

# ICP-MS 法测定马铃薯不同部位中 26 种微量元素

余丽洁<sup>1,2</sup>, 赵燕<sup>1\*</sup>, 赵姗姗<sup>1</sup>, 杨灿<sup>1,2</sup>, 郝梦洁<sup>1</sup>, 赵哲<sup>3</sup>, 伍子豪<sup>3</sup>, 王嘉瑜<sup>3</sup>

(1. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京 100080; 2. 贵阳学院, 贵州贵阳 550005; 3. 北京交通大学, 北京 100044)

**摘要** [目的]建立压力消解罐-电感耦合等离子体质谱分析方法,测定马铃薯块茎、茎、叶3个部位中锂(Li)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、钼(Mo)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、铅(Pb)共26种微量元素的含量。[方法]马铃薯不同部位(块茎、茎、叶)样品经硝酸-氢氟酸电热板消解,以铷(<sup>85</sup>Re)和铑(<sup>103</sup>Rh)作为内标元素,用ICP-MS同时测定26种微量元素含量。[结果]26种微量元素的线性方程相关系数均大于0.9997,检出限在0.02~1.20 μg/L,加标回收率在80%~120%。采用国家标准物质菠菜GBW10015、苹果GBW10019样品对该方法进行验证,元素的测定值均在标准值范围之内。[结论]该方法线性相关性、检出限、加标回收率和准确度方面均满足实际样品测定要求,可作为大批量马铃薯样品多元素同时测定的一种快速准确的检测方法。

**关键词** ICP-MS; 马铃薯; 消解方法; 不同部位; 微量元素

**中图分类号** TS255.7 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)33-0153-04

## Determination of 26 Trace Elements in Different Parts of Potato by ICP-MS

YU Li-jie<sup>1,2</sup>, ZHAO Yan<sup>1</sup>, ZHAO Shan-shan<sup>1</sup> et al (1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100080; 2. Guiyang University, Guiyang, Guizhou 550005)

**Abstract** [Objective] A pressure digestion tank-inductively coupled plasma mass spectrometry method was established to determine 26 trace elements of Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Sn, Sb, Ba, Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Pb. [Method] The samples of different parts of the potato (tuber, stem and leaf) were digested by nitric acid-hydrofluoric acid electrothermal plate. The contents of 26 trace elements were determined by ICP-MS with <sup>85</sup>Re and <sup>103</sup>Rh as internal standard elements. [Result] The linear equation correlation coefficients of 26 trace elements were all greater than 0.9997, the detection limits were 0.02-1.20 μg/L, and the recoveries were 80%-120%. The method was verified by using the national standard substance spinach GBW10015 and apple GBW10019 samples, and the measured values of the elements were all within the standard value range. [Conclusion] The linear correlation, detection limit, adding standard recovery and accuracy of the method meet the requirements of actual sample determination, and can be used as a fast and accurate detection method for simultaneous determination of multi-element of large-scale potato samples.

**Key words** ICP-MS; Potato; Digestion method; Different parts; Trace elements

马铃薯(*Solanum tuberosum* L.),是世界第四大重要的粮食作物<sup>[1]</sup>,中国是世界上马铃薯总产量最多的国家<sup>[2]</sup>。2015年,中国启动马铃薯主粮化战略,马铃薯将成稻米、小麦、玉米外的又一主粮<sup>[3]</sup>。除丰富的碳水化合物、蛋白质和维生素外,马铃薯的块茎中还含有多种矿物元素<sup>[4]</sup>。马铃薯的地上部分——茎叶因其适口性较差很少被充分利用,但其产量高、营养丰富,有不少再利用价值,例如马铃薯茎叶中的茄尼醇(solanesol)是一种很重要的医药中间体,可用作合成维生素K及辅酶Q10的原料<sup>[5]</sup>,还可作为某些抗过敏药、抗溃疡药、降血脂药和抗癌药物的合成原料<sup>[6-7]</sup>;马铃薯茎叶中的精油对N-亚硝基二甲胺的合成具有阻断作用、对亚硝酸钠具有清除作用,N-亚硝基二甲胺和亚硝酸钠是为人熟知的化学致癌物质<sup>[4]</sup>。由此可见,马铃薯的茎叶同样值得深入研究,有利于更好地回收和利用。

目前在元素测定中常用的方法有原子吸收光谱法(atomic absorption spectroscopy, AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)等。AAS的检出

