

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.013

微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定山东小麦中铬、镍、铜、砷、镉、铅、锌的含量

陈璐^{1,2} 李霞^{1,2} 李增梅^{1,2} 丁敏^{1,2} 郭栋梁^{1,2} 滕晶^{1,2} 邓立刚^{1,2*}

(1. 山东省食品质量与安全检测技术重点实验室, 济南 250100;

2. 山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 济南 250100)

摘 要 建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定山东小麦中 7 种重金属元素(Cr、Ni、Cu、As、Cd、Pb、Zn)的方法,并对山东地区千余份小麦进行分析。结果表明,通过使用适宜的内标和 He 碰撞模式,7 种重金属元素的方法检出限在 0.000 7~0.09 mg/kg,相对标准偏差(RSD, $n=6$)在 10%以内,标准曲线线性关系良好,相关系数均大于 0.999,方法用于国家有证标准物质(GSB-3、GSB-4、GSB24)的测定,结果与标准值相符。方法灵敏度高,重现性好,定量准确,可用于大批量小麦样品的测定。

关键词 微波消解;电感耦合等离子体质谱法;小麦;重金属

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)03-0066-05

Determination of Chromium, Nickel, Copper, Arsenic, Cadmium, Lead and Zinc in Wheat in Shandong Province by ICP-MS with Microwave Digestion

CHEN Lu^{1,2}, LI Xia^{1,2}, LI Zengmei^{1,2}, DING Min^{1,2}, GUO Dongliang^{1,2}, TENG Jing^{1,2}, DENG Ligang^{1,2*}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Test Technology on Food Quality and Safety, Ji'nan, Shandong 250100, China;

2. Institute of Quality Standard & Testing Technology for Agro-products, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Ji'nan, Shandong 250100, China)

Abstract A method for the determination of seven heavy metal elements (Cr, Ni, Cu, As, Cd, Pb, Zn) in Shandong wheat by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry was established. More than 1 000 wheats in Shandong province were analyzed. The results showed that the detection limit is 0.000 7—0.09 mg/kg by using the appropriate internal standard and He collision mode. The relative standard deviation (RSD, $n=6$) is within 10%. The linear curve of the standard curve is good. The correlation coefficient is greater than 0.999. The method was applied to the determination of national reference samples (GSB-3, GSB-4, GSB24), and the results were consistent with the standard values. The method has high sensitivity, good reproducibility and accurate quantification. It can be used for the determination of large quantities of wheat samples.

Keywords microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; wheat; heavy metal

收稿日期:2019-11-09 修回日期:2019-12-21

基金项目:山东省农业科学院农业科技创新工程项目(CXGC2017A03)

作者简介:陈璐,女,助理研究员,主要从事食品质量安全和产地溯源研究。E-mail:chenludemail@163.com

本文引用格式:陈璐,李霞,李增梅,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定山东小麦中铬、镍、铜、砷、镉、铅、锌的含量[J].中国无机分析化学,2020,10(3):66-70.

CHEN Lu, LI Xia, LI Zengmei, et al. Determination of Chromium, Nickel, Copper, Arsenic, Cadmium, Lead and Zinc in Wheat in Shandong Province by ICP-MS with Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 66-70.

前言

我国粮食安全问题随着粮食日益凸显的金融性和战略性成为我国面临的一项重要问题。小麦作为我国三大主食之一,是北方人食物结构中最重要 的粮食作物^[1]。目前小麦中元素分析常用的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)^[2]、原子荧光光谱法(AFS)^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP)^[4-5]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[6]。原子吸收光谱法、原子荧光光谱法主要对单一元素进行检测,检测多种元素时需换元素灯多次进样完成,耗时较长。ICP 的检出限较高,主要进行的是微量元素和大量元素的检测,无法完成小麦中几项痕量元素的检测。ICP-MS 法具有检出限低、灵敏度高、线性范围宽、分析速度快等优点,适合进行大批量样品的多元素同时分析^[6-8]。本研究以微波消解作为前处理方法,采用硝酸-过氧化氢消解样品,电感耦合等离子体质谱法同时测定小麦中铬、镍、铜、砷、镉、铅、锌 7 种元素,对山东地区千余份小麦样品进行检测,并对检测过程进行质量控制。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

iCAP Q 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司);MARS 5 微波消解仪(美国 CEM 公司);BSA224S-CW 电子分析天平(德国赛多利斯公司);Milli-Q Synthesis 超纯水系统(美国密理博公司);VB24 Plus 赶酸器(北京莱伯泰科仪器股份有限公司)。

