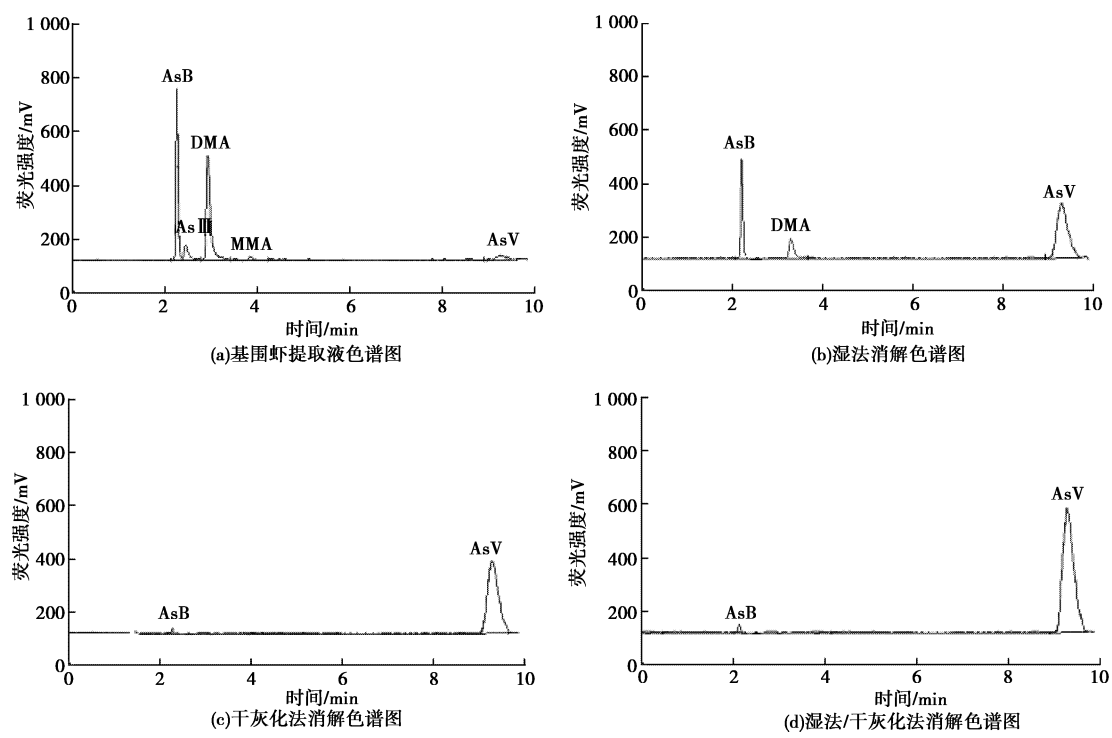


图 2 不同消解方式对基围虾样品中的砷形态影响  
Figure 2 Effects of different digestion methods on arsenic morphology in shrimp samples.

2.4 辅助灰化剂的影响

由于砷在高温 615℃ 时,容易升华损失。那么,在马弗炉灰化过程,为了避免砷元素的挥发损失,在样品中加入辅助灰化剂如硝酸镁、氧化镁等。为了研究不同灰化剂对测定的影响,实验了样品直接灰化、样品加入硝酸镁再灰化、样品加入氧化镁再灰化、样品同时加入硝酸镁和氧化镁再灰化。通过不同的灰化处理,测定结果如图 3 所示,样品加硝酸镁和样品加硝酸镁、氧化镁的测定结果浓度最高,二者差别不大。显然,氧化镁在基围虾样品的灰化过程作用不大,但是硝酸镁起到关键作用,明显遏制了砷的挥发,为准确的总砷测定提供保障。实验采用在基围虾样品中加入硝酸镁作为辅助灰化剂。

2.5 标准曲线以及方法检出限

在此优化条件下,砷元素的荧光灵敏度  $IF$  与浓度  $C$  在质量浓度  $0.0\sim20.0\text{ }\mu\text{g/L}$  范围内成线性关系,标准曲线方程为  $IF=184.62C-5.96$ ,线性相关系数  $r$  为  $0.9996$ 。连续测定 11 次样品空白(样品空白为取一定量超纯水,和样品保持一致的处理

过程),对样品空白荧光强度进行计算  $SD$ ,根据  $DL=3\times SD/K$  ( $K$  是标准曲线斜率)计算。经过测定,空白荧光值分别为  $2.36、4.35、1.86、0.25、5.26、1.12、0.46、2.38、3.45、2.15、3.26$ ,计算检出限为  $0.025\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

