

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.002

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定农产品样品中 6 种痕量元素

加丽森·依曼哈孜 朱丽琴

(新疆矿产实验研究所, 乌鲁木齐 830000)

摘要 建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定果蔬类、大米等农产品样品中痕量元素的方法。样品通过 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 混酸体系微波消解,以 Rh 作为内标溶液消除基体干扰,在仪器最佳条件下测定植物样中镉、铅、铬、铜、镍、锌 6 种痕量元素。方法的检出限为 $0.002\sim 0.5\ \mu\text{g/g}$;相对标准偏差(RSD)为 $0.84\%\sim 7.4\%$ 。利用所建立的方法测定了大米(GBW10010)、小麦(GBW10011)、芹菜(GBW10048)、大葱(GBW10049) 4 种标准物质,分析结果均在参考值范围内。方法简单、快速、准确,适用于批量样品中多元素的同时测定。

关键词 ICP-MS;农产品;微波消解;痕量元素

中图分类号:O657.63;TH843

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)02-0004-05

Determination of Six Trace Elements in Agricultural Samples by ICP-MS

JIA LISEN · Yimanhazi, ZHU Liqin

(Xinjiang Mineral Experimental Research Institute, Urumqi, Xinjiang 830000, China)

Abstract A method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established to determine the trace elements in plant samples, such as vegetables, fruit and rice. After digested by the method of microwave digestion with $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, six trace elements of Cd, Pb, Cr, Cu, Ni and Zn in the samples were analyzed, and the matrix interference were eliminated by Rh. The results indicated; the limits of detection (LOD) were in the range of $0.002\text{--}0.5\ \mu\text{g/g}$ with RSD of $0.84\%\text{--}7.4\%$. The established method was used to determine the ten certified reference materials of rice flour (GBW10010), wheat (GBW10011), celery (GBW10048), scallion (GBW10049), and the analysis results were all in material reference range. The method was simple, rapid and accurate, and was suitable for the determination of multi-elements in agricultural samples simultaneously.

Keywords ICP-MS; agricultural samples; microwave digestion; trace elements

收稿日期:2020-06-08 修回日期:2020-07-02

基金项目:新疆地矿局“区域生态地球化学评价生物样品中元素配套分析方法研究”(XKSYYF2013004)

作者简介:加丽森·依曼哈孜,女,工程师,主要从事分析化学研究。E-mail:597824786@qq.com

引用格式:加丽森·依曼哈孜,朱丽琴. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定农产品样品中 6 种痕量元素[J]. 中国无机分析化学,2021,11(2):4-8.

JIA LISEN · Yimanhazi, ZHU Liqin. Determination of Six Trace Elements in Agricultural Samples by ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 4-8.

前言

在地球化学调查研究中,生物样品分析是一个重要的研究内容,它可以准确评价地球化学环境对生物的影响程度,研究土壤和水体中主、微量元素与其环境中生物体的主、微量元素的相关性,了解和追踪微量元素的流动迁移能力和过程、生物体必须的有益元素和有辅助营养价值的元素、在环境中污染的有害有毒元素。

在地球化学调查中,生物样品中主微量元素分析虽然和其它样品的分析有其相同之处,但亦有其自身的特点(一是保证样品不受外源污染,二是样品要有代表性,三是由于生物样品中绝大部分元素含量较低)。所以选择合适的样品前处理方法对地球化学调查研究生物样的有益有害元素有重要意义^[1]。

用于区域生态地球化学调查评价阶段生物样品中微量元素的分析方法报道文献^[2-12]较多。根据前人的研究成果,本文采用湿法消解(常压、敞口、微波)的方法处理样品,选择不同的试剂消解样品,在仪器(ICP-MS)最佳条件下测定农产品样品中 6 种重要的微量元素。通过实验探讨选择了同类农产品样品最佳的称样量、消解剂、元素测定质量数,最终建立了 ICP-MS 法测定农产品样品中 Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与主要试剂

