

文章编号: 0254 - 5357(2010)03 - 0250 - 05

密闭消解电感耦合等离子体质谱法同时测定 苹果中多元素含量及其分布

汤行¹, 李艳香¹, 代杰瑞², 庞绪贵², 胡圣虹^{1*}

(1. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 山东省地质调查院, 山东 济南 250013)

摘要: 采用电感耦合等离子体质谱, 硝酸-氢氟酸-双氧水增压密闭消解样品, 实现了苹果中43种元素含量的同时测定。比较了采取干样和鲜样进行多元素同时测定时的相关性, 干样和鲜样中元素比值为0.9~1.1, 证实了干样和鲜样测定结果具有很好的一致性。各元素的检出限在0.0009~2.8620 μg/L, 相对标准偏差为1.13%~3.45%。比较了不同元素在果皮和果肉中的分布, 结果表明: 果皮中的元素含量明显高于果肉, 稀土元素在果皮富集明显。

关键词: 密闭消解; 电感耦合等离子体质谱法; 苹果; 元素分布

中图分类号: O652.4; O657.63; S661.1 文献标识码: A

Simultaneous Determination of Multi-elements in Apples by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry with Pressurized Acid Digestion

TANG Xing¹, LI Yan-xiang¹, DAI Jie-rui², PANG Xu-gui², HU Sheng-hong^{1*}

(1. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;
2. Shandong Institute Geological Survey, Jinan 250013, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of 43 elements in apples by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was proposed. The apple samples were digested in closed vessels with HNO₃-HF-H₂O₂ mixed solvent. The fresh and dry samples from the same apple were used to evaluate the quality of analytical data. The ratios of determined values in fresh and dry samples were 0.9~1.1, which indicated that the analytical results were well consistent. The detection limits and the precision of the method were in the range of 0.0009~2.8620 μg/L and 1.13%~3.45% RSD, respectively. The proposed method has been used in the investigation of elemental distribution in apples and the results showed that the concentration of elements in apple skin was significantly higher than that in apple pulp, especially for rare earth elements.

Key words: pressurized acid digestion; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); apple; element distribution

收稿日期: 2009-08-04; 修订日期: 2009-11-10

基金项目: 山东省东部地区农业生态地球化学调查项目资助(鲁国土资字2006-709)

作者简介: 汤行(1985-), 男, 湖南长沙人, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: tangxing07133@163.com。

通讯作者: 胡圣虹(1964-), 男, 湖北天门人, 教授, 博导, 主要从事分析化学、地球化学研究。

E-mail: shhu@cug.edu.cn。

农产品中有益与有害等微量元素的含量是农业地质调查与评价所不可缺少的基础资料^[1]。探讨农产品中有益、有害元素及营养组分分布特征和迁移富集规律,研究影响农作物产量与品质的影响机制和生态地球化学制约因素,可为农产品的质量安全^[2-3]、疾病防控^[4]、增产增收^[5-6]、产地识别^[7-8]等提供科学依据。

各类农产品中微量元素常见测定方法有原子吸收光谱法(AAS)^[9-10]、原子荧光光谱法(AFS)^[11-12]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[13-14]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[15-16]以及各种联用技术等^[17-18]。ICP-MS相比于其他方法具有极低的检出限($10^{-15} \sim 10^{-12}$ 量级)、极宽的线性动态范围(8~9个数量级)、精密度高、多元素同时检测^[19]等优点,已经成为各类样品中多元素同时分析的首选测定方法。

本研究采用增压密闭消解样品,ICP-MS作为检测手段,建立了一种准确、同时测定苹果中43种元素含量的方法,并比较了采用干样和鲜样消解各元素测定的准确度,探讨了元素在果皮和果肉中的分布。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Agilent 7500a 电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司)。仪器预热后经调谐液($1 \mu\text{g/L}$ Li、Ce、Tl 混合标准溶液)调节仪器灵敏度、双电荷($< 3.0\%$)和氧化物($< 1.0\%$)产率。

表1为仪器最佳化工作条件。

表1 仪器最佳化条件

Table 1 Optimal operating conditions of ICP-MS

| 参数 | 设定值 | 参数 | 设定值 |
|-------|------------|--------|------------|
| 功率 | 1350 W | 样品提升速率 | 1.0 mL/min |
| 冷却气流速 | 14 L/min | 采样深度 | 7.0 mm |
| 载气流速 | 0.60 L/min | 积分时间 | 0.1 s |
| 补偿气流速 | 0.55 L/min | 采集次数 | 3 |

