

文章编号: 0254 - 5357(2013)03 - 0415 - 05

ICP - MS 测定蔬菜样品中重金属元素的两种微波消解前处理方法

黄晓纯¹, 刘昌弘², 张军¹, 董泳秀¹, 刘文华¹, 赵秋香¹, 李锡坤¹

(1. 广东省物料实验检测中心, 广东 广州 510080; 2. 暨南大学, 广东 广州 510632)

摘要:微波消解法是处理生物样品的主要技术,但存在处理效率不高等问题还有待进一步研究。本文采用高压低通量(12位)和低压高通量(41位)微波消解法对蔬菜样品进行前处理,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定砷、镉、铬、铜、镍、铅和锌,氢化物发生-冷原子荧光光谱法(HG-CAFS)测定汞。采用两种前处理方法消解标准物质 GBW 10010(大米)和 GBW 10014(圆白菜),ICP-MS 的测定值与标准值基本吻合,全流程加标回收率为 91.5% ~ 103.8%;用于测定 GBW 10010 和 GBW 10014,因 GBW 10010 中铬、铅、砷,GBW 10014 中砷的含量较低,测定值与标准值的相对误差较大;其余元素的测定值与标准值基本相符,表明两种前处理方法均能满足分析要求。但在保证测定结果质量的前提下,低压高通量微波消解处理样品,试剂用量少,单次样品处理量大,更加适合大批量生物样品的前处理。

关键词:蔬菜样品;重金属元素;高压低通量微波消解;低压高通量微波消解;电感耦合等离子体质谱法;氢化物发生-冷原子荧光光谱法

中图分类号: O657.63; O652.4

文献标识码: A

近年来农业环境污染日益成为全社会关注的焦点问题^[1-2]。例如蔬菜的质量安全直接关系到人们的身体健康,其中 As、Hg 和 Cd 等重金属元素的分析结果对蔬菜的质量控制起着关键性的作用。而蔬菜样品的前处理过程是确保重金属含量准确测定的先决条件,不同前处理方法对测定的准确性、重复性影响较大^[3-4]。

常见的生物样消解方法有干灰化法和湿法消解法。干灰化法操作相对简单,但炭化处理和高温灰化处理所需时间较长,容易造成部分易挥发元素(如 As、Hg 和 Se 等)的损失^[5-6]。湿法消解不易损失金属元素,但处理过程中需使用大量的混合酸,对环境污染大,且易产生爆沸,导致空白值偏高容易引起误差,使精密度略低^[7-8]。微波消解是处理生物样品的主要技术^[9]。特别是低压高通量的微波消解法使用体积小、结构简单的消解罐,具有单次消解样品数量多(高通量)、所需样品量少、用酸量更少等优点成为研究热点^[10-12]。而高压低通量微波消解法采用密封消解罐,利用消解过程中产生的气体形成高压环境,一般认为高压消解得更加完全,也

是目前报道较多的方法^[13-15];但单次处理样品数量少(低通量),所用试剂较多,样品处理效率不高。

在已报道的文献中,主要是比较微波消解法与其他方法的差异^[3],或者是研究微波消解法对测试结果的影响^[10]。本文采用高压低通量和低压高通量两种不同的微波消解方式对蔬菜样品进行前处理,电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)和氢化物发生-冷原子荧光光谱法(HG-CAFS)测定其中 As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 和 Hg 等 8 种重金属元素,并对两种微波消解方法的处理效果进行对比,从而选择合适的样品处理方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ELAN DRC - e 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作条件为:射频功率 1150 W,雾化气流量 0.89 L/min,辅助气流量 1.20 L/min,等离子气流量 15 L/min,透镜电压 7.50 V,模拟电压 - 2000 V,脉冲电压 1250 V,扫描方式为跳峰扫描,测量方式为模拟 + 脉冲,重复次数 3 次。

收稿日期: 2012 - 07 - 26; 接受日期: 2012 - 11 - 19

基金项目: 广东省财政地质专项(2011208)

