

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.01.015

半消解-电感耦合等离子体质谱法 同时测定油菜籽中多元素的含量

魏正蓉¹, 杨微², 李贵友², 唐懿²

(1. 泸州市粮食监测与物资储备中心, 四川 泸州 646000;

2. 四川省粮油中心监测站, 四川 成都 610016)

摘要: 采用半消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定油菜籽中的钙、铁、铜、铅、锌、镉、锰、镁、总砷九种无机元素, 对半消解的条件和电感耦合等离子体质谱法的条件进行了优化研究, 对微波消解法与半消解样品前处理进行了比对, 采用配对 t 检验进行验证。结果表明: 与国标 GB 5009.268 的微波消解法比较无显著性差异, 该方法的相对标准偏差在 2.5%~14.5% 之间, 九种元素的方法检出限在 0.001~0.14 mg/kg 之间。应用于油菜籽样品中九种金属元素的测定, 结果令人满意。

关键词: 多元素同时快速测定; 电感耦合等离子体-质谱法; 油菜籽

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)01-0081-06

Simultaneous detection of multi-elements in rapeseed by semi-digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

WEI Zheng-rong¹, YANG Wei², LI Gui-you², TANG Yi²

(1. Luzhou Grain Monitoring and Strategic Reserves Center, Luzhou Sichuan 646000;

2. Grain and oil center stations in sichuan province, Chengdu Sichuan 610016)

Abstract: In this paper, Semi-digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry method was employed to detect concentration of Ca, Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Mn, Mg and As in rapeseed samples simultaneously. The condition of semi-digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry was optimized. Sample pretreatment was compared between semi-digestion and microwave digestion by t-test verification. The results show no significant difference between our method and the microwave digestion method mentioned in GB 5009.268. The relative standard deviation of our method is between 2.5% and 14.5%. The detection limit of 9 elements is between 0.001~0.14 mg/kg. The method has been applied to the determination of nine metal elements in rapeseed samples with satisfactory results.

Key words: Simultaneous analysis of multi-elements; inductively coupled plasma mass spectrometry; rapeseed

油菜籽是菜籽油的重要原料, 近年来随着工业的迅速发展, 生产中排放的废水、废气、废渣中的无机元素不可避免地污染了土壤、地下水和

地表水; 农用化肥中也含有微量的重金属元素, 可能会从土壤中迁移到植物中, 进入到植物油料中。油菜籽在生产、加工、运输、贮存过程中, 都有可能受到金属元素的污染。有些元素例如铅、镉、砷进入人体会对人们健康造成危害, 所以建立一种样品处理简单、灵敏度高、能够对油菜籽中多种元素含量进行同步测定的方法具有重要意义。

收稿日期: 2019-7-31

作者简介: 魏正蓉, 1970 年出生, 女, 工程师, 研究方向为粮油质检。

通讯作者: 杨微, 1986 年出生, 女, 工程师, 研究方向为粮油质检。

目前测定无机元素最常用的方法有原子吸收分光光度法 (AAS) [1]、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) [2]、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) [3] 等。其中 AAS 只能对各个元素单独进行测定,分析时间较长,线性范围窄;ICP-AES 分析速度快,线性范围宽,能够多元素同步测定,但灵敏度不高。而 ICP-MS 能够多元素同时测定,灵敏度也相当高,分析速度快,线性范围宽。

样品消解方式对于快速、简便而又准确地检测油菜籽中无机元素很重要,国标方法 GB/T 5009.11—2014 [4]、GB/T 5009.12—2017 [5]、GB/T 5009.15—2014 [6] 有四种推荐前处理方法,分别是高压密闭消解法、干法灰化、微波消解和湿法消解,但这几种前处理都存在操作繁琐、容易污染或待测元素损失的问题,行标 LS/T 6134—2018 《粮油检验 粮食中镉的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法》 [7] 和 LS/T 6135—2018 《粮油检验 粮食中铅的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法》 [8] 提出稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法测定粮食中铅、镉测定,唐懿等 [9] 提出用半消解悬浮液进样测定粮食样品中镉、铅、总砷含量,上述几个方法只能检测铅、镉和总砷含量,张洁琼等 [10] 研究了谷物中多种元素测定的不完全消解快速前处理方法,针对大米、小麦和玉米,未提及油菜籽,并且检测元素不包含砷,而重金属砷是国家标准 GB 2762—2017 [11] 的限制指标。实验采用微波消解法、半消解两种样品前处

