

电感耦合等离子体质谱法测定果蔬中 13种金属元素

刘慧^{1,2*}, 钱强^{1,2}, 金尉^{1,2}, 王莉莉^{1,2}

(1. 苏州出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心, 苏州 215104; 2. 苏州世标检测技术有限公司, 苏州 215104)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)和在线内标法测定果蔬中铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)、铜(Cu)、铬(Cr)5种重金属元素及钠(Na)、钾(K)、钙(Ca)、锌(Zn)、硒(Se)、镁(Mg)、铁(Fe)、锰(Mn)8种微量元素的方法。**方法** 对样品微波消解的功率和进样酸度进行优化, 果蔬样品经微波消解后, 进行ICP-MS测定, 并对方法的线性关系、准确度、精密度和定量限进行考察。**结果** 选择微波消解仪的功率为1600 W, 进样酸度选择3%的硝酸体系。13种元素标准品的标准曲线的相关系数 $r \geq 0.9991$, 重金属元素的方法检出限为0.5 $\mu\text{g/L}$, 微量元素的方法检出限为10 $\mu\text{g/L}$ 。13种元素的加标回收率为79.2%~91.6%, 相对标准偏差小于5%, 符合GB/T 27404-2008中的要求。**结论** 本方法快速、准确、灵敏度高, 可用于果蔬中重金属元素及微量元素的测定。

关键词: 电感耦合等离子体质谱法; 微波消解; 果蔬; 重金属元素; 微量元素

Determination of 13 kinds of metal elements in fruits and vegetables by inductively coupled plasma mass spectrometry

LIU Hui^{1,2*}, QIAN Qiang^{1,2}, JIN Wei^{1,2}, WANG Li-Li^{1,2}

(1. Comprehensive Technology Center of Suzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Suzhou 215104, China; 2. Suzhou World Standard Testing Technology Co., Ltd., Suzhou 215104, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 5 kinds of heavy metals (Pb, As, Cd, Cu, Cr) and 8 kinds of trace elements (Na, K, Ca, Zn, Se, Mg, Fe, Mn) in fruits and vegetables by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and online internal calibration method. **Methods** The power of the microwave digestion and sample acidity were optimized, and the samples were detected by ICP-MS after microwave digestion. At the same time, the linear relation, accuracy, precision and quantitative limit of the method were investigated. **Results** The appropriate power of the microwave digestion instrument was 1600 W, and the sample acidity was selected 3%. The correlation coefficients (r) of standard curves of 13 kinds of elements standard were greater than 0.9991, and the detection limits of heavy metals and trace elements were 0.5 $\mu\text{g/L}$ and 10 $\mu\text{g/L}$, respectively. The recoveries of 13 kinds of elements were ranged from 79.2% to 91.6% with the relative standard deviations (RSDs) less than 5%, which met the requirements of GB/T 27404-2008. **Conclusion** The method is rapid, sensitive and accurate, which can be used for the determination of heavy metal elements and trace elements in fruits and vegetables.

*通讯作者: 刘慧, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测。E-mail: 847008295@qq.com

*Corresponding author: LIU Hui, Assistant Engineer, Comprehensive Technology Center of Suzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.98, Suhui Road, Suzhou 215104, China. E-mail: 847008295@qq.com

KEY WORDS: inductively coupled plasma mass spectrometry; microwave digestion; fruits and vegetables; heavy metal elements; trace elements

1 引言

随着全球经济的发展, 我国的农业发展也迎来了新的机遇和挑战。近年来, 通过农业结构调整和农业标准化体系建设, 农产品的质量得到了较大提高, 但有毒有害物质的污染和超标现象仍然较为普遍, 食物中毒、农产品出口和在国内市场销售受阻时有发生。农产品的质量安全成为其市场准入和市场竞争的焦点, 高度关注并解决农产品质量安全问题十分重要。尤其对于蔬菜和水果等重要经济作物, 控制好其质量安全具有重要的现实意义。

重金属污染是威胁农产品质量安全的重要方面, 目前最引人关注的是汞、镉、铅、铬以及类金属砷等有显著生物毒素的重金属污染^[1,2]。微量元素是指人体内含量在 0.01% 以下, 且人体每日摄入量在 0.04 g 以下的元素。虽然人体内的微量元素含量较低, 但其对人体的新陈代谢起着非常重要的作用, 其中有的微量元素作为营养元素, 是人体所必需的, 有的是非必需但无害的, 有的则对人体有害。但当人体中的必需微量元素欠缺或积聚浓度过高时, 会导致体内平衡失调, 进而对人体造成危害。人体内的微量元素是从大气、饮用水和食物中摄取的, 其中食物是主要的摄取途径。因此, 控制食品中重金属元素和微量元素的质量安全尤为重要。这不仅能使人们对其的认识进一步扩展和深化, 而且能为食品工业提供必要的科学依据, 对食品加工过程具有指导意义^[3]。