作者简介: 黄晓纯, 硕士研究生, 主要从事岩石矿物和生物样品的分析工作。E-mail: skiety@126.com。

AFS-8800 全自动双道原子荧光光度计(北京海光仪器公司),汞空心阴极灯。仪器工作条件为:负高压 240 V,总电流 30 mA,载气流量 300 mL/min,屏蔽气流量 800 mL/min,原子化器高度 8 mm,读数时间 18 s,冷原子法测定。

ETHOS1 微波消解系统(配 12 位和 41 位改性聚四氟乙烯消解罐,意大利 Milestone 公司)。

所有器皿均用 20% 的硝酸浸泡,用高纯水冲洗备用。

1.2 标准溶液和主要试剂

As、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 混合标准溶液(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$);Hg 标准溶液(中国计量科学研究院国家标准物质研究中心,1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)。

大米标准物质 GBW 10010 和圆白菜标准物质 GBW 10014(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

硼氢化钾(分析纯,天津市福晨化学试剂厂):使用时现配制成 5 mg/L 溶液(2 mg/L 氢氧化钾介质)。

氢氧化钾(分析纯,广州化学试剂厂)。

硝酸(电子级,德国)。

30% 过氧化氢(优级纯,广州化学试剂厂)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

将新鲜采集的小白菜样品用自来水将表面的泥土冲洗干净,再用高纯水漂洗,阴干,用不锈钢刀切碎。将切碎的样品置于陶瓷研钵中,加入高纯液氮(纯度 $\geq 99.999\%$)后进行人工粉碎研磨,研磨好的样品装入聚乙烯塑料样品瓶中,-4 $^{\circ}\text{C}$ 下密封保存备用。

1.3.2 样品的消解

高压低通量消解法(12 位):准确称取制备好的蔬菜样品 4.0000 g 于消解罐中,加入 8.0 mL 浓硝酸、2.0 mL 30% 过氧化氢,旋紧高压罐。将消解罐对称地摆放在微波消解系统的消解转盘中,按照表 1 的消解程序进行消解,消解完毕后冷却至室温,取出消解罐,将样品转移至 50.0 mL 容量瓶中,定容,摇匀后待测。

低压高通量消解法(41 位):准确称取制备好的蔬菜样品 2.0000 g 于消解罐中,加入 4.0 mL 浓硝酸、1.0 mL 30% 过氧化氢,盖好内外盖,将消解罐对称地摆放于微波消解系统的消解转盘中。按照表 1 的消解程序进行消解,消解完毕后冷却至室温,取出消解罐,将样品转移至 25.0 mL 试管中定容,摇匀后待测。

因标准物质 GBW 10010(大米)和 GBW 10014(圆白菜)为已脱水的干燥样品,消解时称样量做适当调整,两种微波消解法称取的标准物质均为 0.2000 g。

表 1 微波消解程序

Table 1 Procedures of microwave digestion

步骤	消解时间 t/min		消解功率 P/W		消解温度 $\theta/^{\circ}\text{C}$	
	高压	低压	高压	低压	高压	低压
1	10(升温)	10(升温)	1500	1500	120	120
2	5(保温)	5(保温)	1500	1500	120	120
3	5(升温)	10(升温)	1500	1500	160	150
4	10(保温)	5(保温)	1500	1500	160	150
5	5(升温)	10(升温)	1500	1500	200	175
6	20(保温)	20(保温)	1500	1500	200	175

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

配制 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb 混合标准曲线浓度为 0、5、10、20、50、100 $\mu\text{g}/\text{L}$,Hg 的标准曲线浓度为 0.00、0.10、0.20、0.40、0.80、1.00 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。所得标准曲线的线性范围、线性回归方程及相关系数见表 2,在选定的浓度范围内,标准曲线的相关系数均大于 0.9990,各元素浓度与离子强度或荧光强度均呈良好的线性关系。

表 2 线性范围、线性回归方程及相关系数

Table 2 Linearity ranges, linear regression equations and correlation coefficients

