

# ICPMS-2030 测定芹菜中多种金属元素

## ICPMS-032

**摘要：**参考 GB5009.268-2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》标准，采用微波消解样品前处理方法，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了芹菜中 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Ni 和 Fe 等 20 种金属元素含量。结果表明，该方法具有灵敏度高，检出限低 (0.017~2.16 mg/kg)，精密度高 (RSD≤4.0%)，测定结果与芹菜标准参考物质 (GBW(E)10048) 标准值吻合，该方法适用于蔬菜中多元素检测。

**关键词：**食品 芹菜 ICPMS-2030 金属元素

随着经济的飞速发展，工业污染越来越严重，工厂未经处理排污情况依然难控，污水灌溉和污泥施用造成土壤中重金属元素的积累。蔬菜主要通过根系从土壤中吸收、富集重金属，从而间接造成了蔬菜的重金属污染。蔬菜中积累的重金属可通过食物链进入人体，给人类健康带来潜在的危害。在人们对农产品质量安全日益关注的情况下，对蔬菜重金属的检测尤为重要。

以往蔬菜中重金属检测方法有比色法、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、

ICP-AES 法，前 4 种方法须单个元素逐一分析，测定速度慢，效率低，ICP-AES 法对于汞、镉、砷等元素的检出能力低，灵敏度不够。

ICP-MS 具有灵敏度高、抗干扰能力强、线性范围宽、可同时进行多元素分析等优点，在元素分析领域的应用进展迅速。本文 GB5009.268-2016 标准，采用微波消解样品，使用 ICP-MS 测定芹菜中 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Ni 和 Fe 等 20 种金属元素含量。该方法可适用于各类蔬菜大批量样品中多种元素同时检测。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪

### 1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿分别为塑料或玻璃材质，使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO<sub>3</sub> 为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

### 1.3 样品的前处理

样品于 80℃ 烘 4 h 后用于测试，称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 试样于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 6 mL HNO<sub>3</sub>，盖上消解罐盖，放入微波消解仪中按照表 1 程序消解。消解结束后冷却至室温，打开密闭消解罐，转移至 50 mL 烧杯中置于电热板上加热赶酸，待完成后，使用去离子定容至 25 mL 容量瓶中。同法制作样品空白。

表1 微波消解程序

| 阶段 | 升温时间/min | 温度/℃ | 保持时间/min |
|----|----------|------|----------|
| 1  | 10       | 120  | 10       |
| 2  | 10       | 180  | 30       |

#### 1.4 仪器参数

|                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 等离子体参数:            | 雾化器类型: 同心         |
| 高频功率: 1.2 kW       | 雾室温度: 5°C         |
| 辅助气流速: 1.1 L/min   | 高频频率: 27.12 MHz   |
| 炬管类型: Mini         | 碰撞池参数:            |
| 雾化室: 旋流            | 碰撞气种类: He         |
| 采样深度: 5.0 mm       | 池电压: -21 V        |
| 等离子体气流速: 8.0 L/min | 碰撞气流速: 6.0 mL/min |
| 载气流速: 0.7 L/min    | 能量过滤器电压: 7.0V     |

## 结果与讨论

#### 2.1 标准曲线溶液配制

使用 20% $\text{HNO}_3$  配制 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Ni、Fe 等 20 种元素的标准曲线溶液，配制浓度如表 2 所示。配制汞标准曲线时，需加入汞标准稳定剂：取 2mL 金元素 (Au) 溶液，用硝酸溶液 (5+95) 稀释至 1000 mL，终浓度为 2 mg/L 用于汞标准溶液的配制。内标溶液为  $^{185}\text{Re}$ 、 $^{72}\text{Rh}$ 、 $^{103}\text{Ge}$  及  $^{45}\text{Sc}$ ，浓度为 200  $\mu\text{g/L}$ ，内标采用在线加标。

