

微波灰化电感耦合等离子体质谱法测定小麦中 6种金属元素含量

李旭¹, 吴维吉¹, 刘佳^{1*}, 李兴元², 李凤旭¹, 李蓓蓓¹

(1. 中国天津粮油批发交易市场, 天津 300171; 2. 天津市粮油质量检测中心, 天津 300171)

摘要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)同时测定小麦中 Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn 6种元素含量的分析方法。**方法** 小麦样品用微波灰化处理, 用硝酸溶解残渣, 以超纯水定容, 用 ICP-MS 进行测定, 并对方法的线性范围、检出限、精密度和回收率进行了考察。**结果** 6种元素在一定范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 方法检出限为 0.04~0.4 μg/L。各元素加标回收率在 84.5%~123.8%之间, 测定结果的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 1.3%~4.5%之间。**结论** 该方法快速、准确、灵敏度高, 适用于小麦中金属元素的同时测定。**关键词:** 微波灰化; 电感耦合等离子体质谱; 金属元素

Determination of 6 kinds of metal elements in wheat by microwave ashing and inductively coupled plasma-mass spectrometry

LI Xu¹, WU Wei-Ji¹, LIU Jia^{1*}, LI Xing-Yuan², LI Feng-Xu¹, LI Bei-Bei¹

(1. China Tianjin Grain & Oil Wholesale Trade Market, Tianjin 300171, China; 2. Tianjin Grain & Oil Quality Inspection Center, Tianjin 300171, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determination of 6 kinds of metal elements including Pb, Cd, Cr, Ni, Cu and Zn in wheat by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** The wheat samples were ashed by microwave ashing system. The residue was resolved with HNO₃ followed by dilution with ultrapure water and detected by ICP-MS. The linear relation, accuracy, precision and limits of detection of this method were investigated. **Results** The 6 kinds of elements had good linear relationships in the certain range, and the correlation coefficients were all greater than 0.999. The limits of detection were 0.04-0.4 μg/L. The recovery rates were 84.5%-123.8%, with the relative standard deviations (RSDs) of 1.3%-4.5%. **Conclusion** This method is rapid, accurate and sensitive, which is suitable for the determination of the metal elements in wheat.

KEY WORDS: microwave ashing; inductively coupled plasma-mass spectrometry; metal elements

1 引言

小麦是我国重要的粮食作物之一, 其质量安全关乎国计民生。小麦中微量金属元素含量对人的生命健康有着

重要影响, 很多疾病的发生都与元素含量异常有关^[1-3]。在2016年5月国务院印发的《土壤污染防治行动计划》中, Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn等元素是涉及到农产品的必检项目。因此, 准确分析小麦中的金属元素含量具有重要意义。

*通讯作者: 刘佳, 高级工程师, 主要研究方向为粮油检测。E-mail: 491532709@qq.com

*Corresponding author: LIU Jia, Senior Engineer, China Tianjin Grain & Oil Wholesale Trade Market, No.208, Beishiwujing Road, Hedong District, Tianjin 300171, China. E-mail: 491532709@qq.com

传统的元素检测方法有紫外可见分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)等^[4-11]。其中 ICP-MS 方法具有检出限低、线性范围宽、灵敏度高等优点,可进行多种元素的同时检测。前处理方法有湿法消解、干法消解、微波消解^[12-14]等。微波灰化^[15,16]是一种新型的消解技术,在短时间内能使小麦粉灰化,样品损失小,安全可靠。本文采用微波灰化对小麦进行前处理,应用 ICP-MS 对 Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn 6 种元素同时检测。与传统的检测方法相比,该方法试剂用量少,消解速度快,准确度高,适用于大批样品的多元素同时测定,以期为粮食中的多种元素同时测定提供依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

NexION300X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司); Phoenix 微波灰化炉(美国 CEM 公司); P300 马弗炉(德国 Nabertherm 公司); Multiwave PRO 微波消解仪(奥地利 Anton Paar 公司); LWFS31101T 超纯水系统(美国 PALL 公司); 3100 旋风磨(瑞典 Perten 公司); 瓷坩埚, 20%浸泡过夜, 去离子水冲洗干净。