硝酸、过氧化氢均为苏州晶瑞化学有限公司 UP 级,元素标准储备溶液和内标元素储备溶液均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心。

1.2 仪器工作条件

仪器测定参数:射频功率 1 550 W,等离子体气体流量 14.0 L/min,辅助气体流量 0.8 L/min,载气流量 1.08 L/min,采样深度 5 mm,使用 He 碰撞模式(KED),使用在线内标。

1.3 实验方法

称取制备后的试样 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解内罐中,加入 6 mL 硝酸,2 mL 过氧化氢,加盖放置过夜,旋紧罐盖,按照以下操作步骤进行消解:用 5 min 升温至 120 ℃,保持 5 min,再用 5 min 升温 150 ℃,保持 10 min,最后用 5 min 升温至 190 ℃,保持 20 min。冷却后取出消解罐,在通风柜

中打开罐盖排气,用少量水冲洗内盖,冲洗后的溶液收集至消解罐中,将消解罐放在赶酸器上,120 ℃ 赶酸至剩 1 mL,用纯水定容至 25 mL,混匀备用,同时做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

硝酸作为强氧化性酸是微波消解中最常使用的酸,研究的样品为全麦样品,即没有去掉麸皮的小麦磨成的面粉,比起普通面粉全麦粉更难消解,适量加入过氧化氢可以更好地消解有机物。实验选用 3 个不同浓度消解体系对样品进行消解,评价结果见表 1。

表 1 不同酸用量消解情况表

Table 1 Different amounts of acid digestion Fact Sheet

消解体系酸用量/mL		消解液情况	消解状况评价
硝酸	过氧化氢		
6	0	黄色略浑浊	消解不完全
6	2	黄色澄清	消解完全
8	0	黄色澄清	消解完全

使用 6 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢体系、8 mL 硝酸体系都可较好地 把样品消解完全,有研究表明过氧化氢的本底一般要小于硝酸的本底,故实验选用 6 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢体系来进行实验。由于小麦中部分元素含量较低,消解部分必须严格控制背景元素含量,尽量使用高纯硝酸、一级水来降低空白,避免使用玻璃器皿,以免玻璃器皿中的重金属溶出。

2.2 非质谱干扰及校正

ICP-MS 法的非质谱干扰主要为样品基体干扰。基体效应包括由溶液中溶解或未溶解的固体所产生的物理效应和基体对被测物的抑制或增强效应^[9],为了克服基体效应,基体匹配法、内标校正法、标准加入法及样品稀释法等已被用于消除或减小非质谱干扰带来的系统误差^[10]。实验选用内标校正法来降低基体效应带来的影响。内标元素的选取的首要原则为该元素质量数、电离能与待测元素接近,其次为样品中不含该元素。故选⁴⁵Sc、⁷²Ge、¹¹⁵In 和²⁰⁹Bi 作内标元素(⁵²Cr/⁴⁵Sc、⁶⁰Ni/⁷²Ge、⁶⁵Cu/⁷²Ge、⁶⁶Zn/⁷²Ge、⁷⁵As/⁷²Ge、¹¹¹Cd/¹¹⁵In、²⁰⁸Pb/²⁰⁹Bi),内标浓度选择 10 μg/L。

2.3 质谱干扰及解决方法

质谱干扰主要有同量异位素干扰、氧化物和双

电荷干扰、多原子离子干扰。为了减小质谱干扰可以选择没有干扰的同位素、设置最佳 ICP 条件、编辑校正方程、选择适合的标准-碰撞-反应模式等^[11]。实验选择⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、¹¹¹Cd 和²⁰⁸Pb，并使用碰撞模式(KED)进行干扰消除。

2.4 方法线性

将 ICP-MS 调谐后，建立分析方法，使用在线内标。以各元素标准溶液浓度为横坐标，信号值(每秒计数)为纵坐标，建立标准曲线，各元素相关系数均大于 0.999。各元素标准系列浓度、线性方程及相

关系数见表 2。

2.5 检出限和测定下限

方法检出限及测定下限按照样品分析的全部步骤，重复 11 次空白实验进行计算。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中，MDL 为方法检出限，mg/kg；
t 自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布；
S 为 n 次平行测定的标准偏差；
测定下限=4×MDL。
测试结果见表 3。