目前常用的重金属元素检测方法有火焰原子吸收光谱法^[4-7]、原子荧光光谱法^[8]、电化学法^[9]、紫外分光光度法^[10]和电感耦合等离子体质谱法^[10,11]等。其中, 电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 由于其灵敏度高、动态范围宽, 且能够同时测定多种元素, 已经成为痕量分析的首选工具, 被越来越多的环境和食品检测实验室使用^[11,12]。本研究以实验室抽检的果蔬样品为研究对象, 以 ICP-MS 为检测手段, 测定果蔬中富集量比较高的铅、砷、镉、铜、铬^[13-15] 5 种重金属元素和钠、钾、钙、镁、铁、锌、硒、锰 8 种微量元素的含量, 建立一种准确、快速同时测定果蔬中多种重金属和微量元素的方法, 同时对所测果蔬样品中的重金属元素和微量元素含量进行分析与评价, 为居民日常食用果蔬提供参考依据。

2 材料与方法

2.1 仪器

Agilent 7700 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent

公司); MARS6TM 全自动微波消解仪(美国 CEM 公司); BHW-0920 赶酸电热板(美国 CEM 公司); Mettler-Toledo 电子天平(梅特勒-托利多公司)。

2.2 试剂

HNO₃(优级纯, 国药化学试剂集团); 超纯水(Millipore 纯水仪制备, 电阻率为 18.2 MΩ·cm)。标准溶液: 混合标准溶液, 铅、砷、镉、铜、铬、锌、硒、锰的浓度均为 10 mg/L, 微量元素(钠、钙、铁、镁、钾)浓度均为 1000 mg/L。

内标溶液: 由元素(Sc、Ge、In、Bi)浓度均为 100 mg/L 的混合标准储备液稀释为 10 mg/L(5% HNO₃ 介质)。

调谐溶液: 元素(Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co)浓度均为 1 μg/L 的混合标准溶液(5% HNO₃ 介质)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品处理

称取 0.5000 g 样品于聚四氟乙烯消解罐中, 加入 5 mL HNO₃, 加盖, 放入微波消解仪内消解, 待消解结束后打开盖子放入 160 °C 赶酸仪中赶酸, 30 min 后拿出消解罐冷却至室温, 用超纯水定容至 10 mL, 待测。

2.3.2 标准溶液的配制

准确吸取标准储备液, 用 5% HNO₃ 分别配制 0、0.1、0.5、2.0、5.0、10.0、20.0、40.0、50.0 μg/L 的铅、砷、镉、铜、铬、锌、硒、锰系列标准溶液和 0、10、50、200、500、1000、2000、4000、5000 μg/L 的钠、钙、铁、镁、钾系列标准溶液。

2.3.3 样品测定

选用 He 模式调谐, 在该模式调谐状态下进行样品检测。样品测定时, 在线导入内标溶液, 根据标准溶液中待测元素与内标元素的响应强度制作标准曲线, 并对样品中元素进行定量。

3 结果与讨论

3.1 微波消解仪工作条件的优化

准确称取 0.2000 g 标准参考物质 3 组, 每组 6 份, 分别于 800、1200 和 1600 W 进行消解, 将测得的含量与证书标识值比较发现, 功率为 1600 W 时, 标准参考物质的含量在标准值测定范围内。因此, 选择微波消解仪的功率为 1600 W, 微波消解仪的工作条件如表 1 所示。

3.2 进样酸度条件的选择

分别用体积分数为 0%、0.5%、1%、2%、3%、5% 的硝酸溶液配制 10 μg/L 的重金属混合标准溶液, 将标准溶

液依次在仪器最佳条件下进行测定,观察信号值变化。结果表明,在硝酸溶液体积分数大于2%时,信号趋于稳定,同时为了避免酸度过大对仪器造成的损坏,应选择在3%的硝酸体系中进行测定。

表1 微波消解仪工作条件
Table 1 Working conditions of microwave digestion

步骤	功率(W)		爬升时间 (min)	温度 (°C)	保持时间 (min)
	最大值	百分数			
1	1600	100	5	120	5
2	1600	100	5	150	5
3	1600	100	5	185	25

