

微波消解 - ICP-OES 法测定蔬菜中的镉

丁园^{1,2}, 何欢¹, 史蓉蓉¹, 黄琳¹

(1. 南昌航空工业学院环境化学系, 江西 南昌 330034; 2. 南京农业大学资环学院, 江苏 南京 210095)

摘要: 采用微波消解 - ICP-OES 法测定蔬菜中的镉, 选择了最佳微波消解条件, 确定了分析线。方法检出限为 0.002 μg/L, 相对标准偏差为 1.1%, 加标回收率为 100% ~ 104%, 与干灰化法作对照试验, 测定结果经 *t* 检验无显著差异。

关键词: 微波; 消解; ICP-OES 法; 蔬菜; 镉

中图分类号: O657.31 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)05-0027-02

Determination of Cadmium in Vegetables by Microwave-Digestion-ICP-OES

DING Yuan^{1,2}, HE Huan¹, SHI Rong-rong¹, HUANG Lin¹

(1. Department of Environmental Chemistry, College of Aviation Technology of Nanchang, Nanchang, Jiangxi 330034, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing, Jiangsu 210095, China)

Abstract It was reported in this paper that the microwave-acid digestion technique was used in the ICP-OES determination of Cadmium in vegetables. We determined the analysis level by choosing optimal microwave digestion condition. This method has a checking limit of 0.002 μg/L and the relative standard deviation is 1.1%. The respective recovery rate is 100% ~ 104%. The results indicate that both the accuracy and degree of precision are high compared with dry-ashing method.

Key words Microwave Digestion; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrophotometry; Vegetables; Cadmium

在分析化学领域, 与人体密切相关的微量金属元素的分析研究越来越受重视, 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 也得到了广泛的应用。微量金属元素测定是否准确, 在一定程度上取决于样品的消化方法。传统的消化方法主要有马弗炉干灰化法和湿法消化法。干灰化法操作简单, 但在高温下挥发性元素易损失; 湿法消化耗时, 对环境污染严重。微波消解法前处理样品克服了以上缺点, 并得到了广泛应用^[1-6]。今采用微波消解 - ICP-OES 法测定蔬菜中的镉, 快速、准确、简便, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

VARIAN Vista-MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪及配套设备, 美国 VARIAN 公司; MK-III

型压力自控微波消化炉, 上海屹尧公司。1000 mg/L 镉标准溶液, 光谱纯; 0.1 mg/L 镉标准使用液, 用 0.5% 硝酸溶液将标准溶液稀释而成; 硝酸, 优级纯; 过氧化氢, 优级纯。

1.2 仪器工作条件

等离子载气流速 15.0 L/min, 辅助气体流速 1.5 L/min, 雾化器压力 250 kPa, 功率 1.20 kW, 泵速 15 r/min, 进样时间、清洁时间、稳定时间、读数时间分别为 30 s、10 s、10 s、15 s。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理

新鲜蔬菜样品采自南昌市各主要无公害农产

收稿日期: 2006-03-28 修订日期: 2006-08-31

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目 (0430105)

作者简介: 丁园 (1976-), 女, 浙江镇海人, 讲师, 在职博士生, 主要从事环境污染与防治研究。

品市场。将采集的样品用自来水冲洗、晾干,于 70 °C 烘干至恒重,粉碎过 40 目筛。称取粉碎样品 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于聚四氟乙烯消解罐中,用水润湿,加入 6 mL 硝酸、2 mL 过氧化氢,混匀,加内膜旋紧盖,置于微波炉旋转托盘上消解。消解完成后,冷却至室温,移入 50 mL 高脚烧杯,于水浴赶酸后转移至 50 mL 容量瓶中,用去离子水定容,同时做空白试验。

1.3.2 对照试验及样品测定

采用干灰化法与微波消解法作对照试验。称取 3 g 样品置于瓷坩埚中,在电炉上炭化至不冒黑烟,然后移入马弗炉,于 500 °C 灰化 8 h,冷却后用 5 mL 50% 盐酸溶液溶解,定容于 50 mL 容量瓶中,摇匀备用,同时做试剂空白。制备的样品均采用 CP-OES 法测定。

