

微波消解 ICP-AES 法定量测定芥菜中微量元素的含量

赖志辉¹, 周嘉欣¹, 管艳艳¹, 谭惠仁¹, 王晓畅^{1,2}, 王素娟¹, 张源和¹

(1.中山大学测试中心, 广东广州 510275) (2.惠州市质量计量监督检测所, 广东惠州 516003)

摘要: 本研究采用微波消解样品, 电感耦合等离子体发射光谱法测定了芥菜样品中多种微量元素(铝 Al, 砷 As, 镉 Cd, 钴 Co, 铬 Cr, 铜 Cu, 锰 Mn, 镍 Ni, 铅 Pb)的含量。在选定的最优条件下, 本方法各元素的回收率在 92.8~108.3%之间。仪器检出限为铝: 0.15 mg/L、砷: 0.01 mg/L、镉: 0.005 mg/L、钴: 0.01 mg/L、铬: 0.01 mg/L、铜: 0.03 mg/L、锰: 0.01 mg/L、镍: 0.01 mg/L、铅: 0.01 mg/L 且各元素的相关系数均在 0.999 以上。研究表明, 芥菜样品中砷 As、镉 Cd、铬 Cr、铅 Pb 等重金属均符合国家标准食品中污染物的限量。此测定结果可为检测芥菜中所含金属元素含量的多少, 提供科学的数据。

关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体发射光谱法; 芥菜; 金属元素

文章编号: 1673-9078(2013)6-1377-1380

Quantitative Determination of Multiple Elements in Leaf Mustard Using ICP-AES with Microwave Digestion

LAI Zhi-hui¹, ZHOU Jia-xin¹, GUAN Yan-yan¹, TAN Hui-ren¹, WANG Xiao-chang^{1,2}, WANG Su-juan¹, ZHANG Yuan-he¹

(1. Instrumental Analysis & Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

(2. Quality & Measuring Supervision testing institute, Huizhou 516003, China)

Abstract: The contents of multiple elements (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Pb) in six samples of leaf mustard tested by ICP-AES with microwave digestion. Under the optimal conditions, the recoveries of nine elements were in the range of 92.82~108.26%. The detection limit of ICP-AES was Al 0.15 mg/L, As 0.01 mg/L, Cd 0.005 mg/L, Co 0.01 mg/L, Cr 0.01 mg/L, Cu 0.03 mg/L, Mn 0.01 mg/L, Ni 0.01 mg/L, Pb 0.01 mg/L and the correlation coefficient was better than 0.999. It was concluded that elements (As, Cd, Cr and Pb) match the National Standard of Maximum levels of contaminants in food of China. The data can be applied to the quality control of trace elements in leaf mustard.

Key words: Microwave digestion; ICP-AES; Leaf mustard; Elements

芥菜 (*Brassica Juncea Coss. et Czern.*), 是芸苔属一年生或两年生的草本。芥菜除美味可口外, 还具有治咳、利九窍、明耳目、安中、祛头面风、通肺、利膈开胃、久食温等药用功效^[1]。因此, 芥菜是普罗大众餐桌上的常客。

在测定蔬菜中微量元素的含量时, 普遍使用原子吸收光谱法或原子荧光光谱法; 在消解时则大多采用湿法消解处理。原子吸收光谱法或原子荧光光谱法均具有很高的灵敏度, 但每次只能检测单种元素的含量, 若要检测多种元素, 则需多次重复检测, 因此检测所耗时间较长、所耗样品量也较大。而 ICP-AES 能同时检测多种元素, 并具有很好的灵敏度, 因此 ICP-AES 能同时快速地定量测定多种元素。样品消解的快慢很

大程度上影响了检测过程的快慢, 微波消解前处理方法因其消解时间短、溶剂消耗量小, 已被广泛地应用于无机元素分析中。如王凯等^[2]就把微波消解法应用于原子荧光光谱法测定海产品中砷含量的前处理; 而孙杰等^[3]则把微波消解法应用于原子吸收测定水产品中铝含量的前处理, 可见微波消解法是无机元素分析前处理方法的趋势。

最近国内频频出现食品安全问题, 食品中金属元素含量的多少成为了当前民众最关心的话题之一。蔬菜中的重金属会通过食物链进入人体内给人类带来潜在的健康危机。目前, 已有多篇关于蔬菜中重金属含量研究的文献^[4-9], 但使用微波消解、ICP-AES 对单种蔬菜进行金属元素含量方法学研究的却较少。而本文正是使用微波消解 ICP-AES 同时测定芥菜中 9 种金属元素(铝 Al、砷 As、镉 Cd、钴 Co、铬 Cr、铜 Cu、锰 Mn、镍 Ni、铅 Pb)的含量。