表2 标准溶液浓度及分析质量数

| 元素 | 质量数<br>(amu) | 标准曲线浓度( $\mu\text{g/L}$ ) |      |      |      |      |      |
|----|--------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|    |              | STD1                      | STD2 | STD3 | STD4 | STD5 | STD6 |
| As | 75           | 0.00                      | 0.5  | 2.0  | 5.0  | 20.0 | 50.0 |
| Ba | 137          | 0.00                      | 5.0  | 20.0 | 50.0 | 200  | 500  |
| Cd | 111          | 0.00                      | 0.2  | 0.5  | 2.0  | 5.0  | 20.0 |
| Co | 59           | 0.00                      | 0.6  | 2.4  | 6.0  | 24.0 | 60.0 |
| Cr | 52           | 0.00                      | 0.6  | 2.4  | 6.0  | 24.0 | 60.0 |
| Cu | 65           | 0.00                      | 2.0  | 5.0  | 25.0 | 75.0 | 250  |
| Fe | 56           | 0.00                      | 50.0 | 200  | 500  | 2000 | 5000 |
| Hg | 202          | 0.00                      | 0.2  | 1.0  | 4.0  |      |      |
| K  | 39           | 0.00                      | 50.0 | 200  | 500  | 2000 | 5000 |
| Mg | 24           | 0.00                      | 20   | 50.0 | 200  | 500  | 2000 |
| Mn | 55           | 0.00                      | 5.0  | 20.0 | 50.0 | 200  | 500  |
| Mo | 95           | 0.00                      | 0.5  | 2.0  | 5.0  | 20.0 | 50.0 |
| Na | 23           | 0.00                      | 50.0 | 200  | 500  | 2000 | 5000 |
| Ni | 60           | 0.00                      | 0.6  | 2.4  | 6.0  | 24.0 | 60.0 |
| Pb | 208          | 0.00                      | 0.5  | 2.0  | 5.0  | 20.0 | 50.0 |
| Sb | 123          | 0.00                      | 0.1  | 0.2  | 0.5  | 2.0  | 5.0  |
| Sr | 88           | 0.00                      | 0.5  | 2.0  | 5.0  | 20.0 | 50.0 |
| Tl | 205          | 0.00                      | 0.1  | 0.2  | 0.5  | 2.0  | 5.0  |
| V  | 51           | 0.00                      | 0.2  | 0.5  | 2.0  | 5.0  | 20.0 |
| Zn | 65           | 0.00                      | 5.0  | 20.0 | 50.0 | 200  | 500  |

2.2 部分元素标准曲线如下:

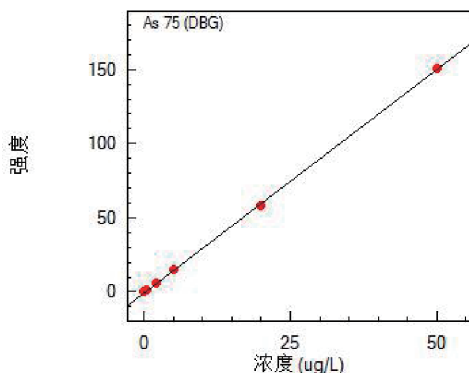


图1 As元素的标准曲线  $r=0.9999$

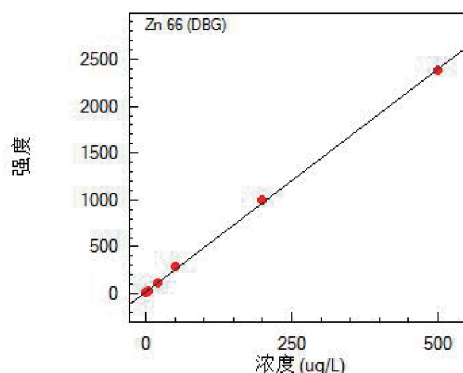


图2 Zn元素的标准曲线  $r=0.9998$

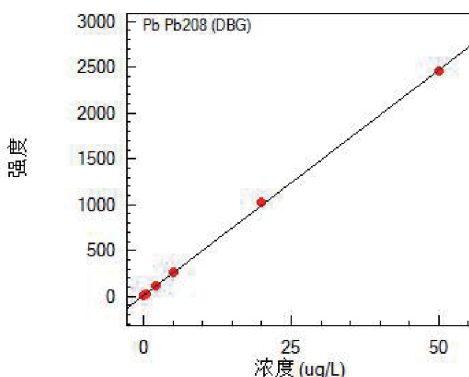


图3 Pb元素的标准曲线  $r=0.9999$

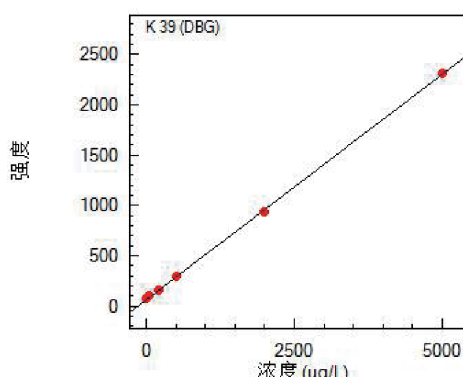


图4 K元素的标准曲线  $r=0.9999$

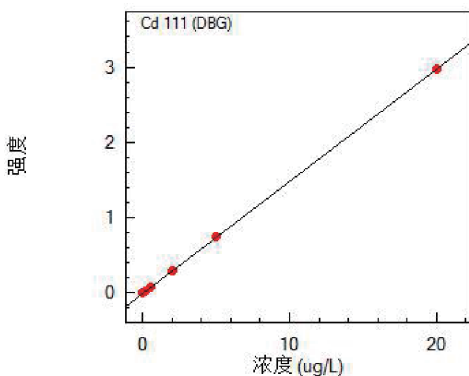


图5 Cd元素的标准曲线  $r=1.0000$

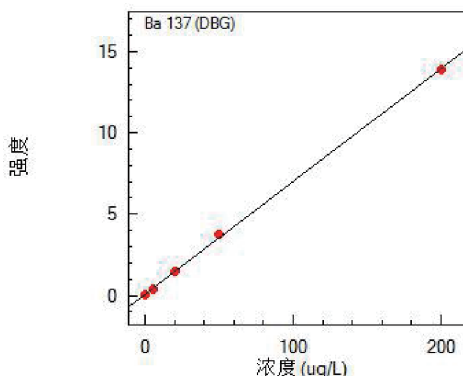


图6 Ba元素的标准曲线  $r=0.9999$

2.3 部分元素质量轮廓图

质谱分析存在着同量异位素干扰、多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰和基体干扰等多种类型的干扰因素。ICPMS-2030 的八极杆碰撞池通过引入氦气碰撞,可以有效地消除多原子离子干扰、难熔氧化物干扰、双电荷离子干扰。当分析结果异常,需要经验去识别甄选时,岛津 LabSolutions ICPMS 软件具有独特的“诊断助手”功能,可根据各元素的质量灵敏度、等效背景浓度、干扰情况等因素综合判断,对结果做出“Best”,“Good”和“NG”的判断,并给出相应的诊断依据,可大大提高分析效率并保证分析结果的准确性。