1.2 材料和主要试剂

密闭消解罐(定制)。

多元素混合标准储备溶液:由单个元素标准溶液(国家钢铁研究总院)进行不同元素组合,逐级稀释而成,介质为 $\varphi = 2\%$ (体积分数,下同)的 HNO_3 。

超纯试剂 HNO_3 、HF由市售优级纯试剂经亚沸蒸馏而得。

H_2O_2 (30%,优级纯)。

高纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,由Milli-Q element超纯水系统制得)。国家标准物质GBW 07603(灌木枝叶)、GBW 07604(杨树叶),由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

1.3 样品处理方法

购买市售的新鲜苹果,依次用表面活性剂和去离子水清洗干净,置于打碎机中混匀打碎。

准确称取0.3000 g样品于聚四氟乙烯消解罐中,加入2 mL HNO_3 、0.5 mL HF和0.5 mL H_2O_2 ,反应2 h后,装入钢套于 190°C 烘箱中加热12 h,取出冷却,开盖在 115°C 电热板上加热至尽干,然后加入1 mL HNO_3 并再次蒸干,加入3 mL 30%的 HNO_3 溶解盐类,用2%的 HNO_3 稀释,稀释因子约为1:2000。同时进行试剂空白和国家标准物质GBW 07603和GBW 07604的分析。

1.4 苹果样品干、鲜样换算及评价

鲜样和干样由于含水量等物理性质的不同,在相同的预处理条件下其测定结果可能有所差异。实验将打碎后的样品采取四分法分成两半,一半用于鲜样直接测定,另一半置于真空干燥箱中 105°C 烘干至恒量,用作干样,并测定失水率。将干样测定结果通过失水率换算成鲜样中元素含量,通过二者含量的比值考察其分析结果的一致性。换算及评价公式见公式(1)和公式(2)。

$$D_t = D_d \times (1 - P) \quad (1)$$

$$R = D_t / F_d \quad (2)$$

式中, R 为两者比值; D_t 为干样转化值; F_d 为鲜样测定值; D_d 为干样测定值; P 为失水率。

2 结果与讨论

2.1 不同消解方法对测定结果准确度的比较

样品消解是否完全是影响苹果中多元素同时准确测定的关键因素之一。实验用GBW 07603、GBW 07604两个标准参考物质考察了不同消解方法对测定结果的影响,即对在密闭消解过程中是否加入HF进行比较。以标准参考物质的测定值与标准参考值的相对误差作图,结果见图1。加入HF后大部分元素分析结果的准确度得以明显改善(相对误差小于 $\pm 10\%$),尤其是稀土元素改善最为明显。究其原因在于,加入HF除去样品基体中的Si,减少基体对金属离子的吸附,进而提高了测定结果的准确性^[20]。实验选择采用加入HF的样品消解方法,可获得准确的分析结果。

2.2 鲜样和干样测定结果的对比

为评价鲜样和干样取样对分析结果的影响,按上述实验方法取鲜样和干样分别测定了苹果、果皮、果肉中多元素含量,按公式(1)、公式(2)进行测定结果的比较。

实验测定苹果、果皮及果肉的失水率分别为84.8%、71.4%和86.4%,干样与鲜样测定结果的比值绝大多数均在0.9~1.1,吻合性较好。对苹果、果皮、果肉样品鲜样和干样中多元素进行测定,图2显示采用鲜样和干样均可获得满意的分析结果。