限高,不适合微量元素的分析,而且每次只能测1种元素,应用效率较低<sup>[8]</sup>;ICP-AES测定过程中所需样品量大,而且不能测定同位素等<sup>[9]</sup>;ICP-MS操作简单且快速、测定准确度和灵敏度高、检出限低并且可同时测定多元素含量,是元素分析的一种重要方法<sup>[10-11]</sup>,在材料<sup>[12-14]</sup>、生物<sup>[15-16]</sup>、环境<sup>[17-18]</sup>和矿产地质<sup>[19-20]</sup>等行业的微量和痕量元素测定中得到了广泛的发展和应用。聂西度等<sup>[21]</sup>对来自不同产地的马铃薯中16种微量元素的含量进行了质谱分析,结果发现,不同产地的马铃薯样品微量元素的含量具有较大差异性。王宁芳<sup>[22]</sup>利用火焰原子吸收法测定马铃薯中的微量元素,发现K、Ca、Mg含量较高,马铃薯中K和Ca的平衡对于心肌收缩具有显著作用,能防治高血压和保持心肌的健康。因此,研究马铃薯中微量元素的含量不仅为通过研究马铃薯微量元素的吸收及在不同部位的分布初步推断其来源、高微量元素马铃薯新品种的建立提供了检测的技术支持,还为研究马铃薯的营养价值、药用价值提供了参考依据。笔者以Li、Ti、V、Cr、Mn等26种元素为检测对象,结合电热板消解及ICP-MS测定技术,建立一种测定马铃薯样品中不同部位的微量元素组成及其含量的检测方法,为马铃薯的栽培、营养及药用价值提供一定的科学参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

**1.1.1 仪器。**Agilent ICP-MS 7900 电感耦合等离子质谱仪,安捷伦科技有限公司;JK-60TH 微控数显电热板,青岛济

**基金项目** “十三五”国家重点研发计划项目(2017YFC1601703);国家级大学生创新创业训练计划资助项目(201910004003)。  
**作者简介** 余丽洁(1995—),女,贵州贵阳人,硕士研究生,研究方向:农产品质量安全。\*通讯作者,副研究员,博士,硕士生导师,从事农产品质量安全溯源研究。  
**收稿日期** 2018-07-24;修回日期 2018-10-09

科实验仪器有限公司;烘箱,上海精宏实验设备有限公司;高压消解罐,青岛济科实验仪器有限公司;Mettler-Toledo 分析天平,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;Milli-Q Academic 超纯水系统,美国 Millipore 公司。

**1.1.2 试剂。**硝酸、氢氟酸(均为电子级);超纯水(电阻率 $\geq 8.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ );调谐液(安捷伦科技有限公司);单元素标准溶液( $1\,000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 或 $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ )包括锂(Li)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、钴(Co)、铜(Cu)、锌(Zn)、砷(As)、铷(Rb)、锶(Sr)、钼(Mo)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钐(Sm)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、铒(Er)、镱(Yb)、铅(Pb)、铼(Re)和铑(Rh),临时时逐级稀释。

**1.1.3 试剂。**马铃薯不同部位(块茎、茎、叶)样品干燥粉末;国家标准物质:菠菜 GBW10015、苹果 GBW10019 标准物质(地球物理地球化学勘察研究所)。

1.2 方法

**1.2.1 样品前处理方法优化。**分别采用了 3 种前处理方法对马铃薯样品进行了优化处理。

**1.2.1.1 消解方法 1。**加 2 mL  $\text{HNO}_3$ ,电热板 90 ℃消解 8 h,静置过夜;拧紧聚四氟乙烯内胆盖子,装入配套消解罐,放入

烘箱,150 ℃消解 2 h,放冷至室温;将消解后的样品转移至容量瓶中,并用超纯水冲洗内胆和盖 3 次,定容至 50 mL;上机测试。

**1.2.1.2 消解方法 2。**加入 1.5 mL  $\text{HNO}_3$ 、0.5 mL HF,电热板上 80 ℃消解 8 h,静置过夜;打开内胆盖,于电热板上 150 ℃赶酸,待酸全部蒸干之后,加入 2 mL  $\text{HNO}_3$ ;装入配套消解罐,放入烘箱,150 ℃消解 2 h,放冷至室温;将消解后的样品转移至容量瓶中,并用超纯水冲洗内胆和盖 3 次,定容至 50 mL;上机测试。

**1.2.1.3 消解方法 3。**消解步骤与消解方法 2 不同在于:烘箱消解时间延长至 4 h。

**1.2.2 标准溶液的配制。**

**1.2.2.1 标准储备液。**准确移取一定体积的各元素标准溶液,用 1%硝酸介质配制混合标准溶液,内含上述 26 种元素。

**1.2.2.2 标准溶液序列。**用 1%硝酸由标准储备液逐级稀释,配制成 9 个梯度的多元素混合标准溶液,最终各元素标准系列溶液质量浓度如表 1。

**1.2.2.3 内标溶液。**由铼(Re)和铑(Rh)  $1\,000\text{ }\mu\text{g/mL}$  标准溶液稀释为  $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

表 1 各元素标准系列溶液质量浓度  
Table 1 Mass concentration of standard solution of each element

| 元素名称<br>Element name               | 浓度 1<br>Concentration 1 | 浓度 2<br>Concentration 2 | 浓度 3<br>Concentration 3 | 浓度 4<br>Concentration 4 | 浓度 5<br>Concentration 5 | 浓度 6<br>Concentration 6 | 浓度 7<br>Concentration 7 | 浓度 8<br>Concentration 8 | 浓度 9<br>Concentration 9 |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Mo、Sn、Sb                           | 0                       | 0.04                    | 0.40                    | 4.00                    | 8.00                    | 16.00                   | 24.00                   | 32.00                   | 40.00                   |
| Cu、Rb、Y、La、Ce、Sm、Pr、Gd、Tb、Dy、Er、Yb | 0                       | 0.4                     | 4.0                     | 40.0                    | 80.0                    | 160.0                   | 240.0                   | 320.0                   | 400                     |
| Li、Ti、V、Cr、Mn、Co、Zn、As、Sr、Ba、Pb    | 0                       | 1                       | 10                      | 100                     | 200                     | 400                     | 600                     | 800                     | 1 000                   |