3.3 ICP-MS 工作条件的确定

使用1 μg/L 质谱调谐液和100 μg/L 内标溶液,考察雾化温度、发射功率、载气流量、蠕动泵转速等对待测元素谱线发射强度的影响,并综合考虑各元素的测定灵敏度与稳定性,得到本研究的ICP-MS工作参数,见表2。

3.4 标准曲线与方法检出限

在优化的实验条件下,对系列浓度的13种元素的空白加标溶液进行测定。以待测元素的信号响应值与内标物质信号响应值的比值为纵坐标,以浓度(μg/L)为横坐标进行线性回归,得到线性方程及相关系数。同时对样品空白溶液连续测定11次,得到方法的检出限,结果见表3。从

表中可以看出,13种元素的线性关系良好,线性相关系数均在0.9991以上,重金属元素的方法检出限均低于0.5 μg/L,微量元素的方法检出限均低于10 μg/L。

3.5 加标回收率实验

对冰草样品进行基质加标,加标量为重金属:0.5 μg/L,微量元素:10.0 μg/L。加标回收率实验结果见表4,从表中可以看出,13种元素的回收率在79.2%~91.6%之间,表明方法的准确度良好。

3.6 精密度实验

按“2.3”中的方法对葡萄、蜜桔、冰草及八宝菜4种果蔬进行处理,每个样品平行测定4次,得到样品中每种元素的平均含量和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD),如表5所示。从表中可以看出,13种元素在4种果蔬样品中的测定RSD均小于5%,表明方法的精密度较高,能够满足果蔬中重金属元素和微量元素的检测需求。

表2 ICP-MS 工作条件
Table 2 Working conditions of ICP-MS

仪器参数	优化值	仪器参数	优化值
等离子体气体流速 (L·min ⁻¹)	15	雾化室温度(°C)	2
辅助气体流速(L·min ⁻¹)	0.8	蠕动泵(rps)	0.1
载气流速(L·min ⁻¹)	0.8	功率(W)	1550
补偿气流速(L·min ⁻¹)	0.8	提升量(mL·min ⁻¹)	1

表3 13种元素的线性回归方程与检出限
Table 3 Linear regression equations and detection limits of 13 kinds of elements

元素名称	线性方程	相关系数(<i>r</i>)	检出限(μg/L)
Pb	$Y=0.0111X+0.0059$	0.9999	0.026
As	$Y=0.0074X+6.2030E-004$	1.0000	0.0057
Cd	$Y=1.214E-3X+6.285E-005$	1.0000	0.0016
Cu	$Y=4.236E-2X+1.808E-2$	1.0000	0.39
Cr	$Y=0.0301X+0.0027$	1.0000	0.22
Fe	$Y=2.217E-2X+3.857E-1$	1.0000	2.3
Zn	$Y=9.036E-3X+5.665E-2$	0.9991	9.2
Se	$Y=5.265E-4X+1.093E-3$	1.0000	0.15
Na	$Y=3.482E-3X+4.246E-1$	0.9999	4.3
K	$Y=2.435E-3X+7.949E-1$	1.0000	6.2
Ca	$Y=6.807E-6X+8.713E-4$	0.9998	9.1
Mn	$Y=1.78E-2X+3.011E-3$	1.0000	1.1
Mg	$Y=1.782E-3X+3.545E-2$	1.0000	6.5

表 4 冰草中 13 种元素的加标回收率

Table 4 Recoveries of 13 kinds of elements in ice grass

元素名称	基质浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	测定值 ($\mu\text{g/L}$)	回收率(%)
Pb	/	0.5	0.458	90.0
As	0.000150	0.5	0.400	80.0
Cd	0.0260	0.5	0.480	91.3
Cu	0.750	0.5	1.10	88.0
Cr	0.0220	0.5	0.420	80.5
Fe	0.620	10.0	8.41	79.2
Zn	1.50	10.0	10.0	87.0
Se	/	10.0	9.10	91.0
Na	19.0	10.0	26.0	89.7
K	90.0	10.0	91.2	91.2
Ca	25.0	10.0	31.9	91.1
Mn	0.0690	10.0	9.22	91.6
Mg	16.0	10.0	23.7	91.2

