

“粮油质量安全检测与评价” 特约专栏文章之二

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.03.007

# 柠檬酸提取法快速测定粮食中镉的研究

伍燕湘, 周明慧, 张洁琼, 田巍, 陈曦, 王松雪

(国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

**摘要:** 研究开发一种绿色便捷的测定粮食中镉的前处理方法: 柠檬酸提取法。对影响柠檬酸提取的基本参数进行考察及优化, 获得最佳的前处理条件, 采用质控样品和标准物质对该方法的准确性进行考察; 研究出柠檬酸等量固定于 10 mL 离心管中的前处理方法, 为实际应用提供便利方法。优化研究方法仅需样品称量后加入纯净水即可完成粮食中镉测定的全部前处理, 标准物质及质控样品的检测结果均在赋值范围内, 7 次独立重复测试的 RSD 小于 5%, 方法具有很好的精密度及准确性; 该方法的检出限和定量限分别为 0.039 ng/mL 和 0.129 ng/mL, 满足粮食中镉检测的要求, 整个前处理过程可在 15 min 内完成, 十分安全、绿色、简便、易于操作。

**关键词:** 镉; 粮食; 柠檬酸; 提取; 快速

中图分类号: TS207.5 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)03-0042-07

## Rapid determination of cadmium in grain by citric acid extraction

WU Yan-xiang, ZHOU Ming-hui, ZHANG Jie-qiong, TIAN Wei, CHEN Xi, WANG Song-xue  
(Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

**Abstract:** A new pretreatment method for the determination of cadmium in grain was developed: citric acid extraction method. The basic parameters affecting the citric acid extraction were optimized, and the best pretreatment conditions were obtained. The accuracy of the method was investigated by using certified reference materials and reference materials. The citric acid was fixed in 10 mL centrifuge tube, which provided technical support for the application of this method. After optimization, only citric acid and water are needed to determinate the cadmium in grains. The detected results of certified reference materials and reference materials were all within the assigned values. The RSD of 7 independent tests was less than 5%. The method has good precision and accuracy. The detection limit and quantitative limit of the method are 0.039 ng/mL and 0.129 ng/mL, respectively which can meet the requirements of cadmium detection in grains. The whole pretreatment process can complete in 15 minutes, which is safe, green, simple and easy to operate.

**Key words:** cadmium; grain; citric acid; extraction; rapid

随着我国工业化的推进,由此带来矿产开发,废水、废渣和粉尘排放,农业上农药、化肥等的

使用,农田污水灌溉等等,造成了我国很多地区重金属镉的污染。近年来,广东、湖南、云南、广西等地均发生镉污染事件<sup>[1-3]</sup>。重金属镉通过植物的排毒机制蓄积在粮食作物的籽实中,进而通过食物链危害人类的身体健康,给人们的生活和生产带来巨大危害<sup>[4-5]</sup>。为进一步做好粮食质量安全保障工作,防止污染的粮食进入口粮市场,进

收稿日期: 2020-03-09

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(ZX1913)

作者简介: 伍燕湘, 1989 年出生, 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向为粮油质量分析。

通讯作者: 王松雪, 1977 年出生, 男, 博士, 研究员, 研究方向为粮油质量安全检测与防控。

一步开发快速高通量的检测方法十分重要。

前处理是制约重金属镉检测的关键步骤, 传统的重金属前处理方法对于人员操作、设备、环境、试剂的限制颇多, 无法用于重金属镉的快速检测。现有报道的重金属镉快速检测方法, 包括电化学快速检测方法、胶体金免疫层析快速检测法、纳米金试纸条法等<sup>[6-8]</sup>, 均是针对终端的检测方法开发的, 因此目前在重金属快速检测终端的开发上已经有很多的研究报道。其中报道最多的为在水样中镉检测领域的应用<sup>[9-12]</sup>; 有一部分为直接基于标准溶液开展的快检方法开发<sup>[13-14]</sup>; 也有不少是基于采用传统前处理方法处理后的消解液进行的研究<sup>[15-17]</sup>; 近几年开始出现粮食基体中基于酸、EDTA 等提取技术开展的相关快速检测终端方法研究<sup>[18-20]</sup>; 但是这些方法的前处理手段整体而言仍然存在很大的改进空间, 因此如何更加快速简单的完成样品的前处理, 使固体的粮食转化成液体易测的形式, 仍具有很大的开发价值。本研究基于此现状, 利用可食用的柠檬酸, 开发一种实验过程仅需加入纯水就能完成粮食基体中镉检测的快速前处理方法, 该方法具有简单、安全、绿色、准确的特点, 对于推进粮食中重金属镉的快速便捷检测有十分巨大的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料

