

基于微波消解-电感耦合等离子体质谱法 同时测定小河白菜中 9 种元素

周新峰¹, 孙雨安², 于文浩², 王伟³, 赵建峰⁴

(1. 鹤壁市市场监管综合行政执法支队 河南鹤壁 458030; 2. 郑州轻工业大学材料与化学工程学院 郑州 450000;
3. 浚县农业农村发展服务中心 河南浚县 456250; 4. 鹤壁市产品质量检验检测中心 河南鹤壁 458030)

摘要: 为确保浚县小河白菜流通及安全监管, 需建立一种快速、准确测定浚县小河白菜中多种元素含量的方法。本研究以微波消解法为样品溶解方式, 通过考察样品称样量、消解试剂种类及用量、消解功率、内标元素等因素, 采用电感耦合等离子体质谱对白菜中 9 种元素[硒(Se)、钙(Ca)、镁(Mg)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、铝(Al)、锌(Zn)、锰(Mn)]含量进行测定。结果表明: 样品称样量、硝酸用量、过氧化氢用量、高氯酸用量、消解功率分别为 0.5 g、6.0 mL、1.0 mL、1.0 mL、1500 W, 内标元素分别为 Sc(45)、Ge(72)、Rh(103)、In(115)时, 9 种元素标准曲线的相关系数均 $\geq 0.999\ 8$, 检出限为 0.02~0.09 mg·kg⁻¹; 标准物质圆白菜(GBW10014a)中 9 种元素测定值均在标准物质推荐值范围内, 相对标准偏差为 1.0%~8.3%; 标准物质 9 种元素的 3 个水平的加标试验中, 各元素的加标回收率为 94.3%~101.5%, 加标回收率的相对标准偏差为 0.32%~3.33%, 均符合 GB/T 27404—2026 规定。综上, 采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法可同时测定小河白菜中的 9 种元素含量, 能够满足多种元素同时、快速、准确检测要求, 为浚县小河白菜营养元素的监测提供有力的方法支撑和数据参考。

关键词: 小河白菜; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱; 元素含量

中图分类号: S634.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-2871(2026)08-185-07

Simultaneous determination of 9 elements in the Xiaohe cabbage by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion

Zhou Xinfeng¹, Sun Yu'an², Yu Wenhao², Wang Wei³, Zhao Jianfeng⁴

(1. Hebi City Market Supervision Comprehensive Administrative Law Enforcement Brigade, Hebi 458030, Henan, China; 2. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, Henan, China; 3. Xunxian County Agricultural and Rural Development Service Center, Xunxian 456250, Henan, China; 4. Hebi Product Quality Inspection and Testing Center, Hebi 458030, Henan, China)

Abstract: To ensure the circulation and safety supervision of Xunxian Xiaohe cabbage, it is necessary to establish a rapid and accurate method for determining the content of multiple elements in Junxian Xiaohe cabbage. This study used microwave digestion as the sample dissolution method, and by investigating factors such as sample mass, digestion reagent types and volume, digestion power, and standard elements, it employs inductively coupled plasma mass spectrometry to determine the content of 9 elements [selenium(Se), calcium(Ca), magnesium(Mg), nickel(Ni), copper(Cu), iron(Fe), aluminum(Al), zinc(Zn), and manganese(Mn)] in the cabbage. The results showed that sample mass, nitric acid volume, hydrogen peroxide volume, perchloric acid volume, and digestion power are 0.5 g, 6.0 mL, 1.0 mL, 1.0 mL, and 1500 W, respectively; the internal standard elements were Sc(45), Ge(72), Rh(103), and In(115), respectively; the correlation coefficients of the standard curves were $\geq 0.999\ 8$, the limit of detection was 0.02-0.09 mg·kg⁻¹; the method was used to determine the content of Se, Ca, Mg, Ni, Cu, Fe, Al, Zn, Mn elements in the standard material of Chinese cabbage (GBW10014a), and the determination values of 9 elements were within the range of the recommended value of the standard material, and the relative deviations were between 1.0% and 8.3%. In the added standard material of 9 elements at 3 levels the addition recovery rates of each element between 94.3% and 101.5%, and the relative standard deviation of the

