

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.003

高压微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定小米样品中铜铅锌镉铬镍砷

边朋沙^{1,2} 张硕¹ 安彩秀^{1,2*} 刘安^{1,2}
李龙飞¹ 宋娟娟¹ 刘晓慧³ 刘丽丽³

(1. 河北省地质实验测试中心,河北保定 071051;
2. 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室,河北保定 071051
3. 石家庄海关技术中心 保定业务部,河北保定 071051)

摘要 准确测定小米中的重金属对控制和提高食品安全具有非常重要的意义。采用高压微波消解法,以 HNO₃-H₂O₂ 体系处理样品,选择⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、¹¹¹Cd、²⁰⁸Pb 为测量同位素,采用 He 气模式的碰撞反应池技术测定 Cr 和 As,采用仪器自带干扰校正公式对 Cd 的测定结果进行校正,建立了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定小米样品中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、As 的方法。重点对溶样条件进行了优化,结果表明在优化的实验条件下,校准曲线的相关系数均不小于 0.999,检出限为 0.000 5~0.01 μg/g,测定下限为 0.002~0.4 μg/g。按照实验方法对小米成分分析标准物质中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、As 平行测定 12 次,各元素测定值与认定值基本一致,相对标准偏差(RSD)均在 7.0%以内。采用实验方法对蔚县小米样品进行分析,结果表明,方法灵敏度高、重现性好、定量准确,可用于大批量小米样品的测定。

关键词 高压微波消解;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);小米样品;重金属

中图分类号:O657.63;TH843 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)05-0420-05

Determination of Copper, Lead, Zinc, Cadmium, Chromium, Nickel, Arsenic in Millet by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with High-pressure Microwave Digestion

BIAN Pengsha^{1,2}, ZHANG Shuo¹, AN Caixiu^{1,2*}, LIU An^{1,2}, LI Longfei¹,
SONG Juanjuan¹, LIU Xiaohui³, LIU Lili³

(1. Hebei Research Center for Geoanalysis, Baoding, Hebei 071051, China;

2. Key laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Hebei Province, Baoding, Hebei 071051, China;

3. Baoding Branch of Technology Center of Shijiazhuang Customs District, Baoding, Hebei 071051, China)

收稿日期:2022-08-22 修回日期:2022-11-01

基金项目:保定市科技计划项目(2241ZF130)

作者简介:边朋沙,女,工程师,主要从事微量分析、光谱分析等研究。E-mail:244151903@qq.com

* 通信作者:安彩秀,女,高级工程师,主要从事污染物测试研究。E-mail:504033604@qq.com

引用格式:边朋沙,张硕,安彩秀,等.高压微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定小米样品中铜铅锌镉铬镍砷[J].中国无机分析化学,2023,13(5):420-424.

BIAN Pengsha, ZHANG Shuo, AN Caixiu, et al. Determination of Copper, Lead, Zinc, Cadmium, Chromium, Nickel, Arsenic in Millet by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with High-pressure Microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 420-424.

Abstract Accurate determination of heavy metals in millet is very important to control and improve food safety. The samples were treated by high-pressure microwave digestion in $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ system. A method for the determination of heavy metals in millet samples by electrical coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been developed. ^{52}Cr , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb were selected as the measured isotopes. The isobaric interference of ^{111}Cd , ^{52}Cr , ^{75}As are corrected by the online calibration equation and collision/reaction interface mode. Under the optimized experimental conditions, the correlation coefficient of the calibration curve is higher than 0.999, with the detection limit ranges from 0.000 5 to 0.01 $\mu\text{g/g}$, and the low limit of determination from 0.002 to 0.4 $\mu\text{g/g}$. The proposed method was applied for the 12 times parallel determination of Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni in the composition analysis standard substances of millet. The analytical results were basically consistent with the certified values, with the relative standard deviations (RSD) less than 7.0%. The millet samples of Yuxian were analyzed by experimental methods. The method has high sensitivity good reproducibility and accurate quantification, it can be used for the determination of large quantities of millet samples.

