

doi: 10.20236/j.CJIAC.2025.03.014

姚真真, 徐妍, 孙元洁, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定作物中16种元素[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 424-432.

YAO Zhenzhen, XU Yan, SUN Yuanjie, et al. Determination of 16 Elements in Crops by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS)with Ultra-microwave Digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2025, 15(3): 424-432.

## 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)法测定作物中16种元素

姚真真<sup>1</sup> 徐妍<sup>1</sup> 孙元洁<sup>2</sup> 俞晓峰<sup>2</sup> 李子怡<sup>1</sup> 郭昕悦<sup>1</sup>  
石洪玮<sup>1</sup> 毛雪飞<sup>1\*</sup>

(1. 中国农业科学院 农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全重点实验室,  
北京 100081;

2. 杭州谱育科技发展有限公司, 杭州 311300)

**摘要** 随着工农业的快速发展, 农田土壤中的重金属污染严重, 高含量重金属不仅影响作物生长还通过食物链对人体造成危害。快速准确检测作物中的元素, 对控制作物质量安全、维护人体健康具有非常重要的意义。基于此, 建立了超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定作物中汞、镉、砷、铅、铬、镍、钾、钙、钠、镁、铜、铁、锰、锌、钴和钼等16种元素含量的方法。采用超级微波消解法对样品进行前处理, 优化了酸体系和超级微波消解温度和时间, 并确定了赶酸温度。在仪器最佳条件下测定, 各元素标准曲线的回归系数( $R^2$ )均大于0.999, 16种元素方法检出限(LOD)为0.0003~0.1 mg/kg, 各元素加标回收率在85.9%~113%, 精密度(RSD,  $n=6$ )为1.7%~8.1%。通过与常规微波消解对比, 两种方法无明显差异。标准物质验证表明大部分元素的测定结果都在标准值的不确定度范围内。方法具有操作简单、分析速度快、灵敏度高优点, 为农田土壤的重金属污染治理和作物安全种植工作提供方法支撑。

**关键词** 作物; 元素; 超级微波消解; 电感耦合等离子体质谱

**要点**

- 1) 建立一体化高温高压微波(超级微波)消解系统消解作物中16种元素的前处理方法。
- 2) 与常规微波消解相比, 超级微波消解技术大幅降低酸用量, 消解效率更高。
- 3) 建立的超级微波消解-ICP-MS法可应用于作物籽粒和植株中16种元素的灵敏、准确检测。

**中图分类号:** O657.63 TH843 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2025)03-0424-09

作物在生长过程中会从自然界中不断吸收各种元素<sup>[1-2]</sup>, 其中既有对人体有益的元素, 如钾(K)、钙(Ca)、钠(Na)、镁(Mg)、铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、锌(Zn)等<sup>[3-4]</sup>; 也有对人体有害的元素, 如汞(Hg)、镉(Cd)、砷(As)、铅(Pb)、铬(Cr)、镍(Ni)、钼(Mo)和钴(Co)等<sup>[5-6]</sup>。对于有益元素, 由于饮食结构变化、主粮精细化, 以及发展不平衡等因素, 导致在某些地区

作为主食的作物品种中微量元素难以满足消费人群生长发育的正常需求。对于有害元素, 随着工农业的快速发展, 尤其是“三废”违规排放和农业投入品滥用, 农业环境中重金属污染程度日益加剧, 严重影响了农作物的生长, 不仅对农产品产量和质量构成威胁, 而且通过食物链对人类造成健康风险<sup>[7-8]</sup>。

研究表明作物可以通过根系、叶片摄取养分,

收稿日期: 2024-12-25 修回日期: 2025-01-10

基金项目: 农业行业标准制修订项目(NYB-23276)

作者简介: 姚真真, 女, 工程师, 主要从事元素检测与分析研究。E-mail: yzz78900@163.com

\*通信作者: 毛雪飞, 男, 研究员, 主要从事元素检测技术与标准研究。E-mail: mx08@163.com; maosuefei@caas.cn

但其体内无机元素受吸收、运输和分配等过程影响,导致不同品种作物及其组织、器官中元素含量存在差异<sup>[9-10]</sup>。因此,准确、高效地感知作物植株中元素含量,不仅对指导育种、筛选原料、辅助加工具有直接的参考价值,还可以监测植株对重金属的吸收和积累情况,为农业环境重金属污染防治和修复工作提供科学依据。目前,关于作物中元素分析及其前处理方法的研究报道多集中在籽粒<sup>[11-12]</sup>,但是作物植株尤其是根部样品可能含有大量的硅酸盐,采用GB 5009.268—2016食品(包括谷物籽粒)中多元素检测方法的消解酸体系(硝酸+过氧化氢),会产生较为明显的絮状物沉淀,并影响检测的准确度,因此针对各种作物植株样品建立多元素分析及其前处理方法非常必要。