收稿日期: 2025-10-09; 修回日期: 2026-04-15

基金项目: 河南省科技攻关项目(182102210173); 河南省市场监管科技计划项目(2023sj25)

作者简介: 周新峰, 男, 高级工程师, 主要从事食品检验与安全监管工作。E-mail: zhouxinfeng2007@126.com

通信作者: 赵建峰, 男, 高级工程师, 主要从事食品、合金、矿石等产品检验检测与质量控制工作。E-mail: zhaojianfeng583@126.com

recovery rates were between 0.32% and 3.33%, which complied with the provisions of GB/T 27404—2026. In summary, the simultaneous determination of the content of 9 elements in Xiaohu cabbage using microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry could meet the needs for simultaneous, rapid and accurate multi-element determination, which provided strong methodological support and data reference for the monitoring of nutritional elements in Xiaohu Chinese cabbage in Xunxian.

Key words: Xiaohu cabbage; Microwave digestion; ICP-MS; Element content

白菜享有“菜中之王”的美誉,口味清甜,是我国人民餐桌上不可缺少的蔬菜,尤其是在北方的秋冬季节备受人们喜爱^[1]。研究表明,白菜富含人体所需的Ca和多种微量元素(Se、Mg、Ni、Cu、Fe、Al、Zn、Mn等),Ca有助于人体骨骼生长,防止骨质疏松,而微量元素是细胞正常新陈代谢的必需元素,在许多生物大分子(如核酸、蛋白质、酶、激素、维生素)中具有特异的生理功能,对保持人们生命活力与身体健康都有重要作用^[2]。

“浚县小河白菜”因产于浚县小河镇(原小河乡),以其独特的品质而久负盛名。根据历史记载,浚县小河白菜在明代曾作为贡品进奉朝廷,民谣“大碾萝卜香菜葱,小河白菜进北京”传唱了几百年。并于2018年获得中华人民共和国农产品地理标志产品称号^[3]。此外,浚县历史悠久,拥有闻名全国的“华北第一”千年庙会、全国4A级景区,每年吸引着大量游客,游客对用浚县小河白菜烹制的菜品赞不绝口。因此,加强“浚县小河白菜”食品安全、质量监控和营养元素分析具有重要的现实意义。

微波消解法作为一种独特的样品前处理技术,与电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法均在测定食品元素含量中应用广泛^[4-12]。微波消解法在高压密闭条件下利用分子之间的极化效应和离子的导电效应,使样品在酸性介质中被消解完全,与传统的湿法消解、干灰化法消解相比,具有消解完全、快速以及试剂消耗少、空白值低等特点^[13];电感耦合等离子体质谱不但灵敏度高,而且能够同时测定多种元素,已经成为痕量元素分析的首选工具。

目前还没有关于浚县小河白菜中多种营养元素同时检测以及食品质量监控的报道。因此,本文以浚县小河白菜为研究对象,采用微波消解法对样品进行前处理,通过优化试验参数,对白菜中的硒(Se)、钙(Ca)、镁(Mg)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、铝(Al)、锌(Zn)、锰(Mn)等9种元素同时进行测定,为掌握市售小河白菜中营养元素数据参数和对白菜食品安全监控提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

试验于2024年12月至2025年6月在郑州轻工业大学材料与化学工程学院实验室进行。

浚县小河白菜购自浚县小河镇大碾村、张刘庄村、崔堡村、前下滩村、后下滩村;小河外围地域白菜:购自浚县新镇镇东郭村、浚县卫溪街道东长村、浚县善堂镇下高村。

标准物质为圆白菜:GBW10014a,国家一级标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

硝酸、过氧化氢、高氯酸均为优级纯,均购自天津科密欧化学试剂有限公司;多元素混合标准储备液Se、Ca、Mg、Ni、Cu、Fe、Al、Zn、Mn(质量浓度 $1000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心);多元素内标混合标准溶液Sc(45)、Ge(72)、Rh(103)、In(115)、Re(185)、Bi(209)(质量浓度 $100\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,美国安捷伦科技有限公司);调谐溶液Ba、Ce、Co、Li、Mg(质量浓度 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,美国安捷伦科技有限公司)。99.999%高纯氦气、液氩(安阳市安科实用气体有限责任公司),试验用去离子水为GB/T 6682—2008^[14]规定的一级水。