表 2 各元素的标准溶液系列及相关系数

Table 2 Standard solution series and correlation coefficients of each element										
元素	标准系列质量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)								线性方程	相关系数
	系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6	系列 7	系列 8		
Cr	0	0.2	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	$Y=12\,483X+3\,786$	0.999 4
Ni	0	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	200.0	$Y=3\,148X+760$	0.999 8
Cu	0	1.0	5.0	10.0	50.0	100.0	200.0	-	$Y=3\,653X+2\,630$	0.999 8
Zn	0	5.0	10.0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	$Y=2\,162X+5\,686$	0.999 6
As	0	0.1	0.2	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0	$Y=2\,350X+95$	1.000 0
Cd	0	0.1	0.2	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0	$Y=5\,538X+190$	0.999 4
Pb	0	0.1	0.2	0.5	1.0	5.0	10.0	50.0	$Y=57\,645X+77\,796$	0.999 6

表 3 方法检出限、测定下限测试数据表

Table 3 Method detection limit, lower limit test data sheet (n=11)							
测定次数	空白试样/(mg·kg ⁻¹)						
	Pb	Cd	Cr	As	Cu	Zn	Ni
1	0.069 25	0.002 44	0.013 40	0.006 39	0.160 5	0.474 7	0.022 17
2	0.062 85	0.001 74	0.012 09	0.004 57	0.156 9	0.463 6	0.019 95
3	0.066 65	0.001 915	0.014 53	0.005 65	0.157 1	0.371 9	0.019 70
4	0.061 55	0.002 055	0.011 94	0.006 48	0.152 9	0.393 1	0.017 90
5	0.059 5	0.001 705	0.012 47	0.005 48	0.153 7	0.399 3	0.018 46
6	0.064	0.002 06	0.012 20	0.004 98	0.156 3	0.384 3	0.020 26
7	0.062 85	0.001 57	0.012 60	0.006 06	0.154 7	0.388 2	0.019 31
8	0.062 3	0.001 925	0.014 27	0.003 32	0.155 4	0.397 5	0.019 35
9	0.063 25	0.001 635	0.012 57	0.005 26	0.153 6	0.382 8	0.019 19
10	0.061 2	0.002 075	0.012 18	0.006 06	0.152 5	0.398 4	0.019 36
11	0.063 45	0.001 87	0.011 33	0.004 65	0.152 8	0.397 6	0.019 17
平均值 $\bar{x}_i$	0.063 35	0.001 908	0.012 695	0.005 36	0.155 2	0.404 7	0.019 53
标准偏差 S_i	0.002 6	0.000 25	0.000 98	0.000 94	0.002 4	0.033	0.001 1
t 值	2.764	2.764	2.764	2.764	2.764	2.764	2.764
检出限	0.007	0.000 7	0.003	0.002	0.007	0.09	0.003
测定下限	0.028	0.002 8	0.012	0.008	0.028	0.36	0.012

2.6 方法精密度、准确度

由表 4~6 可以看出，取高、中、低三个不同浓度有证标准样品(GSB-3 玉米、GSB-4 黄豆、GSB-24 河南小麦)，按上述方法消解后用 ICP-MS 法测定其含量，每个样品平行测定 6 次，分别计算各含量样品的

平均值、标准偏差、相对标准偏差。计算其相对标准偏差为 1.9%~9.2%，有证标准物质结果均在标准物质证书表示的准确值范围内，表明本实验方法有较好的精密度和准确度，可满足实际样品的分析要求。