当前,常用的元素前处理技术有电热板消解<sup>[13]</sup>、压力罐消解<sup>[14]</sup>、普通微波消解<sup>[15-16]</sup>和超级微波消解<sup>[17-18]</sup>等。其中,传统电热板消解、压力罐消解和普通微波消解依然存在耗时、繁琐、酸用量大等缺点,相比之下“超级微波”作为一体化高温高压微波消解技术,在消解温度和压力上具有明显优势,尤其是针对一些传统微波难以消解的样品,样品消解的效果更好、时间更短,用酸量更少。同时,由于其采用单反应腔体预加压设计,温度均匀,可同一批次进行不同类型样品、不同酸体系的消解,可有效抑制样品爆沸,因此可以使用塑料、石英等低成本材料消解容器。样品消解后,通常使用原子吸收光谱(AAS)<sup>[14]</sup>、原子荧光光谱(AFS)<sup>[18]</sup>、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)<sup>[19-20]</sup>和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)<sup>[21-22]</sup>等仪器方法进行元素分析。其中,ICP-MS融合了ICP的强电离和MS的高灵敏,展现出动态线性范围宽、分析速度快、检出限低、多元素同测等特点,是当前各领域元素分析的主流技术。因此,本研究采用超级微波结合ICP-MS建立作物中16种元素的检测方法,以为作物质量与安全提供可靠的技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

SUPEC7000电感耦合等离子体质谱仪(杭州谱育科技发展有限公司,仪器条件见表1)、EXPEC7900S超级微波消解仪(杭州谱育科技发展有限公司)、TOPEX微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司)、PL303型电子分析天平(感量为0.1 mg,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

表1 ICP-MS仪器参数条件

Table 1 Instrument parameters of ICP-MS

Instrument parameters	Set values
Sampling cone/Interception cone	Ni
RF power/W	1 600
Cooling gas flow/(L·min <sup>-1</sup> )	15
Auxiliary gas flow/(L·min <sup>-1</sup> )	1.0
Nebulising gas flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )	1.2
Collision reaction gases	He
Collision reaction gas flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )	1.8
Number of scans/times	3
Scanning mode	Peak-hopping
Dwell time/ms	30
Sampling depth/mm	2.7
Elemental determination of mass number	Na <sup>23</sup> , Mg <sup>24</sup> , K <sup>39</sup> , Ca <sup>43</sup> , Cr <sup>52</sup> , Mn <sup>55</sup> , Fe <sup>56</sup> , Co <sup>59</sup> , Ni <sup>60</sup> , Cu <sup>63</sup> , Zn <sup>66</sup> , As <sup>75</sup> , Mo <sup>95</sup> , Cd <sup>111</sup> , Hg <sup>201</sup> , Pb <sup>208</sup>
Internal standard	Sc <sup>45</sup> , Ge <sup>72</sup> , Re <sup>185</sup> , Rh <sup>103</sup> , In <sup>115</sup> , Bi <sup>209</sup>

硝酸(HNO<sub>3</sub>)、氢氟酸(HF)和过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)均为优级纯,液氩(99.999%,梅塞尔特特种气体有限公司)、高纯氦气(99.999%,北京诚为信气体有限公司)、Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Hg、Pb单元素标准储备溶液(1 000 μg/mL,北京国家有色金属及电子材料分析测试中心),内标液钪(Sc)、锗(Ge)、铼(Re)、铑(Rh)、铟(In)和铋(Bi),质量浓度均为1 000 μg/mL(北京国家有色金属及电子材料分析测试中心),玉米(GBW10012)、柑橘叶(GBW10020)和紫菜(GBW10023)成分标准物质购自中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所、中国计量科学研究院,作物植株样品采集自北京某基地(包括玉米、小麦、大米和大豆样品)。

### 1.2 标准溶液的配制

将不同的单元素标准储备溶液用2% HNO<sub>3</sub>溶液逐级稀释配制成含有Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Hg和Pb的混合标准溶液,再配制标准系列工作溶液。同时,用2% HNO<sub>3</sub>配制内标溶液。其中Na、Mg、K、Ca和Fe的浓度为0~5 mg/L, Mn、Cu和Zn的浓度为0~0.5 mg/L, Cr、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd和Pb的浓度为0~0.05 mg/L, Hg的浓度为0~0.005 mg/L。

### 1.3 样品前处理

#### 1.3.1 普通微波消解

准确称取0.10 g样品(精确到0.000 1 g),于聚四氟乙烯消解管中,加入100 μL金标准溶液(10 μg/mL),

再依次加入5 mL HNO<sub>3</sub>和1 mL HF, 轻微振荡, 使样品与消解液充分混匀后将消解管置于微波消解仪中, 按表2微波消解程序消解。样品消解完毕冷却后取出, 放在赶酸器上140 °C赶酸至近干, 用超纯水洗涤消解罐2~3次并将消解液转移到50 mL容量瓶中定容, 混匀备用, 同时做空白实验。

表2 常规微波消解程序

Table 2 Conventional microwave digestion procedures

Heating steps	Heating time/min	Digestion temperature/°C	Holding time/min
1	5	120	3
2	5	160	3
3	5	200	35

