

高原条件下两种方法测定重金属(Pb和Cd)效果比较

杨小俊

(西藏自治区农牧科学院农业质量标准与检测研究所,西藏 拉萨 850000)

摘要:在高原环境下采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)和石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry GFAAS)测定小麦粉中重金属(Pb和Cd)含量并进行比较。采用微波消解法处理样品,样品前处理后分别用ICP-MS和GFAAS测定重金属含量。结果表明,ICP-MS和GFAAS测定的Pb和Cd在标准系列浓度范围内均呈现良好的线性关系,其中,ICP-MS样品分析结果RSD均小于6.4%($n=7$);GFAAS样品分析结果RSD均小于11.4%($n=7$)。因此,ICP-MS比GFAAS操作简便,具有多元素测定效率高、平行性好、稳定性好、准确度和精密度高等优点,因此,ICP-MS法测定效果更佳。

关键词:电感耦合等离子体质谱法;石墨炉原子吸收光谱法;微波消解;重金属;比较

Comparison of Two Methods for Determination of Heavy Metals (Pb, Cd) in Plateau

YANG Xiao-jun¹

(Institute of Agricultural Product Quality Standard and Testing Research, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850000, China)

Abstract: To establish a microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) in a plateau environment to determine the content of heavy metals (Pb, Cd) in wheat flour and compare them. The samples were processed by microwave digestion, and the heavy metal content was measured by ICP-MS and GFAAS after sample pretreatment. The lead and cadmium measured by ICP-MS and GFAAS showed a good linear relationship within the standard series concentration range, among which, ICP-MS sample analysis results RSD are all less than 6.4% ($n=7$); GFAAS sample analysis results RSD are all less than 11.4% ($n=7$). ICP MS is more convenient than GFAAS, and has the advantages of high efficiency, parallel, stability, accuracy and precision. Therefore, ICP MS method has better effect.

Key Words: inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); graphite furnace atomic absorption spectrometry GFAAS; microwave digestion; heavy metals; comparison

小麦作为我国第二大粮食作物,也是重金属进入人体的重要途径之一。小麦中有害重金属含量过高,不仅降低了其籽粒的品质,而且影响人们的健康水平^[1]。王静等^[2]的研究表明:现阶段经济生产活动过程中,小麦等粮食作物普遍受到重金属的污染。因此,本研究在高原环境下采用微波消解-电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)和石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定小麦粉中重金属含量。微波消解法在前处理过程中有效率高、空白值低、操作简单、试剂耗量小、对环境污染小、腐蚀性小等优点,目前已被广泛运用,所以试验也选择此方法。

重金属的检测分析方法较多,现选用GFAAS^[3-5]和ICP-MS^[6,7]进行测定。粮食中重金属检测普遍采用的是GFAAS法,该方法操作简单,维护费用低,但是此法线性范围窄^[8]。ICP-MS法可多元素同时分析,分析速度快,线性范围宽,对高浓度样品不用稀释,可直接进样,可节省工作时间,减少工作量^[9]。本次实验分别用ICP-MS和GFAAS测定小麦粉中重金属的含量,根据实验样品测定结果对两种方法进行比较,为小麦重金属的检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

菠菜标物:国家标物中心提供GBW10015(GSB-6);小麦粉样品。

收稿日期:2020-10-10

作者简介:杨小俊(1992-),男,研究实习员,主要从事农产品营养品质检测工作,E-mail:956892326@qq.com。

1.2 仪器与试剂

微波消解仪(配赶酸装置、聚四氟乙烯消解罐)(安东帕公司)、350NX型三重四级杆电感耦合等离子体质谱仪(美国PerkinElmer科技有限公司)、ICE3500型原子吸收光谱仪(配石墨炉原子化器)(美国热电公司)、AB204型电子天平(瑞士Mettler公司)、Milli-Q纯水系统(美国Millipore公司)、氦气(纯度: $\geq 99.999\%$)、25 mL容量瓶(15%的硝酸浸泡过夜,再用去离子水洗净)。硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Pb单元素标准溶液、1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Cd单元素标准溶液、1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ In单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

1.3 标准溶液的配制

用1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铅、镉单元素标准溶液用1%硝酸逐级稀释成50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的铅、镉标准使用液;用1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Pb和Cd单元素标准溶液用1%硝酸稀释成1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备液,再用Pb和Cd标准储备液制成Pb 0, 2, 4, 6, 8, 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、Cd 0, 1, 2, 3, 4, 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准系列混标溶液;用1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ In单元素标准溶液用1%硝酸逐级稀释成8 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的In标准使用液。于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中避光保存备用。