1.3.3 工作曲线配制

准确吸取镉标准使用液 0.0 mL、20.0 mL、

40.0 mL、60.0 mL、80.0 mL、100.0 mL,用 0.5% 硝酸溶液定容于 100 mL 容量瓶中,配制成 0.0 μg/L、20.0 μg/L、40.0 μg/L、60.0 μg/L、80.0 μg/L、100.0 μg/L 标准系列,按仪器工作条件测定。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

功率、压力和时间是微波消解很重要的限制参数。MK-II 型微波消化炉对蔬菜样品消解的微波功率条件为 650 W 左右,压力参数为 5 MPa~15 MPa,时间参数为 3 min~10 min,温度与消解用酸体系的选择有关。该试验选择 HNO₃-H₂O₂ 体系,为安全起见,H₂O₂ 用量不超过 2 mL。测定金属元素要求酸度一般不超过 10%,试验证明当罐内液样体积约 8 mL 时,压力上升快,消解效果好,故选择加入 6 mL HNO₃。该试验分 4 个步骤消解样品,为优化消解条件,对以下 3 种模式筛选,见表 1。

表 1 3 种消解模式

步骤	A				B				C			
	功率 <i>P/W</i>	压力 <i>p/MPa</i>	温度 <i>θ/°C</i>	时间 <i>t/min</i>	功率 <i>P/W</i>	压力 <i>p/MPa</i>	温度 <i>θ/°C</i>	时间 <i>t/min</i>	功率 <i>P/W</i>	压力 <i>p/MPa</i>	温度 <i>θ/°C</i>	时间 <i>t/min</i>
1	250	5	120	1	450	5	120	2	600	5	120	2
2	450	10	150	2	600	10	150	2	800	10	150	4
3	600	15	150	2	650	15	150	4	800	15	150	4
4	800	10	120	2	800	10	120	2	600	10	120	2

MK-II 型微波消化炉具有控压控温功能。根据硝酸沸点,选取 120 °C 为起始温度,控压为 5 MPa,按 A 模式消解,消解液为黄色液体;按 B 模式消解,无絮凝物,消解液仍为黄色;按 C 模式消解,消解液为透明的无色液体。该实验选择 C 模式消解样品。

2.2 分析线的选择

选取灵敏度较高的谱线,用标准溶液在各分析线波长处依次扫描,从中选择无干扰、信噪比高的谱线作为分析线。选取 3 条镉的分析谱线绘制工作曲线,在 214.439 nm 处,回归方程为 $y = 14.3659x + 3.97154$ 相关系数 $r = 0.999958$ 无明显干扰峰,信噪比较高;226.502 nm 处,未成线性;228.802 nm 处,回归方程为 $y = 1.71558x - 0.4629$ 相关系数 $r = 0.999877$, 有较大的干扰峰。该试验选择 214.439 nm 分析线。

2.3 方法检出限

平行测定空白溶液 10 次,取测定均值的 3 倍为方法检出限,为 0.002 μg/L。

2.4 精密度与加标回收率

取空心菜样品平行测定 6 次,测定值为 15.74 μg/L, RSD 为 1.1%。加入不同浓度标液做加标回收试验,结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果 ($n = 5$)

样品号	1	2	3	4	5	6
加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00
测定值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	25.61	35.00	45.10	55.46	65.11	75.03
加标回收率 %	104	100	100	100	101	100

2.5 对照试验

干灰化法与微波消解法对照试验结果见表 3。

(下转第 50 页)