Keywords high-pressure microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); millet samples; heavy metals

小米是中国古老的栽培作物之一,它的营养丰富,具有较高的营养价值和保健功效^[1]。随着人民生活水平的提高,食品安全引起了人们更高的重视,近年来频发的食物污染事件说明我国的食物还存在许多的安全隐患。而小米作为我国居民的主要粮食之一,其质量直接关系到每一个人的生命健康,人体如果长期摄入被重金属污染的小米会引起神经系统、肝脏、肾脏等的损害^[2],而关于小米测定重金属元素的方法鲜有报道,因此,准确测定小米中的重金属对控制和提高食品安全具有非常重要的意义。

微波消解作为一种热门技术,已广泛应用于土壤、食品^[3]等众多领域,很适合低含量样品的前处理。陈璐等^[4]采用微波消解-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,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;郭雨时等^[5]采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定小麦制品中的铝含量,结果表明其是一种准确测定、分析小麦制品中铝含量的方法,同时其检测数据为小麦制品的食用安全性提供保障。

本文在借鉴前人研究的基础上,采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系高压微波消解样品,实现了 ICP-MS 对小米样品中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、As 的准确测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器

7700 x 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司),其工作条件见表 1; Mars-6 密闭微波消解仪(美国 CEM 公司,最高温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,最高压力为

10.34 MPa),工作程序见表 2; Z0049 赶酸器(北京东航科仪仪器有限公司)。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

参数	设定值	参数	设定值
RF 功率/W	1 300	重复次数/次	3
采样深度/mm	7.0	积分时间/s	0.10
样品提升速度/($\text{r} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.3	采样锥类型	Ni
雾化室温度/ $^{\circ}\text{C}$	2.0	雾化器类型	高盐
冷却水流速/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.2	冷却水温度/ $^{\circ}\text{C}$	18
提取透镜 1/V	-0.50	Omega 偏转电压/V	-70
提取透镜 2/V	-155	Omega 透镜电压/V	5.2
稀释气(Ar)流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.30	载气流量/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.85

表 2 微波消解工作程序

步骤	时间/min	温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	5(升温)	120
	5(保温)	120
2	5(升温)	150
	10(保温)	150
3	10(升温)	190
	20(保温)	190

1.2 主要试剂

Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、As 单元素标准储备液(1.00 g/L, 10% HNO_3 介质, 国家标准物质研究中心), Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、As 混合标准工作溶液(2% HNO_3 介质, 由各元素标准储备液稀释混合为合适质量浓度的溶液), Rh 标准储备溶液(1.000 mg/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心), Rh 内标液(10.00 ng/mL, 2% HNO_3 介质, 由 Rh 标准储备溶液逐级稀释而成), 调谐液标准储备溶液(Ce、Co、Li、Tl、Y 的质量浓度均为 10 $\mu\text{g/mL}$, 2% HNO_3 介质, 安捷伦科技(中国)有限公司), 调谐液 Ce、Co、

Li、Tl、Y 的质量浓度均为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 。

高纯 Ar 气(纯度大于 99.99%),实验用水为去离子水(电阻率为 18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$), H_2O_2 、 HNO_3 均为分析纯。

1.3 标准物质

小米粉成分分析标准物质 GBW10189,由坛墨质检科技有限公司研制。

1.4 实验方法

称取 0.5 g 样品(精确至 0.000 1 g)置于高压微波消解罐中,加入 6.0 mL HNO_3 ,置于 100 $^\circ\text{C}$ 赶酸器 30 min,待冷却加入 1.0 mL H_2O_2 摇匀,按照表 2 步骤对样品进行高压微波消解,待冷却取出,置于 100 $^\circ\text{C}$ 赶酸器 30 min,以水定容至 50 mL,摇匀,待测。随同样品分析全过程做空白实验,在选定仪器条件下测试。

1.5 校准曲线的绘制

分别取一定体积的 Cu、Zn、Cd、Cr、Ni、As 混合标准工作溶液于容量瓶中,用 2% 硝酸溶液进行稀

释,配制成 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Pb、Cd、As 质量浓度分别均为 0、0.2、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。以各元素的质量浓度为横坐标,以响应值和内标响应值的比值为纵坐标,建立校准曲线。曲线的相关系数大于 0.999。

