

# 微波消解-ICP-MS 测定酸角浸膏中的 铅、砷、镉、铬

梁文君<sup>1\*</sup>, 梅春芬<sup>1</sup>, 陈洁<sup>1</sup>, 谢爱群<sup>2</sup>, 张禹红<sup>1</sup>

(1. 云南出入境检验检疫局技术中心, 昆明 650228; 2. 云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650010)

**摘要:** **目的** 采用电感耦合等离子体发射光谱-质谱仪(ICP-MS)测定酸角浸膏中铅、砷、镉、铬的含量。**方法** 使用微波消解仪消解酸角浸膏试样, 外标法定量。**结果** 铅、砷、镉、铬在 0~50.00  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9995, 方法检出限为: 铅 2.0  $\mu\text{g/kg}$ 、砷 19.0  $\mu\text{g/kg}$ 、镉 1.0  $\mu\text{g/kg}$ 、铬 9.0  $\mu\text{g/kg}$ , 加标回收率的范围为 81.5%~119.1%。**结论** 该方法试样处理简便, 测定速度快, 结果准确, 适用于酸角浸膏的检测。

**关键词:** 酸角浸膏; 铅、砷、镉、铬; 微波消解; ICP-MS

## Determination of lead, arsenic, cadmium and chromium in tamarindus concrete by microwave digestion system and inductively coupled plasma-mass spectrometry

LIANG Wen-Jun<sup>1\*</sup>, MEI Chun-Fen<sup>1</sup>, CHEN Jie<sup>1</sup>, XIE Ai-Qun<sup>2</sup>, ZHANG Yu-Hong<sup>1</sup>

(1. Yunnan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Technology Center, Kunming 650228, China;  
2. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650010, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of lead, arsenic, cadmium and chromium by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Methods** The tamarindus concrete was digested in a microwave digestion system, and determined by external standard method. **Results** The method showed a good linearity over the range of 0~50.00  $\mu\text{g/L}$  for Pb, As, Cd, and Cr with  $r = 0.9995$ , and the detection limits were Pb 2.0  $\mu\text{g/kg}$ , As 19.0  $\mu\text{g/kg}$ , Cd 1.0  $\mu\text{g/kg}$  and Cr 9.0  $\mu\text{g/kg}$ , respectively. The mean recoveries ranged from 81.5%~119.1%. **Conclusion** This method is simple, rapid, and accurate, and it is suitable for the detection of tamarindus concrete.

**KEY WORDS:** tamarindus concrete; Pb, As, Cd, Cr; microwave digestion system; inductively coupled plasma-mass spectrometry

## 1 引言

酸角浸膏作为食品添加剂, 在食品、饮料、香烟的生产加工中广泛使用。酸角浸膏采用优质酸角为原料, 经过科学提取、加工等工序制成, 在生产香烟、

烟叶薄片、烟用香精香料方面得到了广泛应用, 制成特殊用途的香精香料<sup>[1]</sup>。烟草经添加酸角浸膏等香料后, 香味得到增补、矫正和衬托, 烟味变好。通过对烟叶品质、气味进行综合分析, 选择合适的单体香料及混合香料, 精确配方后, 就能生产出优质香烟<sup>[2,3]</sup>。

\*通讯作者: 梁文君, 高级工程师, 研究方向为进出口食品、化工品、金属矿产检验。

作为食品添加剂, 酸角浸膏的质量要求较高, 运用现代分析测试技术, 做好原辅料安全卫生项目的检测, 有效防止使用不合格原料, 从源头上把好质量关, 生产合格产品, 保障消费者合法权益。

本研究采用高压微波消解仪消解酸角浸膏试样, 使用电感耦合等离子体发射光谱质谱仪(ICP-MS)测定重金属有害元素铅、砷、镉、铬<sup>[4]</sup>。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器与试剂

#### 2.1.1 仪器

电感耦合等离子体发射光谱-质谱仪(ICP-MS)(PE Elan DRC-e, 美国 PE 公司), 仪器工作条件见表 1; 微波消解仪(Berghof Speed Wave Four, 德国 Berghof 公司), 仪器工作条件见表 2; 酸纯化器(Savillex DST-1000, 美国 Savillex Corporation 公司); 数控聚四氟乙烯电热板(Stuart CP300, 英国 Scientific Limited 公司)。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

