电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定大米及米粉类食品中有害元素

刘淑君，　平庆杰，　李 菊，　谢 静，　杨雪娇

（东莞出入境检验检疫局，广东 东莞 523072）

摘要：建立了用 ICP-MS 法同时测定大米及米粉类食品中铅、砷、铬、镉、锑 5 种微量元素的测定方法。采用 Ge、In、Bi、Sc 4 种元素作为内标元素进行外部校正的方法，样品经微波消解处理上机。对照分析了标准物质。对于所有分析元素校正曲线的相关系数均在 0.999 0 以上。回收率为 81.3%～99.2%，相对标准偏差为 1.35%～3.16%（n=6）。

关键词：电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)；大米；米粉

中图分类号：TS 201.6　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673－1689(2012)07－0771－05

Determination of the Harmful Elements in Rice and Rice Flour Noodles by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LIU Shu-jun，　*PING Qing-jie*，　*LI Ju*，　*XIE Jing*，　*YANG Xue-jiao*

(Dong Guan Entry-Exit Inspection and Quarantine, Dongguan 523072, China)

Abstract: In this study, a method was developed for the determination of Pb, As, Cr ,Cd and Sb in the Rice and Rice Flour Noodles by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Calibration with Ge, In, Bi, Sc,as the internal standard was used. The samples were digested using amicrowave oven. The results of the analysis of reference material were compared with certified values. For all analyte elements, the correlation coefficient of the calibration curves were higher than 0.9990, there coveries at the range of 81.3% ～99.2% range,the relative standard at the range of 1.35%～3.16% range(n=6).

Key words: ICP-MS, rice, rice flour noodles

米粉，是指以大米为原料，经浸泡、蒸煮、压条等工序制成的条状、丝状米制品。大米和米粉深受南方居民的喜爱。目前，重金属污染严重影响了大米和米粉类食品的食用安全，有报道表明，水稻对镉等重金属具有强吸收的特征[1]。长期食用重金属含量超标的食物会危害人体健康，其中铅的主要危害是阻碍血液的合成导致人体贫血，对于儿童的危害尤大[2]；镉导致高血压，引起心脑血管疾病；铬会造成四肢麻木，精神异常；锑能伤害骨骼、肝脏、肾脏；无机砷长期少量接触会导致慢性中毒，还有致癌性。

铅、镉、铬的常用检测方法为石墨炉原子吸收法，砷、锑多用原子荧光进行检测[3-4]，传统的重金属元素检测方法繁琐、重现性较差、分析周期长且不

收稿日期：2011－10－20

作者简介：刘淑君(1978－)，女，辽宁葫芦岛人，工程师，主要从事食品安全研究。E-mail:lsj7803@126.com

能同时进行多元素检测，已经无法满足人们获得快速、准确的食品安全检测数据的需求。电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)具有检出限低、准确度高、分析速度快的特点，适合食品分析中快捷、准确、多元素同时检测的要求[5]。作者对大米及米粉类食品中重金属元素的检测方法进行研究，建立了应用ICP-MS同时快速、准确测定大米及米粉类食品中铅、砷、铬、镉、锑5种微量元素的方法。

1 材料与方法

1.1 仪器

820-ICP-MS四极杆电感耦合等离子体质谱仪：美国布鲁克公司产品；MILLI-Q纯水处理系统：美国Miliipore公司产品，配备自动进样器、半导体制冷雾化室和同心雾化器，耐高盐接口和等离子体屏蔽装置。ICP-MS工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

Tab. 1 Parameter of the instrument

项目	工作参数	项目	工作参数
RF功率/W	1400	一级离子透镜(V)	−1
等离子气/(L/min)	18	二级提取透镜(V)	−289
冷却气/(L/min)	0.17	进样稳定时间(s)	15
辅助气/(L/min)	1.8	扫描方式	跳峰
载气/(L/min)	1.0	扫描点数	1
泵速(r/min)	6	重复次数	5
采样深度(mm)	6.5	扫描次数	30

1.2 主要试剂

硝酸和过氧化氢均为优级纯，水为去离子水(电阻率18.2 MΩ·cm)；1 000 mg/L铅、镉、砷、铬及100 mg/L的锑标准溶液购于国家标准物质研究中心；100 mg/L Sc、Ge、In和Bi混合标准溶液购于安捷伦公司；10 mg/L的ICP-MS调谐液由Varian公司提供；标准物质大米(GBW10010)购于国家标准物质研究中心。

所用玻璃器皿均在体积分数50%硝酸溶液中浸泡24 h以上，所用塑料器皿均在体积分数5%的硝酸溶液中浸泡24 h以上，泡酸后所有器皿洗净后再用去离子水冲洗干净备用。

