

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.06.025

电感耦合等离子体串联质谱法测定 农作物样品中硫元素

李耕伟¹, 解 魁², 赵志飞³✉, 宋娟娥³

(1. 新乡市粮油饲料产品质量监督质检所, 河南新乡 453000;

2. 河南省疾病预防控制中心, 河南郑州 450016;

3. 安捷伦科技(中国)有限公司, 北京 100102)

摘要: 采用微波消解-电感耦合等离子体串联质谱法(ICP-MS/MS)测定农作物样品中硫元素, 建立了农作物样品中硫元素高灵敏度分析的检测方法。分别对测量模式、干扰消除效果、方法线性范围、方法检出限和方法准确度进行实验。结果表明: 串接氧气模式可以有效消除硫元素的质谱干扰, 方法灵敏度高, 方法检出限达到 1.8 μg/g, 可对硫元素含量在 2% 以下样品直接分析, 方法经过国家标准物质验证, 测定值均在标称值范围之内, 可作为农作物样品中硫元素分析新方法使用。

关键词: 农作物; 硫; 电感耦合等离子体串联质谱法

中图分类号: O657.63; TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)06-0191-04

Determination of Sulfur in Crops by Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LI Geng-wei¹, XIE Kui², ZHAO Zhi-fei³✉, SONG Juan-e³

(1. XinXiang Grain and Oil Quality Inspection Station, Xinxiang, Henan 453000, China;

2. Henan Center for Disease Control and prevention, Zhengzhou, Henan 450016, China;

3. Agilent Technologies (China) Co., Ltd., Beijing 100102, China)

Abstract: Microwave Digestion-Triple Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS/MS) was used to determine sulfur in crop samples, and a high sensitivity sulfur detection method in crop samples was provided. The measurement mode, interference elimination effect, linear range, detection limit and accuracy of the method were tested. The results show that the MS/MS oxygen mode can effectively eliminate the mass spectrum interference of sulfur, the method has high sensitivity, the detection limit of the method reaches 1.8 μg/g, and the sample with sulfur content below 2% can be directly analyzed by the method. The method was verified by national standard material, and the measured values were within the range of nominal value. It can be used as a new detection method for sulfur element analysis in crop samples.

Key words: crops; sulfur; triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry

硫是农作物生长必需的营养元素之一, 农作

物根部细胞以硫酸盐形式从土壤中吸收硫, 农作物叶片暴露在空气中可以吸收大气中的二氧化硫最终转化成对农作物有营养的硫酸盐。准确测定植物中硫含量, 可评估区域内二氧化硫的污染状况, 同时研究不同绿化植物对大气中二氧化硫的吸收能力可以为环境绿化提供数据支持^[1-3]; 金属

收稿日期: 2020-03-20

作者简介: 李耕伟, 男, 1985 年出生, 工程师, 研究方向为粮食、食用油类的质检工作。

通讯作者: 赵志飞, 男, 1982 年出生, 应用工程师, 研究方向为元素分析检测新方法的开发和应用。E-mail: zzfeel@126.com.

硫蛋白是广泛存在于农作物体内的低分子量蛋白质，具有很强的 Cd、Hg、Cu、Zn 等金属离子配位结合能力，通过基因修饰后的烟草等农作物可以利用根部吸收大量的重金属，被用来土壤净化、清除土壤中重金属污染^[4]。目前农作物中硫的检测方法分为常规化学方法和仪器检测方法，常规化学方法主要有燃烧滴定法、硫酸钡比浊法和重量法，这三种方法存在操作复杂，分析时间较长等不足；仪器分析方法有离子色谱法、燃烧红外法、库伦滴定法、火焰原子吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法等^[5-11]，这些方法灵敏度更高，可以更准确测定硫含量更低的农作物样品。电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）分析金属元素具有检出限低、多元素同时分析等优势；微波消解技术是使用比较多的快速消解方式，试剂消耗少、消解效率高、空白值低；微波消解-ICP-MS 法已经成为食品和农作物类样品中多元素分析的首选方法^[12-14]。但是 ICP-MS 分析硫元素时受到严重的 ³²O⁺O、³⁴O⁺O 干扰，很难对硫元素进行准确分析。电感耦合等离子体串联质谱法（ICP-MS/MS）是最新的元素分析方法，相比较 ICP-MS 具有去干扰能力强，分析元素广，检出限低等优点，尤其是分析复杂基体中干扰严重的元素如氯、硫、硅、稀土等，ICP-MS/MS 已经应用于环境、食品等领域^[15-17]，Silvia Diez Fernández 等首次使用 ICP-MS/MS 分析了蛋白中硫的绝对含量^[18]，使 ICP-MS/MS 分析低含量硫元素成为可能。本文采用微波消解-ICP-MS/MS 探索准确测定农作物中硫元素的方法，为农作物中硫元素分析提供一个全新的低检出限检测方法。