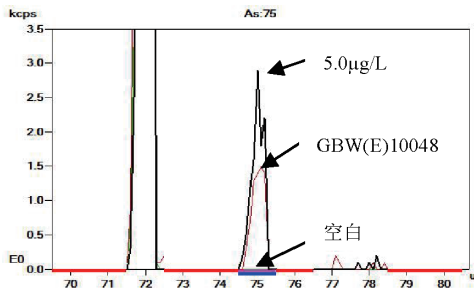


图7 As元素质量轮廓图

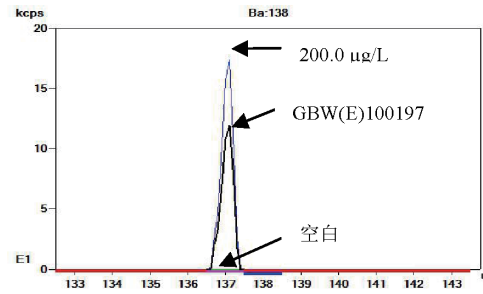


图8 Ba元素质量轮廓图

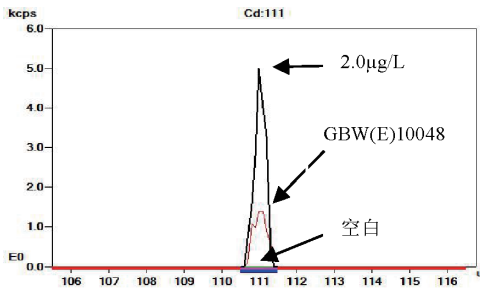


图9 Cd元素质量轮廓图

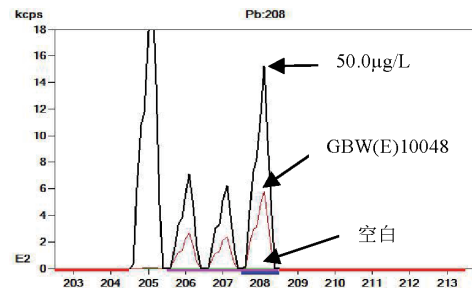


图10 Pb元素质量轮廓图

#### 2.4 汞记忆效应

使用 ICP-MS 测定汞标准溶液时，记忆效应很强，很难清洗。岛津 ICP-MS 2030 采用惰性管路系统，在样品测定及标准溶液加入一定量的汞标准稳定剂（金溶液，浓度为 2 mg/L）时，吸附明显降低，进样时的正常清洗就可有效清除进样系统中的残留汞。采用 2.00 µg/L 的汞标准溶液连续进样 10 次，结果分别为：2.03、2.00、1.99、2.01、1.98、2.00、1.98、2.03、2.02、2.00 µg/L，结果满意。

同时在进样 2.00 µg/L 的汞标准溶液后，采用 5% 硝酸空白溶液进行测定，检测 ICP-MS 2030 对汞的记忆效应测定，实验结果如图 11 所示，用 ICP-MS 2030 测定汞，依靠其进样系统的惰性管路及金溶液可以很好的消除汞的记忆效应。在汞检测中，可根据所检测汞的浓度，选择合适的金浓度来消除记忆效应。

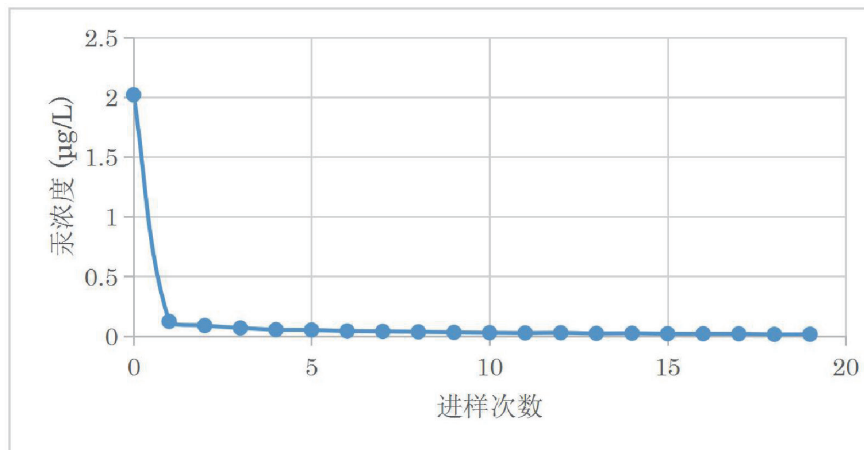


图11 汞记忆效应实验

## 2.5 样品分析结果及检出限

使用 ICPMS-2030 测定芹菜标准参考物质 (GBW(E)10048) 中的 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Ni 和 Fe 等 20 种金属元素含量。对样品空白的分析元素进行 11 次测定, 计算各元素的方法检出限, 按照样品质量 0.20 g, 定容体积 25 mL, 计算出各元素的方法检出限, 实验结果见表 3。