**1.2.3 仪器工作条件。**测定前进行仪器调谐,以得到最佳灵敏度。ICP-MS 工作参数见表 2。

表 2 ICP-MS 仪器工作参数  
Table 2 ICP-MS instrument operating parameters

| 序号<br>No. | 项目<br>Items | 工作条件<br>Operating conditions |
|-----------|-------------|------------------------------|
| 1         | RF 功率       | 1 550 W                      |
| 2         | RF 匹配       | 1.80 V                       |
| 3         | 采样深度        | 10.0 mm                      |
| 4         | 载气流量        | 1.00 L/min                   |
| 5         | 样品提升时间      | 30 s                         |
| 6         | 检测方式        | 自动                           |
| 7         | 蠕动泵         | 0.10 r/s                     |
| 8         | 雾化室温度       | 2 ℃                          |
| 9         | 气体开关        | 补偿气                          |
| 10        | 补偿/稀释气体     | 0.00 L/min                   |
| 11        | 稳定时间        | 40 s                         |
| 12        | 重复次数        | 3                            |

2 结果与分析

**2.1 前处理条件的优化结果** 优化压力消解罐马铃薯前处理条件,消解方法 1 中消解所用为硝酸,静置过夜后在 150 ℃消解 2 h,结果表明(表 3),仅有 3 种元素的测试值达到了标准值,大多数元素的含量低于标准值,说明消解不够彻底,效果不佳;因此采取了消解方法 2,增加了 HF 和赶酸步骤,效果较理想,有 25 种元素都达到了标准值,为了进一

步提高能够准确测定的元素个数,采取了消解方法 3,将烘箱消解延长至 4 h,但是结果表明,Ti 元素和消解方法 2 结果一致,且其他元素的含量有所下降,表明消解时间过长不利于测定的准确性,因此,最终选择方法 2 进行样品的消解。

**2.2 方法的线性及检出限** 方法的检出限与该方法所选用的空白溶液有关<sup>[23-25]</sup>。平行测定空白溶液 11 次,计算每种元素的标准偏差,以 3 倍空白溶液标准偏差即为各元素的检出限,如表 3 所示,各元素的方法检出限均在 0.02 ~ 1.20  $\mu\text{g/L}$ ,说明该方法具有较高的灵敏度。ICP-MS 线性范围比较广,根据事先预判断马铃薯样品中各元素的浓度范围,确定了各元素的标准系列浓度,在实际过程中尽量使测定的元素浓度在曲线的中间位置,这样能获得较为准确的结果,由表 4 可知,以上配制的各元素线性系数均大于 0.999 7,线性关系良好。

**2.3 方法的加标回收率** 称取各部位样品 0.10 g,按上述样品处理方法平行试验 6 份,上机测试,计算各元素含量的平均值。以马铃薯块茎、茎、叶样品研究方法的加样回收率<sup>[26]</sup>。精密称定 0.10 g 样品于消解罐内胆中,并在每罐中加入等量的各元素标准溶液适量,按上述样品处理方法操作,平行试验 6 份,测定,以加标前测定的含量平均值计算各元素的回收率,结果发现(表 5~6),各元素回收率均为 80%~120%。

表 3 前处理优化结果

Table 3 Pre-processing optimization results

| 消解方法 Digestion method    | Li//mg/kg   | Ti//mg/kg | V //mg/kg   | Cr//mg/kg | Mn//mg/kg | Co//mg/kg   | Ni//mg/kg   | Cu//mg/kg | Zn//mg/kg  |
|--------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|-------------|-----------|------------|
| 1                        | 1. 17       | 6         | 0. 41       | 0. 6      | 35        | 0. 17       | 0. 27       | 7. 8      | 31. 4      |
| 2                        | 1. 28       | 27        | 0. 72       | 1. 2      | 38        | 0. 19       | 0. 81       | 8. 6      | 33. 9      |
| 3                        | 1. 26       | 27        | 0. 68       | 0. 5      | 39        | 0. 16       | 0. 52       | 8. 8      | 33. 1      |
| GBW1005( GSB-6 菠菜)标准含量   | 1. 46±0. 23 | 28        | 0. 87±0. 23 | 1. 4±0. 2 | 41±3      | 0. 22±0. 03 | 0. 92±0. 12 | 8. 9±0. 4 | 35. 3±1. 5 |
| GBW1005 ( GSB-6 spinach) |             |           |             |           |           |             |             |           |            |
| standard content         |             |           |             |           |           |             |             |           |            |

