

# ICP-MS 测定蔬菜中铅、砷、汞、镉、钡、铬、银、镍元素含量

## ICPMS-051

**摘要：**参考食品安全地方标准《DBS52/020-2016 食品安全地方标准食品中铅、砷、汞、镉、钡、铬、银、镍的测定电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)》，利用岛津电感耦合等离子体质谱仪，测定了芹菜中铅、砷、汞、镉、钡、铬、银和镍元素的含量。实验结果表明，各元素线性关系良好的，相关系数均大于 0.9995，样品测定 RSD 小于 3.0%，方法检出限为 0.00029~0.019 mg/kg，芹菜标准物质 (GSB-26) 测定结果与标准值一致。

**关键词：**食品 芹菜 重金属 ICP-MS

食品中重金属和类金属含量共有 50 多种，从营养学的角度，可分为必需元素、非必需元素和有毒元素三类。有毒元素极其小剂量即可导致机体呈现毒性反应，并且其在人体中具有蓄积性，随着在人体蓄积量的增加，机体会出现各种中毒反应（如汞、镉、铅、砷等）。食品中重金属和类金属元素的检测，一方面可以评价食品的营养价值，另一方面可以了解食品污染情况，以防危害身体健康。

食品安全地方标准作为食品安全国家标准的补充，是我国食品安全标准体系中的重要组成部分。《食品安全法》颁布实施后，各地方卫生行政部门相继发布了百余项食品安全地方标准。本文参照食品安全地方标准 DBS52/020-2016，使用岛津电感耦合等离子体质谱仪，测定了芹菜中铅、砷、汞、镉、钡、铬、银、镍等元素含量，仪器灵敏度高、线性范围广、抗干扰能力强，适用于食品样品中元素的检测。

### 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，均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验用硝酸和双氧水均为优级纯；实验用水均为去离子水。

芹菜标准物质 (GBW10048，中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)，编号 GSB-26。

#### 1.3 样品处理

称取 0.5g (精确至 0.0001 g) 芹菜样品，于聚四氟乙烯微波消解罐中。加入 5 mL HNO<sub>3</sub> 和 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，盖上消解盖，预消解 2-3 小时后，放入微波消解仪中消解，消解程序见表 1。消解结束后冷却至室温，打开密闭消解罐，将消解液转移至 50 mL 容量瓶中，加入 0.1 mL 浓度为 1000 mg/mL 的 Au 溶液，用超纯水定容至刻线，摇匀，待测。相同的方法制取空白样品和加标回收样品。

表1 微波消解程序

	步骤	控制温度(°C)	升温时间	恒温时间
消解程序	1	120	5 min	5 min
	2	150	5 min	10 min
	3	190	5 min	30 min

## 1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

## 结果与讨论

### 2.1 标准曲线溶液配制

使用 5% 硝酸配制 Ag、As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni 和 Pb 的混合标准溶液, 使用 Au 浓度为 2 mg/L 的 5% 硝酸配制 Hg 的标准溶液, 标准溶液浓度见表 2。使用在线内标组件, 内标元素为 Ge、In、Tb 和 Bi, 浓度为 500 µg/L。

表2 标准溶液浓度及分析元素质量数

分析元素	标准曲线浓度(µg/L)							
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8
<sup>107</sup> Ag	0	0.125	0.250	1.25	2.50	5.00	---	---
<sup>75</sup> As	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0	---
<sup>138</sup> Ba	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0	100
<sup>111</sup> Cd	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0	---
<sup>52</sup> Cr	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0	---
<sup>202</sup> Hg	0	0.10	0.20	0.50	1.00	---	---	---
<sup>58</sup> Ni	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0	50	100
<sup>208</sup> Pb	0	0.50	1.00	5.00	10.0	20.0	50.0	---

2.2 部分元素标准曲线如下:

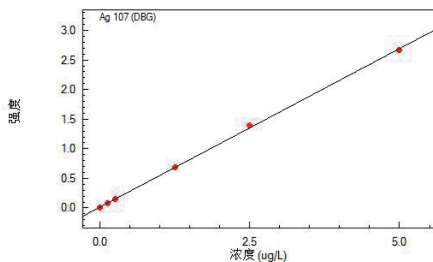


图1 Ag元素的标准曲线  $r=0.99974$

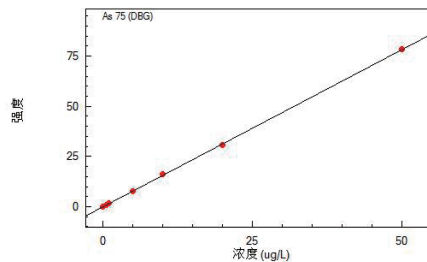


图2 As元素的标准曲线  $r=0.99994$

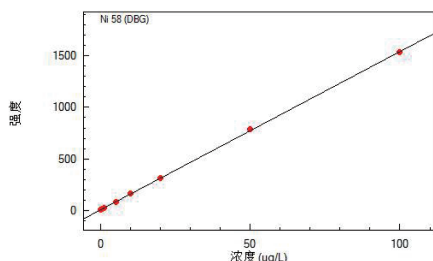


图3 Ni元素的标准曲线  $r=0.99994$

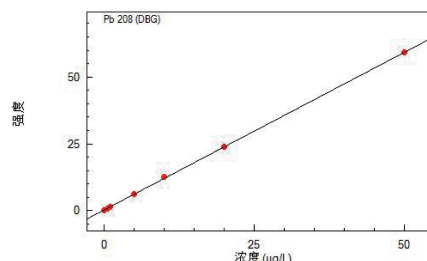


图4 Pb元素的标准曲线  $r=0.99991$

### 2.3 元素质量轮廓图

下图为部分元素的质量轮廓图。

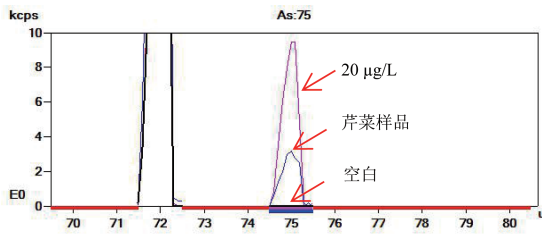


图5 As元素质量轮廓图

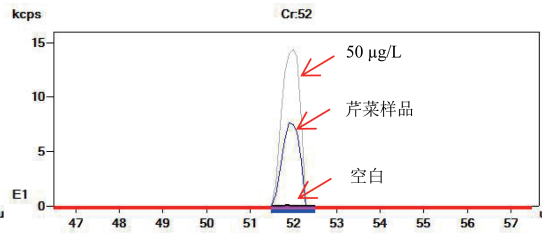


图6 Cr元素质量轮廓图

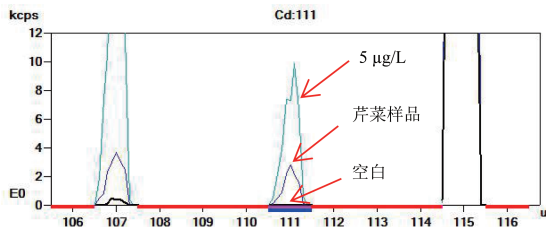


图7 Cd元素质量轮廓图

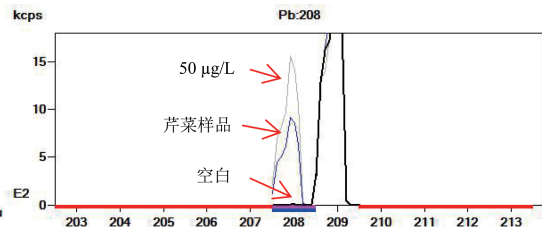


图8 Pb元素质量轮廓图

### 2.4 方法检出限

按照实验方法分别对标准曲线空白和方法空白进行 11 次测定，以测定结果的 3 倍标准偏差计算仪器检出限和方法检出限，结果见表 3。

表3 仪器检出限和方法检出限

元素	仪器检出限(µg/L)	方法检出限(mg/kg)
Ag	0.0027	0.0010
As	0.011	0.0013
Ba	0.011	0.0020
Cd	0.00028	0.00029
Cr	0.0080	0.0052
Hg	0.0023	0.00082
Ni	0.10	0.019
Pb	0.0035	0.0044

### 2.5 样品分析结果

使用岛津 ICPMS-2030 测定了芹菜中 Ag、As、Ba、Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Hg 的含量，测定了三个芹菜标准物质平行样，方法精密度 RSD 均小于 3.0%，测定结果与标准值一致 (见表 4)。

表4 标准品芹菜 (GSB-26) 分析结果

元素	校正内标	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD(%) (n=3)	样品含量 (mg/kg)	标准值 (mg/kg)
$^{107}\text{Ag}$	$^{159}\text{Tb}$	0.120	1.52	0.0121	(0.012)
$^{75}\text{As}$	$^{72}\text{Ge}$	3.61	1.07	0.362	0.39 $\pm$ 0.08
$^{138}\text{Ba}$	$^{159}\text{Tb}$	188	0.89	18.9	17.3 $\pm$ 2.3
$^{111}\text{Cd}$	$^{115}\text{In}$	0.886	1.42	0.089	0.092 $\pm$ 0.006
$^{52}\text{Cr}$	$^{72}\text{Ge}$	12.2	0.6	1.23	1.35 $\pm$ 0.22
$^{202}\text{Hg}$	$^{209}\text{Bi}$	0.165	0.82	0.0165	0.0146 $\pm$ 0.0024
$^{58}\text{Ni}$	$^{72}\text{Ge}$	21.6	0.38	2.17	1.8 $\pm$ 0.4
$^{208}\text{Pb}$	$^{209}\text{Bi}$	27.8	1.82	2.79	2.7 $\pm$ 0.7

同时,进行加标回收实验以验证方法的准确性,实验结果表明,各元素加标回收率为71.7~114%,测定结果见表5。

表5 加标回收试验结果

元素	校正内标	测定结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD(%) (n=3)	加标浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标后结果 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标回收率 (%)
$^{107}\text{Ag}$	$^{159}\text{Tb}$	0.120	0.26	10	9.10	89.8
$^{75}\text{As}$	$^{72}\text{Ge}$	3.61	2.34	40	39.8	90.5
$^{138}\text{Ba}$	$^{159}\text{Tb}$	188	1.50	40	218	74.0
$^{111}\text{Cd}$	$^{115}\text{In}$	0.886	1.41	40	34.1	83.0
$^{52}\text{Cr}$	$^{72}\text{Ge}$	12.2	1.09	40	48.1	89.8
$^{202}\text{Hg}$	$^{209}\text{Bi}$	0.165	0.86	1.0	1.13	96.9
$^{58}\text{Ni}$	$^{72}\text{Ge}$	21.6	1.70	40	50.33	71.7
$^{208}\text{Pb}$	$^{209}\text{Bi}$	27.8	0.67	40	73.4	114.0

## 结论

使用岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪,参照食品安全地方标准 DBS52/020-2016,测定了芹菜 GSB-26 中 Ag、As、Cd、Cr、Hg、Ni 和 Pb 等 8 种重金属元素的含量。实验结果表明,各元素线性关系良好的,相关系数均大于 0.9995,样品测定 RSD 小于 3.0%,样品回收率为 71.7%~114%,方法检出限为 0.00029~0.019 mg/kg。该方法操作简单快速,精密度好,准确度高,适用于蔬菜样品中元素的检测。