### 1.3.2 超级微波消解

准确称取0.10 g样品(精确到0.000 1 g), 于聚四氟乙烯消解管中, 加入100 μL金标准溶液(10 μg/mL), 再依次加入2.5 mL HNO<sub>3</sub>和0.5 mL HF, 轻微振荡, 使样品与消解液充分混匀。将消解管安装至支架上后放入装有150 mL纯水和5 mL HNO<sub>3</sub>的内衬桶中, 并检查消解腔及内衬桶外壁干燥无水滴后放入反应釜中。设置预加压4 MPa, 冷却温度60 °C。按表3超级微波消解程序消解。样品消解完毕冷却后取出, 放在赶酸器上140 °C赶酸至近干, 用超纯水洗涤消解

罐2~3次并将消解液转移到50 mL容量瓶中定容, 混匀备用, 同时做空白实验。

表3 超级微波消解程序

Table 3 Ultra-microwave digestion procedure

Heating steps	Heating time/min	Digestion temperature/°C	Holding time/min
1	5	120	3
2	5	180	3
3	7	240	30

## 2 结果与分析

### 2.1 酸消解体系的选择

在元素分析前处理中硝酸、盐酸、过氧化氢、氢氟酸和高氯酸等是最常用的试剂<sup>[17-18, 21-22]</sup>。本研究对比了HNO<sub>3</sub>、HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和HNO<sub>3</sub>+HF等酸体系的消解效果(表1)。目测效果看, 使用HNO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>都能将作物籽粒完全消解, 但是无法将作物植株彻底消解, 这是植株中含有大量的硅酸盐导致的。而当HF体积大于0.5 mL时, HNO<sub>3</sub>+HF体系的消解液均澄清透明, 测定结果采用Duncan法进行比较发现, 4 mL HNO<sub>3</sub>+0.5 mL HF和4 mL HNO<sub>3</sub>+1 mL HF酸体系消解样品测定的元素含量除Cr和Cd外, 其他元素无明显差异(表4)。由于酸

表4 酸体积优化

Table 4 Optimization of acid volume (n=6)

Elements	/(mg · kg <sup>-1</sup> )				
	2 mL HNO <sub>3</sub> + 0.5 mL HF	2.5 mL HNO <sub>3</sub> + 0.5 mL HF	3 mL HNO <sub>3</sub> + 0.5 mL HF	4 mL HNO <sub>3</sub> + 0.5 mL HF	4 mL HNO <sub>3</sub> + 1.0 mL HF
Na	739±23	731±23	719±17	732±24	725±12
Mg	1 739±14 <sup>b</sup>	1 801±14 <sup>a</sup>	1 823±25 <sup>a</sup>	1 792±25 <sup>a</sup>	1 828±47 <sup>a</sup>
K	6 562±146 <sup>b</sup>	7 133±103 <sup>a</sup>	7 144±62 <sup>a</sup>	7 099±41 <sup>a</sup>	7 097±34 <sup>a</sup>
Ca	4 425±152	4 650±98	4 626±108	4 671±46	4 680±138
Cr	16.4±0.6 <sup>b</sup>	18.1±0.3 <sup>a</sup>	18.3±0.2 <sup>a</sup>	18.0±0.7 <sup>a</sup>	17.0±0.3 <sup>b</sup>
Mn	40.3±0.7	41.5±1.2	41.1±0.2	41.8±1.2	41.2±1.0
Fe	1 474±28	1 451±67	1 478±35	1 391±71	1 396±61
Co	0.73±0.02 <sup>b</sup>	0.88±0.04 <sup>a</sup>	0.86±0.01 <sup>a</sup>	0.91±0.01 <sup>a</sup>	0.87±0.02 <sup>a</sup>
Ni	2.26±0.24	2.42±0.13	2.36±0.09	2.50±0.13	2.42±0.13
Cu	11.4±0.3 <sup>b</sup>	13.5±0.9 <sup>a</sup>	13.3±0.5 <sup>a</sup>	14.2±0.6 <sup>a</sup>	13.8±0.3 <sup>a</sup>
Zn	15.6±0.2	16.0±0.6	16.0±0.1	16.4±0.1	16.3±1.0
As	0.57±0.02 <sup>b</sup>	0.66±0.02 <sup>a</sup>	0.64±0.010 <sup>a</sup>	0.67±0.05 <sup>a</sup>	0.68±0.01 <sup>a</sup>
Mo	0.55±0.06	0.64±0.08	0.65±0.10	0.62±0.03	0.68±0.02
Cd	0.059±0.002 <sup>c</sup>	0.071±0.005 <sup>ab</sup>	0.071±0.005 <sup>ab</sup>	0.078±0.005 <sup>a</sup>	0.070±0.006 <sup>b</sup>
Hg	0.012±0.003	0.016±0.001	0.017±0.001	0.016±0.002	0.015±0.002
Pb	1.17±0.05	1.16±0.07	1.13±0.02	1.21±0.07	1.17±0.02

Note: Duncan's method was used for multiple comparisons. The same letter labelled on the same row of table indicates a non-significant difference ( $P>0.05$ ), and different letters represent a significant difference among the group ( $P<0.05$ ), the same below.

