

微波消解 ICP-MS 测定鲜竹笋中 7 种微量元素^①

姚曦 岳永德^② 汤锋 郭雪峰 王进 荀航

(国际竹藤网络中心 北京市朝阳区望京阜通东大街 8 号 100102)

摘要 建立同时检测鲜竹笋中铬、铜、锌、砷、镉、汞、铅等 7 种元素的分析方法。竹笋样品在硝酸介质中经微波消解,用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测,全定量法采集数据。校准曲线线性良好,相关系数在 0.9937—1.0000 之间;检出限为 0.005—0.202 μg/L;加标回收率在 88.96%—110.5%;精密度假 RSD 小于 6.09%;国家标准样品西红柿叶(GSBZ 51001-94)中几种元素的测定值都在标准范围内。该方法具有灵敏、可靠、快速、准确等优点,适用于竹笋中微量元素的分析测定。

关键词 竹笋;微量元素;电感耦合等离子体-质谱;微波消解

中图分类号:O657.63

文献标识码:B

文章编号:1004-8138(2010)03-190-05

1 引言

竹笋是一种低热量、低脂肪、高营养的森林食品,目前我国竹笋年产量在 300 万吨左右,其中出口创汇达 2 亿美元。为了提高竹笋产量,满足国内、国际市场的需求,笋用竹林的集约栽培面积快速增加,竹林施肥日益普遍。化肥和畜禽粪便中均含有一定量的重金属,尤其是镉(Cd)、铅(Pb)、锌(Zn)和铜(Cu)等,从而可能导致竹笋产品的重金属污染^[1-4]。目前我国蔬菜中重金属含量检测方法中,样品前处理均采用加酸高温消解,检测上多采用原子吸收光谱法或比浊法,方法的灵敏度较差,只能对某一重金属元素进行测定,费时费力^[5-7]。而国际上重金属检测方法的发展趋势是同时快速检测多种重金属元素含量。

电感耦合等离子体质谱技术是 20 世纪 80 年代发展起来的新的无机元素分析测试技术,其特点是可多元素同时分析、分析速度快、检出限低、线性范围极宽,已广泛应用于食品和药品等领域的多元素同时分析^[8-10]。随着电感耦合等离子体质谱仪在国内的逐年增多,其应用也逐渐纳入到国家标准方法中来。如《中国药典》(2005 年版)^[11]将电感耦合等离子体质谱法和原子吸收光谱法并列为测定药品中多种有害元素的标准方法;近年又相继制定了茶叶中稀土元素^[12]、食品中铝元素^[13]的电感耦合等离子体质谱法。

本文采用微波消解处理样品,建立了 ICP-MS 同时测定鲜竹笋中铬、铜、锌、砷、镉、汞、铅等 7 种元素的方法,并对市售 6 个批次鲜笋样品进行了检测,为鲜竹笋中重金属污染检测提供依据。

2 实验部分

2.1 仪器及工作条件

7500a 型电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦科技有限公司),配有四极杆检测器,Barbinton 雾化器;Mars5 微波消解仪(美国 CEM 公司),配有 HP500 中压消解罐;Milli plus 型超纯水处理系

① 国家林业局林业行业标准项目资助基金;国家林业局重点项目(2006-44)资助基金

② 联系人,电话:(010)84789868;E-mail:yueyd@icbr.ac.cn

作者简介:姚曦(1981—),男,北京市人,助理研究员,博士,主要从事植物化学、食品分析工作。

收稿日期:2009-11-30;接受日期:2010-01-16

统,出水电阻率 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (美国密利博公司);BP221 S 分析天平(感量 0.1mg ,德国赛多利斯公司)。

优化后的仪器工作参数见表 1。

表 1 仪器参考条件

参数	设定值	参数	设定值
射频功率(W)	1200	雾化器	Barbinton
载气流速(mL/min)	1.10	采样锥类型	Ni
采样深度(mm)	7.0	分析模式	全定量分析
S/C 温度($^{\circ}\text{C}$)	2	积分时间(0.3s)	同位素
蠕动泵(r/s)	0.1	氧化物(%)	< 0.6
样品提升速度(r/s)	0.5	双电荷(%)	< 1.8

