

# 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定 蔬菜中的重金属

王晓\*, 邵丽, 滕振勇

(枣庄出入境检验检疫局, 枣庄 277000)

**摘要:** **目的** 建立测定蔬菜中砷、铅、镉、汞、铜多元素的电感耦合等离子体质谱法。**方法** 样品经微波消解后, 采用电感耦合等离子质谱法进行测定, 选择  $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{72}\text{Ge}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{209}\text{Bi}$  作为内标元素补偿基体效应, 优化仪器参数, 对该方法的检出限、线性范围、精密度和回收率进行考察, 并对市售的 8 种蔬菜样品中 5 种元素同时进行测定。**结果** 研究表明, 砷、铅、镉、汞、铜 5 种元素线性关系良好, 相关系数均大于 0.995, 检出限为 0.001~0.05 mg/kg, 相对标准偏差低于 1.5%, 不同样品基质加标回收率在 82.5%~109.9% 范围之间。**结论** 本方法快速、灵敏、准确, 适用于蔬菜中砷、铅、镉、汞、铜 5 种元素的同时测定。

**关键词:** 微波消解; 电感耦合等离子质谱法; 砷; 铅; 镉; 汞; 铜

## Determination of heavy metal elements in vegetables by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

WANG Xiao\*, SHAO Li, TENG Zhen-Yong

(Zaozhuang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zaozhuang 277000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of arsenic (As), lead (Pb), cadmium (Cd), mercury (Hg) and copper (Cu) in vegetables by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MASS). **Methods** After microwave digestion, the samples were determined by ICP-MASS. The compensation matrix effects were calibrated by selecting  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{115}\text{In}$  and  $^{209}\text{Bi}$  as internal standard elements, the instrument conditions were optimized and the detection limits, linear relationships, recoveries and precisions of the method were analyzed. The contents of 5 elements in 8 kinds of vegetable samples were measured. **Results** The results indicated that, 5 elements had good linear relationships with the correlation coefficients > 0.995; the detection limits were 0.001~0.05 mg/kg; the relative standard deviations were less than 1.5%; and different matrix standard addition recoveries of samples were ranged from 82.5% to 109.9%. **Conclusion** This method is rapid, sensitive and accurate, and suitable for the simultaneous determination of As, Pb, Cd, Hg and Cu in vegetables.

**KEY WORDS:** microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; As; Pb; Cd; Hg; Cu

### 1 前言

食品中重金属污染是消费者普遍关注和食品生产过

程中亟待解决的质量安全问题之一, 食品中多种重金属检测也被纳入国家强制标准。重金属污染具有持久性、隐蔽性和不可逆性, 其在人体内有蓄积性, 半衰期较长, 能产

\*通讯作者: 王晓, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量安全分析检测。E-mail: mydetianshi@126.com

\*Corresponding author: WANG Xiao, Assistant Engineer, Zaozhuang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zaozhuang 277000, China. E-mail: mydetianshi@126.com

生急性和慢性毒性反应,严重时还有可能产生致畸、致癌和致突变作用<sup>[1]</sup>。研究表明,重金属污染以镉最为严重,其次是汞、铅等<sup>[2-4]</sup>。因此食品中重金属含量的研究对重金属污染风险评估有一定意义。

食品中砷、铅、镉、汞、铜的分析方法主要包括原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、ICP 发射光谱法、质谱法等<sup>[5,6]</sup>。电感耦合等离子体质谱法测定重金属具有检出限低、精密度高、标准曲线线性范围宽,多元素同时测定等优点,是较理想的分析多元素的方法<sup>[7,8]</sup>。目前样品的前处理大多采用传统的高氯酸-硝酸湿法消解,此法操作步骤繁琐,耗费时间长,消解不完全,易造成损失或背景干扰等<sup>[9]</sup>。而微波消解作为一种新型的样品消解技术,具有安全、对环境污染小、普适性好以及元素损失小等优点<sup>[10]</sup>。实际样品测定多种元素时,通常分别处理样品,采用不同仪器分析,耗费时间较长。针对蔬菜样品,本研究旨在建立简便、准确、灵敏的方法实现多元素同时测定,并且对当地市售的代表性样品进行检测分析,为评估蔬菜安全提供参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与试剂