1.3 样品预处理

称取0.2～0.5 g(准确至0.001g)粉碎并混合均匀的样品，置聚四氟乙烯消化罐内，加入6 mL硝酸和2 mL过氧化氢，室温敞口放置20 min后拧紧外盖放入微波消解仪，按设定程序进行消解(微波消解程序见表2)，待消解完成温度降低后将消解罐开盖放入配套的赶酸仪内赶酸，至消解液剩余1～2 mL取出消解罐，冷却后用去离子水将消解液转移入50 mL容量瓶内定容，摇匀待用。同时做试剂空白。

表2 微波消解程序

Tab. 2 The process and parameter for microwave digestion

程序	功率/W	升温时间/min	到达温度/℃	保持时间/min
1	1 600	5	120	5
2	1 600	3	145	5
3	1 600	5	195	15

1.4 测定方法

1.4.1 标准溶液的配制 混合标准溶液的配制：分别吸取适量铅、砷、铬、镉、锑单标标准溶液以质量分数1%硝酸配制混合标准储备液1 000 μg/L，使用时用质量分数1%硝酸溶液逐级稀释配制成以下标准系列：质量浓度为0、1、3、5、10、30、50 μg/L。混合内标溶液的配制：定量分析采用Ge、In、Bi、Sc 4种元素作为内标的外部校正方式，使用时吸取混合内标储备液用质量分数1%硝酸溶液逐级稀释到使用浓度为10 μg/L。

1.4.2 仪器条件优化及检测 用5.0 μg/L的ICP-MS调谐溶液调试仪器，使灵敏度最高，同时氧化物和双电荷产率最低。仪器调节到最优化状态后，采用内标法定量，将标准系列溶液、试剂空白、样品溶液分别引入仪器，在线加入内标溶液，由ICP-MS工作软件分析数据，绘制标准曲线，计算样品含量。

2 结果与分析

2.1 微波消解条件优化

2.1.1 微波消解试剂的选择 常用的消解试剂有：硝酸，硫酸，盐酸，硝酸-过氧化氢，硝酸-硫酸等。考虑到样品为植物源性食品，不加入硫酸亦可以达

到很好的消化效果。盐酸作为消解试剂会带入大量氯离子，与氩气生成氯化氩干扰砷的检测。硝酸是强氧化剂广泛地用来释放生物和植物样品中的痕量元素，选用硝酸能够更好的降低样品溶液对检测仪器产生的干扰，另外加入过氧化氢可以加快反应和提高消化效果[6]，因此采用一定比例的硝酸-过氧化氢混合溶液对样品进行消解。微波消解试剂在消解过程中的损耗很小，太多的试剂会导致消解过程中产生的气体和挥发性物质增多，过量硝酸会产生大量 NO、NO_2 使压力过大可能造成泄压，破坏消解罐而产生危险[7-8]，并且增加后期赶酸的时间和检测元素的损失。试剂太少则无法浸没样品，易造成消解不完全。针对消解试剂硝酸和过氧化氢用量进行了一系列的对比实验，结果表明在消解罐内加入 6 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢时，可以将样品消解完全，消化液透明澄清且结果准确。

2.1.2　称样量和消解温度的选择　大米和米粉基本组成为淀粉，水分含量很低，称样量过多反应会比较剧烈，导致样品与消化试剂无法充分接触影响消化效率。通常消解罐的型号规格不同对称样量也有不同的要求，在相同的消解条件下消解容器的底面积大小对消解效果有一定的影响，根据消解罐规格进行了多次试验摸索，最终选择称样量为 0.2～0.5 g 左右。

在称样量和消解时间不变的情况下随着温度升高消化效果得到改善，但温度过高存在消解罐泄压和酸气外泄待测元素损失的风险，温度过高也影响消解罐的使用寿命，综合考虑在保证消解完全的前提下选择最高温度 195 ℃进行消解。如果升温程序过快在微波高压消解状态下产生大量的二氧化碳和氮氧化物会导致消化罐内压力迅速增高，气体逸出造成元素损失。针对这一情况，作者在消解过程中选择梯度升温的方式，使消化罐内产生的气体有缓冲降压的时间，不致使消化罐内压力过大而影响消解过程。

2.2　质谱干扰与非质谱干扰的消除

质谱干扰主要有同量异位素、多原子、双电荷离子、氧化物等干扰[9]，一般采用优化仪器条件和干扰校正方程等方法校正干扰。根据含量水平和干扰情况选择相应的同位素，测定元素的同位素选择以测定同位素的最大丰度值为原则避免选用多原子干扰和同量异位素重叠的同位素[10-11]，出现质量数干扰时采用仪器软件由计算机按修正方程自动修正。氧化物对检测元素的干扰是一个比较常见的问题。由于所有稳定/亚稳定分子解离为原子和离子的过程为吸热反应，而 CeO 是所有氧化物中最难解离的，在 ICP-MS 分析中 CeO^+/Ce^+ 为氧化物指标。在仪器分析灵敏度调试时，确认 $CeO^+/Ce^+ \leqslant 3\%$，氧化物对元素的测定干扰可忽略不计[12]。