元素	线性方程	相关系数	线性范围 $\rho_{\text{B}}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Cr	$y = 4.8947 \times 10^3 x$	0.9999	0~100
Ni	$y = 1.7185 \times 10^3 x$	0.9999	0~100
Cu	$y = 4.2695 \times 10^3 x$	1.0000	0~100
Zn	$y = 0.9184 \times 10^3 x$	0.9999	0~100
As	$y = 0.9588 \times 10^3 x$	0.9999	0~100
Cd	$y = 3.0284 \times 10^3 x$	0.9999	0~100
Pb	$y = 9.7697 \times 10^3 x$	0.9999	0~100
Hg	$y = 1.2385 \times 10^3 x - 14.059$	0.9995	0~1.00

2.2 方法加标回收率

为了检验两种方法处理植物样品的准确性,消解前在样品中加入一定量的标准溶液,待消解完成后计算标准溶液的回收情况。按 1.3 节方法,准确称取小白菜样品,在样品中加入适量标准溶液进行加标回收试验。高压低通量和低压高通量两种微波消解法所加入的 7 种元素(不包括 Hg)混合标准溶

液的浓度分别为 2.0 mg/L 和 1.0 mg/L。Hg 的加标回收率试验所使用的标准溶液浓度为 10.0 $\mu\text{g/L}$, 高压低通量和低压高通量两种微波消解法加

入的 Hg 标准溶液体积分别为 2.0 mL 和 1.0 mL, 具体加标浓度见表 3。从表 3 可看出, 样品中 8 种重金属元素的加标回收率均在 91.5% ~ 103.8%。

表3 加标回收试验

Table 3 Recovery test of the method

元素	高压低通量微波消解法				低压高通量微波消解法			
	加标前 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标浓度 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标后 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%	加标前 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标浓度 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	加标后 $\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	回收率/%
Cr	117.6	80.0	200.0	103.0	128.8	80.0	207.3	98.1
Ni	27.2	20.0	45.5	91.5	30.4	20.0	50.9	102.5
Cu	45.6	40.0	85.2	99.0	54.4	40.0	93.0	96.5
Zn	149.6	80.0	232.6	103.8	138.4	80.0	215.7	96.6
As	20.8	20.0	40.6	99.0	23.2	20.0	43.2	100.0
Cd	7.36	4.0	11.3	98.5	7.44	4.0	11.4	99.0
Pb	30.4	20.0	49.2	94.0	24.0	20.0	42.5	92.5
Hg	0.438	0.4	0.849	102.8	0.419	0.4	0.791	93.0

注: 测定时溶液浓度超过标准曲线的元素做适量稀释。

2.3 方法准确度和精密度

高压低通量微波消解法共有 12 位消解罐, 每次消解扣除空白样、标准物质和加标样, 共消解 3 个样品(包括双样)。低压高通量微波消解法有 41 位消解罐, 扣除空白样、标准物质和加标样, 每次消解至少可消解 15 个样品(包括双样)。

为了进一步考察两种消解方法的准确度与精密度, 采用高压低通量与低压高通量微波消解法对标准物质 GBW 10010(大米)和 GBW 10014(圆白菜)平行处理 3 次, 在优化的仪器条件下每份试样溶液测定 3 次, 取其平均值作为测定结果, 计算相对误差(RE)和相对标准偏差(RSD)。其中 Zn 在溶液中浓度较高, 稀释 1 倍后测定。

从表 4 可以看出, 采用两种前处理方法的标准物质中 8 种元素, 除 GBW 10010 中 Cr、Pb、As, GBW 10014 中的 As 含量较低, 测定值与标准值的相对误差较大; 其余测定值与标准值基本吻合, 无明显差异, 对有标准值的元素其相对误差均小于 10%, 8 种元素的相对标准偏差均小于 4%。表 5 列出抽取的 3 份小白菜样品分别用高压低通量和低压高通量微波消解法处理后的测定结果, 可以看出, 两种不同的微波消解方式的测定结果基本一致。

以上结果表明, 两种前处理方法均具有较好的准确度和精密度, 在保证测定结果质量的前提下, 低压高通量微波消解法用酸量更少, 分析样品量更多, 更加适合大批量蔬菜样的前处理, 有效提高样品的处理效率。