1.2 样品前处理

将白菜(浚县小河及小河外围区域)样品去皮,取可食用部分,沿纵轴剖开成两半,截成四等份,每份取出部分样品,混匀,用四分法分成两份^[15],一份留样($>100\text{g}$),另一份用去离子水冲洗2次,放入 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中,6h后取出,用研钵捣碎后过筛。

1.3 试验设计

1.3.1 排除质谱干扰与非质谱干扰及内标元素确定 质谱干扰与非质谱干扰是电感耦合等离子体质谱分析过程中普遍存在的问题,因此需要对等离子体质谱干扰与等离子非质谱干扰因素进行探究。

试验依据内标元素不受待测元素干扰且不应干扰待测元素,等离子体中的行为与待测元素相似,化学性质、电离电位和质量应与待测元素相近,稳定性良好的原则,对Sc(45)、Ge(72)、Rh(103)、In

(115)、Re(185)、Bi(209)内标元素进行研究,筛选最佳内标元素。

1.3.2 称样量确定 为确定样品的最佳称样量,试验选取编号 GBW10014a 圆白菜标准物质作为测试对象,考察 0.3、0.4、0.5、0.6 g 称样量(BSA224S-CW 分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司)时标准样品测试值与标准值的符合性。

1.3.3 消解试剂确定 微波消解常用的试剂有硫酸、氢氟酸、盐酸、硝酸、过氧化氢(消解常用辅助试剂)等,硫酸使用时易产生高温,多用于水产品的消解;氢氟酸多用于溶解含硅元素物质,对玻璃器件不利;盐酸在 ICP-MS 分析过程中会产生多原子离子质谱干扰。因此试验不采用硫酸、氢氟酸、盐酸。硝酸多用于有机物质消解,过氧化氢因具有强氧化性作为辅助消解试剂,试验最终采用硝酸与过氧化氢作为消解试剂。硝酸的用量由消解设备参数规定,消解罐(总体积 10 mL,最佳体积为 8.0 mL)承装硝酸体积不应超过 6.0 mL,因此将硝酸的用量设定为 6.0 mL;高氯酸作为消解程序中重要的赶酸试剂,其用量过多或过少均会影响消解效率,因此为进一步确定高氯酸用量,分别选取 0.5、1.0、1.5、2.0 mL 高氯酸对消解的 GBW10014a 圆白菜标准物质进行赶酸效果试验,筛选高氯酸的最佳用量;保持硝酸(6.0 mL)、最佳高氯酸的用量不变,分别称取 0.5 g 圆白菜标准物质,加入不同量(0、0.5、1.0、1.5 mL)的过氧化氢溶液进行消解,观察消解效果,确定过氧化氢最适用量。

1.3.4 消解功率确定 分别称取 0.5 g 白菜样品,硝酸与过氧化氢用量分别为 6.0、1.0 mL,观察样品分别在 1200、1300、1400、1500、1600 W 功率下的消解效果。

1.3.5 校准曲线、检出限 在 ICP-MS 最佳测定条件下,测定 9 种元素的混合标准溶液,以浓度为横坐标,待测元素与所选内标元素信号响应值的比值为纵坐标,绘制标准曲线,在相关系数 $\geq 0.999 5$ 条件下,重复测定 11 次空白试液,以测定结果标准偏差的 3 倍作为方法的检出限。

1.3.6 方法正确度、精密度和加标回收试验 以 GBW10014a 圆白菜标准物质为测试样品,称取 0.5 g,按照试验部分进行操作,然后对标准样品中的 9 种元素平行测定 6 次,计算平均值、相对标准误差。

为更好地探究方法的正确度,对低、中、高 3 种浓度梯度的待测元素标准溶液进行试验,计算出各待测元素的加标回收率。

1.4 试验步骤

准确称取 0.5 g 白菜样品分别置于聚四氟乙烯消解管中,在消解管内分别加入 6 mL 硝酸和 1 mL 过氧化氢,使用微波消解仪(A2 型,广州格丹纳仪器有限公司)按照表 1 步骤实施消解。待至室温,缓缓开盖排气,滴加 1.0 mL 高氯酸,设定赶酸仪(ECH-20D,上海新仪微波化学科技有限公司)温度 190 $^{\circ}\text{C}$,赶至白烟冒尽,停止加热,将样品转移至 50.00 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度。由电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7900 型,美国安捷伦有限公司)测定定容的样品溶液,以元素特定质量数(质荷比, m/z)定性,采用外标法^[6],以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