体系中有HF, 容易对雾化器造成一定程度的损坏, 需要赶酸去除HF, 而酸量过大会增加赶酸时间。在HF为0.5 mL的情况下, 本研究进一步对比了不同硝酸体积对消解效果的影响(表4), 目测4种处理的样品消解液均澄清透明, 未见沉淀。测定结果采用Duncan法进行多重比较, 2 mL HNO<sub>3</sub>+0.5 mL HF酸体系中Mg、K、Cr、Co、Cu、As和Cd的测定值与其他组间有明显差异, 而其他3种处理方式下各元素的测定值无明显差异, 因此, 本研究选择2.5 mL HNO<sub>3</sub>+0.5 mL HF的酸体系。

## 2.2 超级微波消解程序的优化

在超级微波消解运行过程中, 温度和时间是决

定样品能否消解彻底的关键因素。本研究比较了不同温度(240、250和260 °C)的消解效果(表5)。测定结果采用Duncan法进行比较, 不同温度下16种元素的测定值无明显差异, 考虑到仪器的安全性, 本研究选择240 °C作为消解温度。并进一步对比了不同消解时间(25、30、35和40 min)对测定结果的影响(表5)。在消解时间为25 min时, 除Ni和Cd外, 其他元素的测定值均与其他组间无明显差异。而消解时间为30 min时所有元素的测定值与35和40 min (Ni除外)无明显差异, 因此, 本研究选择消解时间30 min。

表5 超级微波消解程序优化

Elements	240 °C 25 min	240 °C 30 min	240 °C 35 min	240 °C 40 min	250 °C 30 min	260 °C 30 min
Na	711±7	731±23	733±11	741±15	724±27	729±23
Mg	1 749±48	1 801±14	1 833±71	1 821±25	1 826±28	1 842±25
K	7 066±31	7 133±103	7 151±55	7 157±58	7 146±164	7 147±129
Ca	4 561±76	4 650±98	4 611±127	4 614±45	4 622±69	4 663±167
Cr	17.5±0.2	18.1±0.3	18.2±0.8	17.8±0.4	18.2±0.7	17.7±1.0
Mn	39.9±0.6	41.5±1.2	40.2±1.1	39.9±0.5	41.7±3.6	41.2±0.5
Fe	1 369±65	1 451±67	1 461±50	1 420±29	1 446±19	1 428±39
Co	0.80±0.02	0.88±0.04	0.86±0.02	0.87±0.05	0.86±0.05	0.89±0.03
Ni	2.13±0.10 <sup>b</sup>	2.42±0.13 <sup>a</sup>	2.37±0.10 <sup>a</sup>	2.30±0.11 <sup>ab</sup>	2.35±0.13 <sup>a</sup>	2.41±0.02 <sup>a</sup>
Cu	12.4±0.2	13.5±0.9	13.5±0.5	13.8±0.5	13.5±0.4	13.7±0.5
Zn	15.1±0.7	16.0±0.6	15.7±0.4	15.9±1.0	16.1±0.7	16.2±0.4
As	0.60±0.02	0.66±0.02	0.64±0.03	0.61±0.01	0.63±0.06	0.68±0.05
Mo	0.52±0.10	0.64±0.02	0.63±0.04	0.56±0.02	0.58±0.09	0.64±0.10
Cd	0.053±0.008 <sup>b</sup>	0.071±0.005 <sup>a</sup>	0.072±0.001 <sup>a</sup>	0.075±0.003 <sup>a</sup>	0.073±0.004 <sup>a</sup>	0.075±0.002 <sup>a</sup>
Hg	0.015±0.002	0.016±0.001	0.019±0.003	0.017±0.003	0.017±0.002	0.018±0.002
Pb	1.04±0.01	1.16±0.07	1.08±0.03	1.09±0.07	1.13±0.07	1.11±0.02

## 2.3 赶酸温度的确定

氢氟酸会对ICP-MS进样系统中的石英或玻璃材质的部件造成损坏, 需要赶酸来降低损耗(若仪器配备耐氢氟酸进样系统, 此步可省略, 可提高检测效率)。并且, 汞元素易挥发, 样品的赶酸温度会影响其检测结果, 本研究比较了120、140和160 °C赶酸温度条件下的检测结果, 120 °C赶酸较慢, 160 °C测得的汞值偏低, 140 °C测得的结果较为理想, 因此, 选择140 °C作为赶酸温度。

## 2.4 方法检出限与线性范围

优化后的超级微波消解所得各元素线性方程及回归系数见表6, 在0~5 mg/L内, 16种元素线性回归系数 $R^2$ 在0.999 0~1.000 0, 表明在此浓度范围

内线性关系良好。检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别以11次试剂空白测得的标准偏差 $s$ 计算( $LOD = 3 s/b$ ,  $LOQ = 10 s/b$ , 其中 $s$ 为11次测定信号值的标准偏差,  $b$ 为接近LOD标准曲线的斜率)。考虑稀释倍数(0.10 g样品定容至50 mL), 16种元素方法LOD为0.000 3~0.1 mg/kg, 方法LOQ为0.001~0.3 mg/kg。