原料: 大米粉样品、标准物质、质控样品, 小麦粉样品、标准物质、质控样品, 糙米粉样品、标准物质、质控样品, 玉米粉标准物质: 国家标准物质资源共享平台采购得到, 其他样品为国家粮食和物资储备局科学研究院采集到的镉污染样品。

试剂: 柠檬酸 (CNW, 分析纯): 上海安谱实验科技有限公司; 水: Millipore 公司纯水仪制得。

仪器: Zeenit700p 原子吸收光谱仪: 德国挪拿公司; 3-30K 离心机: 美国 Sigma 公司; Mettler Toledo 万分之一分析天平: 梅特勒公司; Leopard 振荡器: 莱普特实验科技 (北京) 有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 含柠檬酸的离心管的制备

为了使该方法能够批量化使用, 并简化实验中称取柠檬酸的步骤, 首先制备了含等量柠檬酸的离心管, 过程如下: 称取 500 g 柠檬酸加水定容至 1 000 mL, 准确移取 0.5 mL 于每支 10 mL 连盖离心管内 80 °C 烘干过夜, 制得含等量柠檬酸的离心管。

#### 1.2.2 柠檬酸提取粮食中镉的流程

使用含柠檬酸的离心管提取粮食中镉的处理流程详见图 1。最终, 样品上清液采用石墨炉原子吸收法检测镉的浓度。

#### 1.2.3 方法条件优化

本方法采用溶液烘干的方式制得柠檬酸含量均匀的离心管, 称样后加水使柠檬酸颗粒完全溶解, 震荡离心后取上清液直接上机测定。因此影响方法的因素主要包括: 样品特性、柠檬酸的浓度、震荡时间、分离效果、提取液的基体效应等。

1.2.3.1 样品特性 样品的特性直接影响提取的效果, 样品特性又体现了两个方面: 一是样品基体的差异; 二是样品粒径的大小, 对于样品的基体差异, 在接下来的优化中均会对不同基体的情况进行考察, 因此针对样品特性采用单因素分析法考察了样品的粒径大小对于提取效果的影响。选择糙米 20 目 (0.830 mm)、40 目 (0.380 mm)、60 目 (0.250 mm)、80 目 (0.180 mm)、100 目 (0.150 mm) 五个粒径对粉碎的样品进行筛分, 考察样品粒径对于浸提效果的影响。

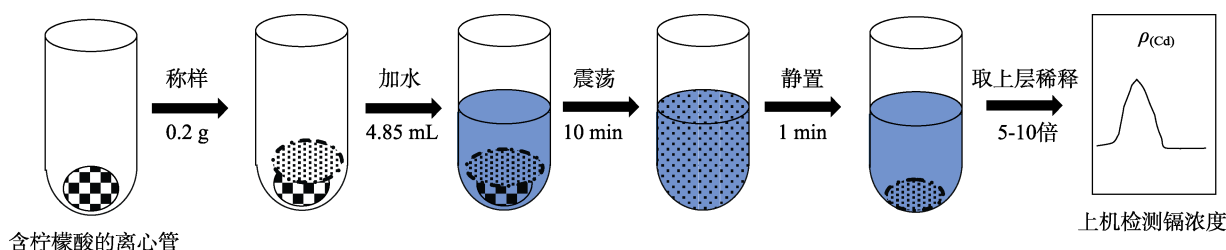


图 1 柠檬酸提取粮食中镉的流程

1.2.3.2 柠檬酸浓度 柠檬酸的浓度会直接影响浸提的准确性,实验对收集到的不同浓度的大米、糙米、小麦样品(镉含量在0.1, 0.2, 0.4 mg/kg附近),分别用1%、5%、10%的柠檬酸浓度(w/w)提取,采用石墨炉原子吸收检测