收稿日期: 2013-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51072236)

作者简介: 赖志辉 (1962-), 男, 高级工程师, 研究方向为食品、药品中无机元素的检测

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

全谱直读等离子体发射光谱仪 (IRIS Advantage (HR), Thermo 公司); 电子天平 (BS110S), 瑞士 Sartorius 公司; 微波化学实验工作站 (ETHOS1), 意大利 Milestone 公司。

HNO₃、H₂O₂, 优级纯, 广州化学试剂厂; 超纯水, 广州化学试剂厂; 混合标准储备液, 多元素混标 (1000 mg/L, SPEX)。芥菜样品为从广东省茂名市电白县购得的水东芥菜及广州市市售新鲜芥菜。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器工作条件

ICP-AES 条件: 仪器入射功率: 1150 W; 工作频率: 27.12 MHz; 雾化压: 25 psi; 冷却气流量: 14 L/min; 载气: 0.5 L/min; 辅助气: 1.0 L/min; 样品提升速率: 2.0 mL/min 观测高度: 14 mm; 积分时间 20 s。纵向观测, 重复读数 3 次。根据各元素含量的不同, 选择灵敏度较高, 其他元素干扰最小的谱线作为分析线, 本实验中选用的分析波长分别为: 铝 Al 396.1 nm, 砷 As 189.0 nm, 镉 Cd 214.4 nm, 钴 Co 228.6 nm, 铬 Cr 206.1 nm, 铜 Cu 324.7 nm, 锰 Mn 257.6 nm, 镍 Ni 231.6 nm, 铅 Pb 220.3 nm。

1.2.2 样品处理方法

表 1 微波消解体系

Table 1 Microwave digestion method

Nr	T/min	E/W	T ₁ /°C	T ₂ /°C
1	15	1000	125	140
2	10	1000	125	140
3	15	1000	200	140
4	20	1000	200	140
5	10	1000	220	140
6	10	1000	220	140

取广州市市售新鲜芥菜样品, 用超纯水清洗干净, 晾干 (所称得质量为湿重), 于烘箱中 90 °C 烘干 (所称得质量为干重), 充分研磨。准确称取约 0.5 g 试样 (精确至 0.0001 g) 各三份, 置于微波消解罐中, 加入 7 mL HNO₃ 静置过夜, 消解前再加入 1 mL H₂O₂ 溶液。然后装好消解外罐, 并按表 1 程序在微波消解仪中进行消解, 待溶液冷却至室温后, 用 5% HNO₃ 定容至 14 mL, 同时做试剂空白试验。

1.2.3 标准曲线绘制

取混合标准储备液: 多元素混标 (1000 mg/L, SPEX)。用 5% 硝酸逐级稀释, 配制各元素按 0.00、1.00、2.00、5.00、50.00 mg/L 系列标准溶液, 绘制标

准曲线。

2 结果与讨论

2.1 微波消解试剂

实验对浓硝酸-过氧化氢消解体系不同的体积比进行了比较, 并参阅了赖志辉、徐晓铭等^[10]及赖志辉、金广庆等^[11]的文献结果表明: 浓硝酸-过氧化氢体系的体积比 7:1 时, 可达到良好的消解效果, 消解完全。

2.2 回归方程和相关系数及检出限

各元素的线性回归方程和相关系数见表 2。

表 2 各元素的线性回归方程和相关系数

Table 2 Elements' linear regression equation and correlation coefficient

元素名称	回归方程	相关系数
铝 Al	Y=10.2762X-0.0457	0.9999
砷 As	Y=3.6278X+0.0228	0.9999
镉 Cd	Y=150.9259X+0.0217	0.9998
钴 Co	Y=29.1451X+0.0916	0.9994
铬 Cr	Y=21.0282X+0.0858	0.9995
铜 Cu	Y=9.9085X-0.0473	0.9999
锰 Mn	Y=693.7035X+0.7031	0.9996
镍 Ni	Y=18.1214X+0.0419	0.9991
铅 Pb	Y=6.4334X-0.0451	0.9994