美国赛默飞世尔公司 X-SeriesCCT 型电感耦合等离子体质谱仪,工作条件如表 1 所示。

表 1 等离子体质谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of plasma mass spectrometer			
名称	技术参数	名称	技术参数
等离子体功率/W	1 300	接口	XI
冷却气(Ar)/(L·min ⁻¹)	13	雾化器流速(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.8~0.95
辅助气(Ar)/(L·min ⁻¹)	0.7	进样泵速/(r·min ⁻¹)	100
φ 采样锥(Ni)/mm	1.1	进样冲洗时间/s	20
φ 截取锥(Ni)/mm	0.7	单个元素积分时间/ms	20
		扫描方式	跳峰

上海屹尧仪器科技发展有限公司 GT-400 型微波消解仪,工作条件如表 2 所示。

美国 Milli-Q 型超纯水处理系统;德国赛多利斯 1601MP8 型电子天平;北京市永光明医疗器械厂马弗炉;DRJ 系列数显高效电热板。

表 2 微波消解仪条件

Table 2 Conditions of microwave digestion instrument		
步骤	温度/℃	时间/min
1	100	3
2	130	3
3	160	3
4	190	20

HNO₃、H₂O₂、HCl 均为超纯试剂,HClO₄ 为优级纯。H₂O 的电阻率>18 MΩ·cm,由 Milli-Q 超纯水系统制得。

标准溶液:用 1 000 μg/mL 多元素(镉、铅、铬、铜、镍、锌)混合标准储备溶液(标准物质研究所提供)逐级稀释制备 0.001、0.005、0.01、0.1、0.2、0.5 μg/mL 标准溶液。

1.2 样品的采集

粮食样:采取 500 g 具代表性的(小麦、稻米、玉米、黄豆等)样品,洗净,烘干,粉碎至 833~350 μm,装入样品瓶备用。

果蔬:取其代表性的新鲜果蔬可食部位 1.0 kg,洗净,晾干,切碎打浆或烘干粉碎。

1.3 测定方法

将 0.30 g(精确至 0.000 1 g)试样,置于微波溶样杯中,加 6 mL 硝酸,放置过夜,加入 1 mL 过氧化氢,旋紧密封盖组件后,振动混合均匀并插入套筒中,放在微波炉腔内,编辑程序升温控压模式方法并开始消解。消解程序结束后取出消解罐,将溶样杯置于配套的电加热器上低温加热至剩约 0.5 mL 溶液,冷却后将溶液转移至洁净干燥的一次性塑料瓶中,采取称重的方式用超纯水稀释至 25 mL,摇匀。此溶液用于 ICP-MS 测定(试样经分解后可能会有不溶残留物,必要时可采取过滤再上机测定)。

1.4 标准曲线的绘制

将混合标准溶液逐级稀释制备成不同浓度的标准溶液,介质均为 2%的 HNO₃ 溶液。在选定的最佳仪器条件下测定分析。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的选择

生物试样组成复杂,有机质含量高,基体干扰较大,因而生物试样元素分析的成败在一定程度上取决于试样的消解方法。

采用敞口消解、微波消解、PTFE 罐常压消解三种生物样品消解方法对国家标准物质 GBW10045(湖南大米)样品消解,在仪器最佳条件下测定,结果与标准值相比较,结果见表 3。

方法一:敞口消解。

称取 0.300 0 g 样品于的聚四氟乙烯坩埚中,加少量水润湿样品,然后加入 10 mL HNO_3 、1 mL HClO_4 、0.5 mL H_2O_2 ,放置至泡沫消失后,敞口置于电热板上 180 $^\circ\text{C}$ 消解,待溶液蒸至近干时,用 2% HNO_3 溶液定容至 25 mL,同时做样品空白,在选定的仪器最佳工作条件下测定。