硝酸(优级纯,国药集团)、30%过氧化氢(优级纯,国药集团);砷、铅、镉、汞、铜标准储备液浓度为 10 mg/L(美国安捷伦公司);质谱调谐液:Li、Y、Tl、Ce、Co 浓度为 10 mg/L(美国安捷伦公司);内标溶液:Sc、Ge、In、Bi 浓度为 100 mg/L(美国安捷伦公司)。实验用水均为超纯水。研究所用材料源于市售马铃薯等蔬菜。

Aglient 7890A-5975C 型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司);AL104 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);微波消解系统 ETHOS A(意大利 Milestone 公司);赶酸系统 VB24 Plus(北京莱伯泰科有限公司)。

本实验用到的玻璃器皿、微波消解罐为聚四氟乙烯罐,在使用前均置于 20%~30% HNO<sub>3</sub> 溶液中浸泡 24 h,再用超纯水彻底冲洗干净后使用。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 溶液配制

取砷、铅、镉、汞、铜标准储备液 10.00 mL,分别置于 100 mL 容量瓶中,用 2%硝酸定容至 100 mL,即得到 1.0 mg/L 的标准使用液。再取 10.00 mL 标准使用液于 100 mL 容量瓶中,用 2%硝酸定容至 100 mL,即得到 100 μg/L 的标准工作液。

吸取 0、10.0、20.0 和 40.0 mL 的混合标准工作液,分别置于 100 mL 容量瓶中,用 2%硝酸定容至刻度,混匀,得到 0、10、20 和 40 μg/L 的砷、铅、铜标准溶液;吸取 0、1.0、2.0 和 4.0 mL 的混合标准工作液,分别置于 100 mL

容量瓶中,用 2%硝酸定容至刻度,混匀,得到镉、汞标液的标准系列为 0、1、2 和 4 μg/L。调谐液稀释成 1.0 μg/L,内标液稀释成 50 μg/L。

#### 2.2.2 样品前处理

选取马铃薯样品经洗净后,用匀浆机打成匀浆,保存备用。称取制备后样品 0.5 g(精确到 0.001g)于微波消解罐中,加入硝酸-过氧化氢混酸,在设定的微波消解参数(见表 1)下进行消解。试样消解完全后于 140 °C 赶酸架赶酸至 1~2 mL,用超纯水少量多次洗入 25 mL 容量瓶,定容至刻度。同时做空白实验。

表 1 微波消解参数  
Table 1 Conditions of microwave digestion

步骤	时间/min	功率/W	温度/°C
1 升温过程	15	1500	160
2 恒温过程	25	1500	160

#### (1) 混酸用量的选择

称取 0.5 g 马铃薯样品于微波消解罐中,在设定的微波消解参数下,考察不同混酸加入量对消解效果的影响。结果表明,加入 4 mL 硝酸和 1 mL 30%过氧化氢溶液,样品能够消解完全,消解液呈澄清的淡黄色;加入 4 mL 硝酸,有些样品不能消解完全,消解液不澄清;加入 8 mL 硝酸和 2 mL 30%过氧化氢溶液,样品能够消解完全,但后续赶酸时间较长。因此选择加入 4 mL 硝酸和 1 mL 30%过氧化氢溶液进行消解。

#### (2) 微波消解参数的选择

称取 0.5 g 马铃薯样品于微波消解罐中,加入 4 mL 硝酸和 1 mL 30%过氧化氢溶液,考察不同微波消解功率对消解效果的影响。结果表明,微波消解功率逐渐增大,马铃薯中镉元素含量逐渐增大,当微波消解功率为 1500 W 时,镉含量最高为 1.200 ng/mL,然后逐渐降低。消解功率过低时,不但会影响消解效果,还会延长消解时间。随着微波消解时间从 15 min 延长至 30 min,马铃薯中镉元素含量逐渐增大,当微波消解时间为 25 min 时,镉含量最高为 1.152 ng/mL,然后逐渐降低;消解时间小于 15 min 时样品消解不彻底;消解时间大于 30 min 时,会使罐内压力过大,安全装置自动放气、减压,而压力过低又会影响消解效果。

#### 2.2.3 仪器条件

用混合质谱调谐液优化电感耦合等离子体质谱仪测定铅、镉等元素,经调谐后的仪器参数设置如下(见表 2)。

#### 2.2.4 测定

混合标准系列溶液和样液按照表 2 设定的条件同时进行测定,采用外标法定量。

表 2 ICP-MASS 测定工作参数  
Table 2 Working parameters of ICP-MASS

工作参数	设定值	工作参数	设定值
载气流量/(L/min)	0.8	采样锥材料	镍
补偿气流量/(L/min)	0.8	灵敏度	Li 3000; Y 10000 Tl 6000
雾化室温度/°C	2	氧化物(156/140)	2
射频功率/W	1350	双电荷(70/140)	3