表 2 COD 连续在线监测仪标准试液测试相关性和废水样品比对测试结果

序号	仪器型号	相关曲线	相关系数	废水性质	相对偏差 %	相对满量程误差 % ^④
1	DL-2001	$y = 0.260 + 1.023x$	0.999 6	纺织废水	9.35 ^①	1.21
2	HD02-I	$y = 3.723 + 0.996x$	0.996 3	电子废水	11.6 ^①	2.28
3	Cleanuv	$y = -8.81 + 1.0573x$	0.996 3	化工废水	45.4 ^①	14.4
4	EST-2001	$y = -3.429 + 1.024x$	0.998 2	化工废水	12.5 ^①	5.83
5	HBCOD-I	$y = 1.033x$	0.998 4	化工废水	34.7 ^②	1.75
6	WJK-III	$y = -2.747 + 0.992x$	0.999 1	化工废水	4.30 ^③	0.76
7	Elx-100	$y = -3.419 + 1.014x$	0.998 6	化工废水	2.56 ^③	0.26

①废水样品质量浓度 > 100 mg/L, 相对偏差 ≤ 20%; ②废水样品质量浓度 ≤ 50 mg/L, 相对偏差 ≤ 50%; ③废水样品质量浓度 > 50 mg/L, 且 ≤ 100 mg/L, 相对偏差 ≤ 30%; ④相对满量程误差 ≤ 5%。

是美国某公司生产的, 采用的方法是 UV 光谱法。

(3) 在比对测试过程中, COD 连续在线监测仪的取样方法与手工分析的取样方法应该保持一致。另外, 当废水样品中悬浮物浓度很低时, 对分析结果影响较小, 但是, 当悬浮物浓度较高, 取样方式不一致时, 会直接影响比对测试的结果。

(4) 当废水中悬浮物的浓度较高、水质较差时, 仪器使用一段时间后, 管路的洁净度有所降低, 会对 COD 测试结果有影响。

(5) 操作人员的业务素质及对 COD 连续在线监测仪的操作熟练程度, 对测试结果也有影响。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南[M]. 上册. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
 [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
 [3] 刁凤鸣, 徐建平. 重铬酸钾分光光度法测定 COD 的改进[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 31.

本栏目责任编辑 张启萍

(上接第 28 页)

表 3 对照试验结果

样品	青菜	韭菜	空心菜	葱	萝卜	土豆	黄瓜	辣椒	茄子	四季豆
干灰化法测定值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	75.68	29.65	56.43	126.9	3.64	44.57	7.53	33.61	21.78	20.18
微波消解法测定值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	85.58	37.02	64.72	124.0	3.93	52.99	7.44	38.53	25.11	20.88
相对误差 %	-12.3	-22.1	-13.7	2.3	-7.6	-17.2	1.2	-13.6	-14.2	-3.4

从表 3 可知, 除韭菜外, 其他蔬菜测定结果的相对误差均在 ±20% 之内。根据 t 检验, $t = 2.137$, $t_{0.05(9)} = 2.31$, $t < t_{0.05(9)}$, 表明两组数据无显著差异。

3 结论

采用微波消解 - ICP - OES 法测定蔬菜中的镉, 方法精密度和准确度均较好。微波消解法与干灰化法的测定结果经 t 检验无显著差异, 而微波消解具有省时、节能、损耗低等优点。

[参考文献]

[1] KINGSTON H M. Microwave are energy for acid decomposing at elevated temperatures and pressures using biological and boron cal

samples[J]. Anal Chem, 1986, 58: 2534.
 [2] 谢华林. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉汞砷硒有害元素的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(2): 108-110
 [3] OZSEF H L, KIARA P, AGNES M, et al. Determination of the distribution of elements as a function of particle size in aerosol samples by sequential leaching[J]. Analyst 1998, 123: 859-863.
 [4] 谢华林. 微波消解 - ICP - AES 法测定涂料中有毒金属元素总量[J]. 涂料技术与文摘, 2004, 25(2): 29-30
 [5] 陈丰, 刘芳. 微波消解 - ICP - AES 法测定土壤中的环境有效态金属元素[J]. 上海环境科学, 2003, 22(2): 969-970.
 [6] 高, 孙翌, 于卫荣, 等. 微波消解 ICP - AES 法测定城市污水中 11 种元素[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 29-30.