## 2.5 方法精密度与正确度

为了验证建立的超级微波消解法对作物中元素前处理的可行性, 本研究选择了5份样品[玉米根(样品1)、小麦根(样品2)、玉米茎(样品3)、小麦茎(样品4)和大米粉(样品5)], 同时进行超级微波消解和常规微波消解处理, 采用加标回收率和相对

标准偏差(RSD,  $n=6$ )进行方法评价。其中, Na、Mg、K、Ca和Fe的加标浓度为200 mg/kg, Mn、Cu和Zn的加标浓度为10 mg/kg, Cr、Co、Ni、As、Mo、Cd和Pb的加标浓度为1 mg/kg, Hg的加标浓度为0.01 mg/kg, 含量高的元素稀释后再上机

检测, 结果见图1。超级微波消解的加标回收率在85.9%~113%, RSD值为1.7%~8.1%; 常规微波消解的加标回收率在83.8%~118%, RSD值为1.8%~9.8%。两种方法的加标回收率以及RSD值都在可接受的范围内。

表6 检出限及回归系数( $R^2$ )Table 6 Limits of detection and regression coefficients ( $R^2$ )

Elements	Linear equation	Regression coefficient( $R^2$ )	Detection limit/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	Quantification limit/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
Na	$Y=850.6285X+435020.0933$	0.999 9	0.1	0.3
Mg	$Y=408.8051X+4644.2467$	0.999 9	0.1	0.3
K	$Y=578.0506X+37721.6433$	0.999 9	0.1	0.3
Ca	$Y=0.8532X+93.3367$	0.999 0	0.1	0.3
Cr	$Y=8675.0839X+1209.1500$	0.999 9	0.01	0.03
Mn	$Y=3007.9076X+1244.5467$	1.000 0	0.01	0.03
Fe	$Y=5982.5788X+68385.5333$	0.999 8	0.01	0.03
Co	$Y=17169.3467X+217.7900$	1.000 0	0.003	0.01
Ni	$Y=4901.8764X+401.1333$	1.000 0	0.008	0.03
Cu	$Y=13704.4753X+1819.0767$	0.999 9	0.007	0.02
Zn	$Y=1427.2354X+5564.6200$	0.999 2	0.008	0.03
As	$Y=929.3957X+29.6667$	1.000 0	0.001	0.003
Mo	$Y=5394.0819X+145.5633$	1.000 0	0.000 6	0.002
Cd	$Y=2288.9025X+28.8900$	1.000 0	0.000 6	0.002
Hg	$Y=2445.4692X+1950.3633$	0.999 4	0.000 3	0.001
Pb	$Y=22837.3177X+3254.9733$	1.000 0	0.000 4	0.001

