

微波消解 ICP-MS 法同时测定凉茶中的六种重金属元素

余优军¹, 吕飞¹, 杨培玉¹, 余裕娟¹, 吴云普², 吴宇宙¹

(1. 惠州出入境检验检疫局综合技术中心, 广东惠州 516006)

(2. 惠州市惠城区农产品质量安全监督检测中心, 广东惠州 516006)

摘要: 建立凉茶中 As、Pb、Cu、Zn、Fe、Sn 等 6 种重金属的检测方法。微波消解凉茶样品, 采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS) 测定凉茶中的 6 种重金属元素。优化了微波消解条件和仪器测定条件。所有标准曲线的线性范围在 0~100.0 $\mu\text{g/L}$ 之间, 回归方程的相关系数皆大于 0.9999, 方法的检出限 9 ng/L~55 ng/L, 加标回收率在 93%~106% 之间, 精密度 RSD 小于 2.1%。本方法具有快速、准确、可靠、灵敏度高及多元素同时分析等特点, 可进行批量凉茶样品测定。

关键词: 凉茶; ICP-MS; 同时测定; 重金属; 微波消解

文章编号: 1673-9078(2012)11-1603-1605

Simultaneous Determination of 6 Heavy Meta Elements in Herbal Tea by ICP-MS with Microwave Digestion

YU You-jun¹, LV Fei¹, YANG Pei-yu¹, YU Yu-juan¹, WU Yun-pu², WU yu-zhou¹

(1. Comprehensive Technology Center of Huizhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Huizhou 516006, China)

(2. Agricultural products quality safety supervision inspection center of Huicheng district, Huizhou 516006, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of As, Pb, Cu, Zn, Fe and Sn in herbal tea by ICP-MS with microwave digestion was studied. The herbal tea sample was digested in microwave system and the elements were determined by ICP-MS under optimum conditions. The linear range of the calibration curve was 0~100.0 $\mu\text{g/L}$ with a correlation coefficient of 0.9999. The detection limits were in the range of 9~55 ng/L. Recoveries of the elements from the spiked herbal tea sample were of 93%-106%, and the RSD was less than 2.1%. The proposed method was easy to perform.

Key words: herbal; ICP-MS; Synchronization determination; heavy metal; microwave digestion

凉茶是指将药性寒凉和能消解人体内热的中草药煎水做饮料喝, 以消除夏季人体内的暑气, 或治疗冬日干燥引起的喉咙疼痛等疾患^[1]。广东凉茶是凉茶文化的代表, 是岭南人民根据本地的气候和水土特性, 在长期预防疾病与保健过程中以中医养生理论为指导, 以中草药为基础, 研制总结出的一类具有清热解毒、生津止渴等功效的饮料总称^[2]。除了清热解毒外, 凉茶还可去湿生津、清火、明目、散结、消肿等, 还可治目赤头痛、头晕耳鸣、疮疹肿毒和高血压, 夏天完全可以当清凉饮料饮用。作为具有独特文化底蕴的凉茶, 2005 年底已入选为国家非物质文化遗产。但是, 凉茶作为一种植物饮料, 含有目前的分析技术远远不能分析清楚的东西。它们的安全认定, 一是来源于祖先们的记载, 二是来源于长期使用“没有发现”有害^[3]。随着市场的扩大, 凉茶的卫生安全问题越来越受到人们的重视。2006 年, 第一个凉茶标准-广东省地方标

收稿日期: 2012-06-15

作者简介: 余优军 (1983-), 女, 学士, 主要从事食品分析

准-植物饮料 (含凉茶) 意见征求稿发布。2009 年广州市质量技术监督局 发布广州市地方技术规范 DBJ440100/T 30-2009 《植物饮料卫生要求》, 该要求对总砷、铅、铜、锌、铁、锡指标做出明确规定。但用常规法检测时须单个元素逐一分析, 测定速度慢, 效率低。本方法采用微波消解 ICP-MS 法能同时准确测定凉茶中的六种重金属元素, 提高检测效率。

1 材料与方法

1.1 试剂和材料

砷、铅、铜、锌、铁、锡标准贮备液 (国家有色金属和电子材料分析测试中心), 质量浓度为 1000.0 mg/L; 超纯水 (电导率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$); 硝酸 (GR); 30% 过氧化氢 (AR); Li、Co、In、U 质谱调谐液 (merck 公司), 质量浓度为 1000 mg/L。