Table 1 The parameters of ICP-MS

参数	参数	元素	质量数		
真空度	$1 \times 10^{-7}$ Torr	离子镜电压	6 volts	Pb	208
雾化器气流量	0.57 L/min	脉冲电压	975 volts	As	75
等离子体气流量	15 L/min	功率	1175 Watts	Cd	111
模拟极电压	-1850 volts	氩气纯度	99.999 %	Cr	52
氧化铈 (CeO)	< 3.0 %	钡离子 (Ba <sup>2+</sup> )	< 3.0 %		

表 2 微波消解仪工作条件

Table 2 The parameters of microwave digestion system

温度( )	压力 (bar)	升温速率 ( /min)	保温时间 (min)	功率 (%)
160	50	5	15	90
210	50	3	15	90
50	0	1	10	0

#### 2.1.2 试剂

硝酸( $\rho=1.42$  g/mL), 用酸纯化器提纯后使用; 过氧化氢(30%); 实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水<sup>[5]</sup>, 化学试剂为优级纯。

铅、砷、镉、铬标准溶液(国家标准溶液 GSB, 或

按照 GB/T 602 配制)<sup>[6]</sup>。

标准溶液的配制: 用 2% 的硝酸逐级稀释成浓度为 0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液。

### 2.2 试验方法

#### 2.2.1 酸角浸膏试样溶液制备

称取酸角浸膏样品 0.5 g(精确到 0.0001 g)于微波消解罐中, 加入 5 mL 硝酸、0.5 mL 过氧化氢进行样品消解, 按表 2 中的参数完成消解, 取下冷却、泄压, 试样溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 置于控温聚四氟乙烯电热板上, 于 180  $^{\circ}\text{C}$  加热、蒸发至体积约 2 mL, 加入 10~20 mL 水溶解盐类, 加热至微沸, 取下冷却至室温, 移至 50 mL 塑料容量瓶中, 加水至刻度, 混匀, 待测。设立空白对照试验。

#### 2.2.2 校准曲线绘制

在表 1 所示的仪器工作条件下, 对铅、砷、镉、铬混合标准溶液进行测定。以浓度为横坐标, 离子丰度为纵坐标, 用计算机自动绘制各元素校准曲线。

#### 2.2.3 测定

按照 2.1.1 所述的仪器条件, 测定制备的酸角浸膏试样溶液中铅、砷、镉、铬的离子丰度, 计算酸角浸膏中铅、砷、镉、铬的含量。

酸角浸膏试样中铅、砷、镉、铬含量按下式计算:

$$x = \frac{(c - c_0) \times v}{m} \times 10^{-3}$$

式中:

$x$ ——酸角浸膏中铅、砷、镉、铬含量(mg/kg);

$C$ ——试样溶液中铅、砷、镉、铬浓度( $\mu\text{g/L}$ );

$C_0$ ——空白试液中铅、砷、镉、铬浓度( $\mu\text{g/L}$ );

$v$ ——试样溶液定容体积(mL);

$m$ ——酸角浸膏试样质量(g)。

测定结果保留至小数点后 2 位有效数字。

## 3 结果与分析

### 3.1 测定元素质量数选择<sup>[7]</sup>

待测元素铅、砷、镉、铬的质量数的选择要考虑基体的干扰、被测元素之间的相互干扰, 以满足同时测定铅、砷、镉、铬 4 个元素的需要。酸角浸膏试样经高温高压微波消解处理后, 有机物质基本被分解、排除, 经实验证明基体干扰较小, 选择相互干扰小、离子丰度较高质量数为测定质量数, 详见表 3。

表 3 铅、砷、镉、铬测定质量数选择  
Table 3 The mass number of Pb, As, Cd and Cr

元素	质量数	干扰	测定质量数	
Pb	203.973	H、WO	208	
	205.975	/		
	206.976	/		
	207.977	/		
As	74.9216	ArCl、Sm <sup>2+</sup> 、Nd <sup>2+</sup> 、Eu <sup>2+</sup>	75	
	105.907	Pd、SrO、ZrO、YO	111	
107.904	Pd、SrO、ZrO			
109.903	Pd、SrO、ZrO			
110.904	Pd、SrO、ZrO			
111.903	Pd、SrO、ZrO			
112.905	Pd、SrO、ZrO			
Cd	113.904	Pd、SrO、ZrO	52	
	49.9461	V、Ti、ArCl、CCl、		
	51.9405	HSO、SO、ArO		
	52.9407	ArN、ClO、ArO、SO、		
	Cr	53.9389		ArC、HClO
				ArC、ClO、HSO、HClO
		Fe、ArN、HClO、ArO		

