

# ICP – MS 和 GFAAS 测定粮食中镉的对比研究

戴冠苹,高敬铭,张红云,高海军,彭星星,秦祎芳,刘莹

(河南省粮油饲料产品质量监督检验中心,河南郑州 450004)

**摘要:**采用电感耦合等离子体质谱法(ICP – MS)与石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定粮食中镉的含量,为粮食中镉元素的检测提供可靠依据。通过 ICP – MS 法与 GFAAS 法对粮食中镉的测定,并对两种方法线性范围、检出限、准确性、稳定性、加标回收率、检测时间进行对比。结果表明:ICP – MS 法检出限低于 GFAAS 法,并且不同粮食作物检出限不同;GFAAS 法和 ICP – MS 法测定大米粉标准物质,结果分别为 0.490 mg/kg 和 0.474 mg/kg,均在标准值范围内;对不同粮食作物镉的重复检测,GFAAS 法的检测结果均高于 ICP – MS 法,相对标准偏差(RSD)均在 10% 以内;加标回收率均在 95% ~ 105% 之间。与 GFAAS 法相比,ICP – MS 法具有更低的检出限,更宽的线性范围和更快的分析速度,其准确性和稳定性也可以满足粮食中镉的检测要求,是值得推广应用的一种检测方法。

**关键词:**电感耦合等离子体质谱法;石墨炉原子吸收法;粮食;镉

**中图分类号:** O 657.63 TS 207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 – 7561(2018)04 – 0036 – 04

## Comparative study on the determination of cadmium in grain by ICP – MS and GFAAS

DAI Guan – ping, GAO Jing – ming, ZHANG Hong – yun,

GAO Hai – jun, PENG Xing – xing, QIN Yi – fang, LIU Ying

(Henan Cereal, Oil & Feed Products Quality Supervision and Inspection Center, Zhengzhou Henan 450004)

**Abstract:** The content of cadmium in grain was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP – MS) and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), which provided a reliable basis for the detection of cadmium in grain. The linear range, detection limit, accuracy, stability, recovery rate and detection time of the two methods were compared. The results showed that the detection limit of ICP – MS was lower than GFAAS, and the detection limits of different grains were different. For the reference material of rice flour, the results were 0.490 mg/kg by GFAAS and 0.474 mg/kg by ICP – MS, and all of them were in the range of standard value. Repeated detection of cadmium in different grains, the results by GFAAS were higher than the results by ICP – MS, the relative standard deviation (RSD) of the two methods were less than 10%. The recovery rate of the two methods were between 95% ~ 105%. Compared with GFAAS, ICP – MS has a lower detection limit, a wider linear range and faster analysis which accuracy and stability can also meet the requirements of cadmium detection in grain, and it is a detection method worth promoting application.

**Key words:** inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS); graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); grain; cadmium

随着社会经济的快速发展,以及城市化、工业化和现代化进程的推进,环境污染的问题正在不断加剧,从而导致粮食重金属污染问题也日趋严

重<sup>[1]</sup>,粮食中的重金属进入人体后,容易在体内蓄积,对身体健康造成无法逆转的损害<sup>[2]</sup>。近年来粮食安全已经成为人们关注的热点问题,世界卫生组织也将食品安全问题确定为全球公共卫生领域研究的重点,因此准确有效的测定粮食中重金

收稿日期:2018 – 01 – 02

作者简介:戴冠苹,1988 年出生,女,硕士。

属含量成为研究的热点<sup>[3]</sup>。目前检测重金属元素的方法主要有紫外可见分光光度法(UV-Vis)、原子吸收分光光度法(AAS)、原子荧光分光光度法(AFS)、电感耦合等离子发射光谱法(ICPOES)及电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)等<sup>[4]</sup>。对粮食中镉的检测普遍采用的是石墨炉原子吸收法(GFAAS),该方法操作简单,维护费用低,但是此法线性范围窄<sup>[5]</sup>,在测定高浓度样品时需要稀释,不仅增加工作量,而且稀释过程中增加产生误差的可能,且一次只能检出一种元素<sup>[6]</sup>。ICP-MS法可多元素同时分析,分析速度快,线性范围宽,对高浓度样品不用稀释,可直接进样,可节省工作时间,减少工作量<sup>[7]</sup>。本实验对ICP-MS法和GFAAS法测定粮食中镉的方法进行比较,系统地分析两种方法的差异性,为粮食中镉的检测方法提供实验依据及选择参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