1.2 仪器和设备

X-series2 型等离子体质谱仪 (美国热电公司), 配有雾化器、石英雾化室、半导体控温、石英炬管、

中心通道、镍采样锥和镍截取锥、CCT 选件；EG20B 电子控温电热板（莱伯泰克公司），微波消解仪（意大利 Milestone 公司），恒温干燥箱，玻璃仪器（玻璃仪器均以硝酸(50%)浸泡 24 h 以上，用水反复冲洗干净后放到恒温干燥箱中烘干，备用。)

1.3 样品来源

在市面上随机购买不同功效的凉茶,包括五花茶,二十四味,龟苓茶,清凉茶,祛湿茶等。

1.4 实验方法

1.4.1 标准溶液的制备

准确吸取 As、Pb、Cu、Zn、Fe、Sn 元素标准贮备溶液各 1 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 1% HNO₃ 稀释至刻度,摇匀,制备成质量浓度为 10 mg/L 的混合标准溶液;临用前用 1% HNO₃ 逐级稀释混合标准溶液,制备成质量浓度分别为 0.0、5.0、20.0、50.0、100.0 μg/L 标准系列。Li、Co、In、U 质谱调谐液上机前用 1% HNO₃ 逐级稀释为 10 μg/L。

1.4.2 样品前处理

准确吸取样品 2 mL 于置于处理洁净的聚四氟乙烯微波溶样杯中,敞口放到电子控温加热板上,控制温度调到 100 °C(实测样品温度约 80 °C)^[4],加热蒸至样品少于 1 mL,冷却后,加入 5 mL 浓硝酸,再放到电子控温加热板上加热 5 min,使样品与硝酸充分浸润,取下冷却加入 1 mL 过氧化氢,安装好消解罐,按照表 1 消解条件消化蔬菜样品,消解完毕后取出,用超纯水转移至 25 mL 容量瓶中。同时作试剂空白及添加回收率试验。

1.4.3 仪器条件

样品微波消解的最佳条件如表 1 所示。通过使用 1.0 μg/L 的质谱调谐液对电感耦合等离子体质谱仪的仪器条件进行了最优化。仪器的工作条件见表 2。

2 结果与讨论

2.1 线性范围、回归方程及检出限

ICP-MS 的动态线性范围很宽,可高达 9 个数量级。根据各类凉茶样品中各元素的实际含量范围,考虑到 Fe 的含量较 As、Pb、Cu、Zn、Fe 的含量高 1~2 个数量级,工作曲线的范围又需要覆盖样品测定的浓度,故选择 0~100 μg/L 的曲线范围作为本研究方法的线性范围;取 11 次平行测定试剂空白溶液(信号强度为 I₀)的标准偏差 σ 及 3 次平行测定一定浓度(ρ, μg/L)各元素标准溶液(信号强度为 I_s)的结果,按式 $[3\sigma/(I_s-I_0)]\rho$ 计算方法检出限。结果见表 3。

表 1 微波化学工作站最佳消解条件

Table 1 Optimum digestion conditions of the microwave

chemistry-work station			
步数	功率/W	温度/°C	时间/s
1	1000	120	5
2	1000	120	32
3	1000	220	10

表 2 等离子体质谱仪工作条件

Table 2 Operating conditions of ICP-MS

工作参数	设定值
正向功率	1400 W
雾化器流速	0.9 L/min
冷却气流速	13.0 L/min
辅助气流速	0.7 L/min
碰撞气	8% H ₂ +92% He
碰撞气流速	3.75 mL/min

表 3 方法的线性范围,回归方程,相关系数,检出限

Table 3 Linear range, regression equation, correlation coefficient and detection limit of the method

元素	线性范围/(μg/L)	回归方程	相关系数	检出限/(ng/L)
⁷⁵ As	0~100.0	Y=1738.5X+397.8	0.999975	55
²⁰⁶ Pb	0~100.0	Y=14725.4X+2622.9	0.999934	9
⁶⁵ Cu	0~100.0	Y=2194.7X+1179.0	0.999980	63
⁶⁶ Zn	0~100.0	Y=1573.5X+1952.9	0.999953	46
⁵⁶ Fe	0~100.0	Y=11324.3X+13058.4	0.999998	36
¹¹⁸ Sn	0~100.0	Y=18815.5X+478.2	0.999991	22