1.2.3.3 震荡时间 在之前多次实验的基础上发现,GBW(E)080684a的提取难度较大,而ZK-006糙米粉Cd含量为(0.663±0.051) mg/kg,已经能体现较高的镉含量水平,另外选择小麦基体标准物质GBW(E)100379共三种标准物质为震荡时间的研究对象,设置震荡时间为5、10、15、20、30 min。

1.2.3.4 分离效果 为了获取准确及低干扰的检测结果,分别对三种基体(糙米粉、玉米粉、小麦粉)质控样品的提取液的进行8 000 rpm,离心1、2、5、8 min以及静置1、2、5、10 min处理。

1.2.3.5 基体效应 由于最终上机检测的样品为5%柠檬酸提取液经过5~10倍的稀释得到,样品溶液里含有0.5%~1%的柠檬酸以及样品基质中的可提取物质,此成分对石墨炉信号的影响是不确定的,需要进行一定的研究分析。由之前酸浸提测镉的研究基础可知<sup>[21]</sup>,由于石墨炉测镉的灵敏度高,样品溶解的基质经过大量稀释后,对于样品中镉检测的影响可以忽略,不会造成结果的不准确,因此主要需要分析不同柠檬酸含量对于标准曲线灵敏度的影响以及不同稀释液对于提取样品上机检测的影响。实验设1%硝酸、0.1%柠檬酸、0.5%柠檬酸、1%柠檬酸5种稀释液分别配制标准曲线系列点,其浓度梯度为0、0.4、0.8、1.2、1.6、2 μg/L,考察柠檬酸含量对于标准曲线灵敏度的影响。此外,考虑到样品稀释液的普遍适用性,实验对比了1%硝酸和水两种稀释液对实验结果的影响。

#### 1.2.4 加水体积的确定

由于本方法中直接使用含有等量柠檬酸固体的离心管,称样后直接加水溶解后提取,因此加水体积是影响样品稀释倍数的关键因素之一。固体柠檬酸加入水溶解后即形成最终的提取剂,因此固体的体积会影响最终提取剂的体积,但是溶解过程的体积变化并不是简单的体积相加,会产生小量的体积变化,因此无法直接计算加入水的

体积,需要使用间接法分析计算。由于每个独立的离心管中的固体为0.5 mL的50%柠檬酸溶液(w/w)烘干后得到,如果烘干前的质量为 $m_1$ ,烘干后的质量为 $m_2$ ,则烘干后损失水的体积 $V_2$ 为: $(m_1-m_2) \times \rho$ ,水的密度 $\rho=1$ ,故有, $V_2=m_1-m_2$ 。假设离心管中0.5 mL液体不烘干处理,则需加入水的体积 $V_1$ 为(5~0.5) mL即可保证最终提取液的体积为5 mL,烘干处理损失了一部分的水,故只需在 $V_1$ 的基础上补充加入损失的这部分水的体积 $V_2$ 即可准确保证提取液的最终体积为5 mL。需要加入水的体积 $V$ 为:

$$V=V_1+V_2=(5-0.5)+(m_1-m_2)$$

#### 1.2.5 方法验证

为了验证方法可准确可靠地用于粮食中镉的测定,分别对方法的准确度、精密度、检出限和定量限进行了考察验证。分别用标准物质(质控样品)进行不同浓度梯度的多种基体的标准物质(质控样品)的准确度考察实验:分别考察了糙米、大米、小麦、玉米等10种基体标准物质的柠檬酸提取情况;分别以玉米、糙米、小麦三种基质各进行7次独立平行实验进行柠檬酸提取镉方法的精密度考察实验;按照检测方法条件,以空白大米提取溶液做11个空白进行检出限和定量限测试实验。