理方法进行比较,优化半消解处理条件,采用半消解一次性提取油菜籽的九种无机元素,ICP-MS 同时测定钙、铁、铜、铅、锌、镉、锰、镁、总砷九种元素。重金属砷、铅、镉元素方法检测限均达到 0.002 mg/kg 左右,能够满足油菜籽中重金属测定的要求。

1 材料与方法

1.1 仪器

电感耦合等离子体质谱仪:美国 PE 公司; ETHOSE 微波消解仪:意大利 Milestone 公司; Milli-QS 超纯水器:美国 Millipore 公司;离心机:转速 8 000 r/min。

1.2 试剂

硝酸(电池级):江苏晶微公司;多元素混合标准溶液储备液(1.0 mg/mL):美国 PE 公司,混合标准工作液临用时用 5%硝酸逐级稀释;大米粉质控样:国家粮食和物资储备局科学研究院;实验用水均为超纯水(18.2 MΩ·cm)。

1.3 实验方法

1.3.1 ICP-MS 工作参数优化

采用仪器调谐液 1.0 ng/mL 的 ⁷Li, ⁸⁹Y, ¹⁴⁰Ce 和 ²⁰⁵Tl, 通过改变等离子体气流量、炬管位置、碰撞池的流量等参数,对质谱仪分析条件进行优化,使仪器灵敏度(信噪比):⁸⁹Y>4 000, ¹⁴⁰Ce>1 000, ²⁰⁵Tl>1 000, 氧化物; CeO/Ce<1%, 双电荷: Ce²⁺/Ce<3%, 优化质谱仪分析条件的结果见表 1。

表 1 电感耦合等离子体质谱仪的分析条件

项目	参数	项目	参数
射频功率	1 250 W	炬管	石英一体化, 2.5 mm 中心通道
等离子体气流量	16 L/min	采样锥	Ni
载气流量	0.94 L/min	雾化器	同心雾化器
辅助气流量	1.1 L/min;	每峰测定次数	20
碰撞/反应池的流量	3.8 L/min;	重复次数	3

1.3.2 样品处理

1.3.2.1 微波消解法 称取 0.2~0.5 g (精确到 0.000 1 g) 油样于消解罐中,加入 5 mL 硝酸溶液(1+1),安装好消解罐,放入微波消解仪中,设置程序在 10 min 内由室温升至 120 ,保温

10 min,在 20 min 内升至 150 ,保温 20 min,最后在 15 min 内升至 180 ,保持 30 min,消解完成。待冷却后转入 50 mL 刻度离心管中,用超纯水将样品定容至 50 mL。空白按同样方法制备。

1.3.2.2 半消解法 称取 0.2~0.3 g (精确到 0.000 1 g)

样品于 50 mL 刻度离心管中,加入 5 mL 硝酸溶液(1+1),置于电热板上在 100 ℃ 下加热 30 min,用超纯水将样品定容至 50 mL,8 000 r/min 离心 5 min,上清液用作待测样品,测高含量元素时需进一步稀释。

1.3.3 标准曲线绘制

将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,以待测元素的浓度为横坐标,待测元素和内标元素响应值的比值为纵坐标,绘制工作曲线。

1.3.4 试样溶液的测定

将空白溶液和试样溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中,测定待测元素和内标元素的信号响应值,根据标准曲线得到消解液中待测元素的浓度。

2 结果与分析

2.1 质谱干扰校正

ICP-MS 中仍存在两大类干扰:质谱干扰和非质谱干扰(基体效应)。质谱干扰主要为多原子离子、同量异位素、氧化物离子和双电荷离子干扰,其中又以多原子离子干扰最为麻烦,是 ICP-MS 测定的一个限制因素;非质谱干扰主要表现为抑制和增强效应,由高含量总溶解固体引起的物理效应。实验采用碰撞模式测定钙、铁、铜、锌、锰、镁、总砷消除多原子离子的质谱干扰,由于半消解的样品溶液与标准溶液的黏度和总溶解固体不同,会引发样品溶液的抑制或增强效应,

