

ICP – MS 测定饼干中的铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁和锰

李浩洋,李 蓉,林晓云,冯雪雅,李云松,邓 建

(中山出入境检验检疫局 检验检疫技术中心,广东 中山 528400)

摘要:探讨了应用电感耦合等离子体质谱仪测定饼干中铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁和锰 8 种重金属元素的方法。运用微波消解系统对样品进行消解,以铋、锗、钪和铟作为内标物,用 ICP – MS 对消解液进行检测,并采用国标方法对其结果进行验证。利用加标回收率试验和国家标准物质小麦 (GBW 10052) 检测试验考察了方法的准确性和可靠性。结果表明,该方法所测元素在标准溶液浓度范围内呈线性关系,相关系数均大于 0.999,方法检出限在 0.002 ~ 0.500 mg/kg 之间,相对标准偏差均小于 6.55%,本法与国标方法测量结果的相对偏差在 3.73% ~ 8.40% 之间,加标回收率在 88.0% ~ 106% 之间,标准物质的测定值与标准参考值符合要求。

关键词:饼干;重金属元素;电感耦合等离子体质谱仪

中图分类号:TS 207.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007 – 7561 (2016)02 – 0065 – 04

Determination of Pb, As, Cr, Cd, Cu, Zn, Fe and Mn in biscuit by ICP – MS

LI Hao – yang, LI Rong, LIN Xiao – yun, FENG Xue – ya, LI Yun – song, DENG Jian

(Inspection and Quarantine Technology Centre, Zhongshan Entry – exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhongshan Guangdong 528400)

Abstract: Determination method of Pb, As, Cr, Cd, Cu, Zn, Fe and Mn in biscuit by ICP – MS was researched. The sample was digested by the full automatic microwave, the digestion solution was determined by ICP – MS with Bi, Ge, Sc and In as internal standard, the determination results were validated with the national standard method. The accuracy and reliability of the method were verified by the recovery and analysis of the national standard substance wheat (GBW10052). It showed that all of the linearly dependent coefficients of the curves were more than 0.999, the detection limits varied from 0.002mg/kg to 0.500 mg/kg, the relative standard deviations were lower than 6.55%, the relative deviations of two methods between 3.73% ~ 8.40%, the recoveries were from 88.0% to 106%, the results of determination in the national standard substance of GBW10052 were all within the ranges of standard values. The test results are satisfied.

Key words: biscuit; heavy metal elements; inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP – MS)

近年来,食品安全已经成为人们关注的热点问题,世界卫生组织将食品安全问题确定为全球公共卫生领域的研究重点^[1]。重金属在人体内代谢缓慢,容易积累,对人体危害极大,因此准确有效的测定食品中重金属含量一直是研究的热点^[2]。饼干作为一种休闲食品,越来越得到人们的喜爱。目

前,我国已成为亚洲最大的饼干市场。因此,饼干中重金属元素的监控对保障人民群众的身体健康具有极其重要的意义。

目前,国家标准对食品中铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁和锰的检测方法主要有原子吸收光谱法、原子荧光法、和分光光度法^[3-9]。但这些方法大多只能同时测定一种或几种元素,且操作步骤较为繁琐、分析周期长,有些元素的检出限也不够理想,不能满足多种金属元素的同时测定。电感耦合等离子体质谱法 (ICP – MS) 测定食品中重金属含量是近些年

收稿日期:2015 – 07 – 30

基金项目:国家质检总局科技计划项目 (2015IK260);广东省省级科技计划项目 (2014A040401011)

作者简介:李浩洋,1978 年出生,男,工程师。

通讯作者:李蓉,1969 年出生,女,高级工程师。

新兴起的先进检测技术,具有检出限低、精密度高、线性范围宽、多种元素测定等优点,是一种具有广阔应用前景的痕量无机多元素分析技术,已经被广泛的应用于食品安全、环境、化工、材料、医药等领域^[10-14]。但利用 ICP-MS 法对饼干中的铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁和锰进行分析,尚未见相关文献报道。本实验建立微波消解—电感耦合等离子体质谱仪测定饼干中的铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁和锰 8 种重金属元素含量的方法,该法操作简单,实验快速,结果准确,是一种方便、快速、批量的检验方法,特别适用于饼干的日常检验。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与装置

ETHOS1 型微波消解系统:意大利 Milestone 公司;ICAP Q 系列电感耦合等离子体质谱仪:美国赛默飞世尔科技有限公司;ContrAA700 连续光源火焰/石墨炉原子吸收光谱仪:德国耶拿分析仪器股份公司;AFS-9120 双道原子荧光光度计:北京吉天仪器有限公司。