硝酸(MOS 级, 天津风船化学试剂科技有限公司); 铅 Pb、镉 Cd、铬 Cr、镍 Ni、铜 Cu 和锌 Zn 单元素标准溶液(100 μg/mL, 国家标准物质中心); 调谐溶液(锂 Li、铍 Be、镁 Mg、铁 Fe、铟 In、铈 Ce、铅 Pb、铀 U 混合溶液, 1 ng/mL, 美国 PE 公司); 小麦有证标准物质(国家标准物质中心)。

小麦样品, 来源于企业送检。

2.2 实验方法

2.2.1 ICP-MS 参数

使用 1 ng/mL 调谐液对 ICP-MS 进行调谐优化, 优化后各参数见表 1。

2.2.2 样品前处理

称取 0.5 g 样品放入瓷坩埚进行灰化。微波灰化炉设定温度为 550 °C, 保持 60 min。灰化完成后取出坩埚, 冷

却至室温。残渣用 1 mL 硝酸溶解, 用超纯水定容至 50 mL, 摇匀待测定。

2.2.3 标准曲线的制作

分别吸取各元素标准溶液, 用 2%硝酸稀释, 配制一系列标准混合溶液。其中 Pb、Cd、Cr、Ni 的浓度分别为 0.5、1、2、5、10、50 μg/L, Cu、Zn 的浓度分别为 5、10、20、50、100、500 μg/L。以 2%硝酸为空白, 在优化的仪器条件下测定标准溶液系列及空白, 制作标准曲线, 同时测定样品溶液。

表 1 ICP-MS 的仪器参数
Table 1 Instrument parameters of ICP-MS

| 仪器参数 | 设定值 |
|-----------------|------------|
| 射频功率/W | 1100 |
| 等离子体气流量/(L/min) | 18 |
| 载气流量/(L/min) | 1.2 |
| 辅助气流量/(L/min) | 0.93 |
| 碰撞气 | He |
| 碰撞气流量/(mL/min) | 4.5 |
| 雾化器/雾化室 | 同心雾化器/旋流雾室 |
| 采样锥/截取锥 | 镍/铂锥 |
| 采集模式 | 跳峰 |
| 重复次数 | 3 |

3 结果与分析

3.1 前处理条件的确定

微波灰化炉的灰化温度、灰化时间以及称样量是影响灰化结果的 3 个重要因素。灰化过程中温度过高可能导致部分元素挥发损失, 使结果偏低; 灰化时间过长会增加实验时间, 影响效率; 灰化时间太短或者温度过低都可能造成灰化不完全。取粉碎的小麦样品 0.5 g, 设计几种不同的灰化程序, 并上机测定, 比较不同程序的回收率。结果如表 2 所示。将灰化炉温度设为 550 °C 以上, 保持时间在 60 min 以上, 样品才可完全灰化。当灰化温度设定为 650 °C 及以上时, Pb、Cd、Zn 的回收率较低。考虑节能和节省时间的因素, 最终选择程序 3 为前处理程序。

表 2 微波灰化程序
Table 2 Programme of microwave ashing

| 升温程序 | 设定温度/°C | 保持时间/min | 结果 | 回收率/% | | | | | |
|------|---------|----------|-----|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | | ²⁰⁸ Pb | ¹¹¹ Cd | ⁵² Cr | ⁶⁰ Ni | ⁶³ Cu | ⁶⁶ Zn |
| 1 | 550 | 20 | 不完全 | 74.9 | 77.3 | 78.8 | 73.1 | 70.6 | 81.5 |
| 2 | 550 | 40 | 不完全 | 80.0 | 82.5 | 84.1 | 84.6 | 83.7 | 90.2 |
| 3 | 550 | 60 | 完全 | 104.1 | 96.0 | 91.5 | 97.2 | 103.0 | 101.4 |
| 4 | 550 | 90 | 完全 | 98.2 | 95.4 | 90.8 | 96.5 | 100.6 | 92.0 |
| 5 | 650 | 60 | 完全 | 81.6 | 88.3 | 91.3 | 94.8 | 96.7 | 80.9 |
| 6 | 750 | 60 | 完全 | 69.5 | 72.7 | 82.6 | 88.6 | 82.1 | 75.1 |