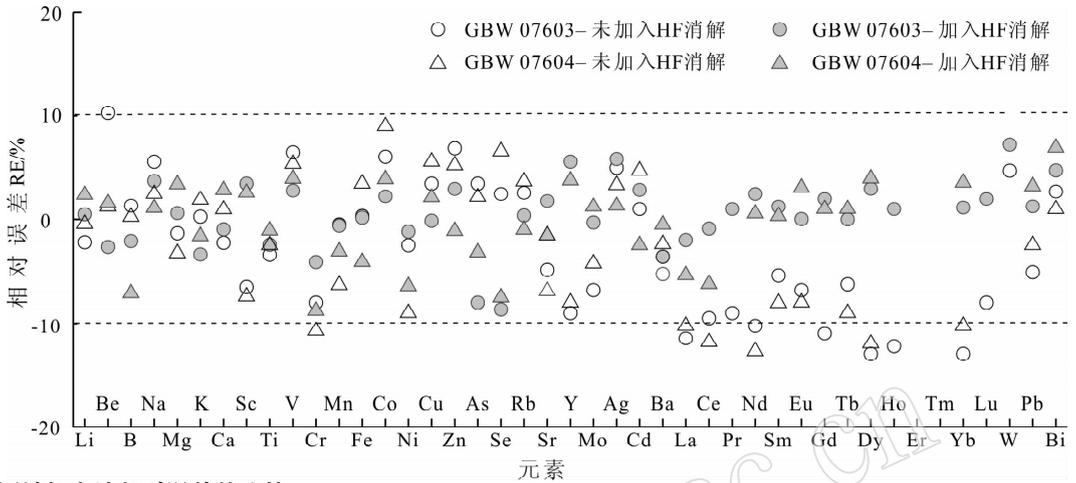


图1 不同消解方法相对误差的比较

Fig. 1 The relative errors of analytical results for the standard reference materials with different digestion methods
标准参考物质中 Dy、Ho、Er、Lu、W 没有参考值或参考值不全,在图中未标出。

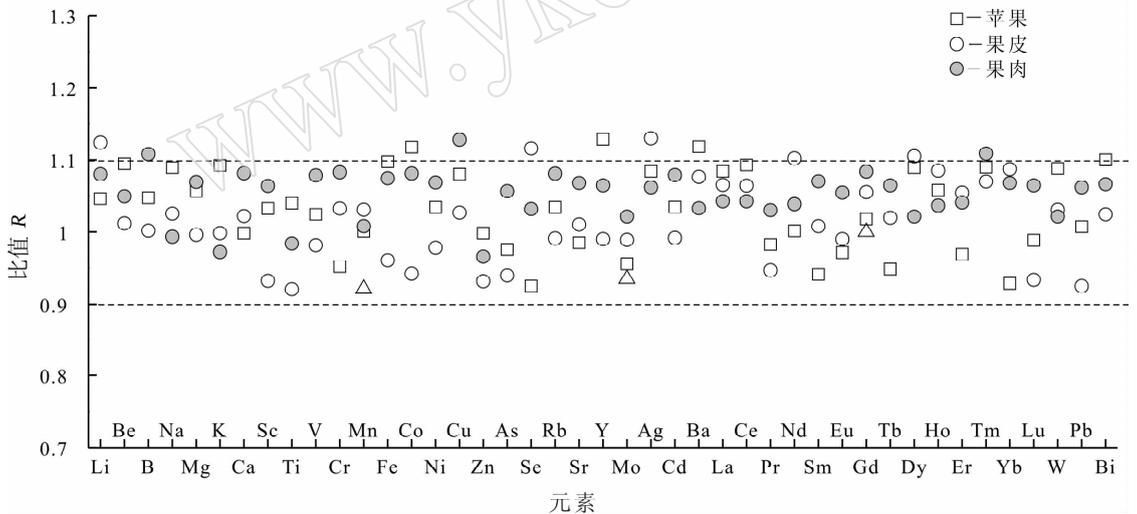


图2 鲜样和干样测定结果的比较

Fig. 2 Comparison of the analytical results of elements in dry and fresh samples

2.3 元素在果皮和果肉间的分布

为详细比较元素在果皮和果肉中含量分布,将所测元素分为4组:主量元素、重金属元素、微量元素和稀土元素。果皮和果肉分开测定结果如图3所示。可以看出,对于所测定的元素,除Co和Se在果皮和果肉中差异不大以外,其他元素果皮中含量都显著高于果肉。两者比值在4~40,即使扣除

两者含水量差异(两者含水量之比为0.83)造成的影响,元素在果皮中仍表现为相对富集的特性。

主量元素中,以K含量最高,而Fe和Zn在果皮和果肉中分布差异明显,其比值分别达到17.8和15.9;对于主要的重金属,含量最高的为Cu和Cr,Pb在果皮和果肉中分布差异明显,比值为15.7;对于其他所测微量元素,含量最高为Se,果