随同样品做空白试验。

ICP-MS 参数设置:射频功率 1550 W,等离子体气体流量 15 L $\cdot\text{min}^{-1}$,载气流量 0.8 L $\cdot\text{min}^{-1}$,辅助气流量 0.8 L $\cdot\text{min}^{-1}$,氦气流量为 4.5 L $\cdot\text{min}^{-1}$,采样深度 8 mm,雾化室温度 2 $^{\circ}\text{C}$,蠕动泵转速 0.3 r $\cdot\text{min}^{-1}$,重复次数 3 次,采集模式跳峰,自动检测方式,He 碰撞模式(KED)。

表 1 微波消解仪工作程序
Table 1 Microwave digestion program

程序 Procedure	功率 Power/W	温度 Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	加热时间 Heating time/min	保持时间 Hoding time/min
1	1500	120	5	5
2	1500	150	5	10
3	1500	190	5	20

1.5 浚县小河白菜与小河外围白菜样品的对比分析

分别随机选取 4 种浚县小河白菜样品与小河外围地域白菜样品,按照试验方法测定样品中 9 种元素。

1.6 标准溶液及内标溶液配制

ICP-MS 通过测定待测元素的系列标准溶液,建立标准溶液的信号强度与元素浓度之间的关系,然后对未知样品中的元素进行定量测定。

标准溶液:用 5%硝酸溶液分别配制浓度(ρ ,后同)为 0、0.10、0.50、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、40.00、50.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Se、Mg、Ni、Cu、Al 标准溶液与 0、5.00、10.00、50.00、100.00、200.00、500.00、1 000.00 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca、Fe、Zn、Mn 系列标准溶液。

内标溶液的配制:以 Sc(45)、Ge(72)、Rh(103)、In(115)作为内标,内标混合溶液浓度为

100 ng·mL⁻¹, 介质为 5%硝酸溶液。

1.7 数据分析

试验采用 Origin 2025 和 Excel 2010 进行数据处理分析。以目标物信号强度为因变量 y , 以溶液质量浓度为自变量 x , 建立回归方程, 绘制标准曲线, 计算样品中对应元素的浓度。

2 结果与分析

2.1 质谱干扰与非质谱干扰

等离子质谱干扰, 主要是由同质异位素、质谱峰叠加、多原子离子、双电荷离子、氧化物等造成的。通过调整仪器分辨率、选择没有干扰的同位素及反应模式可有效降低质谱干扰。本试验选取碰撞模式, Se(82)、Ca(43)、Mg(24)、Ni(60)、Cu(63)、

Fe(56)、Al(27)、Zn(66)、Mn(55)为元素分析质量消除质谱干扰。

等离子非质谱干扰主要为样品基体干扰, 是指基体元素在测量过程中对待测元素信号强度呈现增强或抑制态势时而形成的非谱线干扰, 包括由溶液中溶解或未溶解的固体所产生的物理效应和基体对被测物的抑制或增强效应, 可使用内标校正法、标准加入法等方法来校正非质谱干扰, 最终选取 Sc(45)、Ge(72)、Rh(103)、In(115)作为内标元素消除干扰。

2.2 称样量

由表 2 可知, 称样量较小(0.3、0.4 g)时, 测试结果均低于标准值; 称样量较大(0.6 g)时, 样品溶解不完全, 元素未游离出来, 测试结果也低于标准