### 3.2 检出限

对空白溶液连续测定铅、砷、镉、铬各 10 次，计算测定标准偏差，结果见表 4。

表 4 铅、砷、镉、铬的相对标准偏差(n=10)  
Table 4 The relevant standard of Pb, As, Cd and Cr (n=10)

元素	测定平均值(μg/L)	标准偏差(μg/L)	检出限(μg/L)
Pb	-0.130	0.005	0.015
As	0.014	0.063	0.189
Cd	-0.014	0.003	0.009
Cr	0.163	0.029	0.087

以标准偏差的 3 倍为被测元素的理论检出限，再折算成酸角试样中各元素检出限(μg/kg)为：铅 2.0、砷 19.0、镉 1.0、铬 9.0。

### 3.3 铅、砷、镉、铬检出限加标回收率实验

在微波消解酸角浸膏试样前，定量加入铅、砷、镉、铬 0.60、0.80、1.00、1.50 μg 标准溶液，进行铅、砷、镉、铬加标回收率实验，测定 10 次，结果见表 5。

表 5 酸角浸膏试样中测定铅、砷、镉、铬加标回收率实验(n=10)  
Table 5 Spiked recoveries of Pb, As, Cd and Cr in tamarindus concrete(n=10)

元素	背景(μg)	加标量(μg)	测定值(μg)					回收量(μg)					回收率(%)				
			0.624	0.629	0.628	0.577	0.606	0.553	0.558	0.557	0.506	0.535	92.2	93.1	92.8	84.3	89.1
Pb	0.071	0.60	0.606	0.618	0.573	0.590	0.598	0.535	0.547	0.502	0.519	0.527	89.2	91.2	83.6	86.6	87.8
			0.900	0.918	0.884	0.855	0.885	0.829	0.847	0.813	0.784	0.814	103.6	105.8	101.7	98.0	101.7
		0.80	0.877	0.591	0.881	0.902	0.947	0.806	0.520	0.810	0.831	0.876	100.8	86.7	101.2	103.9	109.5
			1.153	1.188	1.183	1.209	1.240	1.082	1.117	1.112	1.138	1.169	108.2	111.7	111.2	113.8	116.9
		1.00	1.169	1.214	1.199	1.231	1.215	1.098	1.143	1.128	1.160	1.144	109.8	114.3	112.8	116.0	114.4
			1.317	1.516	1.304	1.307	1.524	1.246	1.445	1.233	1.236	1.453	83.1	96.4	82.2	82.4	96.9
As	0.001	1.50	1.294	1.321	1.629	1.317	1.523	1.223	1.250	1.558	1.246	1.452	81.5	83.3	103.9	83.1	96.8
			0.638	0.642	0.647	0.527	0.655	0.637	0.641	0.646	0.526	0.654	106.2	106.9	107.7	87.7	109.0
		0.60	0.659	0.654	0.569	0.655	0.624	0.658	0.653	0.568	0.654	0.623	109.7	108.9	94.7	109.0	103.9
			0.715	0.781	0.708	0.801	0.715	0.714	0.780	0.707	0.800	0.714	89.3	97.5	88.3	100.0	89.3
		0.80	0.737	0.883	0.748	0.783	0.763	0.736	0.882	0.747	0.782	0.762	92.0	110.3	93.4	97.8	95.3
			1.103	1.141	0.907	1.151	1.102	1.102	1.140	0.906	1.150	1.101	110.2	114.0	90.6	115.0	110.1
Cd	0.207	1.00	0.939	1.150	0.959	1.164	1.062	0.938	1.149	0.958	1.163	1.061	93.8	114.9	95.8	116.3	106.1
			1.499	1.529	1.794	1.523	1.541	1.498	1.528	1.793	1.522	1.540	99.8	101.9	119.6	101.5	102.6
		1.50	1.568	1.538	1.575	1.569	1.530	1.567	1.537	1.574	1.568	1.529	104.5	102.5	104.9	104.5	102.0
			0.709	0.717	0.725	0.874	0.710	0.502	0.510	0.518	0.667	0.503	83.7	84.9	86.4	111.2	83.9
