

微波消解-ICP-MS法测定芜根中5种重金属元素

杨小俊,张唐伟,吴雪莲,李 颖,次仁德吉*

(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 850032)

摘 要:在高原条件下建立利用 ICP-MS 同时测定芜根中砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)等 5 种重金属元素的分析方法。以硝酸为介质,用微波消解仪处理芜根样品,用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)通过标准模式(STD)和碰撞模式(KED)相结合的方式同时分析消解液中砷、镉、铬、铅和汞的含量。结果表明,各元素标准曲线在线性范围内均呈良好的线性关系,回归方程的相关系数范围为 0.999 7~0.999 9,方法的检出限范围为 0.000 2~0.049 8 $\mu\text{g/L}$,内标回收率 96.5%~115.0%,相对标准偏差在 1.92%~4.17% 之间,对小麦标准物质 GBW10011(GSB-2)和菠菜 GBW10015a(GSB-6a)的验证分析,测定值均在保证值范围内。该方法具有操作简便、检出限低、准确度高、精密度高优点,适用于高原环境下芜根中 5 种重金属元素含量的同时测定。

关键词:微波消解;ICP-MS;芜根;重金属

中图分类号:S631.3 **文献标志码:**A

Determination of Five Heavy Metals in *Brassica rapa* L. Root by Microwave Digestion ICP-MS

YANG Xiaojun, ZHANG Tangwei, WU Xuelian, LI Ying, Cirendeji

(Institute of Agricultural Quality Standards and Testing, Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Tibet Lhasa 850032, China)

Abstract: To establish an analytical method for the simultaneous determination of As, Cd, Cr, Pb and Hg in *Brassica rapa* L. root under the condition of plateau, *Brassica rapa* root was digested by microwave in nitric acid. The contents of arsenic, cadmium, chromium, lead and mercury in the digestion solution were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) through the combination of standard mode (STD) and collision mode (KED). The standard curve showed a good linear relationship in the linear range. The correlation coefficient of the regression equation ranged from 0.999 7 to 0.999 9, and the detection limit of the method ranged from 0.000 2 to 0.049 8 $\mu\text{g/L}$, the internal standard recovery is 96.5%~115.0%, and the precision RSD is 1.92%~4.17%. Through the verification analysis of wheat reference material GBW10 011 (GSB-2) and spinach GBW10 015a (GSB-6a), the measured values are within the guaranteed value range. The method is suitable for the simultaneous analysis of five heavy metals in *Brassica rapa* root with the advantages of simple operation, low detection limit, good accuracy and high precision.

Key Words: microwave digestion; ICP-MS; *Brassica rapa* L.; heavy metal

芜根 *Brassica rapa* L. 又名芜菁、蔓菁,十字花科芸薹属^[1-2],是青藏高原地区最具有特色的蔬菜资源之一^[3-5]。它在中国不同地区有不同的称谓,在山东、河北等地被称为“蔓菁”,在新疆被称为“恰玛古”,藏语称其为“妞玛”。传统藏医认为芜根可以健胃、消食、解毒、治疗气管炎、腹泻、溃疡和疖子等疾病;而现代研究表明,芜根提取物具有抗缺氧、

提高免疫力和抗辐射等功能^[6]。芜根中含有多种营养元素可被动物利用,且可在低温下长时间贮存^[7],同时,芜根又可加工成保健饮料^[8-9]、脆片产品^[10]和酱菜^[11]。芜根块根营养丰富,洁白多汁、细嫩、微甜微辣,对食欲不振、消化不良、黄疸、乳腺炎和疖子有显著疗效。它可以降低患高血压、糖尿病和癌症的风险,以及抗缺氧、清热、解毒和缓解疲劳^[12-17],深受西藏百姓的喜爱^[18-19],有着极大的研发空间。目前国内针对芜根的研究主要集中在农艺性状多样性研究^[20-21]、倍性鉴定^[22]、基因克隆^[23]、糖料加工^[24]、抗缺氧^[25]、品质分析^[6]等方面,而对重金属等毒性方面的研究鲜有报道。因此,分析芜根

收稿日期:2021-08-11

作者简介:杨小俊(1992-),男,学士,研究方向为农产品品质分析, E-mail: 956892326@qq.com; *为通讯作者:次仁德吉(1995-),女,学士,研究方向为农产品品质分析, E-mail: De-kiy@163.com

中的重金属含量具有重要意义。电感耦合等离子体质谱法 (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 是一种以等离子体为离子源的质谱元素分析方法,具有检出限低、分析速度快、动态线性范围宽、多元素同时测定等优点^[26]。本实验采用微波消解技术对苋根进行前处理,在电感耦合等离子体质谱仪上同时分析测定砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、铅(Pb)、汞(Hg)含量,该方法的准确度和精密度通过国家标准物质验证,为苋根中多种重金属元素同时检测提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