表4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the elements

标准物质 编号	元素	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		RE/%		RSD/%		
		标准值	高压 消解	低压 消解	高压 消解	低压 消解	高压 消解	低压 消解
GBW 10010 (大米)	Cr	(0.09)	0.04	0.03	-55.56	-66.67	3.25	2.45
	Ni	0.27 ± 0.02	0.27	0.26	0.00	-3.70	2.14	0.41
	Cu	4.9 ± 0.3	4.75	5.00	-3.06	2.04	1.21	0.74
	Zn	23 ± 2	21.0	21.5	-8.70	-6.52	1.65	1.12
	As	0.102 ± 0.008	0.097	0.101	-4.90	-0.98	2.34	2.34
	Cd*	87 ± 5	86.9	87.0	-0.11	0	0.21	0.26
GBW 10014 (圆白菜)	Pb	0.08 ± 0.03	0.09	0.08	12.50	0	1.56	2.15
	Hg*	5.3 ± 0.5	5.01	5.33	-5.47	0.57	1.20	0.25
	Cr	1.8 ± 0.3	1.77	1.79	-1.67	-0.56	2.15	1.21
	Ni	0.93 ± 0.10	0.92	0.94	-1.08	1.08	2.90	0.32
	Cu	2.7 ± 0.2	2.5	2.6	-7.41	-3.70	1.85	1.23
	Zn	262	26.6	25.7	2.31	-1.15	1.53	1.03
	As	0.062 ± 0.014	0.075	0.062	20.97	0	2.65	2.52
	Cd*	356	36.5	34.0	4.29	-2.86	0.16	0.21
Pb	0.19 ± 0.03	0.18	0.18	-5.26	-5.26	0.81	2.69	
Hg*	10.9 ± 1.6	10.5	10.6	-3.67	-2.75	0.56	0.67	

注: 带 * 元素单位为 $\mu\text{g/kg}$, 括号内的数据为参考值。

表5 高压低通量和低压高通量消解法的测定结果

Table 5 Analytical results of the elements in vegetables with high pressure and low pressure microwave digestion methods

样品 编号	消解方式	$w_B/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						$w(\text{Hg})/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	
		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd		Pb
1	高压低通量	1.47	0.34	0.57	1.87	0.26	0.092	0.38	5.47
	低压高通量	1.61	0.38	0.68	1.73	0.29	0.093	0.30	5.24
2	高压低通量	1.21	0.18	0.42	1.38	0.042	0.83	0.54	3.51
	低压高通量	1.33	0.19	0.45	1.54	0.041	0.91	0.58	3.60
3	高压低通量	0.63	0.13	0.40	1.30	0.026	0.42	0.22	2.13
	低压高通量	0.64	0.14	0.47	1.61	0.026	0.51	0.23	2.67

注: 测定时溶液浓度超过标准曲线的元素进行适量稀释。

3 结语

本文采用高压低通量和低压高通量微波消解法处理蔬菜样品,并运用 ICP-MS 和 HG-CAFS 测定样品中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 和 Hg 的含量,结果表明两种微波消解方式的测定结果均能满足分析要求。虽然高压低通量微波消解法由于密闭高压环境,对难消解的矿石等样品具有较好的消解效果;但对于生物样品,低压高通量微波消解法的测定结果基本与高压消解法吻合,且用酸量少,符合环保、节能的工作理念,单次样品处理量大,提高了微波消解法处理样品的效率,是处理大批量生物样品更好的选择。