2.2 方法精密度及添加回收率实验

为了检验方法的准确性,在选取的 5 种凉茶样品进行添加回收率实验,各元素的加标回收率如表 3 所示(回收率、精密度分别为 5 种凉茶的范围),各元素的回收率均在 93%~106%之间;对每种凉茶同一样品连续进行了 9 次测定,其平均值与精密度(RSD)的结果见表 3,所有 RSD 小于 2.1%。

表 4 方法的精密度与加标回收率

Table 4 Precision and spiked recovery of the method

元素	添加量/(μg/L)	回收率/%	精密度
⁷⁵ As	10	96~104	0.7~2.1
²⁰⁶ Pb	10	93~105	0.1~1.5
⁶⁵ Cu	10	97~102	0.4~1.9
⁶⁶ Zn	10	98~101	0.5~0.8
⁵⁶ Fe	10	94~104	0.2~0.9
¹¹⁸ Sn	10	95~106	0.7~1.3

2.3 不同凉茶中 6 种重金属的分析结果

按本方法对从市面上随机购买的五种凉茶进行检测,结果见表 5。表 5 种凉茶样品测定结果表明,不同品种的凉茶都含用一定量的 As、Pb、Cu、Zn、Fe、

Sn 等重金属元素, 所测凉茶中 6 种重金属元素符合 DBJ440100/T 30-2009《植物饮料卫生要求》的标准。

表 5 5 种凉茶样品中 As、Pb、Cu、Zn、Fe、Sn 的含量 $\mu\text{g/L}$

Table 5 As, Pb, Cu, Zn, Fe, Sn content in the five kinds of herbal tea samples

样品	As	Pb	Cu	Zn	Fe	Sn
五花茶	1.491	5.122	4.438	15.55	56.12	1.045
二十四味	3.450	89.98	6.532	25.67	69.32	23.582
龟苓茶	2.020	26.99	3.451	26.22	58.12	2.360
清凉茶	2.490	35.49	2.712	20.69	62.13	1.443
祛湿茶	3.650	48.59	2.557	30.58	100.0	9.055

2.4 干扰及消除

本方法采用 CCT 技术消除测量过程中同重离子的干扰, 同重离子干扰是由未测元素的同位素以及一些分子碎片与被测元素有相同的荷质比引起的, 如 ArCl 对 75As 的干扰^[1], ArO 对 56Fe 的干扰。结果是造成信号叠加, 使结果不准。CCT 技术的主要作用是减少多原子离子的干扰, 其原理是通过多级杆来控制离子传输, 并通过引入碰撞/反应气体与传输离子的相互作用, 去除干扰的影响, 最终实现对易干扰元素的检测。本方法通过氢气和氦气两种不同种类气体按照一定比例的引入, 能够使质量数 80 以下(包括 80)的多原子离子的干扰程度得到极大的降低, 我们可以不使用基体匹配、特定元素优化和干扰校正公式便实现了干

扰去除。

3 结论

用 ICP-MS 同时测定凉茶中砷、铅、铜、锌、铁、锡等 6 种重金属元素, 采用碰撞室技术, 在优化的仪器条件下, 各元素的线性回归方程相关系数全部达到 0.9999 以上; 样品测定精密度 $\leq 2.1\%$, 各元素检出限在 $9\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}\sim 55\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间; 样品加标回收率在 93%~106% 之间。结果令人满意。实验证明采用该方法对凉茶中 6 种重金属元素同时进行测定, 具有线性范围宽、精密度小、灵敏度高、准确性好、简单快速的优点。

参考文献

- [1] 章淑萍. 广州凉茶利弊杂谈[J]. 河南中医, 2005, 25(9): 78
- [2] 莫礼峰, 林宗常. 石墨炉原子吸收法直接测定凉茶(植物饮料)中的铅[J]. 检验与临床, 2009, 47(34): 90-91
- [3] 云无心. 凉茶: 药效、安全两悬疑[J]. 健康管理, 2011, 2(9): 58-59
- [4] 陈国友. 微波消解 ICP-MS 法同时测定蔬菜中 14 种元素[J]. 分析测试学报, 2007, 25(5): 742-745
- [5] 刘奋, 戴京晶, 林奕芝, 等. ICP-MS 测定食品中多种金属元素[J]. 现代预防科学, 2002, 29(1): 43-45