3.7 样品测定

在本研究方法的实验条件下, 测定蜜柿、本地葡萄、蜜桔、冰草及八宝菜等果蔬中的金属元素含量, 测定结果

见表 6。由表 6 可以看出, 水果中钾的含量为 1600~6800 mg/kg, 钙的含量为 30~650 mg/kg, 锰的含量为 0.5~4 mg/kg, 镁的含量为 90~230 mg/kg, 铁的含量为 1.1~15.9 mg/kg, 均比蔬菜中对应微量元素的含量高。蔬菜中铬的含量在 0.02610~0.02902 mg/kg 范围内, 比水果中的铬含量高。因此多吃水果和蔬菜能够补充人体的微量元素, 有益健康。

4 讨论和结论

ICP-MS 技术是一种新型的元素和同位素分析技术, 可同时分析多种元素。在分析能力上, 它可以取代传统的无机分析技术, 且已广泛应用于药品检验、卫生防疫、农业研究及食品样品中的多元素同时分析, 是近年来元素分析的一个强有力的工具。本研究采用微波消解对样品进行前处理, 建立了同时测定 13 种元素的 ICP-MS 方法, 其中重金属的检出限均小于 0.5 $\mu\text{g/L}$, 微量元素的检出限均小于 10 $\mu\text{g/L}$ 。而国家标准中采用火焰原子吸收法测定铜和锌的检出限分别为 1.0 mg/kg 和 0.4 mg/kg; 采用石墨炉原子吸收法测定铅、镉、铬的检出限分别为 0.005、0.001、0.01 mg/kg。可见, 本研究建立的 ICP-MS 方法比国标方法的检出限低, 且测定的元素种类较多, 且检测周期较短。但是, ICP-MS 方法在样品测定达到一定数量时要清洗反应锥和矩管, 且仪器耗材较贵, 检测成本较高。

表 5 葡萄、蜜桔、冰草和八宝菜中 13 种元素的含量和测定相对标准偏差($n=4$)Table 5 Content of 13 kinds of elements and RSDs of detection in grape, orange, ice grass and assorted soy-sauce pickles ($n=4$)

元素名称	葡萄		苹果		冰草		八宝菜	
	含量平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	含量平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	含量平均值($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)	含量平均值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD (%)
Pb	0.02111	2.2	0.01141	1.3	0.0002112	2.3	0.002902	2.3
As	0.01121	1.6	0.01013	4.1	0.0001521	2.1	0.002402	3.5
Cd	0.001811	2.5	0.002151	2.3	0.02601	1.3	0.002931	3.1
Cu	1.301	3.2	1.112	2.5	0.7501	1.8	0.2203	2.6
Cr	0.002601	3.5	0.1123	1.6	0.02202	1.9	0.02102	3.1
Fe	15.74	1.3	7.111	2.1	0.6202	3.1	0.7403	1.3
Zn	1.513	4.1	1.113	1.5	1.501	3.2	2.102	2.1
Se	0.002811	2.3	0.002211	4.1	0	0	0	0
Na	137.0	4.2	0.7112	3.8	19.01	2.1	0	0
K	6862	1.7	2237	3.2	100.1	4.2	213.2	1.1
Ca	171.7	2.8	54.61	2.1	25.41	3.2	21.12	2.1
Mn	2.901	1.6	0.8112	1.2	0.06902	1.2	0.08411	2.5
Mg	190.5	1.1	100.8	2.3	16.02	3.1	19.03	3.6

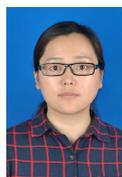
本研究建立了以硝酸作为消解溶剂对样品进行微波消解,用电感耦合等离子体质谱法测定果蔬中痕量重金属元素和微量元素的方法。结果表明,本方法的检出限低,精密度和准确度较高,且简便、快速,适用于不同种类果蔬样品中重金属和微量元素的测定。