## 2 结果与分析

### 2.1 方法条件优化

#### 2.1.1 样品特性

由12次独立重复测试的实验结果可知(图2),当粒径小于40目时柠檬酸浸提的相对提取率在90%以上,因此柠檬酸浸提样品的粒径要求过40目筛。

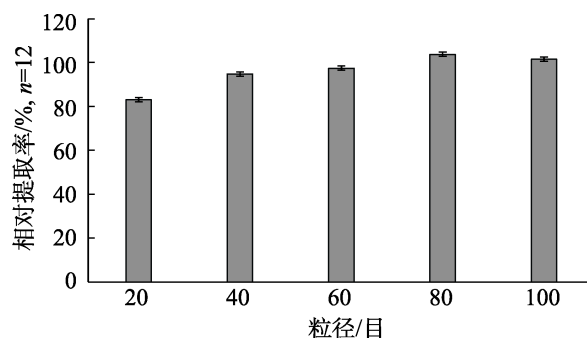


图2 粒径浸提实验结果

### 2.1.2 柠檬酸浓度

柠檬酸浓度的最终结果如图 3-1、图 3-2 和图 3-3 所示。1%柠檬酸的浸提率较低，其中小麦样品在 1%柠檬酸条件下的浸提结果明显低于 90%的相对提取率，提取效果欠佳。

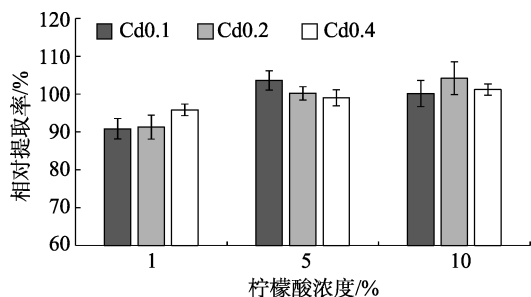


图 3-1 不同浓度柠檬酸浸提大米样品的实验结果

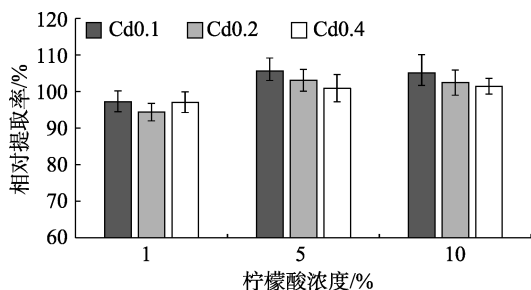


图 3-2 不同浓度柠檬酸浸提糙米样品的实验结果

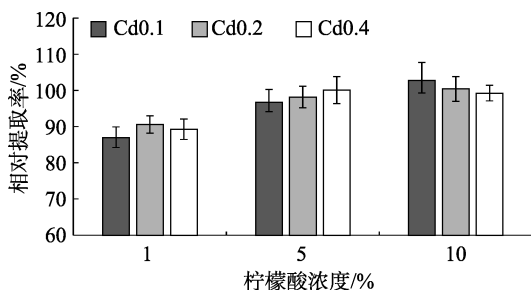


图 3-3 不同浓度柠檬酸浸提小麦样品的实验结果

为进一步验证不同浓度柠檬酸的提取效果，实验用 1%、5%、10%的柠檬酸浓度 (w/w) 提取大米、小麦、玉米、糙米基体的标准物质 (质控样品) 中的镉含量，采用石墨炉原子吸收检测，结果见表 1。同样可以得到 1%柠檬酸的浸提率较低，5%及 10%的柠檬酸浓度的浸提效果理想。综上所述，考虑到柠檬酸浓度过大样品浸提液粘度会大，同时也会增加试剂的使用量，最终选择 5%的柠檬酸浓度作为提取的最佳浓度。

### 2.1.3 震荡时间

由图 4 可知，对于标准物质 GBW(E)080684a，震荡时间为 5 min 时提取的并不完全，当提取时间大于 10 min 时，三种标准物质 (质控样品) 的检测结果均可进入赋值范围的特性，考虑到实验效率，最终选择震荡时间为 10 min。