### 3 结果与分析

#### 3.1 质谱干扰及校正

ICP-MS 中的质谱干扰主要有同量异位素干扰、双电荷离子干扰及多原子离子干扰<sup>[11,12]</sup>, 通过仪器自带的 EPA-2008 干扰校正方程等方法消除此类干扰。在选择测量的同位素时尽量选择干扰小的同位素, 其中基于样品基体所产生的多原子离子干扰很难预知<sup>[13,14]</sup>, 实验通过测定碰撞反应气 He 在不同流速下待测元素 10 μg/L 标准溶液及试剂空白的信号响应值及相应的背景等效浓度来优化仪器参数。当碰撞气 He 流速为 0 时, 各元素空白溶液中信号响应值均比较高, 以 As 为例其响应值为 4950 cps, 当碰撞气流速增大时, 背景当量浓度值、背景信号响应值均迅速下降, 当碰撞气 He 流速为 4.0 mL/min 时, 背景当量浓度值 As 为 0.0030 ng/mL, 因此我们选择 4.0 mL/min 的氦气流速作为碰撞反应气体的最佳条件。

#### 3.2 非质谱型干扰

非质谱型干扰主要包括基体抑制干扰、空间电荷效应干扰和物理效应干扰等。物理干扰主要由等离子体离子化温度、雾化效应、在采样锥接口和离子透镜处的空间电荷效应等因素引起, 本实验采用内标法消除这些非质谱干扰, 选择 <sup>45</sup>Sc、<sup>72</sup>Ge、<sup>115</sup>In 和 <sup>209</sup>Bi 作为内标元素, 浓度为 50 ng/mL。

#### 3.3 标准曲线、方法检出限和精密度

根据选择的线性范围, 绘制标准曲线, 其线性关系良好, 相关系数集中在 0.9955~0.9998 之间。准确称取同一样品 6 份进行平行测试, 计算结果此方法精密度集中在 0.224%~1.543% 之间, 说明此方法具有较高的精密度。对空白溶液进行连续 11 次平行测定, 以检出限为 3 S<sub>bL</sub>/S 计算, 得出各元素的方法检出限<sup>[15,16]</sup>见表 3。各元素标准曲线图谱见图 1。

#### 3.4 回收率实验

选择马铃薯、脱水蒜作为样品基质, 加入一定量浓度, 分别做 6 平行试验, 扣除样品空白, 测得各元素平均回收率集中在 82.5%~109.9% 之间, 此方法回收率结果见表 4。