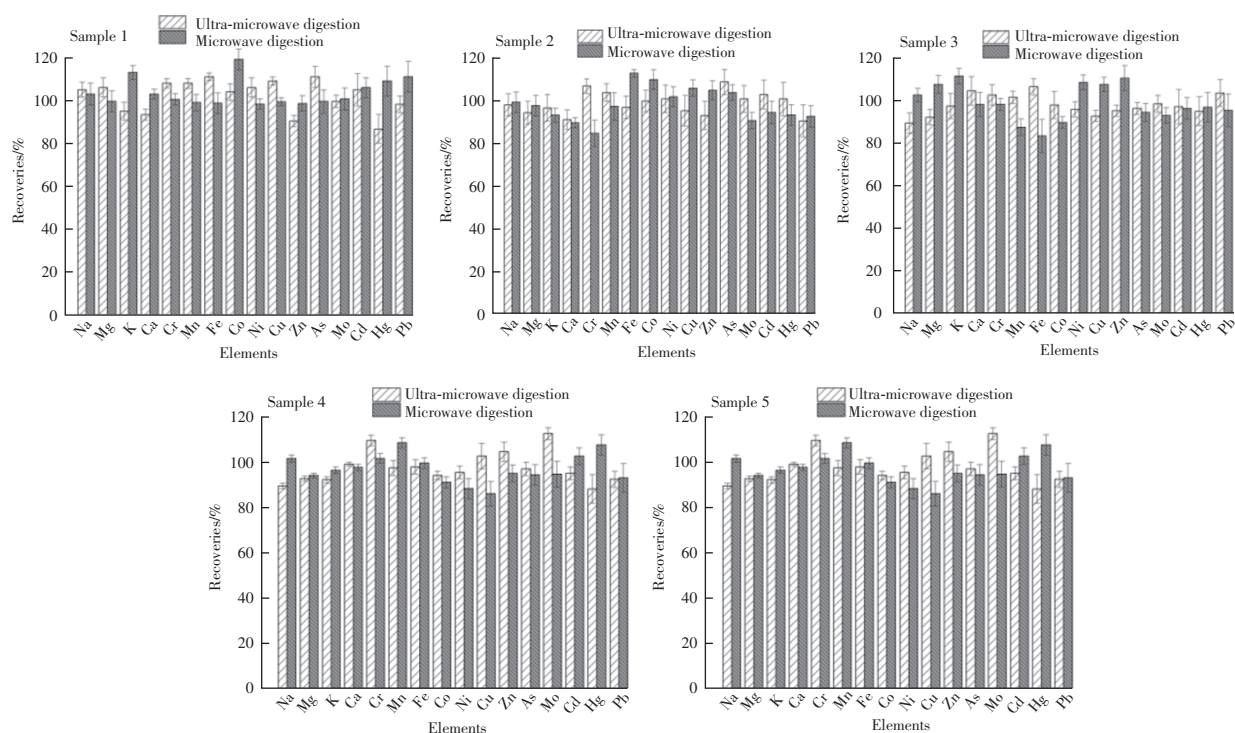


图1 实际样品中16种元素的加标回收率

Figure 1 Spiked recoveries of 16 elements in the real samples.

此外,本研究还选取了标准物质GBW10012、GBW10020和GBW10023对建立的超级微波消解-ICP-MS方法进行验证,测定结果见表7。所测16种元素中,GBW10012有4种元素超出处于标定值(无不

确定度范围),GBW10020和GBW10023均有1种元素超出处于标定值不确定度范围,但是与标定值偏差不超过20%。综上所述,超级微波消解方法的精密度和正确度可以满足作物中多种元素的检测需求。

表7 标准物质中16种元素测定值

Table 7 Determination of 16 elements in the certified reference materials ( $n=3$ )/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Elements	GBW10012			GBW10020			GBW10023		
	Found	Certified values	RSD <sup>①</sup>	Found	Certified values	RSD <sup>①</sup>	Found	Certified values	RSD <sup>①</sup>
Na	11.4	10.00	4.9	145	130±20	4.1	15 626	15500±600	4.2
Mg	187	180±20	4.7	2 333	2340±70	1.0	4 085	4000±100	1.3
K	1 246	1290±70	5.3	7 486	7700±400	5.8	32 456	33600±1800	3.4
Ca	47.7	55±8	5.4	42 769	42000±4000	1.1	1 629	1530±180	2.1
Cr	0.13	0.11	8.3	1.30	1.25±0.11	2.6	2.12	2.4±0.4	3.7
Mn	1.60	1.55±0.08	6.9	31.3	30.5±1.5	1.2	70.1	68±3	7.6
Fe	14.4	13.3±1.5	5.5	468	480±30	2.4	1 438	1450±100	6.8
Co	0.015	0.012	5.8	0.19	0.23±0.06	5.0	0.65	0.63±0.05	7.8
Ni	0.086	0.097±0.014	6.8	1.10	1.1	2.1	2.13	2.25±0.18	4.1
Cu	0.73	0.66±0.08	5.8	6.42	6.6±0.5	2.4	11.9	12.2±1.1	8.8
Zn	2.7	2.9±0.3	3.1	18.3	18±2	1.5	28.3	28±2	7.5
As	0.025	0.028±0.006	6.7	1.22	1.1±0.2	2.3	24.7	27±6	4.6
Mo	0.041	0.045±0.009	4.2	0.22	0.20±0.01	1.9	0.82	0.78±0.09	2.6
Cd	0.005 6	0.0041±0.0016	5.8	0.18	0.17±0.02	6.4	0.50	0.57±0.05	6.2
Hg	0.019	0.016	4.8	0.17	0.15±0.02	3.9	0.012	0.016±0.004	2.0
Pb	0.052	0.07±0.02	7.5	9.36	9.7±0.9	0.5	1.92	2.05±0.15	7.7

Note: <sup>①</sup>the unit is %.

### 3 结论

本文建立了一种基于超级微波消解的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定作物中Na、Mg、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Mo、Cd、Hg和Pb等16种元素含量的方法。通过优化酸体系和超级微波消解程序,确定了对0.10 g样品,用2.5 mL HNO<sub>3</sub>+0.5 mL HF,在240 °C下消解30 min,140 °C赶酸为最佳前处理条件。采用单四极杆ICP-MS上机测定,16种元素均呈现良好的线性关系,方法检出限达到0.000 3~0.1 mg/kg,多次测定的RSD为1.7%~8.1%,加标回收率在85.9%~117%。该方法可以满足作物中16种元素的检测需求,为作物中多元素检测提供了可靠的方法支撑,为农田土壤中的重金属污染治理和作物安全种植工作提供了科学依据。本方法采用的酸体系含有氢氟酸,如果不赶酸使用聚四氟乙烯材质的雾化器就可以直接定容检测,效率更高,但是成本也相对较高。此外,超级微波消解还有一定的局限性,当前超级微波消解的容量限制为1 L,每批最多消解24个样品,期待未来开发更大容量的腔体,满足高通量需求。