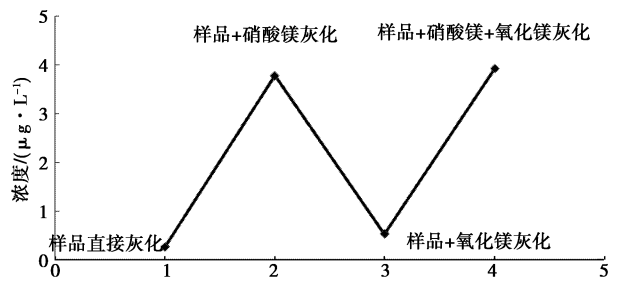


图 3 辅助灰化剂的影响  
Figure 3 Influence of auxiliary ashing agent.

2.6 方法精密度

分别对每个基围虾样品平行处理 7 次,并对这 7 个样品进行测定,计算方法的精密度(见表 1)。结果表明,方法的相对标准偏差范围在  $2.5\%\sim3.1\%$ 。精密度结果较佳,确保方法的稳定、可靠性。

表 1 方法精密度实验  
Table 1 Method precision experiment(*n*=7)

| 样品名称    | 测试结果/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) |      |      |      |      |      |      | 平均值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 换算后浓度/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | RSD/% |
|---------|------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------|
| 基围虾样品 1 | 3.77                                     | 3.56 | 3.95 | 3.85 | 3.79 | 3.82 | 3.76 | 3.78                                    | $0.94\pm0.03$                            | 3.1   |
| 基围虾样品 2 | 4.12                                     | 4.18 | 4.26 | 4.09 | 4.07 | 4.36 | 4.26 | 4.19                                    | $1.05\pm0.026$                           | 2.5   |
| 基围虾样品 3 | 2.98                                     | 3.08 | 3.15 | 3.25 | 3.07 | 3.12 | 3.01 | 3.09                                    | $0.77\pm0.022$                           | 2.9   |

2.7 加标回收实验

按精密度测定基围虾样品结果,取平均值,分别

对 3 个样品加标 5  $\mu\text{g/L}$  和 10  $\mu\text{g/L}$ ,结果见表 2,计算得到的加标回收率范围为 93.6%~103%,方法准确。

表 2 加标回收实验  
Table 2 Labeling recovery experiment

| 样品名称    | 本底值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 加标值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 测试值/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 回收率/% |
|---------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-------|
| 基围虾样品 1 | 3.78                                    | 5                                       | 8.46                                    | 93.6  |
|         |                                         | 10                                      | 14.03                                   | 103   |
| 基围虾样品 2 | 4.19                                    | 5                                       | 9.34                                    | 103   |
|         |                                         | 10                                      | 13.94                                   | 97.5  |
| 基围虾样品 3 | 3.09                                    | 5                                       | 7.89                                    | 96.0  |
|         |                                         | 10                                      | 13.26                                   | 102   |

2.8 方法准确性实验

取 GBW08572 对虾标准物质成分,作为本方法的准确性验证对象。按湿法/干灰化法,依次对对虾

标准物质进行处理,平行处理 3 份,测定结果见表 3。测定值基本在标准值范围,偏差很小,测定结果准确、可靠。

表 3 标准物质测试  
Table 3 Test of standard substance

| 样品名称         | 标准值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 测试值/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) |               |               |
|--------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------|---------------|
| 对虾(GBW08572) | $1.42\pm0.03$                          | $1.41\pm0.02$                          | $1.42\pm0.02$ | $1.40\pm0.02$ |

3 结论

采用湿法消解/干灰化法-氢化物发生-原子荧光光谱法测定基围虾中总砷的方法。在优化条件下,样品加入硝酸经电热板预消解后进行马弗炉干灰化处理,确保将基围虾中的有机砷全部转化为无机砷,同时避免实验过程中砷元素的损失。在此过程研究了不同消解方式对基围虾中砷形态的影响,湿法消解/干灰化法处理基本可以将所有的砷形态转化为无机砷。方法准确、可靠,有效克服了高蛋白质以及富含有机质的基围虾在消解过程中很难将所有有机砷转为无机砷的困难,可适用于基围虾等其他海产品的总砷测定。

参考文献

[1] 璁. 基围虾的得名[J]. 渔业致富指南, 2000(18): 49.  
LIAN. The name of kiwai shrimp [J]. Fishery Guide to be Rich, 2000 (18) : 49.