2 结果与讨论

2.1 微波消解温度选择

高压微波消解时,微波温度的高低直接影响了元素溶出的效果^[6]。采用 3 步阶梯式升高程序处理样品,以避免因反应过于剧烈而引起的压力骤升、爆炸等危险。选取小米粉成分分析标准物质 GBW10189,按照实验方法,分别在最终消解温度为 170、180、190、200、210 $^\circ\text{C}$ 时进行测定,结果如表 3 所示。由表 3 可见,消解温度低于 180 $^\circ\text{C}$ 时,元素的测定值相对认定值偏低,可能是由于此时消解温度低,样品并未完全分解造成的;消解温度不低于 190 $^\circ\text{C}$ 时,测定值与认定值一致。兼顾安全和能耗,实验选择消解温度为 190 $^\circ\text{C}$ 。

表 3 微波消解温度对测定结果的影响

Table 3 Influence of microwave digestion temperature on determination results

$/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

元素	认定值	测定值				
		180 $^\circ\text{C}$	190 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$	210 $^\circ\text{C}$	220 $^\circ\text{C}$
Cu	5.37 \pm 0.26	4.85	5.23	5.21	5.23	5.23
Pb	(0.050)	0.028	0.051	0.051	0.051	0.052
Zn	22.6 \pm 3.3	20.1	22.8	22.9	23.1	23.2
Cd	(0.010)	0.008 9	0.009 9	0.009 9	0.010	0.010
Cr	0.157 \pm 0.025	0.148	0.155	0.155	0.156	0.157
As	(0.032)	0.024 4	0.030	0.031	0.031	0.031
Ni	0.98 \pm 0.09	0.817	0.928	0.933	0.934	0.940

注:()中的数据为参考值,下同。

2.2 酸量的选择

采用 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 酸溶解体系进行实验,考察了 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 酸量对测定结果的影响(其中 1.0 mL H_2O_2)。选取小米粉成分分析标准物质 GBW10189,按照实验方法,选取不同酸量进行实验,结果见表 4。表 4 表明,总酸量为 6.0 mL 时各元素测定值较其他酸量时低,总酸量为 7.0~9.0 mL 测定值稳定。考虑到微波消解罐有安全溶液限度(最低 6.0 mL),本着节约资源的原则,实验最终选择总酸量为 7.0 mL。

2.3 HNO_3 和 H_2O_2 体积比

有研究表明过氧化氢的本底一般要小于硝酸的本底,按照实验方法,选取小米粉成分分析标准物质 GBW10189,考察三种不同 HNO_3 和 H_2O_2 体积比

7:0、6:1、5:2 对测定结果的影响,结果见表 5。表 5 表明,当体积比为 6:1 时酸体系都可较好地样品消解完全,故实验选用 6.0 mL HNO_3 和 1.0 mL H_2O_2 体系来进行实验。

表 4 总酸量对测定结果的影响

Table 4 Influence of the total amount of acid on determination results

$/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

元素	认定值	测定值			
		6.0 mL	7.0 mL	8.0 mL	9.0 mL
Cu	5.37 \pm 0.26	4.60	5.23	5.25	5.27
Pb	(0.050)	0.027	0.051	0.051	0.051
Zn	22.6 \pm 3.3	19.8	22.8	23.0	23.0
Cd	(0.010)	0.008 7	0.009 9	0.009 5	0.009 7
Cr	0.157 \pm 0.025	0.145	0.155	0.155	0.155
As	(0.032)	0.024	0.030	0.031	0.033
Ni	0.98 \pm 0.09	0.812	0.928	0.932	0.939

表 5 HNO₃ 和 H₂O₂ 体积比对测定结果的影响
Table 5 Influence of the volume ratio of
HNO₃ to H₂O₂ on determination results