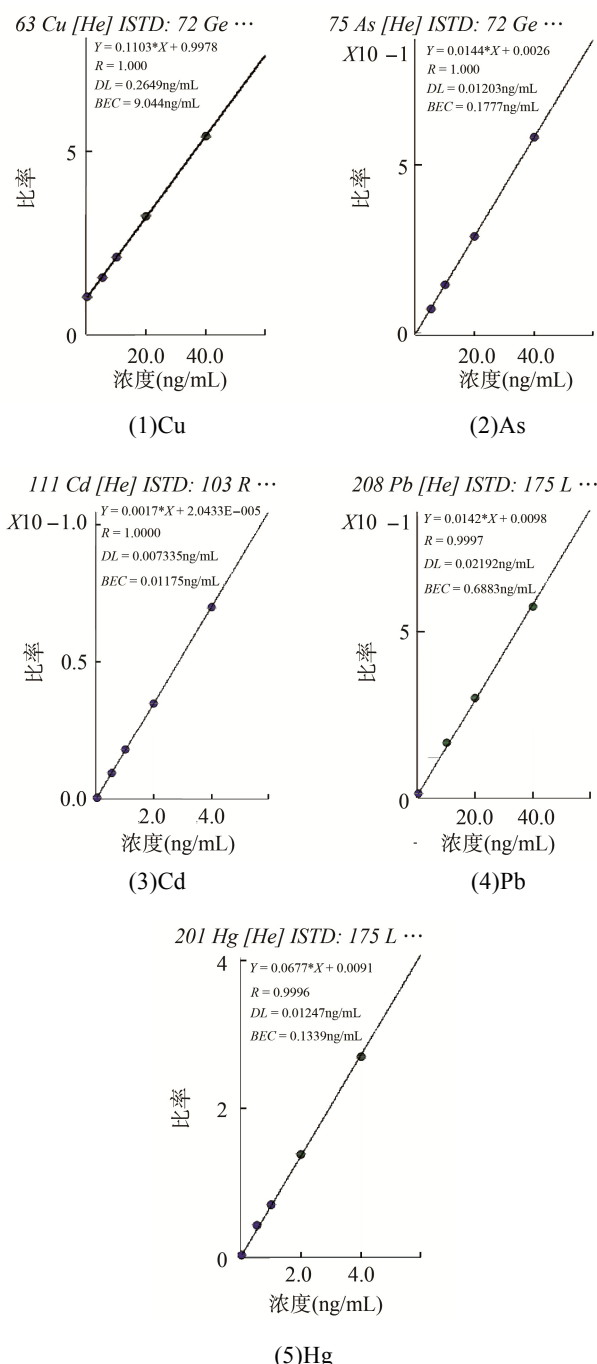


图 1 铅、镉、砷、汞、铜标准曲线  
Fig. 1 Standard curves of Pb, Cd, As, Hg and Cu

表 3 标准曲线、精密度和检出限  
Table 3 Standard curve, accuracy and detection limit

元素	线性范围(ng/mL)	相关系数	RSD(%)	方法检出限(mg/kg)
铅	0~40	0.9998	1.245	0.05
镉	0~4	0.9998	0.224	0.001
砷	0~40	0.9994	0.998	0.01
汞	0~4	0.9955	1.500	0.001
铜	0~40	0.9998	0.874	0.05

表 4 回收率结果(n=6)  
Table 4 Results of recovery (n=6)

试样	元素	样品含量/(ng/mL)	添加量/(ng/mL)	添加后含量/(ng/mL)	回收率/%
马铃薯	铅	0	2.5	2.450	98.0
	镉	0.711	1.0	1.701	99.0
	汞	0.522	1.0	1.472	95.0
	砷	0	2.5	2.311	92.4
	铜	0	2.5	2.637	105.5
脱水蒜	铅	1.203	2.5	3.566	94.5
	镉	1.501	1.0	2.600	109.9
	汞	0.475	1.0	1.300	82.5
	砷	2.507	2.5	4.912	96.2
	铜	5.641	2.5	8.122	99.2

表 5 8 种蔬菜中 5 种元素的测定结果  
Table 5 Determination results of 5 elements in 8 kinds of vegetables

元素	样品测定值(mg/kg)							
	芹菜	白菜	萝卜	马铃薯	毛豆	四季豆	干制香菇	平菇
铅	0.045	0.013	0.015	0.011	0.042	0.021	0.025	0.018
镉	0.022	0.011	0.017	0.035	0.028	0.025	0.080	0.032
汞	0.015	0.072	0.057	0.022	0.012	0.031	0.011	0.027
砷	0.010	0.075	0.054	0.011	0.048	0.075	0.021	0.063
铜	0.422	0.032	0.157	0.284	0.183	0.369	0.533	0.487

### 3.5 实际样品的测定

采用本方法对本地市售的具有代表性的 8 种蔬菜进行测定, 结果见表 5。结果显示, 不同种类的蔬菜, 由于其生长环境和其自身对重金属富集程度的不同, 铅、镉、汞、砷、铜各元素含量略有差异, 但均未超出国家食品卫生标准。

## 4 结 论

本方法采用微波消解对蔬菜样品进行前处理, 样品

能够消解完全, 且回收率较高。通过优化仪器条件、采用碰撞池模式和干扰校对方程等方式消除质谱干扰, 在线加入内标校正基体干扰对蔬菜中砷、铅、镉、汞、铜多元素进行测定。本方法检出限低、准确度和精密度较高且分析速度快, 可适用于蔬菜中铅、镉等多元素的同时测定。

### 参考文献

- [1] Zhang Z W, Watanabe T, Shimbo S, *et al* . Lead and cadmium contents in cereals and pulses in north-eastern China [J]. *Sci Total Environ*, 1998,