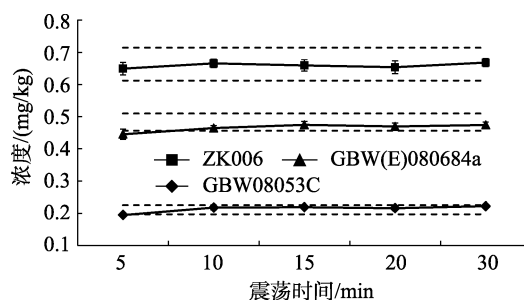


图 4 震荡时间实验结果 (虚线为标准物质或质控样品的不确定度)

### 2.1.4 分离效果

实验结果如图 5 所示：在不同分离条件下，检测结果无明显差异 (由于上机检测时需要稀释 5~10 倍，不同分离方式三种基体的 Cd 元素检测

表 1 不同柠檬酸浓度对于不同基体标准物质 (质控样品) 的浸提结果

mg/kg

编号	基体	赋值	1%柠檬酸检测结果 (n=3)	5%柠檬酸检测结果 (n=3)	10%柠檬酸检测结果 (n=3)
GBW(E)080684a	大米	0.482±0.026	0.455±0.016	0.470±0.012	0.461±0.028
GBW(E)100377	糙米	0.261±0.020	0.258±0.025	0.260±0.018	0.258±0.016
GBW(E)100379	小麦	0.155±0.013	0.140±0.048	0.168±0.010	0.166±0.010
GBW(E)100380	玉米	0.045±0.004	0.045±0.002	0.046±0.001	/
GBW(E)100378	糙米	0.169±0.015	0.171±0.001	0.162±0.005	/
GBW08503c	小麦	0.211±0.014	0.202±0.003	0.220±0.008	0.206±0.003
ZK-007	糙米	1.234±0.101	1.210±0.031	1.193±0.042	1.192±0.077
ZK-006	糙米	0.663±0.051	0.591±0.030	0.620±0.041	0.650±0.052
ZK-005	糙米	0.435±0.033	0.430±0.007	0.427±0.032	0.429±0.007

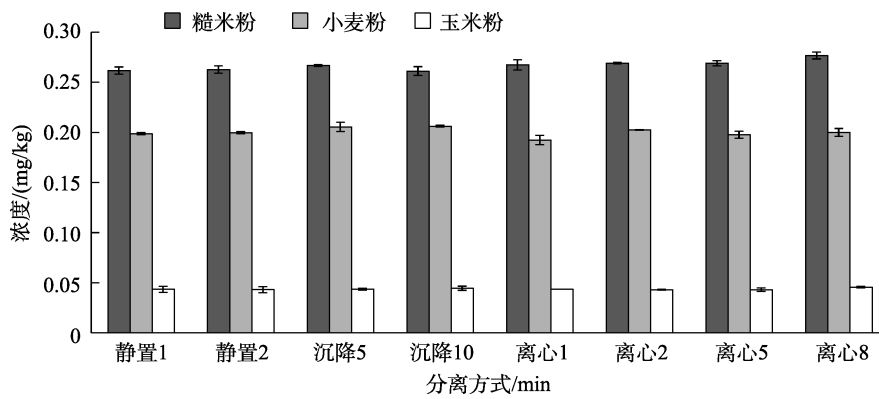


图 5 不同分离方式的浸提样品的检测结果

的背景值并无明显差异), 综合从节能高效准确的角度出发选择浸提后静置 1 min 直接稀释后上机检测。

### 2.1.5 基体效应

实验结果如图 6 所示。由图可知: 稀释液中含柠檬酸对标曲中的灵敏度有抑制的现象, 且浓度越高抑制现象越明显; 因此, 需要选择与样品柠檬酸含量相匹配的标准曲线稀释液, 以最终达到实现准确测量的目的。