### 参考文献

- [1] 章飞翔,陈新友,董力军,等. 酸性土壤背景下不同品种水稻对镉的吸收差异分析[J]. 安徽农业大学学报, 2023, 50(2): 319-325.  
ZHANG Feixiang, CHEN Xinyou, DONG Lijun, et al. Analysis of differences in cadmium uptake by different rice varieties under acidic soil background[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2023, 50(2): 319-325.
- [2] 周建川,宋延斌,王喜宽,等. 河南省洛阳市小麦籽粒中元素富集特征研究[J]. 麦类作物学报, 2023, 43(2): 241-250.  
ZHOU Jianchuan, SONG Yanbin, WANG Xikuan, et al. Enrichment characteristics of elements in wheat grains in Luoyang city of Henan province[J]. Journal of Triticeae Crops, 2023, 43(2): 241-250.
- [3] 孙述海,郝杰,姚文静,等. 黄河流域(济南段)土壤元素分布特征及作物营养元素分析[J]. 西南农业学报, 2024, 37(2): 391-403.  
SUN Shuhai, HAO Jie, YAO Wenjing, et al. Distribution characteristics of soil elements and analysis of crop nutrient elements in the Huanghe river basin[J]. Southwest China Journal of Agricultural

- Sciences, 2024, 37(2): 391-403.
- [4] 蒋曦龙, 乔月彤, 李晓靖, 等. 叶面过量施硒对玉米产量、硒和矿物质营养元素含量的影响[J]. 核农学报, 2021, 35(12): 2841-2849.  
JIANG Xilong, QIAO Yuetong, LI Xiaojing, et al. Effects of foliar spraying of excessive selenium on yields and contents of selenium and mineral elements of maize[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, 35(12): 2841-2849.
- [5] 牛浩泽, 张超, 贺峰, 等. 陕西秦岭矿区农田土壤和作物重金属污染特征及健康风险评估[J/OL]. 农业环境科学学报, 1-23. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.S.20241101.1921.004.html>.  
NIU Haoze, ZHANG Chao, HE Feng, et al. Characteristics and health risk assessment of heavy metal pollution in farmland soil and crops in Qinling mining area, Shaanxi province[J/OL]. Journal of Agro-Environment Science, 1-23. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.S.20241101.1921.004.html>.
- [6] 张超, 贺峰, 王姊煜, 等. 秦岭典型钼矿区农田土壤和作物重金属污染特征、来源解析及健康风险评估[J]. 环境科学, 2024, 45(9): 5526-5537.  
ZHANG Chao, HE Feng, WANG Ziyu, et al. Pollution characteristics, source analysis, and health risk assessment of heavy metals in soil and crops in a typical molybdenum mining area of Qinling Mountains[J]. Environmental Science, 2024, 45(9): 5526-5537.
- [7] ZHANG F S, LI Y X, YANG M, et al. Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in northeast China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2012, 9(8): 2658-2668.
- [8] ZHAO K L, LIU X M, ZHANG W W, et al. Spatial dependence and bioavailability of metal fractions in paddy fields on metal concentrations in rice grain at a regional scale[J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, 11(7): 1165-1177.
- [9] LI S S, HUANG X M, LIU N, et al. Selection of low-cadmium and high-micronutrient wheat cultivars and exploration of the Selection of low-cadmium and high-micronutrient wheat cultivars and exploration of the relationship between agronomic traits and grain cadmium[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(28): 42884-42898.
- [10] 陆元勋, 罗益远, 陈宏降, 等. 覆盆子、山莓不同部位及果实不同生长阶段无机元素分析[J]. 现代中药研究与实践, 2024, 38(3): 52-57.  
LU Yuanxun, LUO Yiyuan, CHEN Hongjiang, et al. Study on distribution and dynamic accumulation of inorganic elements in rubus chingii Hu and Rubus corchorifolius L. f. during different parts and fruit growth stages[J]. Research and Practice on Chinese Medicines, 2024, 38(3): 52-57.
- [11] 张晨, 彭志兵, 罗艳玲. 超级微波消解-ICP-MS法同时测定谷物及其制品中27种微量元素[J]. 粮食科技与经济, 2022, 47(5): 79-86.  
ZHANG Chen, PENG Zhibing, LUO Yanling. Determination of 27 microelements in grain and grain products super microwave digestion coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Grain Science and Technology and Economy, 2022, 47(5): 79-86.
- [12] 陈青, 孙莹璐, 孙爽, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定小麦中13种元素[J]. 实验技术与管理, 2022, 39(9): 9-14.  
CHEN Qing, SUN Yinglu, SUN Shuang, et al. Determination of 13 elements in wheat by inductively coupled plasma mass spectrometry with ultra microwave digestion[J]. Experimental Technology and Management, 2022, 39(9): 9-14.
- [13] 董龙腾, 刘才云, 张彩霞, 等. 电热板消解-电感耦合等离子体质谱法测定农用地土壤中铬、镍、铜、锌、镉、铅[J]. 化学分析计量, 2022, 31(3): 36-40.  
DONG Longteng, LIU Caiyun, ZHANG Caixia, et al. Determination of chromium, nickel, copper, zinc, cadmium and lead in agricultural land soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal plate digestion[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2022, 31(3): 36-40.
- [14] 刘永军, 郭子森, 孟繁磊. 压力罐消解-原子吸收光谱法测定花生中镉含量不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(5): 128-133.  
LIU Yongjun, GUO Zisen, MENG Fanlei. Evaluation of uncertainty in determination of cadmium in peanut by pressure tank digestion-atomic absorption spectrometry[J]. China Food Additives, 2019, 30(5): 128-133.
- [15] 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.  
BING 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.
- [16] 欧朝接, 吴琼婧, 韦东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的