4 参考文献

- [1] 史贵涛,陈振楼,李海雯,王利,许世远. 城市土壤重金属污染研究现状与趋势[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(6): 9-12.
- [2] Hu X F, Wu H X, Zhang G Y, Fang S Q, Wu C J. Impact of urbanization on Shanghai's soil environmental quality [J]. *Pedosphere*, 2004, 14(2): 151-158.
- [3] 乔爱香,曹磊,江冶,赵斌,汤志云. 干法灰化和微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中 22 个主次量元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 29-33.
- [4] Malusiewicz H, Koprás M. Methods for improving the sensitivity in atom trapping flame atomic: Analytical scheme for the direct determination of trace elements in beer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997(12): 1287-1291.
- [5] 管仕栓,杨明峰,刘丁伟,程传玲,汪文良,刘艳芳,姚二民. 不同消解方法对卷烟烟丝及滤嘴中 Mn 和 Cu 含量的影响[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(8): 1689-1692.
- [6] 孙长霞,张美婷,刘海学. 预处理方法对测定芥菜中金属元素含量的影响[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(8): 62-64.
- [7] Yaman M, Durak M, Bakirdere S. Comparison of dry, wet, and microwave ashing methods for the determination of Al, Zn and Fe in yogurt samples by atomic absorption spectrometry [J]. *Spectroscopy Letters*, 2005, 38(4-5): 405-417.
- [8] 潘钢,张勇,周磊,杨远航. 测定川芎中有害金属元素的三种样品前处理方法的比较试验[J]. 理化检验: 化学分册, 2010, 46(4): 404-406.
- [9] 朱利中,威文彬. 微波消解技术在分析中的应用[J]. 冶金分析, 1995, 15(1): 25-33.
- [10] Wang H, Liu Y. The mineral content of *Rhizoma cyperi* after microwave-assisted digestion and determination by AAS [J]. *Spectroscopy Letters*, 2010, 43(3): 149-154.
- [11] 田宝珍,曹福苍,雷鹏举,曲久辉. 微波消解制样技术用于生物样品微量分析的研究[J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(3): 15-20.
- [12] 和丽忠,杜丽娟,严红梅,陈锦玉,黎其万. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定黑木耳中铅、镉、砷、铜、锌和铬[J]. 光谱实验室, 2012, 29(1): 435-438.
- [13] 寇兴明,徐敏,顾永祚. 微波消解/ICP-MS 法测定川黄柏中微量重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1197-1200.
- [14] Zhang H Y, Zheng Y, Hu H T, Qi J Y. Comparison of digestion methods for analysis of heavy metals in MSWI bottom ash [J]. *Key Engineering Materials*, 2011, 10(474-476): 1075-1080.
- [15] 肖振林,杨立红. 高压微波消解-原子吸收光谱法测定葡萄中金属元素[J]. 江西农业学报, 2010, 22(4): 99-101.

Two Microwave Digestion Pretreatment Methods for Determination of Heavy Metals in Vegetable Samples

HUANG Xiao-chun¹, LIU Chang-hong², ZHANG Jun¹, DONG Yong-xiu¹, LIU Wen-hua¹, ZHAO Qiu-xiang¹, LI Xi-kun¹

(1. Material Testing Center of Guangdong Province, Guangzhou 510080, China;

2. Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Microwave digestion technology is a relatively recent method for processing biological samples, but there are some problems, such as low efficiency, which require further study. As described in this paper, vegetables were decomposed by two different microwave digestion methods of high pressure low flux and low pressure high flux microwave digestion. The contents of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the sample solutions were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), and contents of Hg by Hydride Generation-Cold Atomic Fluorescence Spectrometry (HG-CAFS). As shown by the experimental results, the measured value of National Standard Reference Materials is in agreement with the certified values by the two different methods. The relative errors of the two methods were less than 21%, the relative standard deviation was less than 4% and the recovery ratios were 91.5% – 103.8%. Low pressure high flux microwave digestion method is a better method of sample dissolution for large quantities of biological sample analysis because it improves the efficiency of sample digestion.

Key words: vegetable samples; heavy metal elements; high pressure low throughput microwave digestion; low pressure high throughput microwave digestion; Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometry; Hydride Generation-Cold Atomic Fluorescence Spectrometry

资质认定地矿行业评审组转发国家认监委 2013年实验室能力验证计划

近日,国家资质认定(计量认证)地矿行业评审组转发了国家认监委2013年实验室能力验证计划,要求地矿行业获证实验室取得A类和B类项目检测资质的实验室应按照国家认监委的要求积极报名参加。相关计划内容已在国家认监委网站公布,其中A类项目“钨、锡矿石化学成分分析”(CNCA-13-A14)能力验证项目由国家地质实验测试中心承担,相关报名事宜将在2013年5月

公布,欢迎其他实验室参加。

请关注国家认监委网站(<http://www.cnca.gov.cn>)和国家地质实验测试中心网站(<http://nrcga.cags.ac.cn>)的能力验证通知。

中国计量测试协会地质矿产实验测试分会
2013年4月9日