表 4 玉米标准物质精密度实验
Table 4 Corn standard substance precision test table

平行样品编号		标准物质玉米(GSB-3)						
		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
测定结果/(mg·kg ⁻¹)	1	0.107 2	0.108 7	0.732 2	3.160	0.028 89	0.004 385	0.079 92
	2	0.096 6	0.099 0	0.652 4	2.852	0.026 83	0.004 347	0.084 09
	3	0.104 6	0.106 8	0.681 3	3.003	0.027 35	0.004 087	0.083 70
	4	0.109 1	0.105 1	0.705 3	3.130	0.029 30	0.005 047	0.080 63
	5	0.112 2	0.103 4	0.733 8	3.185	0.028 77	0.005 098	0.080 30
	6	0.099 9	0.104 2	0.671 3	3.044	0.026 76	0.004 947	0.084 29
平均值 $\bar{x}$ /(mg·kg ⁻¹)		0.105	0.105	0.696	3.06	0.028 0	0.004 65	0.082 2
标准偏差 S/(mg·kg ⁻¹)		0.005 8	0.003 3	0.033 3	0.124 1	0.001 1	0.000 4	0.002 1
相对标准偏差/%		5.6	3.2	4.8	4.1	4.0	9.3	2.5
有证标准物质浓度/(mg·kg ⁻¹)		(0.11)	0.097±0.014	0.66±0.08	2.9±0.3	0.028±0.006	0.004 1±0.001 6	0.07±0.02
相对误差/%		4.5	8.2	5.5	5.5	0.0	13.4	17.4

表 5 河南小麦标准物质精密度实验
Table 5 Henan wheat standard substance precision test table

平行样品编号		标准物质河南小麦 (GSB-24)						
		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
测定结果/(mg·kg ⁻¹)	1	0.155 6	0.105 0	2.498	11.89	0.026 81	0.019 22	0.061 36
	2	0.147 9	0.100 7	2.402	12.00	0.025 13	0.018 57	0.056 94
	3	0.128 8	0.092 0	2.426	12.21	0.025 23	0.016 96	0.059 72
	4	0.139 1	0.092 3	2.388	12.88	0.023 07	0.017 90	0.061 02
	5	0.144 0	0.086 6	2.478	12.08	0.025 19	0.016 19	0.062 72
	6	0.123 1	0.086 4	2.482	12.49	0.025 57	0.016 55	0.058 18
平均值 $\bar{x}$ /(mg·kg ⁻¹)		0.140	0.093 8	2.45	12.3	0.025 2	0.017 2	0.060 0
标准偏差 S/(mg·kg ⁻¹)		0.012 1	0.007 6	0.046 6	0.366 9	0.001 2	0.001 2	0.002 1
相对标准偏差/%		8.7	8.1	1.9	3.0	4.8	6.8	3.6
有证标准物质浓度/(mg·kg ⁻¹)		(0.19)	(0.11)	2.4±0.1	12.4±0.6	(0.025)	0.018±0.002	0.067±0.016
相对误差/%		26.3	7.5	2.1	0.8	0.8	4.4	10.4

表 6 黄豆标准物质精密度实验
Table 6 Soybean standard substance precision test table

平行样品编号	标准物质黄豆 (GSB-4)							
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	
测定结果/(mg · kg ⁻¹)	1	0.280 9	4.050	10.25	39.55	0.034 29	0.011 08	0.056 25
	2	0.274 2	3.970	10.39	38.56	0.038 08	0.012 40	0.055 12
	3	0.270 9	4.058	10.29	37.48	0.035 55	0.011 44	0.050 13
	4	0.273 0	4.009	10.46	39.24	0.035 60	0.013 08	0.059 82
	5	0.284 0	3.833	10.26	36.15	0.032 74	0.013 75	0.054 80
	6	0.245 8	3.879	10.47	36.71	0.032 35	0.010 65	0.053 56
平均值 $\bar{x}$ /(mg · kg ⁻¹)	0.272	3.97	10.4	37.9	0.034 8	0.012 1	0.054 9	
标准偏差 S/(mg · kg ⁻¹)	0.092 3	0.099 0	1.385 8	0.002 1	0.002 1	0.003 2	0.013 5	
相对标准偏差/%	2.3	0.96	3.6	6.1	6.0	5.8	5.0	
有证标准物质浓度/(mg · kg ⁻¹)	0.28±0.04	4.0±0.3	10.2±0.5	38±2	0.035±0.012	(0.011)	0.07±0.02	
相对误差/%	2.9	0.76	2.0	0.26	0.57	10.0	21.6	

2.7 实际样品测定

按实验方法对 1 000 余个山东小麦样品中 7 种重金属元素含量进行检测,结果见表 7。在进行实际样品批量分析时,每分析测试 20 个样品,测定一次校准曲线中间浓度点,确认分析仪器校准曲线是否发生显著变化,如偏差超过 10%应重新绘制标准曲线。每 20 个样品插入一个有证标准