2.2 材料与试剂

HNO_3 、 H_2O_2 均为优级纯试剂;标准储备液: $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 环境混合标准溶液(5% 介质 HNO_3), 内含 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb 等元素(美国 Agilent 公司, Part# 5183-4688); 标准溶液系列: 吸取混合标准溶液, 用 3% HNO_3 配制成 Cu、Zn、As、Cd、Cr、Pb 为 0、2.0、5.0、10.0、50.0、100.0 和 $200.0\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准系列; 汞单元素标准溶液 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ (美国 Agilent 公司, Part# 8500-6941), 配制成 0、0.2、1.0、2.0、5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$; 内标溶液: 由 $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准储备液稀释为 $1\mu\text{g}/\text{mL}$; 调谐液: $10\text{ng}/\text{mL}$ Li、Co、Y、Ce、Tl 混合标准溶液(2% HNO_3 介质)(美国 Agilent 公司, Part# 5184-3566)。实验用水为超纯水。

国家标准样品西红柿叶(GSBZ51001-94): 购自国家标准物质中心。

竹笋: 春笋为毛竹笋, 产自浙江富阳; 冬笋为雷竹笋, 产自浙江杭州。

2.3 样品的制备

准确称取约 1.0g 鲜竹笋, 精确到 0.0001g , 置于微波消解罐中, 分别加入 5.0mL 硝酸、 1.0mL 过氧化氢, 摇匀, 静置 1h 进行预消解, 加盖密封, 放入微波消解炉中按表 2 消解条件操作。消解程序结束后, 待样品冷却至室温, 用超纯水将消解液移至 PET 样品瓶中, 洗涤消解罐内罐及盖子 3—4 次, 洗液合并至 PET 瓶中, 用水定容到 50.00g , 摇匀备用。

每次处理重复 3 次, 空白按相同方法处理。

表 2 微波消解程序

步骤	功率		爬升时间 $t(\text{min})$	控温 $t(^{\circ}\text{C})$	保持时间 $t(\text{min})$
	最大功率(W)	利用率(%)			
1	1200	100	5	130	5
2	1200	100	5	180	15

2.4 方法的评价实验

准确称取 1.0g 鲜竹笋, 添加一定浓度的标准溶液, 按“2.3 节”方法制备样品溶液并以 ICP-MS 检测, 考察方法的精密性及加标回收率。

准确称取国家标准样品西红柿叶 0.3g , 按“2.3 节”方法制备样品溶液并以 ICP-MS 检测, 考察方法的准确性。

采集 6 份市售鲜竹笋样品, 按“2.3 节”方法制备样品溶液并以 ICP-MS 检测, 评价方法的适用性。

3 结果与分析

3.1 线性范围与方法检出限

经初步分析竹笋中各元素的实际含量范围, 考虑到 Cu、Zn 的含量较 Cr、Hg 等其他元素的含量高 1—2 个数量级, 校准曲线的范围又需覆盖样品测定的浓度, 故选择 $0\text{—}200\mu\text{g}/\text{L}$ 的曲线范围作为本研究方法的线性范围; Hg 单标系列的线性范围为 $0\text{—}5\mu\text{g}/\text{L}$ 。

方法的检出限和该方法所选用的空白溶液有关。本方法以体积分数5%的硝酸溶液作为空白溶液。取 11 次平行测定试剂空白溶液(信号强度为 I_0)的标准偏差 σ 及 3 次平行测定一定浓度($\rho, \mu\text{g/L}$)各元素校准溶液(信号强度为 I_s)的结果,按式 $[3\sigma/(I_0 - I_s)] \rho$ 计算方法的检出限。各元素的检出限范围在0.005—0.202 $\mu\text{g/L}$ 之间,结果见表3。

本方法中,各元素标准曲线的线性关系良好,见表3。除 Pb 元素的相关系数是0.9937外,其余均在0.9995—1.0000之间。

表 3 分析元素的同位素、内标元素、检出限及线性

同位素	相关系数	内标元素	线性方程	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
^{53}Cr	1.0000	^{45}Sc	$y = 0.1491x + 3.0343$	0.168
^{63}Cu	0.9998	^{45}Sc	$y = 0.1764x + 1.1798$	0.068
^{65}Zn	0.9999	^{72}Ge	$y = 0.0868x + 1.147$	0.202
^{75}As	1.0000	^{72}Ge	$y = 1.2963x - 0.6388$	0.029
^{111}Cd	1.0000	^{115}In	$y = 0.1889x + 0.7086$	0.009
^{202}Hg	0.9995	^{209}Bi	$y = 0.7527x + 2.040$	0.005
^{208}Pb	0.9937	^{209}Bi	$y = 0.1360x - 2.869$	0.036

3.2 方法的精密度

准确称取鲜竹笋约 1.0g,根据选定的实验条件,平行实验 5 份,测定并计算各元素含量的平均值及RSD,结果见表4。各元素的RSD均小于10%,能满足实验的要求。

表 4 精密度实验结果

($n = 5, \text{ng/g}$)