元素	认定值	体积比		
		7 : 0	6 : 1	5 : 2
Cu	5.37±0.26	4.85	5.23	4.97
Pb	(0.050)	0.043	0.051	0.051
Zn	22.6±3.3	18.7	22.8	21.5
Cd	(0.010)	0.007 5	0.009 9	0.008 9
Cr	0.157±0.025	0.142	0.155	0.151
As	(0.032)	0.021	0.030	0.025
Ni	0.98±0.09	0.873	0.928	0.908

2.4 同位素选择及干扰的消除

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。同位素的选择以丰度大、尽量避免多原子离子干扰和同量异位素的重叠干扰为原则^[7]。本文选择的测定同位素为⁵²Cr、

⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷⁵As、¹¹¹Cd、²⁰⁸Pb。由于待测元素⁵²Cr 受³⁶Ar¹⁶O⁺、³⁷Cl¹⁵N⁺、⁴⁰Ar¹²C⁺、³⁵Cl¹⁶O¹H⁺、⁷⁵As 受⁴⁰Ar³⁵Cl⁺、¹¹¹Cd 受⁹⁴Zr¹⁶O¹H⁺多原子离子的干扰,因此采用 He 气模式的碰撞反应池技术测定 Cr 和 As,采用仪器自带干扰校正公式对 Cd 的结果进行校正^[8]。校正方程为:

$$I_{111Cd校正} = I_{111Cd} - 1.073 \times I_{108Cd} + 0.764 I_{106Cd} \quad (1)$$

式中: $I_{111Cd校正}$ 为校正后待测同位素¹¹¹Cd 的离子流强度; I_{111Cd} 为待测同位素¹¹¹Cd 的离子流强度; I_{108Cd} 为质荷比 108 处的离子流强度; I_{106Cd} 为¹⁰⁶Cd 的离子流强度;1.073 和 0.764 为校正系数^[9]。

2.5 校准曲线和方法检出限

绘制校准曲线,结果见表 6。按照实验方法对流程空白连续测定 12 次,分别以 3 倍空白标准偏差和 10 倍空白标准偏差计算方法检出限和定量限并考虑样品稀释因子,得出 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Cd、As 的方法检出限和定量限,见表 6。

表 6 校准曲线、检出限及定量限

Table 6 Calibration curve, detection limit and limit of quantification

元素	校准曲线	相关系数	检出限/(μg·g ⁻¹)	定量限/(μg·g ⁻¹)
Cu	y=0.0387x+0.0673	1.000 0	0.010	0.040
Pb	y=0.0430x+0.0567	0.999 9	0.006	0.024
Zn	y=0.0076 x+0.0189	0.999 8	0.10	0.40
Cr	y=0.0393x+0.0656	0.999 8	0.010	0.040
Ni	y=0.0147x+0.0034	0.999 9	0.020	0.080
Cd	y=0.0015x+0.0003	0.999 8	0.000 5	0.002
As	y=0.739 x+0.0039	0.999 9	0.002	0.008

2.6 方法精密度与正确度

在上述选定的条件下选取小米粉成分分析标准物质 GBW10189 进行了分析,平行测定 12 次,结果

见表 7。从表 7 可知,各元素测定值与认定值基本一致,相对标准偏差均在 7.0% 以内,标准偏差不大 于 0.93 μg/g。

表 7 GBW10189 中 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni、Cd、As 的测定结果

Table 7 Determination results of Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Cd, As in GBW10189

元素	认定值/(μg·g ⁻¹)	测定值/(μg·g ⁻¹)						平均值/ (μg·g ⁻¹)	标准偏差/ (μg·g ⁻¹)	相对标准偏差/ %
		5.11	5.18	5.20	5.05	5.43	5.10			
Cu	5.37±0.26	5.22	5.17	5.35	5.47	5.40	5.10	5.23	0.14	2.8
		0.051	0.050	0.052	0.050	0.052	0.053			
Pb	(0.050)	0.050	0.049	0.053	0.052	0.052	0.051	0.051	0.001	2.7
		22.8	23.1	22.0	23.5	24.3	23.4			
Zn	22.6±3.3	21.3	22.0	22.2	21.9	22.6	24.1	22.8	0.93	4.1
		0.009 9	0.009 9	0.009 9	0.010	0.010	0.010			
Cd	(0.010)	0.009 9	0.009 9	0.009 9	0.009 9	0.009 9	0.009 0	0.009 9	0.000 3	2.8
		0.155	0.168	0.147	0.143	0.165	0.160			
Cr	0.157±0.025	0.147	0.150	0.157	0.155	0.154	0.157	0.155	0.007	4.8
		0.030	0.028	0.033	0.028	0.031	0.033			
As	(0.032)	0.032	0.028	0.029	0.028	0.031	0.034	0.030	0.002	7.0
		0.32	0.31	0.29	0.28	0.34	0.33			
Ni	0.98±0.09	0.30	0.31	0.29	0.28	0.33	0.34	0.928	0.012	1.3