小麦标物:国家标物中心提供 GBW10011 (GSB-2);菠菜标物:国家标物中心提供 GBW10015a(GSB-6a);普通市售苋根。

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);AB204 型电子天平(瑞士 Mettler 公司);Milli-Q 纯水系统(美国 Millipore 公司);氩气(纯度≥99.999%);25 mL 容量瓶(15% 硝酸浸泡过夜,再用去离子水洗净);硝酸(优级纯,成都市科隆化学品有限公司);镉、铬、砷、铅、汞、金标准储备液,1 000 mg/L(国家有色金属及电子材料分析测试中心);ICP-MS 专用内标溶液(Bi、Ge、In、Li6、Lu、Rh、Sc 和 Tb 多元素混标溶液)100 mg/L。

1.3 标准溶液的配制

将 1 000 μg/mL 镉、铬、铅、砷、汞单元素标准溶液用 5% 硝酸逐级稀释成铅、铬、镉 0、10、20、30、40、50 μg/L,汞 0、1、2、3、4、5 μg/L,砷 0、2、4、6、8、10 μg/L 的标准系列混标溶液;内标溶液用 5% 硝酸逐级稀释成 100 μg/L 的内标使用液(汞标准稳定剂按 2:1 000 配制于内标液中)。于 4 ℃冰箱中避光保存备用。

1.4 样品处理

准确称取 0.200 g(精确至 0.001 g)样品置于微波消解罐内,每个样品重复称取 8 份,加 6 mL 硝酸加盖拧紧,静置过夜后用微波消解仪进行消解。待消解罐的温度降低到 70 ℃以下,将消解罐取出并置于通风橱内缓慢泄压,之后打开消解罐盖子,将消解罐置于赶酸装置内,于 100 ℃加热 30 min 取

出,消解罐冷却至室温用去离子水洗涤消解罐及螺盖内侧 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。同时做样品空白试验。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/ ℃	恒温时间/ min	设定功率/ W
1	7.50	120	5.00	1 500
2	7.50	150	10.00	1 500
3	7.50	190	20.00	1 500

1.5 实验方法

用调谐液优化 ICP-MS,使其精密度、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,设置标准曲线条件为线性通过零点。内标液用 5% 硝酸溶液稀释成 100 μg/L 内标使用液,连续使用内标。用手动模式依次将试剂空白、标准系列、样品溶液引入 ICP-MS;得到砷、镉、铬、铅、汞元素对应的标准曲线,得出所测重金属参数的浓度。电感耦合等离子体质谱仪工作参数、待测元素选择的内标元素见表 2、表 3。

表 2 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

序号	参数名称	参数
1	射频功率	1 150 W
2	等离子体气流量	15 L/min
3	载气流量	0.80 L/min
4	辅助气流量	0.5 L/min
5	氦气流量	5 mL/min
6	雾化室温度	2 ℃
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	测定模式	STD/KED

表 3 待测元素选择的内标元素

分析元素	As	Cd	Cr	Pb	Hg
内标元素	¹¹⁵ In	¹¹⁵ In	⁷² Ge	²⁰⁹ Bi	²⁰⁹ Bi

2 结果与分析

2.1 标准系列浓度、线性方程及相关系数、检出限

混标溶液上机测定,以横坐标为浓度,纵坐标为净强度,线性通过零点得到对应的线性方程。其中砷在 0~10 μg/L 范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=1.263X+0.000$,相关系数为 0.999 7,检出限为 0.000 2 μg/L;镉、铬、铅在 0~50 μg/L 范围内呈现良好的线性关系,线性方程分别为 $Y=0.011X+0.000$ 、 $Y=0.072X+0.000$ 、 $Y=0.044X+0.000$,相关系数分别为 0.999 7、0.999 8、0.999 8,检出限分别为 0.009 7、0.049 8、0.019 6;汞在 0~5 μg/L 范围内呈现良好的线性关系,线性方程为 $Y=0.015X+0.000$,相关系数为 0.999 7,检出限为 0.001 4 μg/L。结果见表4。

2.2 标准物质及样品测定

2.2.1 方法的精密度和准确度

选取小麦 GBW10011(GSB-2)、菠菜 GBW10015a(GSB-6a)标准物质进行测定,设置 8 个平行样品。小麦 GBW10011(GSB-2)标准物质各元素测定结果的标准偏差(SD)在 0.000 1~0.005 9 mg/kg 之间,相对标准偏差(RSD)在 3.17%~6.33% 之间;菠菜 GBW10015a(GSB-6a)标准物质各元素测定结果的标准偏差在 0.000 5~0.246 0 mg/kg 之间,相对标准偏差在 3.26%~6.54% 之间,说明微波消解 ICP-MS 法的准确度、精密度较高。结果见表5。

