

ICP-MS 测定农产品中 AsPbCdHg 重金属

应用研发中心 ICP-MS 项目组 游小燕

摘要：利用 ICP-MS 对农产品中重金属 As、Pb、Cd、Hg 进行测试，考察 HNO₃-H₂O₂ 及 HNO₃-H₂O₂-HCl 消解体系对测试结果的影响，确定采用 HNO₃-H₂O₂-HCl 体系。并在此体系下对其进行检出限、准确度及精密度实验。

关键词：电感耦合等离子体质谱、农产品、重金属

前言

目前国标对 ICP-MS 测定食品中 As、Pb、Cd、Hg 重金属含量多采用微波消解法进行前处理，加入的无机酸为 HNO₃ 及 H₂O₂^[1,2]。而根据实验室以往测试结果来看，参考这些方法进行样品消解，Hg、Pb 测试结果明显偏低。考虑到这些方法消解时均采用改性聚四氟乙烯或 TFM 材质消解罐，同时借鉴国外相关标准^[3,4]，加入 HNO₃、H₂O₂ 及 HCl 三种无机酸进行消解，考察该消解体系是否满足实验室需求。

1 实验：

1.1 仪器试剂

电感耦合等离子质谱仪（ICP-MS2000B，江苏天瑞仪器股份有限公司）

超纯水机（Millipore）

硝酸（A.R., Scharlau）

过氧化氢（G.R., 国药集团）

盐酸（A.R., Scharlau）

元素标准溶液（单元素标液：10mg L⁻¹，inorganic ventures）

实验所用水均为二次去离子水（电阻率达 18.25MΩ·cm），所用器皿均用 20%HNO₃ 溶液浸泡过夜。

1.2 样品前处理

准确称取 0.5g（精确至 0.1mg）农产品标准物质于微波消解罐中，加入 3mL 硝酸进行预反应。待无明显样品颗粒，加入 2mL 硝酸、1mL 过氧化氢、1mL 盐酸，密闭后按表 1 所示消解程序进行微波消解。待消解完成冷至室温，取出置于 100℃ 电子温控加热板，加热至近干，取下冷却定量转移至 25mL 容量瓶中。同时做样品空白。

表 1 微波消解程序

温度/℃	压力/atm	时间/min	功率/W
120	20	25	1000
150	25	25	1000

180	30	25	1000
200	35	25	1000

1.3 标液的配制

调谐液：分别取 0.25mL 10mg L⁻¹ Li、Co、In、Ce、U 单元素标液至 250mL 容量瓶中，以 1%HNO₃ (v/v) 定容。

待测元素标液：分别取一定量各元素标准储备液，稀释后用稀酸定容，根据不同元素含量配制不同浓度梯度的标准溶液；同时加入 Rh 单元素标液使其定容后浓度为 10ug L⁻¹ (Hg 元素标准溶液用 1%HCl 介质定容)。

1.4 样品测试

标准模式参数优化：

利用 10ug L⁻¹ 调谐液优化仪器工作参数，使其灵敏度最佳，同时确保氧化物及双电荷产率低于 3%，具体工作参数见表 2。在仪器最佳工作参数条件下，以内标法进行测试。

表 2 标准模式下仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/L/min	13.0	扫描方式	跳峰
辅助气流量/L/min	0.8	采集点数	10
载气流量/L/min	0.85	重复次数	3
RF 功率/W	1550		

碰撞反应模式参数优化：

在标准模式下优化工作参数后，开启碰撞反应气，调节各工作参数，使 10ug/L Co 信号最大，同时 56Fe 信号最小，得到碰撞反应模式工作参数（表 3）。

表 3 碰撞反应模式下仪器工作参数

工作参数	设定值	工作参数	设定值
等离子气流量/L/min	13.0	重复次数	3
辅助气流量/L/min	0.8	碰撞反应气流量/ml/min	4
载气流量/L/min	0.9	六极杆中心电压/V	0.4
RF 功率/W	1300	聚焦透镜 1/V	5
扫描方式	跳峰	偏转透镜/V	-137
采集点数	10		

2 结果与讨论

2.1 实验数据

2.1.1 检出限、精密度及加标回收率

在仪器最佳工作参数条件下，对样品空白溶液平行测定 11 次，计算其标准偏差 (SD)，并以 $3SD/k$ 所对应的浓度为检出限。对样品溶液连续测定 7 次 (时间间隔 2min)，计算其相对标准偏差 RSD，表示精密度 (表 4)。