采用内标元素的加入校正基体效应,减少分析误差。各待测元素选择的同位素、内标元素及分析模式见表 2。

表 2 各待测元素选择的同位素、内标元素及分析模式

序号	元素	m/z	内标	分析模式
1	镁/Mg	24	⁷² Ge	碰撞
2	钙/Ca	43	⁷² Ge	碰撞
3	锰/Mn	55	⁷² Ge	碰撞
4	铁/Fe	57	⁷² Ge	碰撞
5	铜/Cu	63	⁷² Ge	碰撞
6	锌/Zn	66	⁷² Ge	碰撞
7	砷/As	75	⁷² Ge	碰撞
8	镉/Cd	111	¹¹⁵ In	普通
9	铅/Pb	208	²⁰⁹ Bi	普通

2.2 半消解样品处理条件的优化

样品的细度、称样量、酸度、半消解时间和时间对样品中无机元素提取效率有一定影响,实验的样品细度采用行业标准 LS/T 6135—2018 酸提取测定铅的要求,将样品粉碎过 60 目筛,称样 0.2~0.3 g,加入 5 mL 硝酸溶液(1+1),100 ℃ 加热消解 30 min,用超纯水将样品定容至 50 mL,8 000 r/min 离心 5 min,上清液上机检测,本文对文献[9]提出的半消解悬浮液进样进行优化试验,不采用悬浮液进样(不需要加入稳定剂(0.2%硝酸+0.1%Triton X-100)),采用离心或过滤后进样,不用加入氧气消除高碳基质的影响,简化操作步骤,结果见表 3,结果令人满意。

表 3 半消解方法与微波消解法数据比较

mg/kg

样品号	消解方法	元素								
		Mg 24	Ca 43	Mn 55	Fe 57	Cu 63	Zn 66	As 75	Cd 111	Pb 208
492	微波	4 273.1	1 143.3	47.0	75.8	3.0	50.5	0.016	0.110	0.065
	半消解	4 268.0	1 056.4	46.8	66.7	3.5	49.7	0.017	0.096	0.075
495	微波	3 970.7	1 233.7	37.3	104.0	3.5	45.7	0.052	0.088	0.084
	半消解	4 001.7	1 059.0	36.1	90.2	3.7	47.3	0.048	0.083	0.087
496	微波	4 803.6	1 356.5	58.2	418.4	4.4	63.3	0.109	0.084	0.431
	半消解	5 238.2	1 496.9	63.6	328.7	4.8	69.4	0.096	0.086	0.403
497	微波	3 982.0	1 197.9	44.9	71.0	3.0	49.4	0.008	0.072	0.076
	半消解	4 349.5	1 330.6	39.2	75.3	3.3	58.9	0.008	0.077	0.064
498	微波	4 032.0	1 182.0	39.3	365.8	3.9	53.9	0.091	0.089	0.305
	半消解	4 330.7	1 181.3	41.1	287.0	3.4	48.7	0.084	0.094	0.329
293	微波	3 968.0	918.9	38.2	59.8	3.9	65.0	0.015	0.171	0.039
	半消解	3 835.6	873.3	39.9	55.2	4.4	61.7	0.017	0.152	0.044