1.4 样品前处理

采用微波消解法:(GB 5009.268-2016)分别称取菠菜、试样小麦粉0.25 g(精确至0.001 g),每个样品称量7份置于微波消解罐内,然后加6 mL的 HNO_3 进行加盖拧紧处理、静置过夜后用微波消解仪进行消解。在完成消解后,待消解罐的温度降低到70 $^{\circ}\text{C}$,将消解罐取出并置于通风橱内进行缓慢的泄压来放气,等到消解罐内的气体完全放完之后,打开消解罐盖子,用少量水冲洗内盖,将消解罐置于赶酸装置内,于150 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至1 mL左右取出,消解罐放冷后用1%的 HNO_3 溶液洗涤消解罐2~3次,将消化液转移到25 mL容量瓶中并定容至刻度,混匀备用。同时做试剂空白试验。分别用ICP-MS和GFAAS上机测定。微波消解仪升温程序设置见表1。

表1 微波消解仪升温程序

| 步骤 | 升温时间/min | 消解温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 恒温时间/min | 设定功率/W |
|----|----------|--------------------------|----------|--------|
| 1 | 5.00 | 120 | 5.00 | 1 200 |
| 2 | 5.00 | 150 | 10.00 | 1 200 |
| 3 | 5.00 | 190 | 20.00 | 1 200 |

1.5 实验方法

1.5.1 ICP-MS

在ICP-MS工作条件下,用调谐液调整ICP-MS,使其精密性、灵敏度等条件符合测定标准,建立测定方法、设置对应参数、选择待测元素,连续使用内标,用手动模式依次将试剂空白、标准系列和样品溶液引入ICP-MS;得到Pb和Cd元素对应的标准曲线,得出重金属Pb和Cd的浓度。电感耦合等离子体质谱仪工作参数见表2所示。

表2 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

| 程序 | 参数名称 | 参数 |
|----|---------|----------------------|
| 1 | 射频功率 | 1 550W |
| 2 | 等离子体气流量 | 15 L/min |
| 3 | 载气流量 | 1.05 L/min |
| 4 | 辅助气流量 | 1.0 L/min |
| 5 | 氦气流量 | 5 mL/min |
| 6 | 雾化室温度 | 2 $^{\circ}\text{C}$ |
| 7 | 样品提升速率 | 0.3 r/s |
| 8 | 采样锥/截取锥 | 镍/铂锥 |
| 9 | 采样深度 | 8.5 mm |
| 10 | 采集模式 | 跳峰 |
| 11 | 进样冲洗时间 | 20 s |
| 12 | 扫描次数 | 30次 |
| 13 | 重复次数 | 3次 |
| 14 | 蠕动泵提升转速 | 48 r/min |
| 15 | 蠕动泵提升时间 | 30 s |

1.5.2 GFAAS

设置GFAAS测铅波长为283.3 nm,测镉波长为228.8 nm,光谱通带宽度0.5 nm,灯电流5.0 mA,背景校正:塞曼,读数方式:峰面积,进样体积20.0 μL 。基体改进剂(体积20 μL)石墨炉升温程序见表3。

表3 石墨炉升温程序

| 阶段 | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 时间/s | 坡度/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1})$ | 气体流量/ $(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$ |
|-----|------------------------|------|--|--|
| 干燥 | 130 | 30.0 | 10 | 0.2 |
| 灰化 | Pb:800;Cd:300 | 20.0 | 150 | 0.2 |
| 原子化 | Pb:1300;Cd:1000 | 3.0 | 0 | 0 |
| 净化 | 2500 | 3.0 | 0 | 0.2 |

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS和GFAAS对应的标准系列浓度、线性方程及相关系数

分别用ICP-MS和GFAAS测定配好的标准溶液系列浓度,得到对应的线性方程(表4)。ICP-MS测得Pb在0~50 μg/L范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=13\ 262X+0$,相关系数为0.999 963;Cd在0~5 μg/L范围内呈良好的线性关系,线性方程为 $Y=3\ 758X+0$,相关系数为0.999 484;GFAAS测得Pb在0~50 μg/L范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=0.002\ 55X+0.0063$,相关系数为0.995 0,特征浓度为1.724 0;Cd在0~10 μg/L范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=0.133\ 58X+0.005\ 5$,相关系数为0.996 1,特征浓度为0.032 9。由此可知,在标准溶液系列浓度范围内ICP-MS比GFAAS测得的标准曲线线性关系好。