前处理的称样量过小, 缺乏代表性, 结果的准确度差; 称样量过大, 可能会导致灰化不完全, 增加灰化时间。为了研究称样量对灰化效果的影响, 分别称取 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 g 样品, 按优化的灰化程序进行处理, 并上机测定, 比较不同称样量的回收率, 结果如表 3 所示。称样量为 1.0 g 和 2.0 g 时, 灰化后残渣加硝酸无法完全溶解。考虑最终样品溶液中的元素浓度, 最终确定称样量为 0.5 g。

表 3 不同称样量得到的回收率

Table 3 Recoveries of the method for different sample weighing

| 称样量/g | 结果 | 回收率/% | | | | | |
|-------|-----|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | ²⁰⁸ Pb | ¹¹¹ Cd | ⁵² Cr | ⁶⁰ Ni | ⁶³ Cu | ⁶⁶ Zn |
| 0.1 | 完全 | 108.7 | 97.1 | 94.2 | 104.6 | 95.4 | 96.3 |
| 0.2 | 完全 | 105.3 | 92.4 | 96.8 | 102.3 | 97.6 | 99.0 |
| 0.5 | 完全 | 104.1 | 96.0 | 91.5 | 97.2 | 103.0 | 101.4 |
| 1.0 | 不完全 | 80.3 | 81.0 | 79.6 | 80.4 | 79.9 | 88.2 |
| 2.0 | 不完全 | 70.2 | 71.9 | 69.8 | 73.2 | 65.0 | 74.1 |

3.2 质谱条件的确定

影响 ICP-MS 仪器灵敏度的主要参数有采样深度、射频功率、载气流量等。采用调谐溶液对仪器进行调试, 使测定离子的灵敏度最高, 氧化物和双电荷产率最低。调谐后的仪器参数见表 1。

在质谱测定中, 待测元素存在不同的同位素可供选择。从信号强、干扰小的角度考虑, 最终确定的测定同位素为 ²⁰⁸Pb、¹¹¹Cd、⁵²Cr、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn。在 STD 模式下测定小麦有证标准物质时, 除 ⁶³Cu 外, 其他 5 种元素的测定结果与证书值符合较好, ⁶³Cu 的测定结果偏低。在 KED 模式下测定, 选用氦气做碰撞气, 6 种元素的测定值均与证书值相符, 因此选择 KED 模式进行测量。

分别将氦气流量设定为 1.5、2.5、3.5、4.5、5.5 mL/min, 观察待测同位素的信噪比, 优化氦气流量, 结果显示氦气流量为 4.5 mL/min 时信噪比最高。最终将氦气流量设置为 4.5 mL/min。

3.3 方法验证

同时测定标准空白溶液 12 次, 以信噪比(S/N)为 3 计算检出限。标准曲线的测定结果和检出限见表 4。结果表明 6 种元素线性关系良好, 检出限在 0.04~0.4 μg/L 之间, 能够满足实验要求。

取样品 6 份按本文方法进行处理并测定, 计算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD), 结果见表 5, 表明方法有较高的精密度。

表 4 各元素的线性范围、线性方程、相关系数和检出限
Table 4 Linear ranges, equations, correlation coefficients and limits of detection

| 元素名称 | 线性范围/(μg/L) | 线性方程 | 相关系数 <i>r</i> | 检出限/(μg/L) |
|-------------------|-------------|--------------|---------------|------------|
| ²⁰⁸ Pb | 0.5~50 | $Y=23441.2X$ | 0.9995 | 0.04 |
| ¹¹¹ Cd | 0.5~50 | $Y=10072.7X$ | 0.9998 | 0.08 |
| ⁵² Cr | 0.5~50 | $Y=3096.7X$ | 0.9996 | 0.18 |
| ⁶⁰ Ni | 0.5~50 | $Y=5812.5X$ | 0.9998 | 0.21 |
| ⁶³ Cu | 5~500 | $Y=10150.9X$ | 0.9997 | 0.08 |
| ⁶⁶ Zn | 5~500 | $Y=2155.6X$ | 0.9996 | 0.4 |