表 2 称样量对测试结果的影响
Table 2 Effects of sample mass on the test results

编号 No.	称样量 Sample mass/g	试验现象 Trial phenomena	标准值 Standard value/(mg·kg ⁻¹)	测试结果 Test result/(mg·kg ⁻¹)	结论 Conclusion
1	0.3	完全溶解 Completely dissolved	Se(0.05±0.02)、Ca(0.55±0.02)、 Mg(0.22±0.01)、Ni(0.50±0.20)、 Cu(3.1±0.2)、Fe(56.0±5.0)、 Al(0.018±0.004)、Zn(12.3±1.1)、 Mn(21.0±1.0)	Se(0.02)、Ca(0.36)、Mg(0.15)、 Ni(0.23)、Cu(1.8)、Fe(27.1)、 Al(0.009)、Zn(8.2)、Mn(13.3)	测试结果低于标准值 Test results below standard value
2	0.4	完全溶解 Completely dissolved		Se(0.03)、Ca(0.47)、Mg(0.14)、 Ni(0.36)、Cu(2.7)、Fe(45.2)、 Al(0.012)、Zn(10.9)、Mn(15.7)	测试结果低于标准值 Test results below standard value
3	0.5	完全溶解 Completely dissolved		Se(0.05)、Ca(0.54)、Mg(0.21)、 Ni(0.52)、Cu(3.2)、Fe(57.4)、 Al(0.019)、Zn(12.6)、Mn(21.2)	测试结果与标准值符合 Test results matched the standard value
4	0.6	溶解不完全 Incomplete dissolution		Se(0.04)、Ca(0.50)、Mg(0.19)、 Ni(0.39)、Cu(2.2)、Fe(45.7)、 Al(0.020)、Zn(11.4)、Mn(19.9)	测试结果低于标准值 Test results below standard value

值。因此最适称样量定为 0.5 g。

2.3 消解试剂

当高氯酸用量为 0.5 mL 时, 试验结果与 GBW10014a 圆白菜标准物质标准值相差较大, 原因可能是高氯酸用量较少, 前处理过程中过量的消解酸未被完全赶出, 在测试过程中产生干扰, 导致结果偏差较大, 而高氯酸用量为 1.0、1.5、2.0 mL 时, 前处理过程中过量的消解酸被完全赶出, 产生的干扰较小, GBW10014a 圆白菜标准物质 9 种元素的测定值均在标准值范围内。有研究表明赶酸过程中高氯酸的用量不宜过大, 若过大不但会造成试剂浪费, 而且会导致赶酸耗时加长与测定程序延长^[16-17], 所以高氯酸的适宜用量定为 1.0 mL。

由表 3 可知, 当过氧化氢用量<1.0 mL 时, 溶

解体系呈黄色略浑浊, 样品溶解不完全, 测试结果均低于标准值; 当过氧化氢用量≥1.0 mL 时, 溶解体系呈黄色, 样品溶解完全, 测试结果与标准值均一致, 考虑到过多使用试剂会造成浪费及样品溶解时间过长, 同时过多的过氧化氢会分解产生气泡, 不利于样品消解。因此, 过氧化氢适宜用量定为 1.0 mL。综上分析, 试验中硝酸、过氧化氢、高氯酸最佳用量分别为 6.0、1.0、1.0 mL。

2.4 消解功率

由表 4 可知, 当消解功率为 1200、1300、1400 W 时, 样品溶解后均呈黄色浑浊状, 说明消解不完全; 当消解功率为 1500、1600 W 时, 样品溶解后均为黄色澄清状, 说明消解完全。考虑到微波消解仪试验功率越大, 对仪器设备损坏越大, 因此, 将最佳消解

表3 过氧化氢用量对测试结果的影响
Table 3 Effects of hydrogen peroxide volume on test results

用量 Volume/mL	试验现象 Trial phenomena	标准值 Standard value/ (mg·kg ⁻¹)	测试结果 Test result/(mg·kg ⁻¹)	结论 Conclusion
0.0	黄色略浑浊,溶解不完全 Yellow and slightly turbid, incomplete dissolution	Se(0.05±0.02)、 Ca(0.55±0.02)、 Mg(0.22±0.01)、 Ni(0.50±0.20)、 Cu(3.1±0.2)、 Fe(56.0±5.0)、 Al(0.018±0.004)、 Zn(12.3±1.1)、 Mn(21.0±1.0)	Se(0.02)、Ca(0.27)、Mg(0.14)、 Ni(0.23)、Cu(1.5)、Fe(19.8)、 Al(0.006)、Zn(9.3)、Mn(11.1)	测试结果低于标准值 Test results below standard value
0.5	黄色略浑浊,溶解不完全 Yellow and slightly turbid, incomplete dissolution		Se(0.03)、Ca(0.46)、Mg(0.17)、 Ni(0.40)、Cu(2.5)、Fe(46.6)、 Al(0.014)、Zn(11.2)、Mn(16.1)	测试结果低于标准值 Test results below standard value
1.0	黄色澄清,溶解完全 Yellow clear, completely dissolved		Se(0.05)、Ca(0.55)、Mg(0.23)、 Ni(0.52)、Cu(3.1)、Fe(58.0)、 Al(0.021)、Zn(12.8)、Mn(21.5)	测试结果与标准值符合 Test results matched the stan- dard value
1.5	黄色澄清,溶解完全 Yellow clear, completely dissolved		Se(0.05)、Ca(0.56)、Mg(0.22)、 Ni(0.51)、Cu(3.2)、Fe(56.8)、 Al(0.020)、Zn(12.5)、Mn(21.3)	测试结果与标准值符合 Test results matched the stan- dard value