参考文献

- [1] 徐娟娣,刘东红,舒杰,等. 果蔬农产品的质量安全及风险控制浅析[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(10): 11-15.
Xu JD, Liu DH, Shu J, *et al.* Quality safety and risk control of vegetables, fruits and other agricultural products [J]. Food Nutr China, 2011, 17(10): 11-15.
- [2] 欧忠平,潘教麦. 食品中的重金属污染及其检测技术[J]. 科学仪器与装置, 2008, (2): 68-78.
OU ZP, Pan JM. Heavy metal pollution in food and analysis technologies [J]. Sci Instrum Equip, 2008, (2): 68-78.
- [3] 徐飞,黄茂芳,李积华,等. 微量元素形态分析研究概况[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26(4): 62-64.
Xu F, Huang MF, Li JH, *et al.* Speciation analysis of trace element research the overview [J]. Stud Trace Elem Health, 2009, 26(4): 62-64.
- [4] 骆新峥. 食品中常见的重金属污染及检测技术研究进展[J]. 质量技术监督研究, 2010, 12(6): 39-43.
Luo XZ. Common heavy metal pollution in food and analysis technologies [J]. Qual Tech Superv Res, 2010, 12(6): 39-43.
- [5] 陈义挺,蔡英卿,朱超凡,等. 火焰原子吸收光谱法测定葡萄中微量元素的含量[J]. 热带作物学报, 2011, 32(8): 1572-1578.
Chen YT, Cai YQ, Zhu CF, *et al.* Measurement of the contents of trace elements by flame atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Trop Crops, 2011, 32(8): 1572-1578.
- [6] 马戈,谢文兵,伍一根,等. 横向加热石墨炉原子吸收光谱法测定茶叶中铅和镉[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(6): 1183-1184.
Ma g, Xie WB, Wu YG, *et al.* Determination of Pb and Cd in tea by transversely heated GFAAS [J]. Spectrosc Spect Anal, 2003, 23(6): 1183-1184.
- [7] 张恒文,董会平. 果蔬土壤中重金属元素 Zn, Hg, Cu 含量的测定[J]. 广州化工, 2015, 43(4): 153-156.
Zhang HW, Dong HP. The Measurement of Heavy Metal Element Content of Zn, Hg, Cu in Fruits and Vegetables Soil [J]. Guangzhou Chem Ind, 2015, 43(4): 153-156.
- [8] 张思冲,周晓聪,叶花香,等. X 射线荧光光谱法测定哈尔滨城郊菜地土壤重金属[J]. 中国农学通报, 2009, 25(13): 230-233.
Zhang SC, Zhou XC, Ye HX, *et al.* The determination of heavy metals in vegetable soil by X-ray fluorescence spectrometry in suburb of Harbin [J]. Chin Agric Sci Bull, 2009, 25(13): 230-233.
- [9] 赵广英,吴艳燕. 丝网印刷碳电极传感器检测茶叶中痕量铅研究[J]. 茶叶科学, 2008, 28(2): 93-100.
Zhao GY, Wu YY. Determination of trace lead in tea with screen-printed carbon electrodes [J]. J Tea Sci, 2008, 28(2): 93-100.
- [10] 万益群,刘江磷,陈卫玲. 新型固相分光光度法测定茶叶中痕量锰的研究[J]. 分析科学学报, 2000, 16(5): 394-396.
Wan YQ, Liu JL, Chen WL. Study on the determination of Mn(II) in tea by new solid phase spectrophotometry [J]. J Anal Sci, 2000, 16(5): 394-396.
- [11] 侯冬岩,刘俊会,回瑞华,等. 洋葱中重金属分布的 ICP-MS 分析[J]. 质谱学报, 2009, 30(4): 213-215.
Hou DY, Liu JH, Hui RH, *et al.* Determination of heavy metals in onion skin and pulp by ICP-MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2009, 30(4): 213-215.
- [12] 马慧雪,黄坚,刘艳芳. 果蔬中 Cu、Pb、Ni、Cr、Cd 和 Co 含量的测定及评价[J]. 广州化工, 2015, 40(23): 99-102.
Ma HX, Huang J, Liu YF. Determination and Assessment of Cu, Pb, Ni, Cr Cd and Co concentration in fruits and vegetables [J]. Guangzhou Chem Ind, 2015, 40(23): 99-102.
- [13] 郭朝晖,肖细元,陈同斌,等. 湘江中下游农田土壤和蔬菜的重金属污染[J]. 地理学报, 2008, 63(1): 3-11.
Guo CH, Xiao XY, Chen TB, *et al.* Heavy metal pollution of soils and vegetables from midstream and downstream of Xiangjiang River [J]. Acta Geogr Sin, 2008, 63(1): 3-11.
- [14] 李海龙,王丽珍,王五一. ICP-AES 法测定砖茶中多种生命元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(4): 1344-1346.
Li HL, Wan LZ, Wan WY. Determination of nine life elements in brick tea by ICP-AES [J]. Spectrosc Spect Anal, 2005, 25(4): 1344-1346.
- [15] 程国霞,聂晓玲,王彩霞,等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中的 16 种稀土元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(11): 1749-1753.
Cheng GX, Nie XL, Wang CX, *et al.* Simultaneous determination of 16 rare earth elements in food by ICP-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(11): 1749-1753.

(责任编辑: 刘丹)

作者简介



刘慧, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测。

E-mail: 847008295@qq.com