由表 2 可知, 在 0~50 mg/L 浓度范围内, 各元素线性关系良好, 其相关系数均在 0.9990 以上。

按 IUPAC 定义, 以空白溶液测定 11 次的标准偏差的 3 倍所对应浓度作为检出限, 得到各元素的仪器检出限及方法检出限见表 3。

表 3 各元素的仪器检出限和方法检出限

Table 3 Instrument DL and method DL for the elements tested

元素名称	仪器检出限 DL/(mg/L)	方法检出限 DL/(μg/g)
铝 Al	0.15	5.0
砷 As	0.01	0.25
镉 Cd	0.005	0.14
钴 Co	0.01	0.3
铬 Cr	0.01	0.3
铜 Cu	0.03	1.0
锰 Mn	0.01	0.3
镍 Ni	0.01	0.3
铅 Pb	0.01	0.3

2.3 加标回收率

为了检验方法的准确度和可靠性, 对待测的重金属元素进行了加标回收实验。测得各元素回收率在

92.82~108.26%之间, 结果见表4。说明该方法具有良好的准确性。

表4 部分重金属元素回收率的测定结果

Table 4 Recoveries of the elements

元素	加标前 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标后 (mg/L)	回收 率/%
铝 Al	2.211	5.000	7.316	102.1
砷 As	未检出(<0.01)	0.500	0.5345	105.9
镉 Cd	未检出(<0.005)	0.500	0.5332	105.8
钴 Co	未检出(<0.01)	0.500	0.4728	94.1
铬 Cr	未检出(<0.01)	0.500	0.4945	98.8
铜 Cu	0.0864	0.500	0.6277	108.3
锰 Mn	0.1969	0.500	0.6841	97.4
镍 Ni	0.0460	0.500	0.5101	92.8
铅 Pb	未检出(<0.01)	0.500	0.4901	96.6

3 结论

3.1 本文采用微波消解 ICP-AES 法测定芥菜中 9 种金属元素(铝 Al、砷 As、镉 Cd、钴 Co、铬 Cr、铜 Cu、锰 Mn、镍 Ni、铅 Pb)的含量。微波消解前处理具有试剂用量少, 消解速度快等特点; 而 ICP-AES 则具有检测速度快, 准确, 方便, 重现性高等优点。通过加标回收对本方法进行方法验证, 结果令人满意。

3.2 通过对样品的分析测定, 可知实际测定的 1、2、3、4、5、6 号样品中砷、镉、铬、铅含量均符合中华人民共和国国家标准, 食品中污染物限量 GB2762-2005^[2]所规定的砷最高含量为 0.05 mg/kg; 镉最高含量 0.2 mg/kg; 铬最高含量 0.5 mg/kg; 铅最高含量 0.1 mg/kg。

表5 实际样品的干重分析结果(n=3)^a (单位为 μg/g)

Table 5 Dry weigh of the samples

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
铝 Al	96.3±8.9	273.6±19.4	269.7±20.0	289.5±11.9	33.6±1.8	328.0±12.2
砷 As	未检出(<0.25)	未检出(<0.25)	未检出(<0.25)	未检出(<0.25)	未检出(<0.25)	未检出(<0.25)
镉 Cd	0.275±0.023	0.461±0.011	0.140±0.003	0.523±0.010	0.187±0.006	0.327±0.024
钴 Co	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)
铬 Cr	未检出(<0.3)	0.951±0.215	1.326±0.361	0.352±0.021	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)
铜 Cu	5.016±0.486	7.099±0.265	6.744±0.066	5.285±0.397	4.938±0.250	7.150±0.314
锰 Mn	67.59±7.00	19.90±1.22	78.64±5.46	17.83±0.41	9.95±0.39	16.18±0.16
镍 Ni	3.208±1.307	2.023±0.253	1.219±0.089	1.198±0.084	0.859±0.077	1.037±0.121
铅 Pb	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)	未检出(<0.3)

注: a 值为三次测定所得结果±标准偏差。

表6 实际样品的湿重分析结果(n=3)^a (μg/g)

Table 6 Wet weigh of the samples

元素	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
铝 Al	5.8±0.5	56.5±4.0	49.4±3.7	68.8±2.8	4.2±0.2	37.5±1.4
砷 As	未检出(<0.05)	未检出(<0.05)	未检出(<0.05)	未检出(<0.05)	未检出(<0.05)	未检出(<0.05)
镉 Cd	0.017±0.001	0.095±0.002	0.026±0.0005	0.124±0.002	0.024±0.0007	0.037±0.003
钴 Co	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)
铬 Cr	未检出(<0.1)	0.196±0.044	0.243±0.066	0.100±0.005	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)
铜 Cu	0.301±0.029	1.465±0.055	1.234±0.012	1.255±0.094	0.622±0.031	0.818±0.036
锰 Mn	4.06±0.42	4.11±0.25	14.39±0.10	4.24±0.10	1.25±0.05	1.85±0.02
镍 Ni	0.193±0.079	0.417±0.052	0.223±0.016	0.285±0.020	0.108±0.010	0.119±0.014
铅 Pb	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)	未检出(<0.1)