表 5 方法的精密度 ($n=6$)Table 5 Precision of the method ($n=6$)

| 元素名称 | 平均值/(mg/kg) | RSD/% |
|-------------------|-------------|-------|
| ²⁰⁸ Pb | 0.035 | 4.5 |
| ¹¹¹ Cd | 0.025 | 1.8 |
| ⁵² Cr | 0.331 | 3.2 |
| ⁶⁰ Ni | 0.302 | 1.7 |
| ⁶³ Cu | 2.77 | 2.4 |
| ⁶⁶ Zn | 12.61 | 1.3 |

取样品 6 份分别加入 3 个梯度的标准溶液, 进行回收率测定。结果见表 6, 表明方法有较好的回收率。

表 6 方法的回收率 ($n=6$)Table 6 Recoveries of the method ($n=6$)

| 元素名称 | 加标水平/(mg/kg) | 回收率/% |
|-------------------|-----------------|------------|
| ²⁰⁸ Pb | 0.02, 0.05, 0.1 | 97.1~123.8 |
| ¹¹¹ Cd | 0.02, 0.05, 0.1 | 89.3~112.0 |
| ⁵² Cr | 0.1, 0.2, 0.5 | 84.5~92.7 |
| ⁶⁰ Ni | 0.1, 0.2, 0.5 | 95.7~101.2 |
| ⁶³ Cu | 1, 2, 5 | 97.5~109.1 |
| ⁶⁶ Zn | 1, 2, 5 | 96.7~104.8 |

3.4 方法对比

分别取 6 份样品, 用传统干法灰化法和微波消解法进行处理, 并上机测定。计算 6 种元素测定结果的 RSD, 记录每种方法的前处理的总时长和试剂消耗总量, 与本文建立的方法进行比较, 结果见表 7。可见微波灰化法前处理时间最短, 精密度最高, 硝酸的用量较微波消解法更少, 在大批量样品的检测中具有较明显的时间和成本优势。

表7 微波灰化法与传统灰化法、微波消解法的比较 (n=6)
Table 7 Comparison of microwave ashing, conventional ashing and microwave digestion (n=6)

| 前处理方法 | RSD/% | 前处理时间/min | 硝酸用量/mL |
|-------|---------|-----------|---------|
| 微波灰化法 | 1.3~4.5 | 120 | 1 |
| 传统灰化法 | 4.7~9.8 | 420 | / |
| 微波消解法 | 3.2~7.6 | 210 | 5 |

4 结论

本文建立了应用 ICP-MS 同时测定小麦中 Pb、Cd、Cr、Ni、Cu 和 Zn 6 种元素的方法。样品粉碎后用微波灰化进行前处理,然后用 ICP-MS 测定。方法操作简便、准确度高。6 种元素的平均加标回收率在 84.5%~123.8%之间,相对标准偏差在 1.3%~4.5%之间,方法的检出限为 0.04~0.4 μg/L,能够满足小麦中 6 种元素同时分析测定的要求。

参考文献

- [1] 吴坤, 孙秀发. 营养与食品卫生学(第5版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2006.
Wu K, Sun XF. Nutrition and food hygiene (Fifth Ed) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2006.
- [2] 滕葳, 柳琪, 李倩, 等. 重金属污染对农产品的危害与风险评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Teng W, Liu Q, Li Q, et al. The hazard and risk assessment on heavy metal pollution of agricultural products [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [3] 帅俊松, 王琳. 浅谈重金属污染对人体健康的影响及对策[J]. 环境与开发, 2001, 16(4): 62-66.
Shuai JS, Wang L. Discussion on effects on human health and countermeasures of heavy metal pollution [J]. Environ Dev, 2001, 16(4): 62-66.
- [4] 董树国. 浊点萃取-分光光度法测定茶叶中的痕量锌[J]. 光谱实验室, 2011, 28(6): 3125-3128.
Dong SG. Determination of trace zinc in tea by cloud point extraction spectrophotometry [J]. Spectrosc Lab, 2011, 28(6): 3125-3128.
- [5] 萨仁高娃, 马莹, 胡文忠, 等. 原子吸收光谱法测定辣椒及辣椒食品中的微量元素[J]. 食品工业科技, 2013, 33(24): 68-70.
Sa RGW, Ma K, Hu WZ, et al. Determination of trace elements in capsicum and chili foods by atomic absorption spectrometry [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 33(24): 68-70.
- [6] 梁群珍, 黄土炎, 李元尊. 微波消解-氢化物原子荧光光谱法测定罐头食品中锡[J]. 广东微量元素科学, 2012, 19(2): 50-54.
Liang QZ, Huang TY, Li YZ. Determination of tin in canned foods by microwave digestion and hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Guangdong Trace Element Sci, 2012, 19(2): 50-54.
- [7] 陈伟珍, 陈永生, 赖惠琴. 微波消解 ICP-AES 法测定食品中重金属的研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(6): 98-100.
Chen WZ, Chen YS, Lai HQ. Determination of heavy metals in food by microwave digestion ICP-AES [J]. Food Res Dev, 2008, 29(6): 98-100.
- [8] 张宏康, 王中瑗, 蔡斯斯. ICP-MS 测定食品及相关产品中重金属等元素的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(17): 195-200.
Zhang HK, Wang ZY, Cai SS. Research progress of ICP-MS in determination of heavy metal elements in food and relative products [J].