表3 GBW(E)10048分析结果

| 元素  | 校正内标              | 检出限<br>( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 标准值<br>( $\text{mg}/\text{kg}$ ) | 测定结果<br>( $\text{mg}/\text{kg}$ ) | RSD(%)<br>(n=3) |
|-----|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| As  | $^{72}\text{Ge}$  | 0.74                               | 0.39 $\pm$ 0.08                  | 0.39                              | 1.25            |
| Ba  | $^{103}\text{Rh}$ | 5.31                               | 17.3 $\pm$ 2.3                   | 19.5                              | 3.93            |
| Cd  | $^{103}\text{Rh}$ | 0.15                               | 0.092 $\pm$ 0.006                | 0.092                             | 2.88            |
| Co  | $^{72}\text{Ge}$  | 0.42                               | 0.25 $\pm$ 0.02                  | 0.22                              | 0.06            |
| Cr  | $^{45}\text{Sc}$  | 2.30                               | 1.35 $\pm$ 0.22                  | 1.12                              | 2.18            |
| Cu  | $^{72}\text{Ge}$  | 20.75                              | 8.2 $\pm$ 0.4                    | 8.5                               | 0.04            |
| Fe  | $^{45}\text{Sc}$  | 7.83                               | 597 $\pm$ 34                     | 556                               | 2.20            |
| Hg  | $^{185}\text{Re}$ | 0.26                               | 0.0146 $\pm$ 0.0024              | 0.0164                            | 1.01            |
| K*  | $^{45}\text{Sc}$  | 2162.50                            | 27 $\pm$ 2                       | 28                                | 2.92            |
| Mg* | $^{45}\text{Sc}$  | 107.50                             | 5.3 $\pm$ 0.3                    | 5.1                               | 1.99            |
| Mn  | $^{45}\text{Sc}$  | 1.60                               | 45 $\pm$ 2                       | 44                                | 2.82            |
| Mo  | $^{103}\text{Rh}$ | 1.73                               | 1.02 $\pm$ 0.09                  | 1.03                              | 1.80            |
| Na* | $^{45}\text{Sc}$  | 651.25                             | 21.7 $\pm$ 2.3                   | 22.0                              | 1.71            |
| Ni  | $^{72}\text{Ge}$  | 10.00                              | 1.8 $\pm$ 0.4                    | 1.46                              | 0.36            |
| Pb  | $^{185}\text{Re}$ | 0.66                               | 2.7 $\pm$ 0.7                    | 2.7                               | 2.36            |
| Sb  | $^{103}\text{Rh}$ | 0.58                               | (0.056)                          | 0.057                             | 1.85            |
| Sr  | $^{103}\text{Rh}$ | 0.84                               | 213 $\pm$ 19                     | 220                               | 3.67            |
| Tl  | $^{185}\text{Re}$ | 0.09                               | 0.021 $\pm$ 0.004                | 0.017                             | 1.65            |
| V   | $^{45}\text{Sc}$  | 0.32                               | 1.3 $\pm$ 0.3                    | 1.0                               | 0.85            |
| Zn  | $^{72}\text{Ge}$  | 15.50                              | 26 $\pm$ 2                       | 27                                | 1.12            |

注: “ $\pm$ ” 后的数据为不确定度, 括号内的数值为参考值

\*: K Mg Na标准值及测定结果的单位为g/kg

## 结论

使用岛津公司新品 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪测定芹菜标准参考物质 (GBW(E)10048) 中的 As、Cd、Cr、Hg、Pb、Ni 和 Fe 等 20 种金属元素含量, 分析结果与标准值吻合。该方法具有灵敏度高, 检出限低 (0.017~2.16 mg/kg), 精密度高 (RSD $\leq$ 4.0 %), 分析速度快, 操作简单, 可行度高等特点, 线性范围宽, 该方法可适于食品样品中的微量金属元素测定。岛津 ICPMS-2030 适用于痕量元素的测定, 特别是汞的检测, 通过岛津 ICP-MS 2030 惰性进样系统及合理浓度的汞标准稳定剂 (金溶液) 的使用, 可大大减少汞在测定时的记忆效应。