续表 3

样品号	消解方法	元素								
		Mg 24	Ca 43	Mn 55	Fe 57	Cu 63	Zn 66	As 75	Cd 111	Pb 208
295	微波	5 194.9	887.4	44.0	115.5	3.2	53.8	0.031	0.158	0.066
	半消解	4 760.6	767.2	42.7	96.7	3.4	50.1	0.029	0.139	0.076
299	微波	4 369.0	988.5	76.0	92.5	3.5	54.8	0.016	0.073	0.062
	半消解	3 983.5	836.8	75.3	73.2	3.7	53.9	0.014	0.072	0.051
321	微波	3 955.9	1 252.1	54.9	85.5	3.7	49.4	0.026	0.083	0.077
	半消解	3 866.2	1 170.9	55.8	69.3	4.2	56.7	0.028	0.085	0.091
322	微波	3 989.7	1 167.8	33.3	91.5	2.7	48.4	0.028	0.125	0.060
	半消解	4 089.3	1 161.5	35.8	71.5	3.1	55.6	0.024	0.115	0.072
323	微波	3 530.8	1 064.3	58.3	50.2	2.6	54.8	0.009	0.167	0.041
	半消解	3 694.8	1 030.5	62.7	51.1	3.1	64.5	0.009	0.167	0.034
325	微波	3 851.4	1 385.3	42.0	89.3	3.1	48.3	0.027	0.095	0.163
	半消解	3 778.9	1 227.0	43.6	114.0	3.5	54.6	0.032	0.088	0.169
328	微波	3 993.3	1 258.0	33.3	81.4	3.0	41.5	0.014	0.064	0.056
	半消解	3 958.3	1 046.9	38.0	74.7	3.1	37.0	0.012	0.058	0.067
329	微波	3 655.4	1 273.6	36.4	86.6	4.4	52.0	0.018	0.145	0.049
	半消解	3 880.0	1 267.5	41.1	86.9	3.7	61.9	0.019	0.148	0.058
配对 <i>t</i> 检验, <i>t_d</i>		0.48	2.02	1.64	2.15	2.15	1.82	1.38	2.05	0.92
<i>t_{0.05,13}</i>		2.16								

2.3 酸度对检测的影响

考察了 2%~10%硝酸浓度范围内, 九种元素的分析强度的变化情况, 结果表明在 10%酸度以内, 分析强度降低值在 5%以下, 因此在分析过程中酸度控制在 10%以下即可, 在实验过程中控制酸度在 5%左右, 这样既不用耗时赶酸, 对仪器的腐蚀性也较小。

2.4 标准曲线

将混合标准溶液注入电感耦合等离子体质谱仪中, 测定待测元素和内标元素的信号响应值, 以待测元素的浓度为横坐标, 待测元素和内标元素响应值的比值为纵坐标, 绘制工作曲线, 结果见图 1~图 9 结果表明, 镁、钙、铁在 0.0~10.0 mg/L

范围内线性关系良好, 线性相关系数高于 0.999 6, 铜、锌、锰在 0.0~500.0 μg/L 范围内线性关系良好, 线性相关系数高于 0.999 6。砷、铅、镉在 0.0~50.0 μg/L 范围内线性关系良好, 线性相关系数高于 0.999 4。