浓硝酸(UP级):苏州晶瑞化学股份有限公司;过氧化氢(分析纯):天津市风船化学试剂科技有限公司;镉标准储备液(GBW(E)080119, 100 μg/L):中国计量科学研究院;大米粉国家标准物质(GBW(E)080684a):国家粮食局科学研究院;超纯水(自制)。

### 1.2 仪器与设备

N350X 电感耦合等离子体质谱仪:美国 Perkin Elmer 公司;AA800 原子吸收光谱仪:美国 Perkin Elmer 公司;ETHOS 微波消解仪:意大利 MILESTON 公司;EH45C 高温石墨电热板:美国 LabTech 公司;UPH-III-20L 超纯水系统:西安优普仪器设备有限公司。

### 1.3 样品前处理

小麦、大米、玉米样品分别用粉碎机粉碎,混合均匀。前处理参照 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》中的微波消解法,每份样品准确称取 0.3~0.5g,置于聚四氟乙烯微波消解罐中,加入 5 mL 浓硝酸和 2 mL 过氧化氢,放入微波消解仪中,按照相关程序(见表1)消解,待消解完毕,冷却后打开,消化液呈无色或淡黄色,加热赶酸至近干,用超纯水洗涤转移至 50 mL 比色管中,用纯水定容稀释至适宜浓度,混匀备用,

同时做试剂空白实验。大米粉标准参考物质与样品前处理方法一致。

表1 微波消解条件

功率/W	加热时间/min	控制温度/℃	恒温时间/min
1 200	15	120	10
1 200	10	180	15

### 1.4 标准溶液配制

#### 1.4.1 GFAAS 法标准溶液配制

吸取 100 μg/mL 镉标准储备液 1 mL,加入 100 mL 容量瓶中,用硝酸(1%)定容,得到 1 μg/mL 镉标准溶液。分别取 1 μg/mL 镉标准溶液 0、0.05、0.1、0.15、0.2、0.3 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸(1%)定容,分别得到 0、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 ng/mL 镉标准使用液。

#### 1.4.2 ICP-MS 法标准溶液配制

吸取 100 μg/mL 镉标准储备液 1 mL,加入 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(2+98)定容,得到 1 μg/mL 的镉标准溶液。然后分别取 1 μg/mL 的镉标准溶液 0、0.05、0.2、1.0、5.0 mL 置于 100 mL 的容量瓶中,用硝酸溶液定容,得到 0、0.5、2.0、10.0、50.0 ng/mL 的镉标准使用液。

### 1.5 检测方法

#### 1.5.1 GFAAS 法测量工作条件

根据镉元素的特点适度调整干燥温度、灰化温度等,使灵敏度最高,稳定性最好,具体测定条件(见表2)。

表2 GFAAS 法检测条件

元素	波长/nm	狭缝/°	灯电流/μA	干燥温度/°C	灰化温度/°C	原子化温度/°C	背景校正
Cd	228.8	0.7	4	160	500	1 500	塞曼

#### 1.5.2 ICP-MS 法的测定测量工作条件

通过对采样深度、载气流速、稀释气流速进行不断调整使得灵敏度最佳,同时采用八级杆碰撞技术降低多原子离子的干扰,保证氧化物 156 CeO/140 Ce ≤ 0.025,双电荷 70 Ce<sup>2+</sup> / 140 Ce ≤ 0.03,具体操作条件见表3。

表3 ICP-MS 法检测条件

元素	质核比	模式	RPa	RPq
Cd	111	标准	0	0.25

## 2 结果与分析

### 2.1 GFAAS 法与 ICP-MS 法标准曲线的线性范围

两种方法均采用外标法定量,取标准工作曲线中高质量浓度弯曲处为测试方法的线性范围上限。GFAAS 法测定镉的线性范围为 0~3 μg/L,ICP-MS 法测定镉的线性范围为 0~50 μg/L,线性相关系数均在 0.999 以上(见表 4)。通过下表可看出 ICP-MS 法测定镉的线性范围宽,对于高浓度样品可直接进样,可减少工作量。