物质进行质量控制,标准物质应与待测样品一同称量、消解、定容、上机,以保证样品的准确性。由表 6 可知,不同小麦样品同一元素差异较大,铅、砷元素部分小麦中未检出,其他元素全部检出。小麦中重金属来源主要为环境(土壤、灌溉水)中重金属,由此可知不同地区土壤重金属含量存在较大差异。

表 7 山东小麦样品分析结果
Table 7 Analysis results of Shandong wheat samples

元素	含量/(mg · kg ⁻¹)
Cr	0.078~1.59
Ni	0.096~2.05
Cu	2.01~11.5
Zn	18.5~77.6
As	未检出~0.122
Cd	0.0129~0.257
Pb	未检出~0.193

3 结论

选用 HNO₃ + H₂O₂ 消解体系进行微波消解后采用电感耦合等离子体质谱仪对铬、镍、铜、砷、镉、铅、锌 7 种元素进行测定。检出限、精密度和准确度实验表明,方法准确度高、精密度好,适用于小麦中 7 种元素的批量快速检测,同时在检测过程中,由于小麦中重金属含量较低,应重点控制器皿、试剂的污染问题。

参考文献

[1] 邱楠. 粮食主产区粮食生产成本的变动及特点分析——以华中、东北产区为例[J]. 当代经济, 2016(25): 70-74.
QIU Nan. Analysis on the change and characteristics of grain production cost in main grain producing areas—Taking Huazhong and Northeast producing areas as examples[J]. Contemporary Economics, 2016(25): 70-74.

[2] 王同蕾, 任硕. 不同消解方法-石墨炉原子吸收法测定小麦中铅、镉含量的比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(22): 3342-3344.
WANG Tonglei, REN Shuo. Different digestion methods-determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry comparison of lead and cadmium content in wheat[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2016, 26(22): 3342-3344.

[3] 孙亚芳, 王祖伟, 孟伟庆, 等. 天津污灌区小麦和水稻重金属的含量及健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2015(4): 679-685.
SUN Yafang, WANG Zuwei, MENG Weiqing, et al. Contents and health risk assessment of heavy metals in wheat and rice grown in Tianjin sewage irrigation area, china[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015(4): 679-685.

[4] 郭雨时, 娄丽, 徐小迪, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定小麦制品中的铝含量[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(1): 11-14.
GUO Yushi, LOU Li, XU Xiaodi, et al. Determination of aluminum in wheat products by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J].

Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(1): 11-14.

[5] 石荣丽, 邹春琴, 芮玉奎, 等. ICP-AES 测定中国小麦微核心种质库籽粒矿质养分含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 19(4): 1104-1107.
SHI Rongli, ZOU Chunqin, RUI Yukui, et al. Determination of mineral nutrient content in Chinese wheat micro-core germplasm bank by ICP-AES[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 19(4): 1104-1107.

[6] 韦慧强. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定沙虫中 10 种重金属[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 8-11.
WEI Huiqiang. Determination of 10 kinds of heavy metal elements in Sipunculus Nudus by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 8-11.

[7] 张宏康, 王中媛, 许佳璇, 等. 食品中重金属检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016(5): 1844-1850.
ZHANG Hongkang, WANG Zhongyuan, XU Jiaxuan, et al. Research progress on analysis technologies of heavy metals in foods[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016(5): 1844-1850.

[8] 禄春强, 李文慧, 章若红, 等. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定手工纸中 6 种杂质金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 1-4.
LU Chunqiang, LI Wenhui, ZHANG Ruohong, et al. Determination of the 6 impurity metal ions in handmade paper by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 1-4.

[9] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京: 地质出版社, 2005.
LI Bing, YANG Hongxia. Principle and application of inductively coupled plasma mass spectrometry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005.

[10] 刘巍, 陈忠颖, 陈捷. 逐级稀释法快速判断电感耦合等离子体质谱法测定不锈钢时的基体效应[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(10): 1206.
LIU Wei, CHEN Zhongying, CHEN Jie. Dapid determination of matrix effect in stainless steel by inductively coupled plasma mass spectrometry with stepwise dilution method[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2017, 53(10): 1206.

[11] 赵小学, 张霖琳, 张建平, 等. ICP-MS 在环境分析中的质谱干扰及其消除[J]. 中国环境监测, 2014, 30(3): 101-106.
ZHAO Xiaoxue, ZHANG Linlin, ZHANG Jianping, et al. Spectral interference and elimination of environmental analysis with ICP-MS[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(3): 101-106.