皮和果肉中的浓度分别为 305.4 ng/g 和 105.5 ng/g,差异最为显著的是 Sc 和 Y;稀土元素在果皮

和果肉中的分布差异最为显著,果皮中富集倍数均在 20 以上。

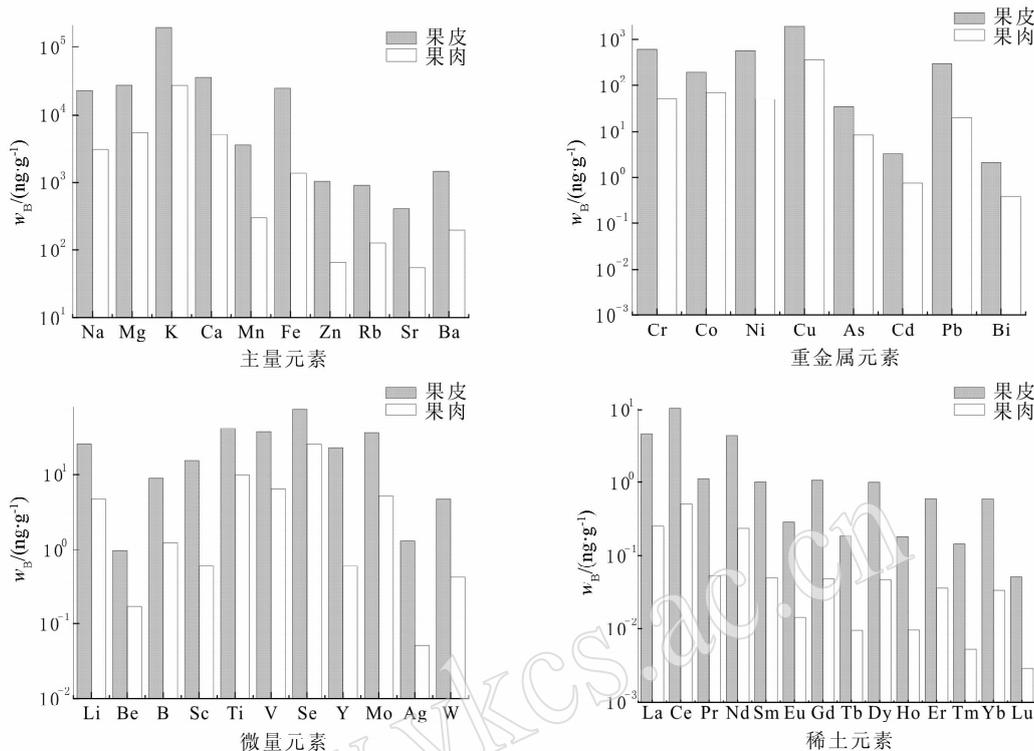


图3 果皮和果肉中元素含量分布

Fig. 3 The distribution of element contents in shin and pulp of apple samples

2.4 检出限和精密度

仪器检出限以 2% 的 HNO₃ 空白溶液 11 次测定值的 3 倍标准偏差所对应的浓度值给出。精密度以同一份样品连续进行 6 次测定的相对标准偏差 (RSD) 给出。各元素检出限在 0.0009 ~ 2.862 μg/L, 相对标准偏差在 1.13% ~ 3.45%。

3 实际样品分析

采用所建立的方法对采自山东烟台苹果鲜样中多元素进行测定。相同苹果鲜样称取 3 份,测定结果见表 2。根据 NY 5011—1999《无公害食品苹果》的规定,Pb 含量有所超标,As、Cd 均未超标。

4 结语

采用 HNO₃ - HF - H₂O₂ 增压密闭消解可实现对植物、水果类样品的完全消解,以 ICP - MS 为检测手段,可同时测定样品中 40 多种元素。该方法检出限低、准确度高,可适合于大批量农产品调查

表2 苹果鲜样的测定^①

Table 2 The analytical results of elements in fresh apple samples

| 元素 | 平均值 \bar{w}_B / RSD / (ng · g ⁻¹) % | 元素 | 平均值 \bar{w}_B / RSD / (ng · g ⁻¹) % | 元素 | 平均值 \bar{w}_B / RSD / (ng · g ⁻¹) % |
|------|--|------|--|----|--|
| Li | 31.14 4.54 | Cu * | 2.343 2.78 | Sm | 0.996 3.56 |
| Be | 1.129 3.28 | Zn * | 1.106 2.61 | Eu | 0.286 4.21 |
| B | 10.25 5.25 | As | 42.48 5.92 | Gd | 1.047 3.25 |
| Na * | 25.71 3.36 | Se | 102.7 5.64 | Tb | 0.1823 3.43 |
| Mg * | 32.42 3.28 | Rb * | 1.043 2.03 | Dy | 0.9860 4.43 |
| K * | 224.0 4.15 | Sr | 458.1 2.19 | Ho | 0.2128 3.85 |
| Ca * | 41.191 4.11 | Y | 23.65 1.83 | Er | 0.5964 4.60 |
| Sc | 16.26 2.28 | Mo | 42.26 2.58 | Tm | 0.0783 4.97 |
| Ti | 52.82 3.65 | Ag | 1.346 4.99 | Yb | 0.5208 4.33 |
| V | 44.49 2.56 | Cd | 3.911 3.55 | Lu | 0.07391 4.87 |
| Cr | 646.4 3.88 | Ba * | 1.647 3.19 | W | 5.109 3.51 |
| Mn * | 3.859 1.55 | La | 4.677 4.67 | Pb | 331.5 2.61 |
| Fe * | 25.71 4.59 | Ce | 10.49 1.04 | Bi | 2.513 3.09 |
| Co | 263.7 2.85 | Pr | 1.133 1.13 | | |
| Ni | 609.4 2.74 | Nd | 4.432 4.43 | | |