- 含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 5-8.
- OU Chaojie, WU Qiongjing, WEI Dong, et al. Determination of chromium, nickel, copper, arsenic, cadmium and lead in rice by ICP-MS with microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 5-8.
- [17] 兰冠宇, 李鹰, 俞晓峰, 等. 超级微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中13种元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(5): 1-8.
- LAN Guanyu, LI Ying, YU Xiaofeng, et al. Determination of 13 elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry with ultra-microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5): 1-8.
- [18] 邢海涛, 黄佳佳, 陈明, 等. 超级微波消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定海产植物中的总砷[J/OL]. 中国无机分析化学, 1-12. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20240617.0855.002.html>.
- XING Haitao, HUANG Jiajia, CHEN Ming, et al. Determination of total arsenic in seaweed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with super microwave digestion[J/OL]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 1-12. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20240617.0855.002.html>.
- [19] CHEN S Z, LIU Y X, YAN J T, et al. Dispersive micro-solid phase extraction with fibrous  $\text{TiO}_2@\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanocomposites coupled with ICP-MS for the determination of cobalt and nickel in environmental and biological samples[J]. Atomic Spectroscopy, 2020, 41: 169-174.
- [20] ALTHOBITI R A, BEAUCHEMIN D. An isotopic study of bio-accessible lead in wheat, miswak toothbrush and miswak fruit using the continuous on-line leaching method with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Atomic Spectroscopy, 2021, 42(5): 271-277.
- [21] 徐晓萍, 刘春辉, 吴蔚鹏, 等. 微波消解-双向观测电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES)法测定油漆中11种金属元素[J/OL]. 中国无机分析化学, 1-13. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20240623.1051.002.html>.
- XU Xiaoping, LIU Chunhui, WU Weipeng, et al. Determination of 11 metal elements in paint by double observation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-OES)with microwave digestion[J/OL]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 1-13. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.6005.O6.20240623.1051.002.html>.
- [22] 叶润, 刘芳竹, 刘剑, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定大米中铜、锰、铁、锌、钙、镁、钾、钠8种元素[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 117-120.
- YE Run, LIU Fangzhu, LIU Jian, et al. Determination of contents of Cu, Mn, Fe, Zn, Ca, Mg, K and Na in rice using microwave digestion and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry[J]. Food Science, 2014, 35(6): 117-120.

## Determination of 16 Elements in Crops by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(ICP-MS) with Ultra-microwave Digestion

YAO Zhenzhen<sup>1</sup>, XU Yan<sup>1</sup>, SUN Yuanjie<sup>2</sup>, YU Xiaofeng<sup>2</sup>, LI Ziyi<sup>1</sup>, GUO Xinyue<sup>1</sup>, SHI Hongwei<sup>1</sup>, MAO Xuefei<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agri Food Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China;

2. Hangzhou Puyu Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 311300, China)

**Abstract** With the rapid development of industry and agriculture, heavy metal pollution in farmland soil is serious, and the high content of heavy metal not only affects crop growth but also causes harm to human body through the food chain. Rapid and accurate detection of elements in crops is of great significance for controlling the quality and safety of crops and maintaining human health. Based on it, a method for the determination of 16 elements, including mercury, cadmium, arsenic, lead, chromium, nickel, potassium, calcium, sodium, magnesium, copper, iron, manganese, zinc, cobalt, and molybdenum, in crops by ultra-microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was established. The sample was pretreated using the ultra-microwave digestion, and the acid system, the temperature and time of the ultra-microwave digestion were



optimized, with the temperature for acid removal also determined. Under the optimal conditions of the instrument, the regression coefficients ( $R^2$ ) were all greater than 0.999. The method detection limits (LOD) for the 16 elements ranged from 0.0003 mg/kg to 0.1 mg/kg, the spiked recoveries were in the range of 85.9%–113% with the precision (RSD) of 1.7%–8.1%. By comparing with conventional microwave digestion, there was no significant difference between the two methods. The validation of the standard substances showed that the determination results of most elements were within the uncertainty range of the standard values. The method has the advantages of simple operation, fast analyzing speed and high sensitivity, which provides methodological support for the management of heavy metal pollution in farmland soil and the work of safe crop cultivation.

**Keywords** crops; elements; ultra-microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)

#### **HIGHLIGHTS**

- 1) A pre-treatment method for the elimination of 16 elements in crops by an integrated high-temperature, and high-pressure microwave (ultra-microwave) digestion system was established.
- 2) Compared with conventional microwave digestion, the ultra-microwave digestion technology significantly reduced the use of acid and improved the digestion efficiency.
- 3) The established ultra-microwave digestion-ICP-MS method can be applied to the sensitive and accurate detection of 16 elements in crops.