		0.60	0.713	0.721	0.900	0.704	0.715	0.506	0.514	0.693	0.497	0.508	84.4	85.7	115.4	82.8	84.7
			1.011	1.045	1.008	1.062	1.012	0.804	0.838	0.801	0.855	0.805	100.5	104.8	100.1	106.9	100.6
Cr	0.291	0.80	1.024	1.015	1.035	1.060	1.038	0.817	0.808	0.828	0.853	0.831	102.1	101.0	103.5	106.6	103.9
			1.302	1.283	1.307	1.310	1.296	1.095	1.076	1.100	1.103	1.089	109.5	107.6	110.0	110.3	108.9
		1.00	1.316	1.316	1.295	1.278	1.286	1.109	1.109	1.088	1.071	1.079	110.9	110.9	108.8	107.1	107.9
			1.462	1.857	1.828	1.433	1.435	1.255	1.650	1.621	1.226	1.228	83.6	110.0	108.1	81.7	81.9
		1.50	1.852	1.441	1.466	1.865	1.437	1.645	1.234	1.259	1.658	1.230	109.7	82.3	83.9	110.5	82.0
			0.833	0.809	0.817	0.807	0.837	0.542	0.518	0.526	0.516	0.546	90.3	86.3	87.7	86.0	91.0
Cr	0.291	0.60	0.838	0.844	0.866	0.843	0.847	0.547	0.553	0.575	0.552	0.556	91.2	92.2	95.9	92.0	92.7
			1.201	1.206	1.186	1.169	1.197	0.910	0.915	0.895	0.878	0.906	113.8	114.4	111.9	109.8	113.2
		0.80	1.211	1.063	1.212	1.083	1.100	0.920	0.772	0.921	0.792	0.809	115.0	96.5	115.1	99.0	101.1
			1.266	1.288	1.211	1.338	1.390	0.975	0.997	0.920	1.047	1.099	97.5	99.7	92.0	104.7	109.9
		1.00	1.279	1.346	1.219	1.158	1.463	0.988	1.055	0.928	0.867	1.172	98.8	105.5	92.8	86.7	117.2
			1.623	2.051	1.675	1.710	2.078	1.332	1.760	1.384	1.419	1.787	88.8	117.3	92.3	94.6	119.1
1.50	1.689	1.717	1.715	1.667	1.763	1.398	1.426	1.424	1.376	1.472	93.2	95.1	94.9	91.8	98.1		

铅、砷、镉、铬加标回收率: Pb 81.5%~116.9%、As 87.7%~116.3%、Cd 81.7%~115.4%、Cr 86.0%~119.1%, 测定元素的回收率范围为 81.5%~119.1%, 方法检测结果准确。

### 3.4 测定铅、砷、镉、铬重复性实验

#### 3.4.1 标准溶液测定重复性实验

测定浓度为 5.0、10.0、20.0 μg/L 的铅、砷、镉、铬标准溶液, 进行重复性实验, 测定 10 次, 结果见表 6。

表 6 标准溶液重复性实验(n=10)  
Table 6 The repeated experiments of standard solution(n=10)

元素	浓度 (μg/L)	测定平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
Pb	5.00	4.926	0.121	2.46
As		5.331	0.162	3.04
Cd		5.324	0.151	2.84
Cr		4.635	0.111	2.39
Pb	10.00	9.981	0.154	1.54
As		10.855	0.073	0.67
Cd		10.789	0.087	0.81
Cr		9.660	0.165	1.71
Pb	20.00	19.228	0.317	1.65
As		21.070	0.215	1.02
Cd		21.378	0.195	0.91
Cr		19.475	0.248	1.27

测定标准溶液相对标准偏差: Pb 1.54%~2.46%、As 0.67%~3.04%、Cd 0.81%~2.84%、Cr 1.27%~2.39%, 测定相对标准偏差 0.67%~3.04%。