- 220(2-3): 137-145.
- [2] 张江义. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定食品中的主、微量元素[J]. 分析化学, 2014, (11): 1706-1709.  
Zhang JY. Simultaneous determination of trace elements and major elements in food by ICP-MS using microwave digestion for sample preparation [J]. Chin J Anal Chem, 2014, (11): 1706-1709.
- [3] 王晓, 邵丽, 滕振勇. 石墨炉原子吸收法测定马铃薯中铅和镉[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(23): 104-106.  
Wang X, Shao L, Teng ZY. Determination of trace elements (lead and cadmium) in potato by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Food Res Dev, 2013, 34(23): 104-106.
- [4] 王兴进. 闽东古田地区 6 种常见食用菌中重金属含量测定及评价[J]. 化学工程与装备, 2015, (1): 197-200.  
Wang XJ. Determination and evaluation of heavy metal contents in 6 kinds of edible fungi in Gutian area of Fujian [J]. Chem Eng Equ, 2015, (1): 197-200.
- [5] 杨凡, 孟庆雄, 彭珍华. 电感耦合等离子质谱联用技术应用进展[J]. 现代仪器, 2012, 18(5): 1-4.  
Yang F, Meng QX, Peng ZH, *et al.* Progress in application of inductively coupled plasma mass spectrometry hyphenated technique [J]. Mod Instrum, 2012, 18(5): 1-4.
- [6] 吴晓, 张良晓, 李培武, 等. 粮食中重金属检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(8): 2358-2363.  
Wu R, Zhang LX, Li PW, *et al.* Research progress on analytical methods for heavy metals in grains [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(8): 2358-2363.
- [7] 覃东立. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定水产品中 28 种微量元素[J]. 食品工业科技, 2014, 35(18): 67-79.  
Qin DL. Simultaneous determination of 28 trace elements in aquatic products by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry method [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(18): 67-79.
- [8] 王勇. 电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)法测定茵栀黄注射液中有毒元素铅、砷、镉、汞、铜的含量[J]. 中国野生植物资源, 2012, 31(3): 26-28.  
Wang Y. Determination of harmful elements Pb, As, Cd, Hg, Cu in Yinzhihuang injection by inductively coupled plasma-MS spectrometry [J]. Chin Wild Plant Resources, 2012, 31(3): 26-28.
- [9] 念娟妮. 电感耦合等离子体质谱法测定饮用水中铅、镉[J]. 广东化工, 2014, 4(1): 159-160.  
Nian JN. Inductively coupled plasma mass spectrometry lead, cadmium in drinking water [J]. GuangDong Chem Ind, 2014, 4(1): 159-160.
- [10] 刘华. 微波消解技术在分析食品中微量元素方面的应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(4): 406-408.  
Liu H. The technical application of the method breaking down the food sample in the special microwave oven for analyzing micro-element [J]. Chin J Health Lab Technol, 2001, 11(4): 406-408.
- [11] 禄春强. 电感耦合等离子质谱法测定水 15 种有害元素析出量[J]. 检验检疫学刊, 2014, 24(3): 18-21.  
Lu CQ. Determination of contents of 15 harmful metal ions stripped from stopcock by ICP-MS [J]. J Inspect Quarant, 2014, 24(3): 18-21.
- [12] 叶嘉荣, 罗晓茵. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定畜禽肉中的硼和铝[J]. 现代食品科技, 2012, 28(8): 1084-1087.  
Ye JR, Luo XY. Determination of aluminum and boron in livestock products by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2012, 28(8): 1084-1087.
- [13] 王炳涛, 颜治. ICP-MS 检测奶粉中多元素的干扰研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 720-723.  
Wang BT, Yan Z. Determination of elements in milk powder by icp-ms and disturbance evaluation [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2010, 27(2): 720-723.
- [14] 燕娜, 赵生国, 高芸芸. 动态反应池-电感耦合等离子体质谱法测定酒中的镉、汞、铅和铬[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 300-303.  
Yan N, Zhao SG, Gao YY. Determination of cadmium, mercury, lead and chromium in alcoholic drinks by inductively coupled plasma-mass spectrometry with dynamic reaction cell [J]. Food Sci, 2013, 34(12): 300-303.
- [15] GB/T 27415-2013 分析方法检出限和定量限的评估[S].  
GB/T 27415-2013 Detection limit and quantitative limit of analysis method [S].
- [16] 杨屹, 侯翔燕, 王书俊, 等. 微波消解-AAS 法测芦荟中微量金属元素锌、锰、镉、铅[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1672-1675.  
Yang Y, Hou XY, Wang SJ, *et al.* Determination of trace zinc, manganese, cadmium and lead in aloe by microwave-digestion atomic absorption spectrometry [J]. Spectrosc Spect Anal, 2004, 24(12): 1672-1675.

(责任编辑: 姚菲)

## 作者简介



王 晓, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量安全分析检测。  
E-mail: mydetianshi@126.com