表 4 两种方法的标准曲线

仪器	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数
GFAAS	0~3	$Y=0.10940X+0.00358$	0.9996
ICP-MS	0~50	$Y=6196.98X+15.9449$	0.9999

### 2.2 GFAAS 法与 ICP-MS 法对不同粮食的方法检出限

选取镉本底值极低的小麦、稻谷、玉米样品为空白样品,各称取 0.5 g,采用 1.3 中的微波消解法进行前处理,定容到 10 mL,用 GFAAS 法和 ICP-MS 法对不同粮食样品的空白溶液连续测定 20 次,计算标准偏差,计算各类粮食中镉的方法检出限。

$$LOD = 3S_A/k \times V/m$$

式中:LOD—方法检出限; $S_A$ —空白样品多次测定吸光度值的标准偏差;k—标准曲线在低浓度范

围内的斜率; $V$ —样品消化液定容体积; $m$ —样品质量。

由于不同种类的粮食基质不同,背景校正的效果不同,对方法检出限的影响也不同。由表 5 可以看出,采用同样的仪器检测,小麦检出限最低、玉米次之,稻谷检出限最高。同样,不同的仪器对同种粮食的方法检出限也不同,ICP-MS 法的检出限更低,灵敏度更高,但这两种仪器的方法检出限均可满足粮食中镉含量测定的质量控制要求。

表 5 不同粮食的方法检出限

样品	GFAAS 法检出限/(μg/kg)	ICP-MS 法检出限/(μg/kg)
小麦	0.52	0.21
大米	0.85	0.38
玉米	0.73	0.25

### 2.3 GFAAS 法与 ICP-MS 法的准确性

采用同样的消解方法处理大米标准参考物质,每种方法做三个平行,分别采用 GFAAS 法和 ICP-MS 法对镉元素的含量进行检测,比较两种方法的检测结果(见表 6)。GFAAS 法和 ICP-MS 法镉元素的测定值分别为 0.490 mg/kg 和 0.474 mg/kg,均在标准参考物质的标准值范围之内,可见两种分析方法的准确度都较高,可以满足检测要求。

表 6 两种方法对标准参考物质的检测结果

Cd 的标准值/(mg/kg)	检测方法	Cd 的测定值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	RSD/%
0.454~0.510	GFAAS	0.486	0.482	2.04
	ICP-MS	0.469	0.472	1.20

### 2.4 GFAAS 法与 ICP-MS 法检测结果的稳定性

采集不同镉元素含量及不同种类的粮食样品,包括 4 份小麦、4 份大米、2 份玉米样品。采用同样的消解方法进行前处理,每个样品做三个平行,分别采用 GFAAS 法和 ICP-MS 法测定镉元素的含量,两种方法的测定结果如下(见表 7)。从表中结果可以看出:GFAAS 法的检测结果均高于 ICP-MS 法的检测结果,与金永久<sup>[8]</sup>等的研究结果一致,且两种方法三个平行的相对标准偏差(RSD)均在 10% 以内,说明 ICP-MS 法能够满足粮食中镉检测的稳定性要求。

表 7 两种方法的检测稳定性实验结果

样品	检测方法	测定值/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	RSD/%
大米 1	GFAAS	0.071 0.068 0.064	0.068	5.18
	ICP-MS	0.065 0.063 0.062	0.063	2.48
大米 2	GFAAS	0.118 0.127 0.123	0.123	3.35
	ICP-MS	0.119 0.117 0.121	0.119	1.77
大米 3	GFAAS	2.287 2.318 2.329	2.311	0.94
	ICP-MS	2.224 2.231 2.219	2.225	0.27
大米 4	GFAAS	3.726 3.742 3.702	3.723	0.54
	ICP-MS	3.629 3.638 3.624	3.630	0.20
小麦 1	GFAAS	0.098 0.093 0.097	0.096	2.86
	ICP-MS	0.092 0.091 0.095	0.093	2.25