样品编号	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
1	20.09	1296	10570	29.04	3.403	1.103	53.77
2	19.61	1227	9495	30.95	3.321	0.967	58.79
3	21.08	1340	10200	31.11	3.366	1.009	56.17
4	20.01	1401	10360	32.23	3.291	1.056	53.92
5	19.82	1373	9928	34.29	3.188	1.044	55.16
平均值	20.12	1327	10110.6	31.52	3.308	1.036	53.56
相对标准偏差(%)	2.82	5.15	4.12	6.09	2.36	4.92	3.40

3.3 方法的准确度

3.3.1 加标回收率实验

在竹笋样品中添加7种待测元素,检测加标前后7种元素含量,结果见表5。从表5可以看出,各元素的回收率在88.96%—110.5%内,RSD在5.26%以内,说明方法的回收率和精密度良好,能满足检测的要求。

表 5 竹笋的加标回收率实验

($n = 5$)

元素	添加量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
Cr	10.0	108.8	4.02
Cu	1000	98.47	2.39
Zn	5000	93.66	1.54
As	10.0	88.96	5.26
Cd	1.00	92.98	3.83
Hg	1.00	110.5	3.27
Pb	10.0	90.43	2.18

3.3.2 标准物质的测定

为了考察方法的准确性,在选定实验条件下,对西红柿叶国家标准样品进行了分析,分析结果及各元素标准值列于表6。从表6可以看出,应用本方法对西红柿叶的测定结果与标准值吻合度很

好, $RSD \leq 4.69\%$ 。

表 6 国家标准样品西红柿叶标准值与测定值

(n=5, $\mu\text{g/g}$)

元素	标准值	测定值	相对标准偏差(%)
Cr	ND*	ND	2.97
Cu	21.1 \pm 2.5	22.64	4.02
Zn	36.2 \pm 3.1	33.54	1.76
As	1.05 \pm 0.13	1.066	2.92
Cd	0.82 \pm 0.09	0.76	3.48
Hg	0.140 \pm 0.022	0.118	4.69
Pb	4.97 \pm 0.54	4.637	3.15

* ND: 未检出。

3.4 样品溶液的稳定性

为保证分析结果的准确性,确定样品溶液的存放时间,将制备好的样品溶液置于 0—4℃ 下保存,定期取样,考察样品溶液的稳定性。结果表明:铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)3种元素在 3d 内稳定;铬、砷、汞等元素在第 2d 后即有较大变化(>10%),3d 后检测结果降低 50% 以上;镉(Cd)在第 3d 有一定变化(>10%)(表 7)。其原因可能是所测几种微量元素本身含量较低,样品瓶对几种元素有一定的吸附作用所致。因此供试品溶液需及时测定。

表 7 竹笋样品溶液 3d 内的各元素含量稳定性考察

(ng/g)

时间	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
第 1 天	27.42	286.4	3608	15.37	13.92	0.16	20.05
第 2 天	14.43	291.5	3679	7.55	13.78	0.07	20.41
第 3 天	11.43	273.2	3498	6.48	11.67	0.05	19.39

3.5 实际样品检测

为考察所建方法的实用性,分别采集 6 个批次(春笋、冬笋各 3 个批次)的竹笋样品,按本文推荐方法检测样品中 7 种微量元素含量,测定结果见表 8。结果表明,7 种元素在竹笋中均有检出,Zn 元素含量最为丰富,在 3105—4561ng/g 之间;其次为 Cu,含量在 286.4—720.2ng/g;Cr 为 10.89—28.33ng/g;As、Cd、Pb 含量多数在几个 ng/g 水平,其中 2 个批次冬笋中未检出 As 元素;Hg 元素含量最低,仅为 0.1ng/g 左右。

7 种微量元素在春笋和冬笋中有着一定的差异;春笋中 Cu 含量高于冬笋,Pb 在冬笋中含量稍高;总体上 Zn、Cu 元素的含量均远高于 Cr、As、Cd、Hg、Pb 等元素。参照国内有关蔬菜重金属法规的限量标准^[14],所测元素含量均在安全限量范围内。

表 8 超市鲜笋中 7 种元素的含量测定

(ng/g)

样品编号	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
No. 1 春笋	20.12	649.7	4450	3.11	3.54	0.10	5.68
No. 2 春笋	19.23	633.5	3464	8.91	3.75	0.15	9.30
No. 3 春笋	17.55	720.2	4561	4.08	5.52	0.11	12.49
No. 4 春笋	27.42	286.4	3608	15.37	13.92	0.16	20.05
No. 5 春笋	10.89	326.5	3233	ND*	0.96	0.15	11.13
No. 6 春笋	28.33	310.7	3105	ND*	1.17	0.12	17.60