① 带 * 的元素含量单位为 μg/g。

研究。苹果中元素的分布研究表明,果皮中的含量明显高于果肉,稀土元素在果皮中富集明显。

5 参考文献

- [1] 周国华,董岩翔,张建明. 浙江省农业地质环境调查评价方法技术[M]. 北京:地质出版社,2007:158-160.
- [2] Galani-Nikolakaki S, Kallithrakas-Kontos N, Katsanos A A. Trace element analysis of Cretan wines and wine products[J]. *The Science of the Total Environment*, 2002,285:155-163.
- [3] 芮玉奎,郭晶,黄昆仑,金银花,罗云波. 应用 ICP-MS 检测转 Bt 基因玉米中重金属含量[J]. *光谱学与光谱分析*,2007,27(4):796-798.
- [4] 王春枝,刘丽杰,朱福磊,许大志,徐冰. 苹果苦痘病与果实内矿质养分平衡状况的相关性分析[J]. *北方园艺*,2009,8:58-60.
- [5] 琚彤军,刘普灵,石辉. 稀土元素在作物体内的吸收及分布特征研究[J]. *中国稀土学*,2002(20):163-167.
- [6] 叶青. 微波消解-原子吸收法初步分析葛根中微量元素与种植土质的相关性[J]. *岩矿测试*,2006,25(4):387-390.
- [7] Sass-Kiss A, Kiss J, Havadi B, Adanyi N. Multivariate statistical analysis of bitritised wines of different origin[J]. *Food Chemistry*,2000,110:742-750.
- [8] Marengo E, Aceto M. Statistical investigation of the differences in the distribution of metals in Nebbiolo-based wines[J]. *Food Chemistry*, 2003,81:621-630.
- [9] 关明,张连波,李茵萍,杜卫军. 火焰原子吸收法测定天然蜂蜜中的锌含量[J]. *食品科学*,2007,28(7):414-416.
- [10] 李公海,沈崇钰,蒋原,吴斌,陈惠兰. 石墨炉原子吸收直接测定蜂胶中铅[J]. *分析化学*,2007,35(6):931.
- [11] 代春吉,董文宾,梁西爱,苗晓洁. 微波消解-原子荧光光谱法测定苹果中的汞[J]. *食品科技*,2007,32(2):221-222.
- [12] 李连平,范威,黄志勇,庄峙厦. 蔬菜中硒总量及形态的氢化物发生-原子荧光光谱测定方法[J]. *光谱学与光谱分析*,2008,28(12):2975-2978.
- [13] Welna M, Klimpel M, Zymicki W. Investigation of major and trace elements and their distributions between lipid and non-lipid fractions in Brazil nuts by inductively coupled plasma atomic optical spectrometry[J]. *Food Chemistry*,2008,111:1012-1015.
- [14] 林立,杨彦丽,周谱非,田艳玲,张曼玲. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法分析食品中的总硼[J]. *岩矿测试*,2008,27(1):21-24.
- [15] Almeida C M R, Vasconcelos M T S D, Barbaste M. ICP-MS multi-element analysis of wine samples—A comparative study of the methodologies used in two laboratories[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002,374:314-322.
- [16] 林立,陈光,陈玉红. 电感耦合等离子体质谱法测定茶叶中的16种稀土元素[J]. *环境化学*,2007,26(4):555-558.
- [17] Lemes M, Wang F Y. Methyl mercury speciation in fish muscle by HPLC-ICP-MS following enzymatic hydrolysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2009,24(5):663-668.
- [18] 刘庆阳,何滨,胡敬田,江桂斌. 高效液相色谱与原子荧光光谱联用分析海产品中的甲基汞[J]. *分析试验室*,2009,28(8):41-44.
- [19] 李冰,杨红霞. 电感耦合等离子体质谱原理和应用[M]. 北京:地质出版社,2005:7.
- [20] 王小平. 不同分解方法对 ICP-AES 测定植物样品中元素含量的影响[J]. *光谱学与光谱分析*,2005,25(4):563-566.