表4 标准系列浓度、线性方程及相关系数

| 测定方法 | 元素 | 标准溶液系列浓度(μg·L ⁻¹) | | | | | | 线性方程 | 相关系数 |
|---------|----|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------|-----------|
| | | 系列1 | 系列2 | 系列3 | 系列4 | 系列5 | 系列6 | | |
| ICP-MS法 | Pb | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | $Y=13\ 262X+0$ | 0.999 963 |
| | Cd | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | $Y=3\ 758X+0$ | 0.999 484 |
| GFAAS法 | Pb | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | $Y=0.002\ 55X+0.006\ 3$ | 0.995 0 |
| | Cd | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | $Y=0.133\ 58X+0.005\ 5$ | 0.996 1 |

表5 菠菜标物:国家标物中心提供GBW10015(GSB-6)(n=7)

| 测定方法 | 元素 | 平均值/(mg·kg ⁻¹) | 测定值范围/(mg·kg ⁻¹) | 标准偏差/(mg·kg ⁻¹) | 相对标准偏差/% |
|---------|----|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------|
| ICP-MS法 | Pb | 11.293 1 | 10.335~12.19 | 0.655 5 | 5.8 |
| | Cd | 0.156 0 | 0.146 5~0.165 1 | 0.007 1 | 4.6 |
| GFAAS法 | Pb | 11.530 8 | 9.813~13.387 | 1.287 7 | 11.2 |
| | Cd | 0.146 5 | 0.125 8~0.172 4 | 0.020 6 | 14.0 |

2.2.1.2 按测定方法测定小麦粉样品结果见表6所示

小麦粉测定结果表明,ICP-MS测定的Pb平均值为0.1099,测定值范围波动小,标准差为0.0070,相对标准偏差为6.4%;Cd平均值为0.1384,测定值范围波动小,标准差为0.0083,相对标准偏差为6.0%;GFAAS测定的Pb平均值为0.1082,测定值范围波动大,标准差为0.0123,相对标准偏差为11.4%;Cd平均值为0.1263,测定值范围波动大,标准差为0.0105,相对标准偏差为8.4%。因此,GFAAS比ICP-MS测的Pb和Cd标准偏差和相对标准偏差大、测定值范围波动大。

2.2 样品测定结果比较

2.2.1 方法的精密度和准确度

2.2.1.1 按测定方法测定菠菜标准物质结果见表5所示

菠菜标物测定结果表明(表5),ICP-MS测定的Pb平均值为11.293,测定值范围为10.335~12.19,标准差为0.655 5,相对标准偏差为5.8%;Cd平均值为0.156 0,测定值范围为0.146 5~0.165 1,标准差为0.007 1,相对标准偏差为4.6%;GFAAS测定的Pb平均值为11.5308,测定值范围为9.813~13.387,标准差为1.287 7,相对标准偏差为11.2%;Cd平均值为0.146 5,测定值范围为0.125 8~0.172 4,标准差为0.020 6,相对标准偏差为14.0%。ICP-MS测的Pb和Cd标准偏差及相对标准偏差均小于GFAAS,GFAAS的测定值范围比ICP-MS波动大。

3 讨论

在高原环境下,为保证仪器的正常使用,ICP-MS气流量相对较高,同时气体从内地运到高原的运输成本较高,致使售卖价格远高于内地。ICP-MS和GFAAS若出现问题,维修成本也较高。由于高原的环境比起内地相对特殊,所以在仪器的稳定性方面也会出现一些差异。仪器工作前调试在最佳工作状态,那么测试与内地差异不大,同时也能保证结果的准确性,检测结果均在准确值允许误差范围内波动,效果与内地差异也不大。

本研究以大田作物小麦为对象,但标准物质是

表6 小麦粉样品测定结果(n=7)

| 小麦粉 | 测定方法 | Pb (mg·kg ⁻¹) | Cd (mg·kg ⁻¹) | 平均值/(mg·kg ⁻¹) | | 标准偏差/(mg·kg ⁻¹) | | 相对标准偏差/% | |
|-----|---------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | Pb | Cd | Pb | Cd | Pb | Cd |
| 1 | ICP-MS法 | 0.1183 | 0.1557 | | | | | | |
| | GFAAS法 | 0.1228 | 0.1367 | | | | | | |
| 2 | ICP-MS法 | 0.1167 | 0.1398 | | | | | | |
| | GFAAS法 | 0.1215 | 0.1344 | | | | | | |
| 3 | ICP-MS法 | 0.1154 | 0.1390 | | | | | | |
| | GFAAS法 | 0.1164 | 0.1318 | | | | | | |
| 4 | ICP-MS法 | 0.1103 | 0.1368 | ICP-MS法: 0.1099 | ICP-MS法: 0.1384 | ICP-MS法: 0.0070 | ICP-MS法: 0.0083 | ICP-MS法: 6.4 | ICP-MS法: 6.0 |
| | GFAAS法 | 0.1061 | 0.1298 | GFAAS法: 0.1082 | GFAAS法: 0.1262 | GFAAS法: 0.0123 | GFAAS法: 0.0105 | GFAAS法: 11.4 | GFAAS法: 8.4 |
| 5 | ICP-MS法 | 0.1052 | 0.1338 | | | | | | |
| | GFAAS法 | 0.1033 | 0.1279 | | | | | | |
| 6 | ICP-MS法 | 0.1028 | 0.1320 | | | | | | |
| | GFAAS法 | 0.0953 | 0.1133 | | | | | | |
| 7 | ICP-MS法 | 0.1009 | 0.1316 | | | | | | |
| | GFAAS法 | 0.0922 | 0.1096 | | | | | | |