| 消解方法 Digestion method    | As//mg/kg   | Rb//mg/kg | Sr//mg/kg | Y//mg/kg    | Mo//mg/kg   | Sb//mg/kg     | Ba//mg/kg | La//mg/kg   | Ce//mg/kg   |
|--------------------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-------------|---------------|-----------|-------------|-------------|
| 1                        | 0. 2        | 22        | 76        | 0. 1        | 0. 48       | 0. 041        | 5. 8      | 0. 23       | 0. 45       |
| 2                        | 0. 22       | 31        | 85        | 0. 16       | 0. 48       | 0. 042        | 8. 4      | 0. 31       | 0. 64       |
| 3                        | 0. 15       | 29        | 79        | 0. 16       | 0. 33       | 0. 053        | 8. 1      | 0. 34       | 0. 71       |
| GBW1005( GSB-6 菠菜)标准含量   | 0. 23±0. 03 | 30±2      | 87±5      | 0. 20±0. 04 | 0. 47±0. 04 | 0. 043±0. 014 | 9. 0±0. 8 | 0. 35±0. 04 | 0. 66±0. 05 |
| GBW1005 ( GSB-6 spinach) |             |           |           |             |             |               |           |             |             |
| standard content         |             |           |           |             |             |               |           |             |             |

| 消解方法<br>Digestion method | Pr//μg/kg | Sm//μg/kg | Gd//μg/kg | Tb//μg/kg | Dy//μg/kg | Er//μg/kg | Yb//μg/kg | Pb//mg/kg  | 符合标准值的<br>元素个数<br>Number of<br>elements that<br>meet the<br>standard value |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1                        | 50        | 38        | 29        | 1. 9      | 24        | 10        | 4         | 6. 3       | 3                                                                          |
| 2                        | 76        | 56        | 47        | 6. 6      | 35        | 19        | 16        | 11. 3      | 25                                                                         |
| 3                        | 73        | 55        | 42        | 5. 9      | 30        | 12        | 10        | 9. 6       | 12                                                                         |
| GBW1005( GSB-6 菠菜)标准含量   | 75±5      | 56±5      | 54±7      | 7. 2±0. 7 | 41±8      | 17±3      | 19±4      | 11. 1±0. 9 | —                                                                          |
| GBW1005 ( GSB-6 spinach) |           |           |           |           |           |           |           |            |                                                                            |
| standard content         |           |           |           |           |           |           |           |            |                                                                            |

表 4 方法的线性及检出限

Table 4 Linearity and detection limits of the method

| 元素<br>Ele-<br>ment | 回归方程<br>Regression equation | 相关系数<br>Correlation<br>coefficient | 检出限<br>Detection limits<br>μg/L |
|--------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Li                 | y=1. 002 1x-1. 604 0        | 0. 999 8                           | 1. 20                           |
| Ti                 | y=1. 001 8x-1. 312 0        | 0. 999 9                           | 1. 04                           |
| V                  | y=1. 000 3x-0. 256 7        | 0. 999 9                           | 0. 22                           |
| Cr                 | y=1. 001 5x-1. 060 2        | 0. 999 9                           | 0. 28                           |
| Mn                 | y=0. 999 1x+0. 517 0        | 0. 999 7                           | 0. 19                           |
| Co                 | y=1. 002 3x-1. 668 3        | 0. 999 9                           | 0. 18                           |
| Cu                 | y=1. 001 0x-0. 302 2        | 0. 999 8                           | 0. 09                           |
| Zn                 | y=1. 005 3x-3. 844 7        | 0. 999 9                           | 0. 40                           |
| As                 | y=1. 000 9x-0. 665 5        | 0. 999 9                           | 0. 42                           |
| Rb                 | y=1. 001 8x-0. 520 5        | 0. 999 9                           | 0. 25                           |
| Sr                 | y=1. 001 3x-0. 968 7        | 0. 999 9                           | 0. 11                           |
| Y                  | y=1. 000 8x-0. 242 6        | 0. 999 9                           | 0. 09                           |
| Mo                 | y =0. 998 5x+0. 040 6       | 0. 999 8                           | 0. 19                           |

| 元素<br>Ele-<br>ment | 回归方程<br>Regression equation | 相关系数<br>Correlation<br>coefficient | 检出限<br>Detection limits<br>μg/L |
|--------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Sn                 | y=0. 992 5x+0. 209 8        | 0. 999 7                           | 0. 32                           |
| Sb                 | y=0. 999 4x+0. 015 2        | 0. 999 8                           | 0. 02                           |
| Ba                 | y=0. 999 1x+0. 595 2        | 0. 999 8                           | 0. 10                           |
| Ce                 | y=1. 001 6x-0. 470 0        | 0. 999 9                           | 0. 12                           |
| La                 | y=1. 001 3x-0. 387 2        | 0. 999 9                           | 0. 11                           |
| Pr                 | y=1. 001 4x-0. 423 0        | 0. 999 9                           | 0. 11                           |
| Sm                 | y=0. 997 4x+0. 697 4        | 0. 999 7                           | 0. 10                           |
| Gd                 | y=1. 000 9x-0. 260 7        | 1. 000 0                           | 0. 11                           |
| Tb                 | y=1. 001 0x-0. 293 7        | 0. 999 9                           | 0. 11                           |
| Dy                 | y=1. 000 1x-0. 042 9        | 0. 999 9                           | 0. 09                           |
| Er                 | y=1. 001 5x-0. 443 3        | 0. 999 9                           | 0. 09                           |
| Yb                 | y=1. 001 4x-0. 404 2        | 0. 999 9                           | 0. 09                           |
| Pb                 | y=1. 001 8x-1. 325 6        | 0. 999 9                           | 0. 35                           |