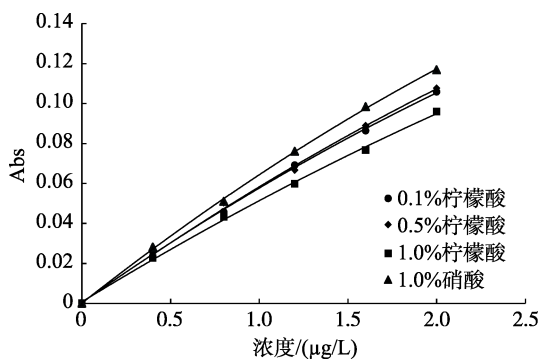


图 6 不同稀释液对于标准曲线信号的影响

不同标准物质使用两种稀释液稀释的实验结果见表 2, 结果表明 1%硝酸和水稀释检测值均能很好的进入标准物质的赋值范围, 从成本和方便的角度考虑, 采用水直接稀释样品提取液。

表 2 不同稀释液选择实验结果 (n=3) mg/kg

编号	基体	赋值	1%硝酸稀释结果	水稀释结果
GBW(E)100377	糙米	0.261±0.020	0.269±0.015	0.260±0.018
GBW(E)080684a	大米	0.482±0.026	0.463±0.026	0.459±0.029
ZK007	糙米	1.234±0.101	1.287±0.060	1.288±0.071
ZK006	糙米	0.663±0.051	0.701±0.035	0.690±0.029
GBW(E)100378	糙米	0.169±0.015	0.184±0.001	0.181±0.006

### 2.2 加水体积的确定

为了确定  $V_2$ , 进行了 11 批重复实验, 每批 24 管, 共 264 管, 获得 264 个实验数据, 最终统计结果见表 3。

表 3 加水体积实验结果 (n=264)

$\bar{m}_1/g$	$\bar{m}_2/g$	$(\bar{m}_2 - \bar{m}_1)/g$	加水的体积 $V/mL$
0.590	0.235	0.355	4.855

由于用平均值计算  $V_2$  的情况是有风险的, 为了确认这个风险的大小, 对 264 个数据做正态分布图 (图 7), 发现均呈现很好的正态性, 说明平

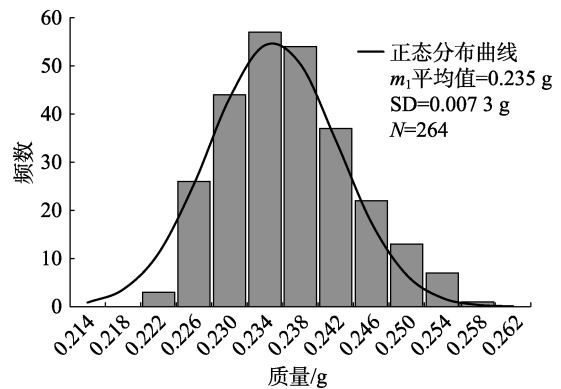


图 7-1  $m_1$  正态分布图

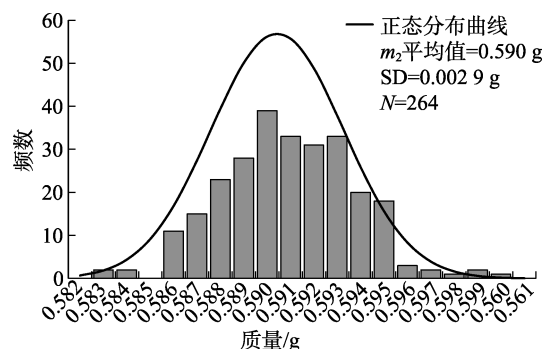


图 7-2  $m_2$  正态分布图

均值出现的中间区域是最大概率区域, 比较能够代表整体的情况。

把所有的数据分成三个均匀区间, 统计各个区间出现的概率及每个区间存在最大误差, 具体见表 4, 通过统计计算, 以  $m_2$  的平均值计算  $V_2$  可能出现的最大误差  $\sigma=0.4\% \times 4.5\% + 0.2\% \times 83.7\% + 0.4\% \times 11.7\% = 0.232\%$ , 同理以  $m_1$  的平均值计算  $V_2$  可能出现的最大误差  $\sigma=0.105\%$ , 因此, 用平均值计算  $V_2$  是可行的, 故有, 为保证提取剂体积为 5 mL, 应加入 4.855 mL 的水溶解。为了实际取用方便, 取  $m_2=0.24$ , 则,  $V=(5-0.5)+(0.590-m_2)=4.85$  mL, 由表 4-3 可知此时统计学可能出现的最大误差为 0.309%, 对于结果的不确定度贡献基本可以忽略, 因此取 4.85 mL 作为最终需加入水的体积。