[2] 朱俊. 基围虾淡水池塘养殖技术[J]. 河南农业, 2017(5): 1-2.  
ZHU Jun. Technology for freshwater pond culture of kiwai shrimp [J]. Agriculture of Henan, 2017 (5) : 1-2.

[3] 王波. 基围虾的生物学介绍[J]. 生物学通报, 2003 (5): 27.  
WANG Bo. An introduction to the biology of kiwai shrimp [J]. Bulletin of Biology, 2003 (5) : 27.

[4] 刘欢, 王国聘. 我国水产品质量安全问题及对策[J]. 山西农业科学. 2013(11): 1239-1242.  
LIU Huan, WANG Guoping. Problems and countermeasures of aquatic product quality and safety in China [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences. 2013(11): 1239-1242.

[5] 林美金, 邓国艳. 水产品安全性检测的现状与对策[J]. 制冷, 2005(1): 35-38.  
LIN Meijin, DENG Guoyan. Status quo and countermeasures of safety inspection of aquatic products[J]. Refrigeration, 2005 (1) : 35-38.

[6] 孙月娥, 李超, 王卫东. 我国水产品质量安全问题及对策研究[J]. 食品科学, 2009, 30 (21) : 493-498.  
SUN Yue'e, LI Chao, WANG Weidong. Research on aquatic product quality and safety problems and countermeasures in China [J]. Food Science, 2009, 30(21): 493-498.

[7] LEMLY A D. Aquatic selenium pollution is a global environmental safety issue [J]. Ecotox Environ Safe, 2004, 59(1): 44-56.

[8]中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会食品中总砷及无机砷的测定:GB 5009.11—2014[S].北京:中国标准出版社,2016.

The Ministry of Health of People's Republic of China, China national standardization management committee: the determination of total arsenic and inorganic arsenic in food: GB 5009.11—2014[S], Beijing: China standard publishing house, 2016.

[9]戚荣平,邱晓枫,孟琪,等.湿法消解-氢化物原子荧光光谱法测定海产品中总砷[J].中国卫生检疫杂志,2010,20(2):287-288.

QI Rongping, QIU Xiaofeng, MENG Qi, et al. Wet digestion-hydride atomic fluorescence spectrometry determination of total arsenic in seafood [J]. Chinese Journal of Health inspection and Quarantine, 2010, 20 (2): 287-288.

[10]张磊,吴永宁,赵云峰.不同形态砷化合物稳定性研究和砷形态分析中样品前处理技术[J].国外医学(卫生学分册),2007,34(4):238-244.

ZHANG Lei, WU Yongning, ZHAO Yunfeng. Study on stability of arsenic compounds with different morphology and sample pretreatment technology for analysis of arsenic morphology [J]. Foreign Medical Sciences(Section of Hygiene),2007,34(4):238-244.

[11]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.

MA Guojun. Different pretreatment on the influence of the atomic fluorescence determination of total arsenic seafood [J]. Chinese Food Additives, 2013 (3) : 238-241.

[12]段旭,韩张雄,白新悦,等.赶酸对微波消解-氢化物发生-原子荧光法测定谷物中砷元素的影响[J].中国无机分析化学,2018,8(6):5-8.

DUAN Xu, HAN Zhangxiong, BAI Xinyue, et al. Effect of acid catching on determination of As in grain by microwave digestion-hydride generation-atomic fluorescence[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(6):5-8.

[13]刘海涛.氢化物发生-原子荧光光谱法测定茶多酚中的As、Hg和Pb[J].分析仪器,2015(2):48-53.

LIU Haitao. Determination of As, Hg and Pb in tea polyphenols by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Analytical Instrument, 2015 (2) : 48-53.

[14]魏洪敏,甄长伟,炼晓璐,等.微波消解-液相色谱-原子荧光光谱联用(LC-AFS)法测定稻米样品中砷形态[J].中国无机分析化学,2019,9(3):4-9.

WEI Hongmin, ZHEN Changwei, LIAN Xiaolu, et al. Speciation analysis of arsenic in rice samples by microwave extraction coupled with high performance ; iquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(3):4-9.

[15]林建奇,姚梦楠,魏洪敏,等. HPLC-HG-AFS联用测定灌溉水、土壤以及玉米中砷形态[J].农产品质量与安全,2017(1):62-67.

LIN Jianji, YAO Mengnan, WEI Hongmin, et al. HPLC - HG - AFS determination of arsenic in irrigation water, soil, and corn used shape [J]. Quality and Safety of Agro - products, 2017 (1) : 62-67.