表 5 茎、叶方法回收率

Table 5 Stem and leaf method recovery rate

| 元素<br>Ele-<br>ment | 本底值<br>Background value<br>μg/L | 加标量<br>Adding standard<br>μg/L | 测定值<br>Measured value<br>μg/L | 回收率<br>Recovery<br>rate/% |
|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Li                 | 2. 04                           | 10                             | 10. 18                        | 85                        |
| Ti                 | 369. 64                         | 400                            | 720. 55                       | 94                        |
| V                  | 7. 53                           | 10                             | 17. 27                        | 99                        |
| Cr                 | 6. 73                           | 10                             | 16. 22                        | 97                        |
| Mn                 | 133. 58                         | 400                            | 522. 68                       | 98                        |
| Co                 | 1. 87                           | 5                              | 6. 30                         | 92                        |
| Cu                 | 24. 81                          | 50                             | 81. 65                        | 109                       |
| Zn                 | 86. 24                          | 100                            | 191. 02                       | 103                       |
| As                 | 0. 56                           | 1                              | 1. 83                         | 118                       |
| Rb                 | 17. 85                          | 50                             | 62. 47                        | 92                        |
| Sr                 | 359. 14                         | 400                            | 733. 29                       | 97                        |
| Y                  | 1. 50                           | 5                              | 6. 16                         | 95                        |
| Mo                 | 0. 15                           | 5                              | 4. 31                         | 84                        |

| 元素<br>Element | 本底值<br>Background value<br>μg/L | 加标量<br>Adding standard<br>μg/L | 测定值<br>Measured value<br>μg/L | 回收率<br>Recovery<br>rate/% |
|---------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Sn            | 9. 14                           | 100                            | 94. 07                        | 86                        |
| Sb            | 0. 06                           | 1                              | 0. 92                         | 87                        |
| Ba            | 197. 94                         | 400                            | 563. 16                       | 94                        |
| La            | 3. 48                           | 5                              | 7. 75                         | 91                        |
| Ce            | 7. 16                           | 10                             | 15. 33                        | 89                        |
| Pr            | 0. 66                           | 1                              | 1. 56                         | 94                        |
| Sm            | 0. 37                           | 1                              | 1. 29                         | 94                        |
| Gd            | 0. 27                           | 1                              | 1. 16                         | 91                        |
| Tb            | 0                               | 1                              | 0. 85                         | 85                        |
| Dy            | 0. 19                           | 1                              | 1. 09                         | 91                        |
| Er            | 0. 07                           | 1                              | 0. 98                         | 92                        |
| Yb            | 0. 05                           | 1                              | 0. 94                         | 89                        |
| Pb            | 2. 19                           | 5                              | 6. 47                         | 90                        |

表 6 块茎方法精密度及回收率  
Table 6 Tuber method precision and recovery

| 元素<br>Element | 本底值<br>Background value<br>μg/L | 加标量<br>Adding standard<br>μg/L | 测定值<br>Measured value<br>μg/L | 回收率<br>Recovery<br>rate/% | 元素<br>Element | 本底值<br>Background value<br>μg/L | 加标量<br>Adding standard<br>μg/L | 测定值<br>Measured value<br>μg/L | 回收率<br>Recovery<br>rate/% |
|---------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Li            | 0.00                            | 1                              | 0.95                          | 95                        | Mo            | 0.01                            | 1                              | 1.17                          | 115                       |
| Ti            | 5.14                            | 10                             | 20.87                         | 138                       | Sb            | 0.00                            | 1                              | 0.62                          | 62                        |
| V             | 0.15                            | 1                              | 1.18                          | 103                       | Ba            | 4.34                            | 10                             | 15.42                         | 108                       |
| Cr            | 0.24                            | 1                              | 1.37                          | 111                       | La            | 0.13                            | 1                              | 1.04                          | 92                        |
| Mn            | 8.95                            | 10                             | 19.70                         | 104                       | Ce            | 0.30                            | 1                              | 1.15                          | 88                        |
| Co            | 0.10                            | 1                              | 0.10                          | 98                        | Pr            | 0.10                            | 1                              | 0.98                          | 89                        |
| Cu            | 5.71                            | 10                             | 5.71                          | 100                       | Sm            | 0.02                            | 1                              | 0.97                          | 95                        |
| Zn            | 10.24                           | 10                             | 10.24                         | 99                        | Gd            | 0.00                            | 1                              | 0.96                          | 96                        |
| As            | 0.04                            | 1                              | 0.04                          | 105                       | Tb            | 0.00                            | 1                              | 0.97                          | 97                        |
| Rb            | 7.10                            | 10                             | 7.10                          | 104                       | Dy            | 0.00                            | 1                              | 0.97                          | 97                        |
| Sr            | 6.84                            | 10                             | 6.84                          | 103                       | Er            | 0.00                            | 1                              | 0.97                          | 97                        |
| Y             | 0.02                            | 1                              | 1.04                          | 102                       | Yb            | 0.00                            | 1                              | 0.97                          | 97                        |