1 材料与方 法

1.1 材料和试剂

浓硝酸（UP 级）：苏州晶瑞化学股份有限公司；硫标准储备液 1 000 mg/L：国家有色金属及电子材料分析测试中心；农作物国家标准物质：中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

1.2 仪器与设备

8900 电感耦合等离子体串接质谱仪：美国 Agilent 公司；微波消解仪：意大利 Milestone 公

司；超纯水系统：美国密理博公司。

1.3 样品前处理

参考 GB 5009.268—2016 中微波消解法，每份样品准确称取 0.1 g，置于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 2 mL 超纯水润湿后加入 6 mL 浓硝酸，放置半小时后，放入微波消解仪中，按照表 1 中消解程序进行消解，消解完毕后取出消解罐，冷却后打开，消解液呈无色或者淡黄色，用超纯水转移至 20 mL 塑料瓶中，定容至刻度，混匀备用，同步做方法空白实验溶液。将上述溶液超纯水稀释十倍后上机分析。

表 1 微波消解条件

功率/W	加热时间/min	控温温度/°C	稳定时间/min
1 800	15	28~200	0
1 800	0	200	15

1.4 标准溶液配制

吸取 1 000 mg/L 的硫标准储备液 0.5 mL，加入到 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（3+97）定容，得到 10 μg/mL 的硫标准溶液，然后分别取 10 μg/mL 的硫标准溶液 0.2、0.5、2.5、5、10 mL 到 50 mL 容量瓶中用硝酸溶液（3+97）配置成 0.04、0.1、0.5、1.0、2.0 μg/mL 硫标准工作曲线溶液。

1.5 检测方法

1.5.1 测量模式

ICP-MS/MS 分析 ³²S 时受到来自 ³²O⁺O 的重叠干扰，硫可以和氧气发生反应生成 ⁴⁸SO，而 ³²O⁺O 很难再和氧气反应生成 ⁴⁸OOO，可以通过测定 ⁴⁸SO 间接得出 ³²S 的含量，⁴⁸Ti 的干扰在 ICP-MS/MS 中可以通过第一个四极杆首先过滤掉，不干扰 ⁴⁸SO 的测定，如图 1 所示，本实验选择串接氧气模式间接测定硫元素。

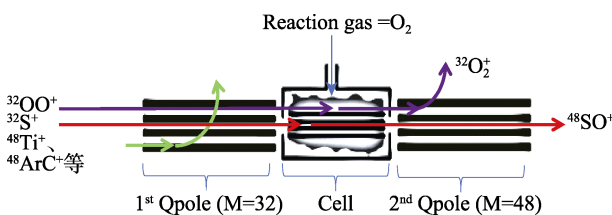


图 1 ICP-MS/MS 氧气模式测量硫示意图

1.5.2 ICP-MS/MS 测量工作条件

优化 ICP-MS/MS 常规工作参数如：采样深度、载气流速、透镜电压等使灵敏度最佳、氧化物产率 $^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ 小于 1.5%，双电荷 $^{70}\text{Ce}^{++} / ^{140}\text{Ce}^+$ 小于 2%，仪器工作条件具体见表 2。

表 2 ICP-MS/MS 主要工作条件

等离子功率 /W	采样深度 /mm	蠕动泵转速 /rps	雾化气流量 /(L/min)	辅助气流量 /(L/min)
1 550	9	0.1	0.85	0.15

2 结果与分析

2.1 氧气流量的优化

碰撞反应池通入的氧气流量大小影响反应发生的程度和信号的强度，本方法使用硫单标优化氧气流量。在 0~1.5 mL/min 量程内改变氧气流量，分别对 3%硝酸空白和 2 $\mu\text{g/mL}$ 硫单标进行分析，观察 ^{32}SO 干扰的去除效果和 ^{48}SO 的灵敏度，结果见表 3。从数据可以看出氧气流量超过 15% 量程以后空白计数降到 1 000 cps 以下，背景等效浓度趋于稳定，综合考虑信号灵敏度和背景等效浓度，氧气流量为 20% 量程可以达到更好的干扰消除效果和信号灵敏度，以下实验氧气流量都为 20% 量程。