续表7

样品	检测方法	测定值 /(mg/kg)			平均值 /(mg/kg)	RSD/%
小麦2	GFAAS	0.103	0.097	0.102	0.100	3.11
	ICP-MS	0.097	0.093	0.096	0.095	2.22
小麦3	GFAAS	0.362	0.349	0.353	0.354	1.86
	ICP-MS	0.348	0.339	0.344	0.344	1.31
小麦4	GFAAS	0.519	0.523	0.511	0.518	1.20
	ICP-MS	0.493	0.490	0.498	0.494	0.82
玉米1	GFAAS	0.103	0.106	0.108	0.106	2.38
	ICP-MS	0.102	0.104	0.105	0.104	1.47
玉米2	GFAAS	0.271	0.269	0.284	0.275	2.97
	ICP-MS	0.265	0.258	0.261	0.261	1.32

### 2.5 GFAAS 法与 ICP-MS 法的加标回收率

分别称取已知镉含量的大米、小麦、玉米样品,各加入不同浓度梯度的镉标准溶液,每个梯度做三

个平行,采用微波消解法进行前处理,使用 GFAAS 法与 ICP-MS 法测定镉的含量(见表8)。GFAAS 法与 ICP-MS 法的加标回收率均在 95%~105% 之间,相对标准偏差均小于 5%。

### 2.6 检测时间的比较

ICP-MS 法检测一个样品大概需要 1.5 min,而 GFAAS 法检测样品时于 ICP-MS 法相比较,由于需要经过干燥、灰化、原子化、清洗、冷却等程序,所以检测时间略长,检测一个样品至少需要 3 min,这样 GFAAS 法比 ICP-MS 法检测时间至少增加一倍,在检测大批量样品时,采用 ICP-MS 法会节省大量时间。并且 GFAAS 法一次只能检测一种元素,而 ICP-MS 一次可以检测多种元素,因此检测多种项目的情况下,ICP-MS 法分析速度快的优势便会更加明显。

表8 两种方法的加标回收率

本底值 /(μg/L)	加标量 /(μg/L)	GFAAS 法平均值 /(μg/L)	GFAAS 回收率 /%	RSD/%	ICP-MS 平均值 /(μg/L)	ICP-MS 回收率 /%	RSD/%
大米 1.210	0.5	1.702	98.4	3.12	1.693	96.6	2.02
	1	2.201	99.1	1.92	2.208	99.8	1.16
	1.5	2.729	101.3	1.73	2.686	98.4	0.62
小麦 0.945	0.5	1.443	99.6	2.98	1.438	98.6	3.21
	1	1.952	100.7	1.83	1.932	98.7	0.98
	1.5	2.492	103.1	1.54	2.398	96.9	2.23
玉米 1.050	0.5	1.542	98.4	2.74	1.532	96.4	3.73
	1	2.070	102.0	1.83	2.010	96.0	0.93
	1.5	2.611	104.1	1.23	2.580	102.0	1.32

### 3 结论

本实验采用 ICP-MS 法测定不同粮食中镉的含量,并与 GFAAS 法测定结果进行比较,证实 ICP-MS 法测定粮食中镉元素的可行性,且 ICP-MS 法具有检出限低、线性范围宽、检测时间短等优点,较原子吸收测定更为方便快捷,可为 ICP-MS 法检测粮食中镉提供实验依据。

#### 参考文献:

[1] 胡森,吴家强,彭佩钦,等. 矿区耕地土壤重金属污染评价模型与实例研究[J]. 环境科学学报,2014,34(2):423-430.  
 [2] 路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响[J]. 粮食科技与经济,2011,36(4):14-17.

[3] 吴晓,张良晓,李培武,等. 粮食中重金属检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2014,5(8):2358-2365.  
 [4] 刘宏伟,谢华林,聂西度. ICP-MS 法测定苦杏仁中微量元素的测定[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(5):1354-1356.  
 [5] 邹可可,彭博. 原子吸收光谱法在测定水中重金属的应用[J]. 世界有色金属,2016(15):115-116.  
 [6] 沈宁宁,于成卓,李苗. AAS 法、ICP-MS 法以及 ICP-OES 法测定铅的比较[J]. 中国资源综合利用,2015,33(12):19-21.  
 [7] 陈国友,杜英秋,李宛,等. 应用 ICP-MS、AFS、GF-AAS 测定食品中 As、Cd、Hg、Pb 方法的对比研究[J]. 质谱学报,2009,30(4):223-228.  
 [8] 金永久,李明,曹晓玲. HMI-ICP-MS 和 AAS 测定大米中微量元素的方法比较[J]. 分析仪器,2013(6):104-107.