**2.4 方法的准确度** 选择国家标准物质菠菜 GBW10015、苹果 GBW10019 样品,每种平行试验 3 份,按照上述样品处理方法试验后,测定样品中各元素的含量,数据见表 7。除菠菜中 Mo 元素的测量值为 0.39 μg/L,略低于标准值(0.47±0.04)μg/L 以外,其余元素含量均在标准值范围之内,表明方法的准确度良好,满足试验测定要求。

表 7 方法准确度  
Table 7 Method accuracy

| 元素<br>Element | 菠菜标准值<br>Spinach<br>standard<br>value | 菠菜测定值<br>Spinach<br>measured<br>value | 苹果标准值<br>Apple<br>standard<br>value | 苹果测定值<br>Apple<br>measured<br>value |
|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Li//mg/kg     | 1.46±0.23                             | 1.23                                  | 0.115±0.009                         | 0.114                               |
| Ti//mg/kg     | 28                                    | 28                                    | —                                   | —                                   |
| V//mg/kg      | 0.87±0.23                             | 0.71                                  | 0.028                               | 0.028                               |
| Cr//mg/kg     | 1.4±0.2                               | 1.2                                   | 0.30±0.06                           | 0.28                                |
| Mn//mg/kg     | 41±3                                  | 39.2                                  | 2.7±0.2                             | 2.6                                 |
| Co//mg/kg     | 0.22±0.03                             | 0.19                                  | 0.026±0.006                         | 0.025                               |
| Cu//mg/kg     | 8.9±0.4                               | 8.6                                   | 2.5±0.2                             | 2.6                                 |
| Zn//mg/kg     | 35.3±1.5                              | 34.5                                  | 2.1±0.4                             | 1.9                                 |
| As//mg/kg     | 0.23±0.03                             | 0.22                                  | 0.020±0.004                         | 0.017                               |
| Rb//mg/kg     | 30±2                                  | 29                                    | 5.0±0.6                             | 4.4                                 |
| Sr//mg/kg     | 87±5                                  | 85                                    | 6.9±0.5                             | 7.1                                 |
| Y//mg/kg      | 0.20±0.04                             | 0.20                                  | 0.008±0.002                         | 0.006                               |
| Mo//mg/kg     | 0.47±0.04                             | 0.39                                  | 0.08±0.02                           | 0.06                                |
| Sb//mg/kg     | 0.043±0.014                           | 0.035                                 | 0.006                               | 0.005                               |
| Ba//mg/kg     | 9.0±0.8                               | 8.8                                   | 2.5±0.3                             | 2.5                                 |
| La//mg/kg     | 0.35±0.04                             | 0.31                                  | 0.014±0.004                         | 0.017                               |
| Ce//mg/kg     | 0.66±0.05                             | 0.64                                  | 0.025±0.005                         | 0.03                                |
| Pr//μg/kg     | 75±5                                  | 74                                    | 1.8±0.3                             | 1.6                                 |
| Sm//μg/kg     | 56±5                                  | 56                                    | 1.5±0.5                             | 1.8                                 |
| Gd//μg/kg     | 54±7                                  | 53                                    | 0.95±0.11                           | 0.09                                |
| Tb//μg/kg     | 7.2±0.7                               | 6.3                                   | —                                   | —                                   |
| Dy//μg/kg     | 41±8                                  | 41                                    | 1.1                                 | 1.0                                 |
| Er//μg/kg     | 17±3                                  | 17                                    | 0.65                                | 0.66                                |
| Yb//μg/kg     | 19±4                                  | 15                                    | 0.66                                | 0.65                                |
| Pb//mg/kg     | 11.1±0.9                              | 10.2                                  | 0.084±0.032                         | 0.101                               |

3 结论

由于微量元素的含量比较少,选用酸的纯度比较高,所以采用压力消解罐的前处理方法,该方法酸用量仅为 1.5~3.0 mL,消耗试剂少;高压状态精密度好,安全性佳;处理能

力>100 个/d,适合批量处理,能够同时进行多元素测定。采用压力消解罐-电感耦合等离子体质谱法可以快速测定马铃薯样品中 26 种微量元素含量,并且样品不需要经过任何浓缩和稀释均能达到较低的检测限,加标回收率、准确度方面也均满足实际样品测定要求,因此该方法在马铃薯不同部位微量元素测定方面具有较好的应用性,可作为马铃薯大批量样品多元素同时测定的一种快速准确检测方法。