Food Res Dev, 2016, 37(17): 195-200.

- [9] 曾海英, 王家磊, 沈萍萍, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定食品、水产品及动物组织中 33 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(3): 953-961.
Zeng HY, Wang JL, Shen PP, et al. Determination of 33 kinds of metallic elements in food aquatic products and animal tissues by microwave digestion and ICP-MS method [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(3): 953-961.
- [10] 宋敏, 李蓓. 电感耦合等离子体质谱法在食品中重金属检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1045-1049.
Song M, Li B. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in the detection of heavy metals in food [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(5): 1045-1049.
- [11] 吴云静, 黄姗. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定粮食中 6 种元素含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(5): 1136-1141.
Wu YJ, Huang S. Simultaneous detection of 6 kinds of elements in grain by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with microwave digestion method [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(5): 1136-1141.
- [12] 卞金辉, 张晓卫, 倪巍巍. 微波消解/干灰化-分光光度法测定面粉食品中的铝[J]. 化学研究, 2011, 22(2): 61-64.
Bian JH, Zhang XW, Ni WW. Determination of aluminum in flour products by microwave digestion/dry ashing spectrophotometry [J]. Chem Res, 2011, 22(2): 61-64.
- [13] 魏竞智, 段妮. 干、湿法消解-石墨炉原子吸收法测定茶叶中铅镉对比[J]. 广东微量元素科学, 2014, 21(3): 7-12.
Wei JZ, Duan N. Dry digestion and wet digestion-graphite furnace AAS to measure and compared the lead and cadmium in tea-leaves [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2014, 21(3): 7-12.
- [14] 宋洪强, 郝云彬, 吴益春, 等. 原子荧光光度法中湿法消解、微波消解、干灰化前处理法测定水产品中总砷含量的比较[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2010, 29(4): 367-372.
Song HQ, Hao YB, Wu YC, et al. Comparison of wet, microwave digestion and dry ash pretreatment methods for the determination of total arsenic in seafood by atomic fluorescence spectrometer [J]. J Zhejiang Ocean Univ(Nat Sci Ed), 2010, 29(4): 367-372.
- [15] 蒋次清, 王岚, 廖臻, 等. 微波马弗炉测定烟草中灰分的研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(7): 3980, 3996.
Jiang CQ, Wang L, Liao Z, et al. Study on the determination of ash in tobacco by microwave muffle furnace [J]. J Anhui Agric Sci, 2012, 40(7): 3980, 3996.
- [16] 林培喜, 陈东华, 揭永文, 等. 微波灰化 ICP-AES 法测定竹笋中的微量元素研究[J]. 食品工业科技, 2011, (4): 389-390.
Lin PX, Chen DH, Jie YW, et al. Determination of micro metal elements in bamboo by microwave incinerate ICP-AES [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, (4): 389-390.

(责任编辑: 武英华)

作者简介

李旭, 高级工程师, 主要研究方向为粮油检测。
E-mail: 1299128232@qq.com

刘佳, 高级工程师, 主要研究方向为粮油检测。
E-mail: 491532709@qq.com