#### 3.4.2 ICP-MS 仪器重复性实验<sup>[8]</sup>

测定浓度为 10.0 μg/L 铅、镉标准溶液, 每 10 min 测定一次, 记录离子丰度, 4 h 内测定 24 次, 进行仪器重复性实验。结果见表 7。

表 7 ICP-MS 仪器重复性实验结果(n=24)  
Table 7 The repeated experiments of ICP-MS(n=24)

元素	测定平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
Pb	86369.224	3264.288	3.78
Cd	40011.600	434.044	1.08

测定相对标准偏差(RSD): 铅 3.78%、镉 1.08%。

#### 3.4.3 酸角浸膏试样重复性实验

在微波消解 0.4250 g 酸角浸膏试样前, 定量加入

铅、砷、镉、铬标准溶液 15.00 μg/L, 进行铅、砷、镉、铬加标重复性实验, 测定 10 次, 结果见表 8。

表 8 样品溶液重复性实验(n=10)  
Table 8 The repeated experiments of sample solution(n=10)

元素	本底值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	测定平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
Pb	1.781	15.00	15.127	0.512	3.38
As	0.001	15.00	15.330	0.260	1.70
Cd	5.166	15.00	20.816	0.675	3.24
Cr	7.274	15.00	22.582	0.411	1.82

### 3.5 干扰实验

在酸角浸膏试样中定量铅、砷、镉、铬标准溶液, 再加入与之浓度相同量的锌、钴、铜、锰、镍、铈及 100 倍浓度的铁、钾、钙、钠、镁标准溶液, 消解后测定铅、砷、镉、铬, 在选定的条件下, 测定结果准确, 加入不同量的 11 个元素对铅、砷、镉、铬的干扰较小, 结果见表 9。

表 9 干扰实验结果(n=10)  
Table 9 The results of interference experiments(n=10)

元素	本底值 (μg/L)	加标量 (μg/L)	测量平均值 (μg/L)	标准偏差 (μg/L)	相对标准偏差 (%)
Pb	1.781	20.00	20.634	0.680	3.30
		25.00	26.557	0.444	1.67
		30.00	31.083	0.551	1.77
As	0.001	18.00	18.768	0.767	4.09
		28.00	28.133	0.611	2.17
		38.00	38.692	0.787	2.03
Cd	5.166	6.00	12.602	0.231	1.83
		22.00	27.297	0.340	1.25
		25.00	30.683	0.520	1.80
Cr	7.274	12.00	20.706	0.802	3.87
		20.00	27.959	0.475	1.70
		34.00	40.710	0.923	2.27

干扰实验相对标准偏差: Pb 1.67%~3.30%、As 2.03%~4.09%、Cd 1.25%~1.83%、Cr 1.70%~3.87%。

### 3.6 实际样品的检测

酸角浸膏试样测定结果见表 10。

表 10 酸角浸膏试样中铅、砷、镉、铬测定结果  
Table 10 The results of Pb, As, Cd and Cr in Tamarindus Concrete

测定元素	Pb	As	Cd	Cr
含量(mg/kg)	0.210	0.001	0.608	0.856

## 4 讨论

本文从测定元素质量数选择、检出限、加标回收、重复性、元素干扰等五个方面进行研究实验,方法检测速度快,结果准确,填补酸角浸膏检测方法空白,满足酸角浸膏检验需要。

### 参考文献

- [1] 李明, 王培义, 田怀香, 等. 香料香精应用基础[M]. 北京: 中国纺织工业出版社, 2010: 180-191.
- [2] 金闻博, 戴亚明. 烟草化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1994: 1-5.
- [3] 谢剑平. 烟草香料技术与原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 156-204.
- [4] 刘崇华. 光谱分析仪器使用与维护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 241-268.
- [5] 中华人民共和国国家标准. 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682-2008)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1-11.
- [6] 中华人民共和国国家标准. 化学试剂 杂质元素测定用标准溶液的制备(GB/T 602-2002) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 1-14.
- [7] 周春山, 符斌. 分析化学简明手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 400-404.
- [8] 中华人民共和国国家标准. 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范(JJF1159-2006)[M]. 北京: 中国计量出版社, 2007: 1-18.

(责任编辑: 张宏梁)

### 作者简介



梁文君, 高级工程师. 研究方向为进出口食品、化工品、金属矿产检验。

E-mail: liangwj@ynciq.gov.cn;  
lwjmx@yahoo.com.cn