由表 4 可知，各元素检出限在 0.012-0.27ug/L 之间，精密度在 2.43-18.50% 之间。其中对于 ^{75}As 元素，由于碰撞反应模式下信号低，造成连续测定时各样品的精密度均较大。

表 4 检出限、准确度及精密度

	As (ug/kg)		Cd (ug/kg)		Pb (ug/kg)	
	测量值	标准值	测量值	标准值	测量值	标准值
GSB-5	57.01	0.062±0.014	40.05	35±6	169.05	0.19±0.03
GSB-3	29.77	0.028±0.006	3.69	4.1±1.6	51.77	0.07±0.02
GSB-2	31.66	0.031±0.005	19.41	18±4	84.78	0.065±0.024
GSB-1	101.77	0.102±0.008	89.62	87±5	107.43	0.08±0.03
D.L/ug/L	0.27		0.018		0.048	
GSB-5	52.01	0.062±0.014	38.89	35±6	165.34	0.19±0.03
	59.86		37.31		157.77	
	64.59		36.48		165.91	
	58.02		38.13		158.91	
	63.49		38.21		156.66	
	55.64		40.36		156.93	
	62.01		39.73		161.34	
avg.	59.37		38.44		160.41	
RSD/%	7.57		3.49		2.43	
GSB-3	24.20	0.028±0.006	4.90	4.1±1.6	44.35	0.07±0.02
	29.59		3.81		44.23	
	23.23		4.25		44.80	
	25.65		4.80		45.48	
	27.90		4.12		41.78	
	17.13		4.26		36.89	
	31.43		4.18		37.28	
avg.	25.59		4.33		42.12	
RSD/%	18.50		8.92		8.60	
GSB-2	29.04	0.031±0.005	20.01	18±4	70.37	0.065±0.024
	34.53		19.07		69.29	
	46.04		18.80		70.86	
	33.09		19.60		65.41	
	37.52		21.82		71.05	
	44.35		20.31		69.99	
	31.33		18.40		67.86	

avg.	36.56		19.72		69.26	
RSD/%	17.71		5.80		2.91	
GSB-1	126.91	0.102±0.008	102.65	87±5	99.80	0.08±0.03
	101.16		102.51		96.65	
	103.87		99.69		95.86	
	101.54		92.54		89.74	
	86.76		101.77		95.31	
	128.17		91.57		91.43	
	123.39		94.18		98.67	
avg.	110.26		97.84		95.35	
RSD/%	14.45		5.02		3.82	

同位素	单位 (ug/kg)		标准值
	200	202	
GSB-4	1.83	1.45	(1.5)
	1.75	1.58	
GSB-6	20.25	18.70	20±3
	19.55	17.94	
GSB-1	5.50	5.83	5.3±0.5
	5.80	5.80	
GSB-2	2.54	2.23	(1.6)
	1.78	1.68	
GSB-1	5.02	5.72	5.3±0.5
	5.00	5.48	
	5.71	5.82	
	5.74	5.79	
	5.31	6.10	
	5.51	5.48	
	5.20	5.62	
avg.	5.36	5.71	
RSD/%	5.65	3.80	
D.L/ug/L	0.012	0.016	

2.2 盐酸的影响

称取 0.5g 样品（精确至 0.1mg），考察 HCl 加入对各元素的影响，结果发现加入 HCl 后，Hg、Pb、Cd 结果在标准值范围内。与未加入 HCl 进行消解时的结果相比，Cd 无明显变化，Hg、Pb 结果较大，在标准值范围内。可能是因为微波消解罐为聚四氟乙烯（PTFE）材质，由于 PTFE 材料自身多孔性造成结果偏小，EPA6020^[3]中叶明确指出只可使用 PE、PFA 或 TFE 材质罐体。另外根据 FDA EAM4.7^[4]，测定 Hg 时加入 HCl 可稳定 Hg。

2.3 结论

采用 HNO₃、H₂O₂ 及 HCl 三种无机酸体系进行样品前处理，可提高 Pb、Hg 测试结果，

同时由于引入 HCl，测定 As 时须在碰撞反应模式下进行测试或采用数学干扰校正。另外，若能够提高仪器灵敏度，使信背比提高，可提高碰撞反应模式下待测同位素的稳定性。

参考文献

- [1] SN/T 0448-2011 进出口食品中砷、汞、铅、镉检测方法 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法
- [2] BS EN 13805-2014 foodstuffs-determination of trace elements-pressure digestion
- [3] EPA 6020A inductively coupled plasma mass spectrometry
- [4] FDA EAM 4.7 inductively coupled plasma-mass spectrometric determination of arsenic, cadmium, chromium, lead, mercury, and other elements in food using microwave assisted digestion