非质谱干扰主要为基体效应和仪器漂移，ICP-MS 分析中的基体效应是指基体元素在测量过程中对待测元素信号强度成增强或抑制而形成的非谱线干扰。消除非质谱干扰的主要方法是，检测样品和标准溶液尽可能采用相同的基体，同时选用内标元素进行外部校正。内标法是用于校正基体效应的传统手段，是 ICP-MS 测定的必备校正方法[13]。内标元素的加入，用于监测和校正测定过程信号短期或长期的漂移，并可对元素及一般的基体效应进行校准。测试内标元素的质量与电离能应与待测元素接近[14]，同位素和内标元素的选择见表 3。

表 3　测量同位素丰度及其修正方程

Tab. 3　Determination of isotopic abundance and corrected equation

元素	内标元素	相对质量	丰度/%	修正系数
Pb	Bi	208	52.40	
As	Ge	75	100.00	−3.127＊77−0.815＊82
Cd	In	112	24.13	−0.041 15＊118
Cr	Sc	53	9.50	
Sb	In	121	57.36	

2.3　标准曲线和方法检出限

在上述工作条件下对铅、砷、镉、铬、锑标准溶液进行 ICP-MS 分析，并对仪器响应信号和标液浓度进行回归分析得出工作曲线。根据测定检出限的方法，对样品空白连续进样 11 次分别测定铅、砷、镉、铬、锑的检出限。结果见表 4。5 种元素的工作曲线相关系数为 0.999 6～0.999 7，检出限 10.6～56.7 ng/L。

2.4　精密度和回收率实验

选择待测元素含量合适的大米和米粉样品分别进行加标测定，计算被测元素的平均回收率在 81.3%～99.2%之间，回收率较好；相对标准偏差

1.35%～3.16%，结果见表5，精密度符合要求。

表4 方法的线性范围、相关系数和检出限

Tab. 4 Linear ranges, correlation coefficients and detection limits of the method

元素	线性范围/(μg/L)	相关系数 r	RSD/%	检出限/(ng/L)
Pb	0-50	0.999 6	1.37	35.6
As	0-50	0.999 7	2.95	56.7
Cd	0-50	0.999 7	1.12	10.6
Cr	0-50	0.999 6	2.28	31.6
Sb	0-50	0.999 6	1.26	14.2

表5 加标回收率和精密度试验结果(n=6)

Tab. 5 Recoveries and variation coefficients of spiked samples (n=6)

元素		本底值/(μg/L)	标准添加量/(μg/L)	测得均值/(μg/L)	回收率/%	RSD/%
Pb	米粉	1.799	10	10.958	91.6	1.74
	大米	0.852	10	9.647	88.0	2.12
As	米粉	0.0	30	27.270	90.9	3.16
	大米	0.0	30	26.784	89.3	2.73
Cd	米粉	0.334	5	4.398	81.3	1.35
	大米	0.462	5	4.584	82.4	1.79
Cr	米粉	1.691	10	10.853	91.6	1.81
	大米	0.166	10	10.089	99.2	1.63
Sb	米粉	0.00710	30	28.231	94.1	2.23
	大米	0.00320	30	27.999	92.3	1.42

2.5 标准物质分析

按照本分析方法对标准物质大米(GBW10010)中5种有害元素的含量进行测定，结果列于表6，可以看出对于标准物质的检测结果是令人满意的。

表6 标准物质测定结果

Tab. 6 Results of elements in standard reference materials determinated by ICP-MS

标准物质	元素	标准值/(mg/kg)	测定均值/(mg/kg)
GBW10010	Pb	0.08±0.03	0.09
	As	0.102±0.008	0.098
	Cd	0.087±0.005	0.086
	Cr	(0.09)	0.10
	Sb	(0.004)	0.006

2.6 实际样品分析

按上述方法对东莞地区25批出口香港地区的米粉和25批市面上销售的大米进行了检测分析，结果都符合我国的卫生标准要求，但大米和米粉中的镉含量有部分样品偏高接近限量值。

3 结 语

ICP-MS法测定大米和米粉类食品中铅、砷、镉、铬、锑5种有害重金属元素的方法准确、快速、灵敏，与现有国标分析方法相比具有操作简便、省时等特点，对于工作量大和样品多的单位，将大大减少分析人员的工作量，提高工作效率，适用于大米和米粉类食品中铅、砷、镉、铬、锑的同步分析检测。

参考文献(References)：

[1] 谢文彪，杨军华，陈穗玲，等. 福建沿海水稻Cd，Pb，Hg等重金属含量变化规律[J]. 生态环境，2008，17(1)：206－209.
XIE Wen-biao，YANG Jun-hua，CHEN Sui-lin，et al. Varialtioal characteristics of Cd、Pb、Hg content of rice in coastal region of Fujian province[J]. **Ecology and Environmental Sciences**，2008，17(1)：206－209.