方法二:按实验方法采用微波消解法溶解试样。

方法三:PTFE 罐常压消解法。

称取 0.300 0 g 样品于带密封盖的聚四氟乙烯罐中,加少量水润湿样品,然后加入 5 mL HNO_3 、1 mL H_2O_2 ,盖好盖子,放置过夜。次日控制电热板温度在 150 $^\circ\text{C}$ 以下消解 4~5 h,取出冷却后,去盖,将溶液继续消解至小体积,此时溶液呈淡黄色或无色,用去离子水定容至 25 mL。同时做样品空白,并在选定的最佳仪器条件下用 ICP-MS 法测定。

表 3 分析结果

Table 3 Analysis results				$/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
元素	方法一	方法二	方法三	标准值
Cd	0.18	0.18	0.17	0.19 ± 0.02
Pb	0.113	0.083	0.061	0.070 ± 0.023
Cr	0.16	0.14	0.16	(0.14)
Cu	1.7	2.2	2.3	2.4 ± 0.2
Ni	0.28	0.30	0.34	0.31 ± 0.04
Zn	10.8	13.7	13.5	14.4 ± 0.8

注:括号内的数值为参考值。

表 3 实验结果表明,方法一采用 HNO_3 和 HClO_4 的混合液分解样品,这是一种常见的湿法消解方法,具有强氧化性的 HNO_3 对有机物的分解能力很强,但实验温度达到 120 $^\circ\text{C}$ 左右时 HNO_3 就会沸腾,使得 HNO_3 对有机物的氧化效率大大降低,所以为了加强对有机物的分解,需要加入 HClO_4 和 H_2O_2 。但由于 HClO_4 的沸点较高,实验中接近 200 $^\circ\text{C}$ 的样品赶酸温度不能将 HClO_4 完全除尽,会影响测定结果。

从表 3 中结果可看出方法二和方法三对于大多数元素能给出较为准确的分析结果,值得推广。相比较而言,微波消解是比较先进、快速、简便的前处理方法。故选择微波消解法作为研究 Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 元素的前处理方法。

2.2 样品称样量的选择

国家标准物质 GBW10043(辽宁大米)作为样品,采取不同称样量(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g,精确至 0.000 1 g),按实验方法消解样品并测定 Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 元素,见表 4;从表 4 数据可以看出,

随着称样量的增加,样品测定结果先增大后降低,在 0.3 g 时最接近标准值。在相同的消解条件下,随着样品称样量的增大,样品得不到充分的分解,使得测定结果降低。同时也因样品称样量的加大而使样品溶液盐分增大,从而引起基体效应加强。故选择样品称样量为 0.3 g。

表 4 不同称样量对待测元素测定结果的影响

Table 4 The influence of different weighing samples on the measurement results of the elements to be tested

元素	称样量 m/g					$/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
	0.100 0	0.200 0	0.300 0	0.400 0	0.500 0	标准值
Cd	0.007	0.009	0.010	0.008	0.007	0.012 ± 0.003
Pb	0.046	0.057	0.068	0.050	0.045	0.075 ± 0.025
Cr	0.15	0.13	0.15	0.14	0.12	0.14 ± 0.05
Cu	1.64	1.6	1.5	1.4	1.3	1.7 ± 0.1
Ni	0.16	0.12	0.15	0.12	0.13	0.16 ± 0.04
Zn	11.4	12.8	12.9	11.8	11.5	13.0 ± 0.6

2.3 消解溶剂体积的选择

实验比较了 HNO_3 (7 mL)- H_2O_2 (1 mL)、 HNO_3 (6 mL)- H_2O_2 (1 mL) 和 HNO_3 (5 mL)- H_2O_2 (1 mL) 三种体积的消解溶剂对国家标准物质 GBW10043(辽宁大米)中 Cd、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 元素的分解效果。表 5 结果表明 HNO_3 (7 mL)- H_2O_2 (1 mL)、 HNO_3 (6 mL)- H_2O_2 (1 mL) 两种体积的消解溶剂测定结果与标准值均吻合。但随着硝酸用量的增加,溶矿时间也会加长。为提高溶矿效率消解溶剂选择 6 mL HNO_3 和 1 mL H_2O_2 。