表 3 氧气流量的优化

氧气流量 /%	空白信号响应 /cps	2 $\mu\text{g/mL}$ 硫标液 信号响应/cps	背景等效浓度 /($\mu\text{g/mL}$)
0.00	1.0	134	0.015
5.00	655.0	9 635	0.136
10.00	1 534.1	368 179	0.008
15.00	1 315.1	366 309	0.007
20.00	898.0	277 333	0.006
25.00	683.0	198 286	0.007
30.00	518.0	144 242	0.007
35.00	361.0	106 315	0.007
40.00	276.0	78 988	0.007
45.00	220.0	59 323	0.007
50.00	158.0	44 609	0.007
55.00	123.0	34 528	0.007
60.00	89.0	26 751	0.007
65.00	55.0	20 413	0.005
70.00	72.0	16 169	0.009
75.00	44.0	12 482	0.007
80.00	32.0	9 693	0.007

2.2 干扰消除效果

农作物中含有少量的钛元素，如果在第二个四极杆之前没有去除钛离子， ^{48}Ti 对 ^{48}SO 会产生重叠干扰，实验中第一个四极杆设置 $m/z=32$ 理论上会过滤掉钛的所有离子，不会干扰第二个四极杆中 ^{48}SO 的测定；为了验证串接模式第一个四极杆去除效果，在实验条件下分析 0.02、0.2、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度的钛单标溶液，观测仪器信号响应，结果见表 4，表中数据可以看出信号响应强度和空白溶液相当，第二个四极杆处检测出的浓度 $<0.000 1 \mu\text{g/mL}$ ，证明串接模式可以完全消除钛的干扰。

表 4 钛的干扰消除效果

钛单标/($\mu\text{g/mL}$)	信号响应/cps	浓度/($\mu\text{g/mL}$)
0.020	743.35	$<0.000 1$
0.200	793.69	$<0.000 1$
2.000	754.35	$<0.000 1$

2.3 方法线性范围

ICP-MS/MS 本身线性范围较宽，但是在氧气反应模式时存在反应转化率，硫浓度高时和氧气反应不完全，会造成分析结果偏低，在本实验条件下分析了浓度为 0.0、0.04、0.1、0.5、1.0、2.0、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 共 7 个工作曲线点，相关系数为 0.999 9；溶液中硫元素浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 相当于样品中硫含量在 2% 以内都在本方法的线性范围内，方法线性参数见表 5。

表 5 方法线性相关参数

元素	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)	线性方程	相关系数
硫	0~10	$Y=78 606 \cdot X+904$	0.999 9

2.4 方法检出限

按照微波消解制备样品的方法制备流程空白，优化后的方法连续测量 15 次，计算分析结果的标准偏差，3 倍标准偏差 (3δ) 为仪器检出限，本方法 0.9 $\mu\text{g/L}$ 的检出限优于现有硫元素的检测方法^[9-11]；样品处理成溶液稀释倍数 $DF=2 000$ ，方法检出限以 $DF \cdot 3\delta$ 计算，方法检出限达到 1.8 $\mu\text{g/g}$ ；测量数据结果见表 6。

表 6 分析方法检出限

项目	空白结果/($\mu\text{g/mL}$)	仪器检出限 $3\delta/(\mu\text{g/L})$	方法检出限 $\text{DF} \times 3\delta/(\mu\text{g/g})$
硫	-0.001、-0.001 3、-0.000 9	0.9	1.8
	-0.001 4、-0.001、-0.000 7		
	-0.001 3、-0.000 9、-0.000 8		
	-0.001 7、-0.001 2、-0.001 1		
	-0.001 1、-0.001、-0.001 5		

2.5 方法准确度

按照样品处理流程, 将小麦、玉米、胡萝卜和柑橘叶等国家生物成分标准物质制备成待测溶液, 其中 GBW10011 (小麦) 和 GBW10046 (河南小麦) 平行处理了双份, 共 7 份待测溶液, 使用优化后的分析方法测定硫元素, 分析结果见表 7; 表中数据可以看出, 每个标准物质的分析结果都在推荐范围内, GBW10011 和 GBW10046 的双份样品测量结果平行性较好。实验中实际样品 GBW10011 的 ICP-MS/MS 质谱图如图 2 所示, 其中 32→48 是本实验采用的谱线, 34→50 是硫元素灵敏度比较低的非推荐谱线, 其它四个为在线加入的钪、锆、铈、镧四个内标元素谱线。

表 7 生物成分标准物质分析结果 %

标准物质	推荐值	测量值	相对误差
GBW10011 小麦	0.178±0.017	0.174 9	-1.8
		0.180 4	0.5
GBW10012 玉米	0.123±0.016	0.123 6	1.3
GBW10020 柑橘叶	0.41±0.03	0.427 5	4.3
GBW10046 河南小麦	0.17±0.02	0.173 4	2.0
		0.168 6	-0.8
GBW10047 胡萝卜	(0.10)	0.105 5	5.5