2.2.2 苋根样品重金属元素测定

对苋根样品的 As 等 5 种重金属元素进行 8 次平行测定,各元素测定结果的标准偏差在 0.000 1~0.002 9 mg/kg 之间,相对标准偏差在 1.92%~4.17% 之间(见表6)。可见该方法准确度、精密度较高。

表4 标准系列浓度、线性方程及相关系数

元素	线性范围/(μg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数	检出限/(μg·L ⁻¹)
As	0~10	$Y=1.263X+0.000$	0.999 7	0.000 2
Cd	0~50	$Y=0.011X+0.000$	0.999 7	0.009 7
Cr	0~50	$Y=0.072X+0.000$	0.999 8	0.049 8
Pb	0~50	$Y=0.044X+0.000$	0.999 8	0.019 6
Hg	0~5	$Y=0.015X+0.000$	0.999 7	0.001 4

表5 小麦、菠菜标准物质重金属元素测定

测定元素	小麦 GBW10011(GSB-2)				菠菜 GBW10015a(GSB-6a)			
	标准值/(mg·kg ⁻¹)	平均值/(mg·kg ⁻¹)	SD/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%	标准值/(mg·kg ⁻¹)	平均值/(mg·kg ⁻¹)	SD/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
As	0.031±0.005	0.030 7	0.001 5	4.76	0.540±0.060	0.517 6	0.246 0	4.75
Cd	0.018±0.004	0.017 1	0.001 1	6.33	0.190±0.020	0.174 8	0.011 1	6.37
Cr	0.096±0.014	0.099 3	0.005 9	5.90	9.000±1.300	9.449 6	0.617 6	6.54
Pb	0.065±0.024	0.060 2	0.001 9	3.17	1.070±0.090	1.021 8	0.039 2	3.84
Hg	0.001 6	0.017 0	0.000 1	5.62	0.021±0.005	0.015 8	0.000 5	3.26

表6 苋根的5种重金属元素测定结果

测定元素	测定值/(mg·kg ⁻¹)								平均值/(mg·kg ⁻¹)	SD	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8			
As	0.061 7	0.063 9	0.063 4	0.067 1	0.066 1	0.063 1	0.0615	0.069 1	0.064 5	0.002 7	4.17
Cd	0.015 3	0.015 3	0.015 9	0.015 2	0.015 4	0.015 3	0.0162	0.015 1	0.015 4	0.000 4	2.42
Cr	0.082 9	0.084 2	0.081 8	0.082 6	0.081 2	0.081 1	0.086 0	0.086 3	0.083 3	0.002 0	2.45
Pb	0.152 2	0.154 8	0.153 1	0.151 6	0.145 3	0.153 5	0.151 2	0.153 7	0.151 9	0.002 9	1.92
Hg	0.002 7	0.002 5	0.002 7	0.002 6	0.002 6	0.002 6	0.002 8	0.002 6	0.002 6	0.000 1	3.30

3 结论与讨论

ICP-MS 技术能够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^[27-30],研究建立微波消解—电感耦合等离子体质谱仪法测定芜根中不同重金属元素的测定方法。芜根样品采用微波消解结合 ICP-MS 技术的方法实现芜根中铅、镉、铬、砷、汞含量的测定,线性范围在 0.999 7 以上,内标回收率在 96.5%~115.0% 之间,相对标准偏差在 1.92%~4.17% 之间。该方法操作简便、线性范围宽、检出限低、准确度高、精密度好,不同的元素采用同一种前处理方式,且可同时上机测定,实验结果的准确性、合理性、方法的线性也与多人的研究结果^[31-36]相一致,适用于芜根中重金属元素的检测。

参考文献:

- [1] LIU Yuanyuan, YIN Xin, YANG Ya, et al. Molecular cloning and expression analysis of turnip (*Brassica rapa* var. *rapa*) sucrose transporter gene family[J]. Plant Diversity, 2017, 39(3): 123-129.
- [2] ZHENG Yan, LUO Landi, LIU Yuanyuan, et al. Effect of vernalization on tuberization and flowering in the Tibetan turnip is associated with changes in the expression of FLC homologues[J]. Plant Diversity, 2018, 40(2): 50-56.
- [3] 李雅双,连路宁,阿西娜,等. 芜菁化学成分及生物活性的研究进展[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(9): 2247-2249.
- [4] 杨永东. 藏药蔓菁多糖的制备、组分分析及抗急性低压缺氧损伤作用的研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2013.
- [5] 刘晔峰,龚凌霄,刘连亮,等. 西藏芜菁营养成分测定及提高缺氧耐受性的动物实验研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(9): 412-416.
- [6] 于翠翠,陈 锋. 高海拔芜菁研究概况[J]. 食品与发酵科技, 2018, 54(6): 87-89.
- [7] 马国财,王玉茹,轩正英. 新疆芜菁不同品种营养成分分析与比较[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 360-364.
- [8] 莫希德,邵晓亮. 恰玛古饮料工艺技术研究[J]. 农产品加工·学刊, 2011(11): 121-124.
- [9] 孟伊娜,过利敏,张 谦. 恰玛古脆片不同干燥方式工艺初探[J]. 中国农学通报, 2016, 32(29): 41-52.
- [10] 敬思群. 恰玛古饮料工艺技术研究[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(10): 162-165.
- [11] 李晓凤,吴一凡,李梦婷,等. 芜菁酱菜制作工艺研究[J]. 新疆农业大学学报, 2018, 41(1): 48-54.
- [12] 刘晓峰. 以西藏芜菁根为主成分的抗缺氧功能食品研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [13] 王文宁. 蔓菁营养成分分析及改善小鼠肠道菌群的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- [14] 李雅双,连路宁,阿西娜,等. 芜菁化学成分及生物活性的研究进展[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(9): 2247-2249.
- [15] 杨永东. 藏药蔓菁多糖的制备、组分分析及抗急性低压缺氧损伤作用的研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2013.
- [16] 刘晔峰,龚凌霄,刘连亮,等. 西藏芜菁营养成分测定及提高缺氧耐受性的动物实验研究[J]. 食品工业科技, 2012(9): 412-416.
- [17] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草·藏药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 349-350.
- [18] 格桑曲珍,马红梅,普 布,等. 西藏芜菁水提物理化特性及功能食品研[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(17): 5625-5627.
- [19] 楚秉泉,李云虹,龚金炎,等. 西藏芜菁改善运动员低氧耐受性的人体试验[J]. 中国食品学报, 2018, 18(8): 62-71.
- [20] 王海伟,郝水源,苏志芳,等. 麦后复种 3 个芜菁品种的产量相关因素比较分析[J]. 耕作与栽培, 2019, 39(6): 20-23.
- [21] 赵孟良,韩 睿,田闵玉,等. 126 份芜菁种质资源地上部表型的多样性分析[J]. 分子植物育种, 2021, 19(1): 318-322.
- [22] 贾 凯,吴 慧,高 杰,等. 流式细胞术检测芜菁倍性与相对 DNA 含量方法[J]. 分子植物育种, 2020, 18(6): 1929-1934.
- [23] 王若男,李 菊,苗鸿钰,等. 芜菁 Br14-3-3 的克隆及其在非生物胁迫下的表达分析[J]. 园艺学报, 2020, 47(7): 1301-1311.
- [24] 乔丽洁,程煜凤,阿依夏古丽·巴斯卡,等. 芜菁精制多糖的提取、鉴别及含量测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(12): 4115-4120.
- [25] 李云虹. 西藏芜菁防治缺氧性肺水肿和脑水肿的作用及机制研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [26] 张 晶,李雪影,徐 辉,等. 电感耦合等离子体在食品分析检测中的应用[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(5): 62-66.
- [27] 祖文川,汪 雨,李冰宁,等. ICP-MS 相关联用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.
- [28] 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.
- [29] 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]. 2009, 30(4): 223-228.
- [30] 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.
- [31] 何凤芹,张定煌,林庆昶,等. 微波消解-ICP-MS 法测定大米中 10 种重金属的方法[J]. 安徽化工, 2017, 43(5): 121-123.
- [32] 申俊月. ICP-MS 法测定药食同源性食物中的重金属及有害元素[J]. 食品安全导刊, 2021(25): 92-93.
- [33] 欧朝接. 微波消解-ICP-MS 法同时测定壮药九龙藤中 6 种重金属元素的含量[J]. 中国民族医药杂志, 2021, 27(6): 43-45.
- [34] 廖丽萍,肖爱平,冷 鹃,等. 微波消解-ICP-MS 法测定湘莲中的 11 种元素[J]. 食品工业, 2021, 42(5): 437-440.
- [35] 孟沛鑫,赵 毅,贾明宏. ICP-MS 法测定不同品种工业大麻秆中 5 种重金属元素[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(9): 177-179.
- [36] 孟 东,陈 蕾. 微波消解 ICP-MS 法同时检测水稻中多种金属元素含量[J]. 食品安全导刊, 2021(12): 93-98.