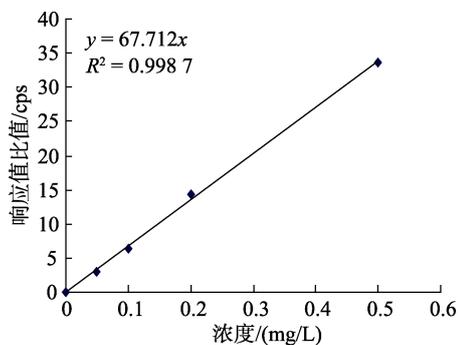


图 1 Mg 标准曲线

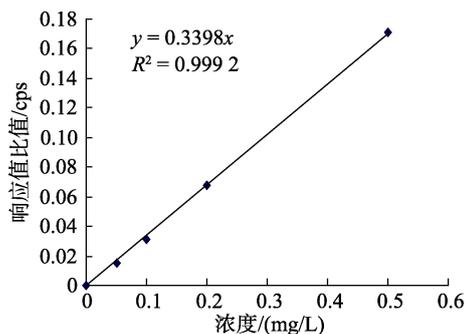


图 2 Ca 标准曲线

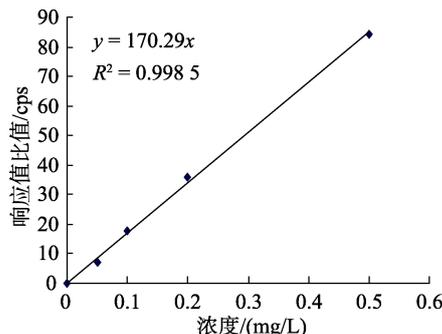


图 3 Mn 标准曲线

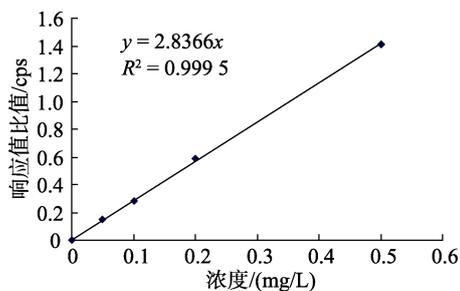


图 4 Fe 标准曲线

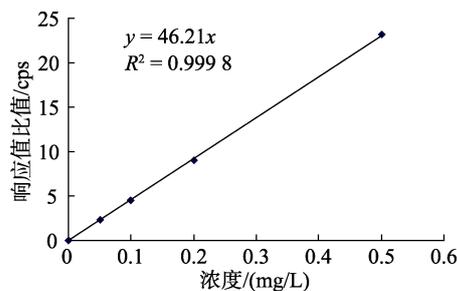


图 5 Cu 标准曲线

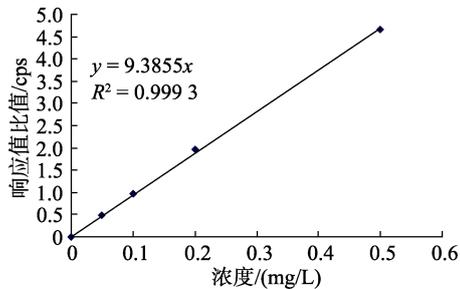


图 6 Zn 标准曲线

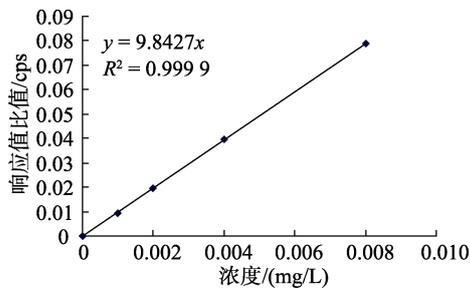


图 7 As 标准曲线

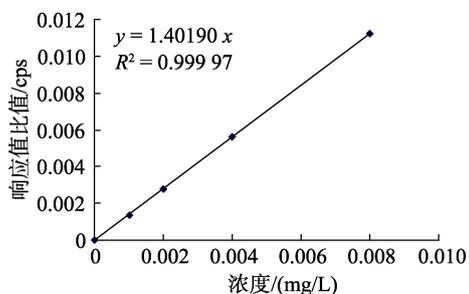


图 8 Cd 标准曲线

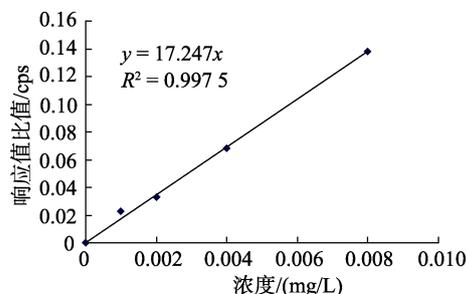


图 9 Pb 标准曲线

2.5 方法的检出限

在优化的仪器测定条件下，重复测定空白溶液 11 次，计算其标准偏差 (SD)，按 IUPAC 规定计算各元素的检出限 (LOD)=3SD，以称量 0.5 g 样品，定容到 50 mL，各元素的方法检出限分别为，Fe：0.14 mg/kg；Cu：0.008 mg/kg；Pb：0.002 mg/kg；As：0.0014 mg/kg；Zn：0.036 mg/kg；Cd：0.001 mg/kg；Ca：0.13 mg/kg；Mn：0.001 mg/kg；Mg：0.003 mg/kg ng/L。