参考文献

[1] 寇文怀. 马铃薯的化学成分与营养价值[J]. 化学教程,1996(12):39.  
[2] 周裕妩. 把土豆当成第三主食[J]. 今日科苑,2007(23):94.  
[3] 吕巨智, 染和, 姜建初. 马铃薯的营养成分及保健价值[J]. 中国食物与营养,2009(3):51-52.  
[4] 李伟, 刘涛, 陆占国. 马铃薯茎叶再利用研究[J]. 作物杂志,2009(3):52-54.  
[5] HAMAMURA K, YAMATSU I, MINAMI N, et al. Synthesis of [3'-<sup>14</sup>C] coenzyme Q<sub>10</sub> [J]. Journal of labelled compounds and radiopharmaceuticals, 2002, 45(10): 823-829.  
[6] 孙心齐, 赵瑾, 王超杰, 等. 从废次烟叶中提取茄尼醇的研究[J]. 河南大学学报(自然科学版), 1995, 25(2): 37-40.  
[7] 张歆, 倪晋仁, 黄文. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取烟草中茄尼醇[J]. 精细化工, 2006, 23(5): 480-482, 501.  
[8] L' VOV B V. Fifty years of atomic absorption spectrometry[J]. Journal of analytical chemistry, 2005, 60(4): 382-392.  
[9] 王洁, 伊晓云, 马立锋, 等. ICP-MS 和 ICP-AES 在茶叶矿质元素分析及产地溯源中的应用[J]. 茶叶学报, 2015, 56(3): 145-150.  
[10] 陈登云, TYE CHRISTOPHER. ICP-MS 技术及其应用[J]. 现代仪器, 2001(4): 8-11, 38.  
[11] 王艳泽, 王英锋, 施燕支, 等. 微波消解 ICP-MS 法测定根和根茎类生药中 11 种微量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2326-2329.  
[12] 弥海鹏, 朱宏明, 李根容, 等. 微波消解 ICP-MS 测定铝塑包装材料中的 Pb, Cr, Cd 和 As 含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(2): 646-650.  
[13] 赵艳兵, 赵斌, 胡建春, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铁基非晶合金中痕量铝[J]. 冶金分析, 2016, 36(7): 79-82.  
[14] GOLIK V M, GOLIK S V, TREPACHEV S A, et al. Determination of B, Si, P, S, Cl, and Br in uranium materials by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of analytical chemistry, 2010, 65(14): 1511-1516.  
[15] 施意华, 杨仲平, 宋慈安, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定铜矿区 20 种植物中的金银[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(5): 1387-1390.  
[16] 徐永, 俞丹宏. 电感耦合等离子体质谱法测定西红柿中微量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(12): 991-993.  
[17] 吕伟明, 张洁, 龚伟达. ICP-MS 测定地表水中多个元素的分析方法研究[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(4): 135-139.

**2.5 组合工艺各处理单元对去除污染物的贡献率** 由图 6 所示,厌氧池对 COD 的去除贡献率最大,为 48.45%;曝气塔次之,为 28.89%,集水池为 14.68%;人工湿地为 8.00%,贡献率最少。但是各单元降解有机物的途径不同。在厌氧池中,主要通过水解、酸化、甲烷化 3 个阶段将有机物分解为小分子溶解性有机物,再转化为  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ <sup>[4]</sup>;在阶梯跌水曝气塔中,通过组合填料上的生物膜将部分可生物降解的小分子有机物降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ;集水池通过回流反硝化,以污染物(COD)为碳源,消耗分解有机物<sup>[5]</sup>。在人工湿地中,通过化学分解和异养微生物的降解作用及基质的截留作用进一步去除有机物。厌氧池和阶梯跌水曝气塔,可以大幅度分解去除污水中的有机物,减轻了人工湿地的负荷,减缓了湿地易堵塞的问题<sup>[6]</sup>。

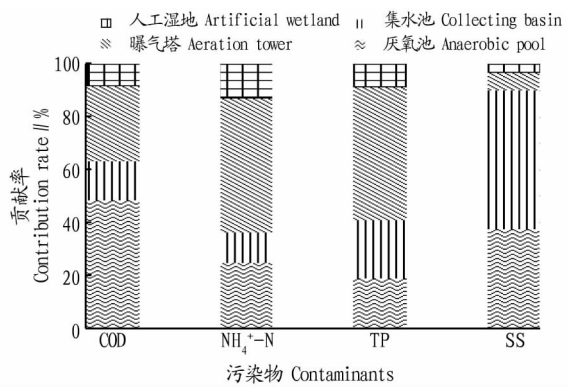


图 6 组合工艺各单元处理污染物的贡献率

Fig. 6 Contribution rate of pollutants in each unit of combined process

$\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除主要由阶梯跌水曝气塔和厌氧池 2 个阶段贡献,阶梯跌水曝气塔对去除  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的贡献率最大,为 50.98%;厌氧池的贡献率为 24.69%;集水池和人工湿地的贡献率为 12%左右。阶梯跌水曝气塔主要依靠充足的溶解氧,填料中的形成大量活性生物膜,通过化能自养硝化细菌,对氨氮进行硝化反应,形成硝酸根和亚硝酸根产物,达到较好的硝化效果。 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度经过厌氧池有所降低,主要通过厌氧氨氧化反应,以氨( $\text{NH}_4^+$ )为电子供体,亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )为电子受体,生产氮气的生物反应去除氨氮<sup>[7]</sup>。