表 5 不同体积比的消解溶剂 (HNO_3 - H_2O_2) 对测定结果的影响

Table 5 Effect of digestion solvents (HNO_3 - H_2O_2) with different volume ratios on the results

元素	消解体系测定值			$/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
	HNO_3 (7 mL) + H_2O_2 (1 mL)	HNO_3 (6 mL) + H_2O_2 (1 mL)	HNO_3 (5 mL) + H_2O_2 (1 mL)	标准值
Cd	0.011	0.011	0.01	0.012 ± 0.003
Pb	0.067	0.085	0.058	0.075 ± 0.025
Cr	0.14	0.14	0.15	0.14 ± 0.05
Cu	1.7	1.7	1.5	1.7 ± 0.1
Ni	0.14	0.16	0.14	0.16 ± 0.04
Zn	12.9	13.2	12.2	13.0 ± 0.6

2.4 测定元素质量数的选择

分析元素质量数的选择正确与否直接影响分析结果的准确性。根据各元素的丰度及各同位素所对应的干扰情况,实验选取分析元素的测定质量数见表 6。

表 6 分析元素所选取的质量数

Table 6 The selected mass of the analytical element			
待测元素	质量数	待测元素	质量数
Cd	114	Cu	63
Pb	208	Ni	60
Cr	52	Zn	66

2.5 方法检出限

对方法全流程试剂空白溶液连续平行测定 7 次,按 $LD=3\sigma$ (σ 为 6 次测定的标准偏差)计算各元素方法检出限(表 7)。从结果可见各元素方法检出限全部满足《全国土壤污染状况详查 农产品样品分析测试方法技术规定》中对检出限的要求,能够满足生物样品多元素分析的需要。

表 7 方法检出限

Table 7 Method detection limits /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)						
元素	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
检出限	0.002	0.02	0.04	0.05	0.012	0.05

2.6 方法精密度和准确度

为了检验本方法测定生物样品中 6 种元素的精密度和准确度,将国家一级标准物质 GBW10010 (大米)、GBW10011 (小麦)、GBW10048(芹菜)、GBW10049(大葱)按实验方法制备溶液(各 6 份)。将 6 次测定的平均值作为测定结果,计算相对误差(RE)和相对标准偏差(RSD),测定结果见表 8。

表 8 方法准确度和精密度

Table 8 Method accuracy and precision							/%
样品	项目	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
GBW010010(GSB-1 大米)	平均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.092	0.117	4.93	0.313	0.092	22.1
	标准值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.087	0.090	4.90	0.270	0.080	23.0
	相对标准误差(RE)/%	5.36	9.00	0.64	8.00	9.00	3.84
	相对标准偏差(RSD)/%	7.1	1.6	3.9	2.0	1.2	7.4
GBW010011(GSB-2 小麦)	平均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.017	0.097	2.67	0.062	0.081	11.0
	标准值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.018	0.096	2.70	0.060	0.065	11.6
	相对标准误差(RE)/%	3.70	0.64	1.30	3.15	9.00	4.87
	相对标准偏差(RSD)/%	4.3	3.0	0.84	6.2	2.1	3.1
GBW010048(GSB-26 芹菜)	平均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.100	1.12	8.63	2.23	2.58	26.2
	标准值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.092	1.35	8.20	1.80	2.70	26.0
	相对标准误差(RE)/%	8.83	8.00	5.21	9.00	4.30	0.64
	相对标准偏差(RSD)/%	1.5	2.8	3.1	4.3	6.3	2.4
GBW010049(GSB-27 大葱)	平均值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.231	2.33	5.55	2.939	1.31	26.9
	标准值/($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	0.190	2.60	5.50	2.90	1.34	25.0
	相对标准误差(RE)/%	9.00	10.40	0.84	1.00	1.89	7.48
	相对标准偏差(RSD)/%	0.97	4.8	0.84	2.6	1.8	0.99