表4 消解功率对测试结果的影响
Table 4 Effects of digestion power on test results

功率 Power/W	1200	1300	1400	1500	1600
试验现象 Experimental phenomena	黄色浑浊 Yellow and turbid	黄色浑浊 Yellow and turbid	黄色浑浊 Yellow and turbid	黄色澄清 Yellow and clear	黄色澄清 Yellow and clear

功率定为 1500 W。

2.5 校准曲线、检出限

由表 5 可知,9 种元素校准曲线的相关系数均≥0.999 8,在各自浓度范围内均具有良好的线性

关系,检出限为 0.02~0.09 mg·kg⁻¹。

2.6 方法正确度、精密度和加标回收试验

由表 6 可知,本方法测得的各元素含量均在对应标准物质标准值推荐范围内,相对标准偏差均在

表5 9种元素的浓度范围、线性方程、相关系数、检出限

Table 5 Linear concentration ranges, linear equations, correlation coefficients, detection limit of 9 elements

元素 Element	浓度范围 Concentration range/(μg·L ⁻¹)	线性方程 Linear equations	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit /(mg·kg ⁻¹)
Se	0.1~50	y=1 646.554 761x+155.462 036	0.999 9	0.04
Ca	5~1000	y=10 777.654 20x+3 149.199 051	0.999 8	0.09
Mg	0.1~50	y=9 954.693 249x+570.852 493	0.999 9	0.02
Ni	0.1~50	y=2 061.777 816x-2.468 910	0.999 9	0.03
Cu	0.1~50	y=7 082.778 285x+111.130 334	0.999 9	0.03
Fe	5~1000	y=3 353.606 369x+998.762 813	0.999 9	0.07
Al	0.1~50	y=2 861.416 372x+51.934 220	0.999 8	0.02
Zn	5~1000	y=3 900.923 783x+73.158 588	0.999 9	0.04
Mn	5~1000	y=2 012.460 290x+83.471 031	0.999 9	0.03

9%以内,测定结果准确可靠。

由表 7 可知,9 种元素的加标回收率为 94.3%~101.5%,加标回收率的相对标准偏差为 0.32%~3.33%,均符合 GB/T 27404—2026^[15]的规定。

2.7 浚县小河白菜样品与小河外围白菜9种元素含量对比分析

采用本试验方法对浚县小河白菜样品与小河外围白菜 9 种元素含量进行测定,结果如表 8、表

9 所示,小河白菜中钙、硒、铁、锌元素含量均比小河外围地域种植白菜中相应元素含量高,其他元素含量相差不大,说明小河白菜具有更高的营养价值。

3 讨论与结论

本研究确定了样品的最佳称样量为 0.5 g,最佳消解条件:硝酸、过氧化氢、高氯酸最佳用量分别为

表 6 圆白菜 GBW10014a 中 9 种元素测定结果
Table 6 Results of 9 elements of cabbage GBW10014a (n=6)