表 4-1  $m_2$  实验误差分析结果 ( $m_2=0.235$  g)

区间	0.215~0.225	0.225~0.245	0.245~0.255	统计学 误差 $\sigma$
与平均值的最大差值	0.02	0.01	0.02	
对体积 5 mL 的显著度	0.4%	0.2%	0.4%	0.232%
出现概率 ( $n=264$ )	4.5	83.7	11.7	

表 4-2  $m_1$  实验误差分析结果 ( $m_1=0.590$  g)

区间	0.580~0.585	0.585~0.595	0.595~0.600	统计学 误差 $\sigma$
与平均值的最大差值	0.01	0.005	0.01	
对体积 5 mL 的显著度	0.2%	0.1%	0.2%	0.105%
出现概率 ( $n=264$ )	1.5	95.1	3.4	

表 4-3  $m_2$  实验误差分析结果 ( $m_2=0.24$  g)

区间	0.215~0.225	0.225~0.245	0.245~0.255	统计学 误差 $\sigma$
与平均值的最大差值	0.025	0.015	0.015	
对体积 5 mL 的显著度	0.5%	0.3%	0.3%	0.309%
出现概率 ( $n=264$ )	4.5%	83.7%	11.7%	

## 2.3 方法验证

### 2.3.1 准确度

准确度实验结果如表 5 所示, 四种基体的标

准物质及质控样品的检测结果均在赋值范围内, 说明本柠檬酸提取法可准确可靠的用于谷物中镉的测定。

表 5 准确度考察结果 mg/kg

编号	基体	检测结果( $n=6$ )	赋值范围
GBW(E)100377	糙米	0.267±0.006	0.261±0.020
GBW(E)100377	大米	0.496±0.008	0.482±0.026
ZK007	糙米	1.311±0.042	1.234±0.101
ZK006	糙米	0.660±0.028	0.663±0.051
GBW10045	大米	0.193±0.004	0.190±0.020
ZK005	糙米	0.461±0.009	0.435±0.033
GBW(E)100379	小麦	0.164±0.003	0.155±0.013
GBW(E)100380	玉米	0.046±0.001	0.045±0.004
GBW08503c	小麦	0.206±0.003	0.211±0.014
GBW(E)100378	糙米	0.176±0.005	0.169±0.015

### 2.3.2 精密度

精密度实验结果如表 6 所示, 玉米、糙米、小麦三种基体样品提取液的检测结果均没有显著性差异, 且各次结果的变异系数最大为 3.3%, 可见方法具有良好的精密度。

表 6 精密度考察结果 mg/kg

样品编号	糙米粉样品 测定值	小麦粉样品 测定值	玉米粉样品 测定值
1	0.258	0.201	0.044
2	0.267	0.208	0.044
3	0.262	0.216	0.044
4	0.269	0.207	0.045
5	0.267	0.198	0.047
6	0.273	0.205	0.047
7	0.263	0.206	0.047
CV/%	1.900	2.800	3.300

### 2.3.3 检出限和定量限

最终该方法的检出限和定量限分别为 0.039 ng/mL 和 0.129 ng/mL, 以 0.2 g、5 mL 提取液稀释 10 倍上机测试计算即为 0.009 75 mg/kg 和 32.5 mg/kg, 满足粮食中镉的检测要求。

## 3 结论

采用溶液烘干的方法制备柠檬酸含量均一的离心管, 并在此基础上直接称样加水提取以完成粮食中镉含量测定的样品前处理, 该方法对人和环境十分友好, 安全无污染, 过程简单易操作, 通过方法优化确定最佳的方法参数, 采用标准物