* ND: 未检出。

4 结论

本文建立了同时检测鲜竹笋中 7 种微量元素含量的方法,样品经微波消解,ICP-MS 同时测定鲜竹笋中 7 种微量元素的含量,以国家标准物质西红柿叶进行方法验证。测定结果表明,该方法具有测量准确度高、数据可靠的优点,且操作简便、快速,可用于大批量样品中多元素含量的同时测定。

重金属超标是影响竹笋食用安全性及进入国际市场的制约因素之一。从本文的测定结果来看,各批次竹笋中金属元素含量均在有关限量范围内。铜和锌普遍微量存在于各种食物中,微量的铜和

锌为人的正常生理代谢所必需,食品卫生限量标准中一般均不作特别标注,但是过量摄入时则易引起中毒。根据鲜竹笋出口要求,按我国相关标准规定,铜在蔬菜中限量标准(GB 5009.13)为 $\leq 10\text{mg/kg}$;锌在蔬菜中限量标准(GB 13106-1991)为 $\leq 20\text{mg/kg}$ 。本次所测 Cu、Zn 及其他重金属元素的含量均在最高限制范围内。

参考文献

- [1] 熊礼明. 施肥与植物的重金属吸收[J]. 农业环境保护, 1993, 12(5): 217—222.
- [2] 高强, 刘淑霞, 王宇等. 施肥对农业生态环境的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2000, 22(专刊): 106—112.
- [3] 高定, 陈同斌, 刘斌等. 我国畜禽养殖业粪便污染风险与控制策略[J]. 地理研究, 2007, 25(2): 311—319.
- [4] 张维理, 武淑霞, 冀宏杰等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策[J]. 中国农业科学, 2004, 37(7): 1008—1017.
- [5] 中华人民共和国国家标准. 食品中铅的测定[S]. GB/T5009.12-2003. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [6] 中华人民共和国国家标准. 食品中铜的测定[S]. GB/T5009.13-2003. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [7] 中华人民共和国国家标准. 食品中镉的测定[S]. GB/T5009.15-2003. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [8] 吴莉, 胡明芬. ICP-MS 法测定中成药中微量砷铅镉和汞[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(4): 525—526.
- [9] 梁沛, 胡斌, 陈浩等. 微波消解/ICP-MS 法测定中草药中痕量元素的研究[J]. 光谱实验室, 2001, 18(4): 509—512.
- [10] 杨振宇, 唐建民. 开放式微波消化-ICP-MS 法快速测定食品中多种微量元素[J]. 光谱实验室, 2005, 22(2): 322—327.
- [11] 国家药典委员会. 中国药典[M]. 附录 IXB. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [12] 中华人民共和国国家标准. 茶叶中稀土元素的测定电感耦合等离子体质谱法[S]. GB/T 22290-2008. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [13] 中华人民共和国国家标准. 食品中铝的测定电感耦合等离子体质谱法[S]. GB/T 23374-2009. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] 中华人民共和国国家标准. 食品中污染物的限量[S]. GB 2762-2005. 北京: 中国标准出版社, 2005.

Determination of Seven Trace Elements in Bamboo Shoots by Microwave Digestion ICP-MS

YAO Xi YUE Yong-De TANG Feng GUO Xue-Feng WANG Jin XUN Hang
(International Centre for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, P. R. China)

Abstract A method for simultaneous analysis of seven elements (Cr, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb) in bamboo shoot were established. The samples were pretreated through microwave digestion system with nitric acid solution, and then determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). A good linearity of calibration curves was obtained, the correlative coefficients were 0.9937—1.0000. The limits of detection were between $0.005\mu\text{g/L}$ and $0.202\mu\text{g/L}$. The average spiked recoveries ranged from 88.96% to 110.5%. RSD was less than 6.09% and the analytical results of national tomato leaf standard (GSBZ 51001-94) showed acceptable agreement with the certified values. This method is sensitive, reliable, rapid and accurate for the multi-elements determination of bamboo shoot by ICP-MS.

Key words Bamboo Shoot; Trace Element; ICP-MS; Microwave Digestion

欢迎有敬业精神的同志自荐为本刊编委

本刊编委产生的方式有三种: 自荐、推荐和聘请, 自荐是本刊提倡的方式。凡不计报酬、乐意献身于科技期刊出版事业、基本具有副高级以上技术职称、对本刊有所贡献的同志, 都可以自荐为本刊编委。

自荐者, 请将本人简历发至《光谱实验室》编辑部电子邮箱: gpsys@263.net

《光谱实验室》编辑部