注: a 值为三次测定所得结果±标准偏差; 样品 1 的干湿重换算因子为 0.0601; 样品 2 的干湿重换算因子为 0.2064; 样品 3 的干湿重换算因子为 0.1830; 样品 4 的干湿重换算因子为 0.2375; 样品 5 的干湿重换算因子为 0.1259; 样品 6 的干湿重换算因子为 0.1144。

3.3 所有样品中的铝含量也符合中华人民共和国国家标准, 食品中污染物限量 GB2762-2005^[12]面食制品中铝限量指标所规定的最高含量 100 mg/kg。而根据美国卫生部建议^[13], 每 kg 成人每日摄取铝元素的量为 0.10~0.12 mg; 每 kg 成人每日没有不良反应的最多摄取量则为 26 mg。

3.4 中华人民共和国国家标准, 食品中污染物限量 GB2762-2005^[12]并未对铜、钴、锰、镍这四种元素进行限定。因此难以判断芥菜样品中这四种元素的含量是否超标。但根据美国卫生部建议^[14~15], 铜元素成人每日推荐摄取量为 900 μg, 而成人每日没有不良反应的最多摄取量为 10 mg。钴元素每日推荐摄取量为 0.005~1.8 mg。锰元素对男性而言, 每天推荐摄取量为 2.3 mg; 对女性而言, 每天推荐摄取量为 1.8 mg; 而对成人而言每日最大允许摄入量为 11 mg。

3.5 芥菜中金属元素含量超标很大程度上是和种植的土壤和耕地附近的水源有关。而该问题则需要进一步的研究才能下定论。

参考文献

- [1] 李时珍.本草纲目白话精译[M].北京:科学技术出版社, 2006
- [2] 王凯,高群玉.微波消解-原子荧光光谱法测海产品中的微量砷[J].现代食品科技,2009,25(7):848-851
- [3] 孙杰,朱佳,乔玲,等.微波消解-石墨炉原子吸收法测定水产品中铝的研究[J].现代食品科技,2009,25(7):841-843
- [4] 赵凯,文典,王其枫,等.广州市郊蔬菜重金属污染研究[J].广东农业科学,2012,11:178-180
- [5] 邵昭明,欧阳静茹,张珊珊,等.佛山市禅城区蔬菜重金属污染现状及对人体健康风险分析[J].华南预防医学, 2012, 38(3):14-21
- [6] 王晓波,陈海珍,刘冬英,等.广州市蔬菜重金属污染状况及健康风险评估[J].中国公共卫生,2011,27(5):549-551
- [7] 王凌,张国印,张小龙,等.蔬菜土壤重金属生物有效性及有效态与全量相关性研究[J].华北农学报,2011,26(增刊): 85-88
- [8] 崔晓峰,李淑仪,丁效东,等.珠江三角洲地区典型菜地土壤与蔬菜重金属分布特征研究[J].生态环境学报,2012,21(1): 130-135
- [9] 胡霓红,文典,王富华,等.珠三角主要工业区周边蔬菜产地土壤重金属污染调查分析[J].热带农业科学,2012,32(4):67-71
- [10] 赖志辉,徐晓铭,管艳艳,等.微波消解-ICP-AES 法测定市售丹参中毒微量元素[J].广西大学学报:自然科学版, 2010, 35(3):497-501
- [11] 赖志辉,金广庆,管艳艳,等.微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定紫菜中毒砷镉[J].分析测试学报, 2010, 29(11):42-45
- [12] 食品中污染物限量 GB2762-2005,中华人民共和国国家标准[S]
- [13] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Aluminum [M]. U S. Department of Health and Human Services, Public Health Service: Atlanta, GA, 2008
- [14] Otten J J, pitzi Hellwig J, Meyers L D. Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements [M]. National Academies Press: Washington, DC, 2006
- [15] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Vanadium [M]. U S. Department of Health and Human Services, Public Health Science: Washington, DC, 2009