元素 Element	标准值 Standard value/(mg·kg ⁻¹)	测试值 Measured value/(mg·kg ⁻¹)							平均值 Average value/(mg·kg ⁻¹)	相对标准偏差 RSD/%
Se	0.050±0.020	0.048	0.046	0.045	0.047	0.048	0.046	0.047		2.6
Ca	0.55±0.02	0.56	0.57	0.55	0.56	0.54	0.56	0.56		1.9
Mg	0.22±0.01	0.23	0.24	0.22	0.23	0.22	0.22	0.23		3.6
Ni	0.50±0.20	0.48	0.47	0.46	0.47	0.49	0.48	0.48		2.2
Cu	3.1±0.2	2.9	3.1	3.0	3.2	2.9	3.0	3.0		3.9
Fe	56.0±5.0	58.3	57.1	56.9	56.7	56.5	54.9	56.7		1.9
Al	0.018±0.004	0.015	0.016	0.017	0.019	0.017	0.018	0.017		8.3
Zn	12.3±1.1	11.6	12.3	11.9	11.8	12.5	12.8	12.2		3.8
Mn	21.0±1.0	21.4	21.2	20.8	20.9	21.1	21.2	21.1		1.0

表 7 加标回收率与精密度结果
Table 7 Spiked recovery and precision results (n=3)

元素 Element	w/(mg·kg ⁻¹)	加标量 Spike amount/(mg·kg ⁻¹)	测定值 Measured value/ (mg·kg ⁻¹)	加标回收率 Spike recovery/%	平均值 Average value/%	相对标准偏差 RSD/%
Se	0.047	1	1.036	98.9	99.5	0.55
		2	2.043	99.8		
		10	10.035	99.9		
Ca	0.56	1	1.55	99.0	99.8	0.75
		2	2.57	100.5		
		10	10.54	99.8		
Mg	0.23	1	1.21	98.0	98.6	1.46
		2	2.18	97.5		
		10	10.25	100.2		
Ni	0.48	1	1.47	99.0	100.2	1.25
		2	2.51	101.5		
		10	10.50	100.2		
Cu	3.00	1	3.96	96.0	97.9	1.72
		2	4.97	98.5		
		10	12.92	99.2		
Fe	56.70	10	66.69	99.9	99.5	0.35
		20	76.54	99.2		
		100	156.20	99.5		
Al	0.017	1	1.016	99.9	99.8	0.32
		2	2.004	99.4		
		10	10.015	100.0		
Zn	12.20	10	22.17	99.7	98.0	2.24
		20	31.30	95.5		
		100	110.90	98.7		
Mn	21.10	10	30.53	94.3	98.1	3.33
		20	41.08	99.9		
		100	121.14	100.0		

6.0、1.0、1.0 mL,最佳消解功率为 1500 W,内标元素为 Sc(45)、Ge(72)、Rh(103)、In(115),通过配制系列标准溶液建立了标准曲线,获得的标准样品 9 种元素的测定值均在标准值推荐范围内,相对标准偏差均在 9%以内,测定结果准确可靠,加标回收率为 94.3%~101.5%,加标回收率的相对标准偏差为

0.32%~3.33%,均符合 GB/T 27404—2026^[15]的规定;本法中钙、镁检出限分别为 0.09、0.02 mg·kg⁻¹,铁、铝、锌检出限分别为 0.07、0.02、0.04 mg·kg⁻¹,铜检出限为 0.03 mg·kg⁻¹,而陈灿^[17]等用微波消解-电感耦合等离子体质谱法对多种蔬菜 25 种元素含量测定表明,钙、镁检出限均为 0.20 mg·kg⁻¹,铁、铝、锌检出

表 8 4 份小河白菜样品中 9 种元素含量
Table 8 The content of 9 elements in 4 samples of xiaohé cabbage (mg·kg⁻¹)

元素 Element	样品 1 Sample 1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3	样品 4 Sample 4
Se	0.076	0.074	0.068	0.072
Ca	36.80	36.41	36.16	36.12
Mg	0.19	0.18	0.17	0.20
Ni	1.82	1.69	1.84	1.75
Cu	2.1	2.0	2.2	2.1
Fe	30.2	29.9	31.5	32.1
Al	0.73	0.58	0.74	0.62
Zn	28.6	27.8	26.5	24.4
Mn	1.2	1.1	1.3	1.0

表 9 4 份小河外围白菜样品中 9 种元素含量
Table 9 The content of 9 elements in 4 samples of cabbage around xiaohé (mg·kg⁻¹)