3 样品分析

按实验方法对采集的 123 个蔚县小米样品中 7 种重金属元素含量进行检测,结果见表 8。在进行实际样品分析时,每分析测试 10 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 10 个样品插入标准物质 GBW10189 作质控样品,质控样品与待测样品一同称量、消解、定容、上机,以保证样品的准确性。

表 8 蔚县小米样品分析结果

Table 8 Analysis results of Yuxian millet samples

元素	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Cu	2.56~7.16
Pb	未检出~0.08
Zn	14.7~35.6
Cd	0.003~0.067
Cr	未检出~0.07
As	0.013~0.093
Ni	0.56~1.69

4 结论

建立的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系消解样品,高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定小米样品中铜铅锌镉铬镍砷方法,稳定性高、检出限低、准确度高、精密度好,适用于小麦中 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Ni、As 元素的批量快速检测。

参考文献

- [1] 冯小磊,史高雷,张晓磊,等.不同小米品种氨基酸与脂肪酸营养含量分析[J].食品工业,2020,41(7):340-344. FENG Xiaolei, SHI Gaolei, ZHANG Xiaolei, et al. Analysis of amino acid and fatty acid contents in different varieties of millet [J]. The Food Industry, 2020, 41(7): 340-344.
- [2] 杨飞,邹武庆,李振华,等.京山市孙桥地区桥米产地土壤适宜性研究[J].资源环境与工程,2021,35(1):57-63. YANG Fei, ZOU Wuqing, LI Zhenhua, et al. Research on the suitability of soil in the area of rice production in Sunqiao, Jingshan city [J]. Resources Environment & Engineering, 2021, 35(1): 57-63.
- [3] 刘淑萍,乔继浩.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测量小麦粉中铅、镉、砷和铬[J].中国无机分析化学,2022,12(3):17-23. LIU Shuping, QIAO Jihao. Determination of lead, cadmium, arsenic and chromium in wheat flour by microwave digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 17-23.
- [4] 陈璐,李霞,李增梅,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)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.
- [5] 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.
- [6] 李晓敬,边朋沙,金倩,等.高压微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中分散元素镓铟铊锗铋[J].冶金分析,2019,39(4):38-44. LI Xiaojing, BIAN Pengsha, JIN Qian, et al. Determination of disperse elements of gallium, indium, thallium, germanium, tellurium and cadmium in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with high-pressure microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(4): 38-44.
- [7] 边朋沙,赵焯,张硕,等.密闭酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定道路扬尘中铜铅锌镉铬镍砷[J].冶金分析,2021,41(8):64-71. BIAN Pengsha, ZHAO Ye, ZHANG Shuo, et al. Determination of copper, plumbum, zinc, cadmium, chromium, nickel in road dust by inductively coupled plasma mass spectrometry with acid digestion in closed system [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8): 64-71.
- [8] 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,2005:98-100. LI Bing, YANG Hongxia. Principle and application of inductively coupled plasma mass spectrometry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2005: 98-100.
- [9] 赵朝辉,李可及,邹利平,等.ICP-MS同时测定土壤样品中的镓铟铊[J].矿产综合利用,2012(3):52-54. ZHAO Chaohui, LI Keji, ZOU Liping, et al. Simultaneous determination of Ga, In and Ge in soil samples by ICP-MS [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(3): 52-54.