[2] 徐文军. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中痕量铅[J]. 理化检验-化学分册，2007，43(6)：485－487.
XU Wen-jun. GF-AAS Determination of Traces of Lead in Vegetables with Micro-Wave Assisted Sample Digestion[J]. **Physical Testing and Chemical Analysis Part B(Chemical Analysis)**，2007，43(6)：485－487.

[3] 盛若虹. 微波高压消解双道原子荧光法测定蔬菜总砷和汞[J]. 光谱实验室，2006，23(3)：638－640.
SHENG Ruo-Hong. AFFS Determination of Total Arsenic and Mercury in Vegetables by Microwave High Pressure Acid Digestion[J]. **Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory**，2006，23(3)：638－640.

[4] 宋慧坚. 密闭微波消解法测定蔬菜中的铅、镉[J]. 中国卫生检验杂志，2005，15(4)：435.
SONG Hui-jian，Determination of Pb and Cd in Vegetables by Microvave Digestion[J]. **Chinese Journal of Health Laboratory Technology**，2005，15(4)：435.

[5] 刘志坚，俞伟，娄华勤，等. 电感耦合等等离子体质谱法测定糖果中的重金属元素[J]. 食品科学，2007，28(03)：290－292.
LIU Zhi-jian，YU Wei，LOU Hua-qin，et al. Study on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to Detect Trace Heavy Metal Elements in Candy[J]. **Food Science**，2007，28(03)：290－292.

[6] 陈莉月，徐文强. 密闭微波溶样方法的进展[J]. 分析仪器，1997，4：12－13.
CHEN Li-yue，XU Wen-qiang. Progress of Methods for Sample Digestion with Microwave in Closed Container[J]. **Analytical Instrumentation**，1997，4：12－13.

[7] 罗琦林，倪海燕. 浅论微波消解[J]. 天津化工，2008，22(2)：58－60.
LUO Yi-lin，Ni Hai-yan. The Progress of Microwave Digestion[J]. **Tianjin Chemical Industry**，2008，22(2)：58－60.

[8] Kathryn J L，Steve J H. Microwave Digestion Procedures for Environmental Matrices[J]. **Analyst**，1998，123(7)：103－133.

[9] 刘丽萍，毛红，张妮娜，等. 电感耦合等离子体质谱法(ICPMS)测定运动员食品中铅、砷、镉、铜[J]. 质谱学报，2006，27(2)：90－93.
LIU Li-ping，MAO Hong，ZHANG Ni-na，et al. Determination of Copper，Arsenic，Cadmium，Lead in Athletic Food by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. **Journal of Chinese Mass Spectrometry Society**，2006，27(2)：90－93.

[10] 刘江晖，周华. ICP-MS法同时测定食品中9种人体必需微量过渡元素[J]. 食品科学，2003，24(11)：112－115.
LIU Jiang-hui，ZHOU Hua. Study on Simultaneous Determine 9 Trace Necessary Transi-tional Elements for Human Food by ICP-MS[J]. **Food Science**，2003，24(11)：112－115.

[11] Singh RP，Chidambara KN，Jayaprakasha GK. Studiesontheantioxidantactivityofpomegranate(Punicagranatum) peeland seed extracts using is vitro models[J]. **Agric Food Chem**，2002，50(1)：81－86.

[12] 刘江晖，焦红，谢守新，等. ICP-MS同时测定植物性食品中稀土元素的方法研究[J]. 分析试验室，2007，26(12)：52－55.
LIU Jiang-hui，JIAO Hong，XIE Shou-xin，et al. Study on Determination of Rare Earth Elements in Plant Food by ICP-MS[J]. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**，2007，26(12)：52－55.

[13] 郑欣. X Series 2 ICP-MS CCTED在食品样品超痕量元素分析中的应用[J]. 环境化学，2009，28(3)：467－468.
ZHENG Xin. The useing of X Series 2 ICP-MS CCTED in the Determination of the Traces Element in the Food Sample[J]. **Environmental Chemistry**，2009，28(3)：467－468.

[14] 侯韬乔，潘碧枢. 电感耦合等离子体质谱法测食品中的铅、镉、砷、汞[J]. 中国卫生检验杂志，2007，17(9)：1707－1708.
HOU Tao-qiao，PAN Bi-shu. Determination of the Pb，Cd，As，Hg in food by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. **Chinese Journal of Health Laboratory Technology**，2007，17(9)：1707－1708.