2.6 准确度和精密度

由于缺乏油菜籽的标准物质，采用大米质控样品，同时试验结果与微波消解法进行方法比对，采用配对 *t* 检验验证准确度，结果见表 3，从表 3 可以看出：在 95% 的置信度下，两种方法检测九种元素的 *t* 值均小于 $t_{0.05,13}=2.16$ ，半消解方法与国标 GB 5009.268 的微波消解法相比无显著性差异，表 4 为半消解方法测定大米粉质控样的结果，相对标准偏差在 2.5%~14.5% 之间，说明采用半消

表 4 半消解方法测定大米粉质控样的结果

序号	元素	测定结果			
		平均值/(mg/kg)	不确定度/(mg/kg)	半消解测定值/(mg/kg)	相对标准偏差/%
1	Ca	121	15	132	2.5
2	Mg	960	55	923	3.4
3	Mn	22.4	2.4	20.5	6.8
4	Fe	21.8	3.3	22.6	11.5
5	Cu	3.43	0.24	3.26	5.3
6	Zn	19.6	1.0	18.7	3.6
7	As	0.42	0.03	0.39	14.5
8	Cd	0.48	0.06	0.48	4.2
9	Pb	0.22	0.05	0.19	6.1

表 5 200 份四川油菜籽样品检测数据统计结果

mg/kg

序号	统计量	元素								
		Mg 24	Ca 43	Mn 55	Fe 57	Cu 63	Zn 66	As 75	Cd 111	Pb 208
1	平均值	3642.1	2417.3	47.4	153.9	3.6	42.9	0.034	0.078	0.110
2	最小值	2244.7	636.2	22.7	43.5	2.4	26.6	0.000	0.001	0.000
3	最大值	5771.1	7029.2	90.3	735.6	7.3	75.2	0.184	0.715	0.384

解测定钙、铜、锌、锰、铁、镁、总砷、铅和镉九种元素的含量是可行的。

2.7 样品测定

在 2019 年四川油菜籽会检中,选取四川不同地区 200 份样品,用半消解和微波消解处理样品,在选定的仪器工作条件下对九种元素进行测定,测定统计结果见表 5。从表 5 可以看出:油菜籽中钙和镁含量较高,铁、锌、锰次之,少量的铜,重金属铅和镉含量有个别超标,总砷含量很低,其中重金属 As、Cd、Pb 大于 0.2 mg/kg 的样品占总样品的百分数分别为 0.0%, 1.0%和 3.5%。

5 结论

采用半消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定油菜籽中的钙、铁、铜、铅、锌、镉、锰、镁、总砷九种金属元素,与国标 GB5009.268 的微波消解法的比较无显著性差异,该方法的标准偏差在 2.5%~14.5%之间,九种元素的方法检出限在 0.001~0.14 mg/kg 之间。方法操作简单、准确、灵敏度高,应用于油菜籽样品中九种金属元素的测定,结果令人满意。

参考文献:

- [1] 武琳霞, 丁小霞, 李培武, 等. 我国油菜镉污染及菜籽油质量安全性评估[J]. 农产品质量与安全 2016(1): 41-46.
- [2] 郭岚, 谢明勇, 鄢爱平, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法用于植物油多元素同步测定研究[J]. 光谱学与光谱分析 2017, 27: 2345-2348.
- [3] 张飞鸽, 元艳, 周顺超, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定油菜籽中的六种重金属含量[J]. 资源环境与工程, 2017, 31(6): 811-814.
- [4] 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定: GB/T 5009.11-2014[S].
- [5] 食品安全国家标准 食品中铅的测定: GB/T 5009.12—2017[S].
- [6] 食品安全国家标准 食品中镉的测定: GB/T 5009.15—2014[S].
- [7] 粮油检验 粮食中镉的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法:LS/T 6134—2018[S].
- [8] 粮油检验 粮食中的快速测定 稀酸提取-石墨炉原子吸收光谱法: LS/T 6135—2018[S].
- [9] 唐懿, 李贵友, 杨微. 半消解悬浮液进样测定粮食样品中镉、铅、总砷含量[J]. 粮油食品科技, 2019, 27(2): 45-49.
- [10] 张洁琼, 周明慧, 陈曦, 等. 谷物中多种元素测定的不完全消解快速前处理方法研究.分析实验室, 2019, 38(3): 355-359.
- [11] 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S].