菠菜,禾本科(水稻、大麦、玉米、高粱等)属于中等累积型,一般来说蔬菜富集重金属的能力较禾谷类强^[10]。从ICP-MS和GFAAS对小麦和菠菜标准物质的检测结果看,两种仪器方法对设施作物和大田作物测试结果是一致的,说明材料用小麦或者蔬菜对两种方法的检测结果影响较小。因此供试材料小麦参考性也较强,对ICP-MS和GFAAS两种方法检测效果比较,选用小麦也具有一定的参考价值。

4 结 论

ICP-MS能实现多元素同时分析,并且检出限低,已被广泛应用于食品中的元素分析^[11-14]。研究建立高原环境下微波消解-电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)和石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定方法。均采用微波消解法处理样品。ICP-MS测定的Pb和Cd在标准系列浓度范围内线性关系良好,相关系数都在0.999 484以上,样品测定值RSD均小于6.4%;GFAAS法测定的Pb和Cd在标准系列浓度范围内线性关系良好,相关系数都在0.995 0以上,样品测定结果RSD均小于11.4%。但ICP-MS比GFAAS测的标准曲线线性关系好、相关系数高、测定值的标准偏差和相对标准偏差低、测定值范围波动小等。因此,ICP-MS法具有稳定度好、准确度和精密度高、多元素测定效率高、样品平行性好、操作简便等优点,适用于小麦中重金属元素的测定。

参考文献:

[1] 韩张雄,马娅妮,陶秋丽,等.微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定小麦中铜、锌、镉、镍和铅[J].理化检验-化学分册,2013,49(10):1199-1201.

[2] 王 静,王 鑫,吴宇峰,等.农田土壤重金属污染及污染修复技术研究进展[J].绿色科技,2011(3):85-88.

[3] 国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品中镉的测定:GB 5009.15—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.

[4] 戴素春.石墨炉原子吸收分光光度法检测食品中镉[J].中外企业家,2015(30):175.

[5] 梁晓聪,朱参胜,李天来,等.石墨炉原子吸收分光光度法测定食品中镉[J].微量元素与健康研究,2005,22(3):49-50.

[6] 庞艳华,肖珊珊,孙兴权,等.应用ICP-MS和GFAAS测定藻类食品中铅、镉的方法研究及比较[J].光谱实验室,2011,28(1):230-234.

[7] 毛 红,刘丽萍,张妮娜,等.应用ICP-MS与AAS测定食品中铅、镉、铜方法研究及比较[J].中国卫生检验杂志,2007,17(11):1954-1955,2079.

[8] 邹可可,彭 博.原子吸收光谱法在测定水中重金属的应用[J].世界有色金属,2016(15):115-116.

[9] 陈国友,杜英秋,李 宛,等.应用ICP-MS、AFS、GF-AAS测定食品中As、Cd、Hg、Pb方法的对比研究[J].质谱学报,2009,30(4):223-228.

[10] 杨海菊.农作物富集土壤重金属的规律及其运用[J].绿色科技,2011(4):162-164.

[11] 祖文川,汪 雨,李冰宁,等.ICP-MS相关联技术在食品元素形态分析中的应用及进展[J].质谱学报,2013,34(4):247-256.

[12] 史潜玉,刘 立,柯润辉,等.ICP-MS在食品质量安全领域应用研究进展[J].食品与发酵工业,2012,38(12):118-123.

[13] 陈国友,杜英秋,李 宛,等.应用ICP-MS、AFS、GF-AAS测定食品中As、Cd、Hg、Pb方法的对比研究[J].质谱学报,2009,30(4):223-228.

[14] 刘江晖,周 华.ICP-MS法同时测定食品中8种微量有害元素的方法研究[J].中国卫生检验杂志,2004,14(1):3-4,2.