表 8 测定结果表明,该分解方法大多元素的相对标准偏差(RSD)在 0.84%~7.4%。该方法精密度、准确度都能满足《农用地土壤污染状况详查 质量保证与质量控制技术规范》中表 2 农产品样品中主要检测项目分析测试精密度和准确度允许范围。

3 结论

采用微波消解法进行农产品样品前处理,建立了 ICP-MS 法测定农产品样品中 Pb、Cd、Cr、Cu、Ni、Zn 的方法。该方法检出限低,精密度高。用该方法检测了大米、小麦、芹菜、大葱标准样品中的微量元素,测定结果与标准值吻合。该方法结果准确可靠,能够满足生态地球化学评价生物样品的准确分析方法的要求。

参考文献

[1] 梁立娜,李中阳,陈登云,等. ICP-MS 技术测定生物样

品中重金属的前处理方法研究[J]. 环境化学,2003,22(1):99-100.
LIANG Lina, LI Zhongyang, CHEN Dengyun, et al. Study on the pretreatment method for the determination of heavy metals in biological samples by ICP-MS technology[J]. Environmental Chemistry,2003,22(1):99-100.
[2] 李文龙,荆森,陈军辉,等. 微波消解-ICP-MS 测定 40 种中药材中的 5 种有毒元素[J]. 分析实验室,2008,27(2):6-9.
LI Wenlong, JING Miao, CHEN Junhui, et al. Microwave digestion-ICP-MS determination of 5 toxic elements in 40 kinds of Chinese medicinal materials[J]. Analysis Laboratory,2008,27(2):6-9.
[3] 王小平. 不同分解方法对 ICP-AES 测定植物样品中元素含量的影响[J]. 光谱学与光谱分析,2005,25(4):563-564.
WANG Xiaoping. Effect of different decomposition methods on the determination of element content in

- plant samples by ICP-AES[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(4): 563-564.
- [4] 李刚, 高明远, 诸堃. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(1): 17-22.
- LI Gang, GAO Mingyuan, ZHU Kun. Determination of trace elements in plant samples by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rock and Mine Testing*, 2010, 29(1): 17-22.
- [5] QI L, HU J, GREGOIRE D C. Determination of the trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51: 507-513.
- [6] ASHOKA S, PEAKE B M, BREMNER G, et al. Comparison of digestion methods for ICP-MS determination of trace elements in fish tissues[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 653: 91-99.
- [7] MILLOUR S, NOËL L, KADAR A, et al. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: Method validation[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2011, 24(1): 111-120.
- [8] MESKO M F, HARTWIG C A, BIZZI C A, et al. Sample preparation strategies for bioinorganic analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 307(1/2/3): 123-136.
- [9] PICK D, LEITERER M, EINAX J W. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 95(2): 315-319.
- [10] 顾培, 巩万合, 陈荣府. 普通消解与微波消解分析植物样品中 Al 等元素方法比较[J]. *土壤学报*, 2007, 38(3): 6-18.
- GU Pei, GONG Wanhe, CHEN Rongfu. Comparison of common digestion and microwave digestion methods for analyzing Al and other elements in plant samples[J]. *Acta Soil Science*, 2007, 38(3): 6-18.
- [11] 陈晓红, 杨慧, 徐玲. 火焰原子吸收光谱法测定爬地虎中 6 种微量元素[J]. *中国无机分析化学*, 2017, 7(1): 1-3.
- CHEN Xiaohong, YANG Hui, XU Ling. Determination of six mineral elements in *Parthenocissus Tricuspidata* by FAAS[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2017, 7(1): 1-3.
- [12] 张坤鹏, 刘宏, 徐进勇. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定高铁基体样品中微量元素[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(1): 37-40.
- ZHANG Kunpeng, LIU Hong, XU Jinyong. Determination of trace elements in high iron matrix samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(1): 37-40.