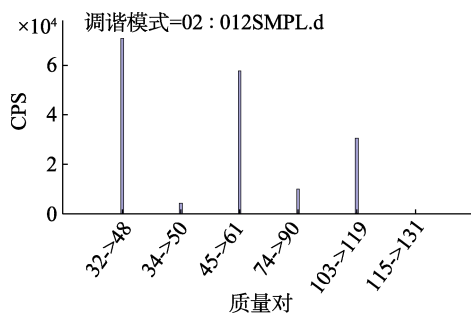


图 2 GBW10011 样品 ICP-MS/MS 质谱图

3 结论

本文采用微波消解-ICP-MS/MS 串接氧气模式消除了硫在质谱中的强干扰, 准确测定了农作物样品中的硫含量, 通过干扰实验和国家一级标准物质验证了方法的准确性, 本方法具有检出限

低和线性范围宽等优点, 完全可以满足农作物样品中硫元素的分析。同时微波消解-ICP-MS 是农作物类样品中金属元素测定的常规方法, 本方法除了分析硫元素外, 还可以和农作物中其它金属元素同时分析, 减少实验室分析流程, 提高分析效率。

参考文献:

- [1] 张家洋. 新乡市 2 种常见绿化植物叶片及叶面降尘的硫含量研究[J]. 西南林业大学学报, 2016, 36(4): 167-170.
- [2] 蔺芳, 邢晶鑫, 朱亚军. 新乡 4 种主要绿化树种叶片硫含量与大气污染物硫浓度的关系研究[J]. 西南林业大学学报, 2018, 38(1): 91-95.
- [3] 张家洋, 蔺芳. 18 种绿化树木叶片铅、镉、氯、硫含量的比较[J]. 西北林学院学报, 2015, 30(6): 71-75.
- [4] THOMAS J C, DAVIES E C, MALICK F K. Yeastmetallothionein in transgenic tobacco promotes copper uptake from contaminated soils[J]. Biotechnology Progress, 2000, 19(2): 273-280.
- [5] 陈蕾, 彭涛, 陈志芳, 等. 植物叶片中硫测定的探讨[J]. 环境与监测, 2009, 12(6): 85-86.
- [6] 杨璐, 依丽米努尔, 朱苗苗, 等. 植物叶片中硫含量测定方法研究[J]. 应用化工, 2015, 44(3): 575-579.
- [7] 张宗祥, 朱宇芳. 催化燃烧/库仑滴定法测定植物叶片中硫[J]. 广州环境科学, 2007, 22(2): 31-32.
- [8] 张琪, 刘琳娟. 火焰原子吸收光谱法间接测定植物叶片中的硫[J]. 化学分析计量, 2007, 16(2): 40-42.
- [9] 孙海涛, 张颖. 艾士卡-离子色谱法测定植物叶片中含硫量[J]. 环境监测与预警, 2017, 9(4): 35-36.
- [10] 陈雪松, 蒋天成, 陈桂鸾. 快速测定植物中硫的方法研究[J]. 广西农业科学, 2009, 40(9): 1192-1194.
- [11] 蒋天成. 电感耦合等离子体发射光谱法测定植物中硫含量[J]. 化学分析计量, 2007, 16(2): 51-52.
- [12] 戴冠华, 高敬铭, 张红云, 等. ICP-MS 和 GFAAS 测定粮食中镉的对比研究[J]. 粮油食品科技, 2018, 26(4): 36-39.
- [13] 罗科丽, 曾峰景, 刘冰洋, 等. 微波消解-ICP-MS 测定富硒大米中 5 种微量元素和 5 种重金属元素[J]. 粮油食品科技, 2019, 27(3): 24-28.
- [14] 魏正蓉, 杨微, 李贵友, 等. 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[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(1): 81-86.
- [15] JACKSONSL, SPENCEJ, JANSSENDJ, et al. Determination of Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using offline extraction and triple quadrupole ICP-MS/MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33: 304-313.
- [16] PINHEIRO, FERNANDA C, AMARAL, et al. Determination of arsenic in fruit juices using inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS)[J]. Food analytical methods, 2017, 10(4): 992-998.
- [17] GUO W, JIN L L, HU S H, et al. Method development for the determination of total fluorine in foods by tandem icp-mass spectrometry with mass-shift strategy [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65, 16: 3406-3412.
- [18] FERNÁNDEZ S D, SUGISHAMAN, ENCINAR J R, et al. Triple Quad ICPMS (ICPQQ) as a new tool for absolute quantitative proteomics and Phosphorproteomics [J]. Analytical chemistry, 2012, 84: 5851-5857.

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。