质(质控样品)考察该方法的准确性,该方法准确可靠,精密度好。方法的检出限和定量限完全满足粮食中镉元素的检测需求,基于其快速安全可靠的特点,可以应用到粮食行业中为解决行业现场检测及快速检测的前处理问题提供技术支撑。

### 参考文献:

- [1] 李婧,周艳文,陈森,等.我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J].安徽农学通报,2015,21(24):110-113.
- [2] BECHAN S, SHWETA S, NIKHAT J S. Biomedical implications of heavy metals induced imbalances in redox systems[J]. Biomed Res Int, 2014, 2014(1): 1-26.
- [3] 袁珊珊,肖细元,郭朝晖.中国镉矿的区域分布及土壤镉污染风险分析[J].环境污染与防治,2012(6):64-69.
- [4] 晋海军,王海霞.植物对重金属镉的吸收与耐受机制研究进展[J].中国农学通报,2019,35(24):52-57.
- [5] 常娜,姚舜禹,陈德光,等.重金属镉的转运蛋白研究进展[J].生命的化学,2018(3):483-490.
- [6] 刘斌,唐勇,向军俭,等.纳米钛富集水样重金属镉-胶体金免疫层析法快速检测方法的建立[J].分析测试学报,2010(3):247-251.
- [7] RIBEIRO L F, MASINI J C. Complexing porous polymer monoliths for online solid-phase extraction of metals in sequential injection analysis with electrochemical detection[J]. 2018: 387-395.
- [8] 张海棠,王申锋,姜金庆,等.镉离子单克隆抗体的制备及其阻断 ELISA 检测方法的建立[J].中国生物制品学杂志,2011(2):90-94.
- [9] 向军俭,陈耀强,唐勇,等.胶体金免疫层析法快速检测水样品中的镉离子[J].中国生物制品学杂志,2010(5):529-532.
- [10] 张晓清,杨志岩,王会才.葡聚糖还原石墨烯修饰玻碳电极检测水中痕量重金属镉[J].功能材料,2014(8):128-132.
- [11] ZHANG X, ZHANG Y, DING D, et al. On-site determination of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in seawater by double stripping voltammetry with bismuth-modified working electrodes[J]. 2016, 126, 280-286.
- [12] ALVES, GEORGINA M S, ROCHA, et al. Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level, using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review[J]. Talanta, 175: 53-68.
- [13] 吴峰,毛茅,吕琦,等.重金属汞、镉离子快速检测方法建立及应用[J].云南大学学报(自然科学版),2019(A01):87-91.
- [14] 吴文展,李晓原,黄家桢,等.基于微分脉冲溶出伏安法的铂修饰电极检测痕量铅和镉[J].现代农业装备,2018(3):66-71.
- [15] 苏芳,易翠平.稻米中镉快速检测金标试纸条的研制[J].中国粮油学报,2015(7):119-123.
- [16] 李琴,杨璐,徐得,等.镉离子选择性电极法测定食品中的镉含量[J].食品工业,2019(6):305-307.
- [17] 闫珂,刘亚芹,魏福祥.食品中重金属铅、镉电化学检测的前处理技术[J].河北科技大学学报,2015(2):64-69.
- [18] XUAN L, DUAN Y, TAO W, et al. Determination of cadmium content in grain by anodic stripping voltammetry[J]. 2017, 7: 87-91.
- [19] ZHANG J Q, ZHOU M H, TIAN W, et al. In situ fast analysis of cadmium in rice by diluted acid extraction-anodic stripping voltammetry [J]. RSC Advances, 2019, 9: 19965-19972.
- [20] ZHOU M H, TIAN W, ZHANG J Q, et al. A rapid on-site analysis method for simultaneous extraction and determination of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in cereals [J]. RSC Advances, 2019, 9: 32839-32847.
- [21] ZHOU M H, WU Y X, ZHANG J Q, et al. Development and collaborative study of a diluted acid mild extraction method for determination of cadmium in grain by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Analytical Sciences, 2019, 35: 283-287. 完