对 TP 量的去除贡献率,阶梯跌水曝气塔最大,占组合工艺除磷量的 50.33%;厌氧池和集水池的去除 TP 的贡献率为 20%左右。阶梯跌水曝气塔在好氧状态下,通过聚磷菌过量拾取磷,以富磷污泥的形式从系统中排出而去除磷<sup>[8]</sup>。TP

浓度经过厌氧池后有所下降,这应该这是由于厌氧池 HRT 长,通过沉积污泥吸附,使颗粒性 TP 发生沉淀的原因。

对 SS 的去除主要集中在厌氧阶段和集水池,达到去除效果的 90%以上,其中集水池贡献率最大,为 52.60%。厌氧阶段主要通过微生物分解成小分子溶解物,去除大部分的悬浮物;集水池主要通过沉淀的方式,去除悬浮物。

综上所述,厌氧池具有预处理功能,有效地降低了污染物负荷,减轻了后续处理单元的负担;阶梯跌水曝气塔主要用于脱氮除磷,并具有一定的去除有机物功能;集水池主要通过沉淀去除悬浮物,减轻对曝气塔和人工湿地填料的堵塞问题;人工湿地具有脱氮除磷和进一步去除有机物的功能。

3 结论

用厌氧池-集水池-阶梯跌水曝气塔-人工湿地组合工艺处理农村生活污水,对 COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、TP、SS 的平均去除率分别为 87.90%、90.70%、93.69%、91.23%,出水稳定,受进水浓度波动影响不大,耐温度变化,系统具有较强的抗负荷能力。厌氧池对去除 COD 贡献率最大,具有稳定的前处理功能;阶梯跌水曝气塔对去除  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、TP 的贡献率最大,对去除 COD 的贡献率相对较大,对有机物的去除效果稳定;集水池对去除 SS 的贡献率最大;由于前面 3 个阶段的有机物的平均去除率达到 90%左右,人工湿地对去除 COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、TP、SS 的贡献率相对较小。

组合工艺出水的水质:COD 为 159.1~209.9 mg/L、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  为 54.3~79.7 mg/L、TP 为 4.4~5.9 mg/L、SS 为 102~153 mg/L,达到《农田灌溉水质标准》(GB5084)二级排放标准。说明该组合工艺,既能有效地达标处理农村分散型生活污水,用于农田灌溉,又具有低耗能、维护简便、费用低等优点,是一种适宜于农村生活污水的处理工艺。

参考文献

[1] 罗珍珍. 环鄱阳湖区农村面源污染成因及控制对策研究[D]. 南昌:南昌大学,2009:1-111.  
[2] 刘晓璐,牛宏斌,闫海,等. 农村生活污水生态处理工艺研究与应用[J]. 农业工程学报,2013,29(9):184-191.  
[3] 国家环境保护总局. 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.  
[4] 薛媛,武福平,李开明,等. 农村生活污水处理技术应用现状[J]. 现代化农业,2011(4):41-44.  
[5] 王红强,朱慧杰,张列宇,等. 人工湿地工艺在农村生活污水处理中的应用[J]. 安徽农业科学,2011,39(22):13688-13690.  
[6] 唐晶,吕锡武,吴琦平,等. 生物、生态组合技术处理农村生活污水研究[J]. 中国给水排水,2008,24(17):1-4.  
[7] 郝晓地,汪慧贞,钱易,等. 欧洲城市污水处理技术新概念——可持续生物除磷脱氮工艺(上)[J]. 给水排水,2002,28(6):6-11.  
[8] 余浩. 水解池-滴滤池-人工湿地处理农村生活污水研究[D]. 南京:东南大学,2006:1-51.

(上接第 156 页)

[18] 陈曦,丁亮,何公理,等. 电感耦合等离子体质谱测定居住区大气中痕量铍、镉、砷、铅[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(7):1942-1945.  
[19] BYCHKOVA Y V, SINITSYN M Y, PETRENKO D B, et al. Method peculiarities of multielemental analysis of rocks with inductively-coupled plasma mass spectrometry[J]. Moscow University geology bulletin, 2017, 72(1):56-62.  
[20] 邱丽,唐碧玉,古行乾,等. 电感耦合等离子体质谱法测定铅锌矿尾矿渣中铜、铅、锌和镉[J]. 理化检验(化学分册),2015,51(7):943-946.  
[21] 聂西度,符靛. 土豆中微量元素的质谱分析[J]. 食品工业科技,2013,

34(9):312-314.  
[22] 王宁芳. 火焰原子吸收法测定马铃薯中的微量元素[J]. 安徽农业科学,2016,44(34):46-47.  
[23] 施江焕. 校准 ICP-MS 检出限的测量不确定度评定[J]. 计测技术,2010,30(4):47-49.  
[24] 王家伟. ICP-MS 检出限的测量不确定度评定[J]. 计量与测试技术,2016,43(7):102-103.  
[25] 张清海,廖朝选,林绍霞,等. 微波消解 ICP-MS 同时测定茶叶中的 35 种元素[J]. 贵州科学,2012,30(6):40-44.  
[26] 黄晓纯,刘昌弘,张军,等. ICP-MS 测定蔬菜样品中重金属元素的两种微波消解前处理方法[J]. 岩矿测试,2013,32(3):415-419.