元素 Element	样品 1 Sample 1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3	样品 4 Sample 4
Se	0.031	0.028	0.019	0.041
Ca	22.35	25.30	30.49	24.88
Mg	0.17	0.16	0.18	0.21
Ni	1.76	1.65	1.77	1.82
Cu	2.0	2.3	1.9	1.7
Fe	19.5	21.6	18.7	19.4
Al	0.53	0.69	0.76	0.50
Zn	21.8	22.1	20.2	19.8
Mn	1.0	1.2	0.9	1.1

限均为 0.10 mg·kg⁻¹, 本研究中此 5 种元素检出限均远低于陈灿等^[17]的研究方法, 由检出限越低、方法灵敏度越高可知, 本方法的灵敏度较高; 本方法镍元素检出限为 0.03 mg·kg⁻¹, 较陈灿等^[17]测定的镍检出限为 0.01 mg·kg⁻¹略有偏高, 可能是本方法测定线性范围较大, 整体的拟合性存在较小偏差。此外, 通过对不同地域样品的对比分析, 发现小河白菜中钙、硒、铁、锌元素含量比小河外围地域种植的白菜高, 说明小河白菜具有更高的营养价值。相较于姜大勇^[18]等测定蔬菜中多种元素的检测方法存在消解试剂使用量较大、消解时间过长的情况, 不利于样品中元素的快速测定, 本方法减少了试剂耗材使用量, 节约了成本, 同时提高了测试效率, 且正确度较高、精密度较好。

综上所述, 本研究建立了浚县小河白菜多种元素检测的微波消解-电感耦合等离子体质谱法, 可同时测定小河白菜中的 9 种元素含量, 9 种元素标准曲线

的相关系数均≥0.999 8, 检出限为 0.02~0.09 mg·kg⁻¹, 能够满足多种元素同时、快速、准确检测要求, 可为浚县小河白菜质量和营养监控提供有力的方法支撑和数据参考。

参考文献

[1] 魏艳梅, 于湛, 王莹, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定白菜和酸菜中的微量元素[J]. 食品工业, 2022, 43(1): 315-317.

[2] 叶少丹, 李亚辉, 姚春霞, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定蔬菜中的 37 种元素[J]. 上海蔬菜, 2019(3): 72-76.

[3] 张富国, 罗巨方. 浚县小河白菜的栽培及质量控制技术[J]. 中国瓜菜, 2019, 32(1): 59-60.

[4] 刘慧, 孙秀兰. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定韭菜中 11 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1459-1465.

[5] 戴璇, 唐文杰, 周颖, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定蔬菜中 8 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(9): 1220-1226.

[6] 欧朝接, 吴琼婧, 韦东, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定稻谷中铬、镍、铜、砷、镉、铅的含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 5-8.

[7] 陈璐, 李霞, 李增梅, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定山东小麦中铬、镍、铜、砷、镉、铅、锌的含量[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 66-70.

[8] 边朋沙, 张硕, 安彩秀, 等. 高压微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定小米样品中铜铅锌镉铬镍砷[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 420-424.

[9] 马恩亮. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定蔬菜中 20 种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2021, 31(7): 789-792.

[10] 刘淑萍, 乔继浩. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测量小麦粉中铅、镉、砷和铬[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 17-23.

[11] 王倩. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定畜禽粪便中 7 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 46-52.

[12] 赵明明, 易荣楠, 杨远. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定淡水产品中 11 种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(6): 41-45.

[13] 陈秋玲, 李咏华, 王小妹, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定大豆油(供注射用)中 14 种金属元素[J]. 中国油脂, 2023, 48(3): 95-101.

[14] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法[S].

[15] GB/T 27404—2026 实验室质量控制规范 食品理化检测[S].

[16] 蔡玮, 张世龙, 赵博, 等. 微波消解-同位素稀释-电感耦合等离子体质谱(ID-ICP-MS)法测定紫菜中镉[J]. 中国无机分析化学, 2025, 15(3): 323-329.

[17] 陈灿, 黄飞, 阚延荣, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定多种蔬菜中 25 种元素含量的效果分析[J]. 预防医学论坛, 2024, 30(5): 381-386.

[18] 姜大勇, 徐立清, 刘佩, 等. ICP-MS 同时测定蔬菜中的多种元素[J]. 中国果菜, 2020, 40(12): 32-35.