1.2 主要材料与试剂

铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁、锰、铋、锆、钪和铟单元素标准溶液:100 μg/mL,中国计量科学研究院;质谱调谐液:美国赛默飞世尔科技有限公司;硝酸、硫酸、高氯酸、过氧化氢、氢氧化钠、硼氢化钠、硫脲、磷酸二氢铵、硝酸镁:优级纯,国药集团化学试剂有限公司。所有用水均为超纯水(电阻率小于 18.2 μs/cm)。

1.3 试验条件

1.3.1 消解试样工作条件

微波消解程序见表 1。

表 1 微波消解程序

步骤	升温时间/min	控制温度/℃	功率/W	持续时间/min
1	10	130	1 200	—
2	10	150	1 200	—
3	5	185	1 200	10

1.3.2 ICP-MS 工作条件

ICP-MS 工作条件见表 2。

表 2 ICP-MS 工作条件

参数	数值	参数	数值
射频功率	1 550 W	雾化器	同心
冷却气流量	14 L/min	采样锥和截取锥	镍锥
辅助气流量	0.80 L/min	测定模式	KED 模式
雾化器流量	1.01 L/min	碰撞气流量	4.0 mL/min

1.4 试验方法

1.4.1 混合标准溶液的制备

用 1% HNO₃ 溶液稀释铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁、锰标准溶液,所得混合标准系列浓度溶液:铅、砷、铬、镉、铜浓度梯度分别为 1.0、5.0、10.0、25.0、50.0 ng/mL;锌、铁和锰浓度梯度分别为 5.0、10.0、25.0、50.0、100.0 ng/mL。

1.4.2 内标溶液的配制

用 1% HNO₃ 溶液稀释铋、锆、钪和铟标准溶液,所得内标溶液的浓度为 50.0 ng/mL。

1.4.3 样品前处理 样品粉碎后,准确称取 0.400 g 于微波消解罐中,加入 5 mL 硝酸,浸泡 10 min,再加入 3 mL 过氧化氢,放入微波消解系统内,按表 1 所示消解条件开始消解试样。消解结束后,取下,冷却。用水少量多次洗涤并定容至 25 mL 容量瓶中,同时做试剂空白。

1.4.4 样品测定

仪器开机至稳定,在线引入内标溶液,按表 2 所示 ICP-MS 工作条件上机测定,依次测定标准曲线、空白溶液和样品。

2 结果与分析

2.1 消解条件的优化

微波消解是一种溶样时间短、试剂用量少、污染小,能有效防止易挥发元素损失的样品前处理技术,适用于多元素的同时测定^[15]。本实验采用此技术对饼干样品进行前处理。由于饼干的主要成分为有机物,样品消解通常采用 HNO₃、HClO₄ 和 H₂O₂ 等强氧化剂作为消解液,H₂O₂ 是一种弱酸性氧化剂,在较低温度下即可分解成高能态活性氧,降解某些有机物,与浓酸共用,可以大大提高混合液的氧化能力,完全破坏有机物。而 HClO₄ 中氯元素引起的多原子离子对测定元素有干扰作用,影响检测的准确性^[16]。因此,试验分别采用 4 mL HNO₃ - 2 mL H₂O₂、4 mL HNO₃ - 3 mL H₂O₂、5 mL HNO₃ - 3 mL H₂O₂ 体系作为消解液,通过大量试验并参考文献[17-19]的方法,确定称取 0.400 g 样品,加入 5 mL HNO₃ 和 3 mL H₂O₂,按表 1 的消解条件进行消解,可以完全消解样品,消解液无色透明。

2.2 工作曲线和检出限

线性范围、相关系数、方法检出限和内标元素的选择见表 3。在本方法中,各元素标准曲线的线

性关系良好,相关系数在 0.999 5 ~ 0.999 9 之间。说明各元素在此质量浓度范围内线性良好,符合朗伯-比耳定律。

内标元素的选用可以消除基体干扰和分析信号的漂移,因此应按照与待测元素质量数相近的原则选择内标元素。

根据国际理论和化学联合会(IUPAC)的规定,用公式 $L = 3Sb/S$ (Sb 为空白多次测量的标准偏差, S 为方法的灵敏度(即标准曲线的斜率)) 计算仪器检出限。方法检出限计算方法:仪器检出限的计算结果乘以定容体积,再除以称样量。本实验对空白消解液测定 11 次,计算出方法的检出限。

表3 线性范围、相关系数、方法检出限和内标元素

元素	线性范围/(ng/mL)	相关系数	检出限/(mg/kg)	内标元素
²⁰⁸ Pb	0 ~ 50	0.999 9	0.010	²⁰⁹ Bi
⁷⁵ As	0 ~ 50	0.999 9	0.004	⁷² Ge
⁵³ Cr	0 ~ 50	0.999 7	0.020	⁴⁵ Sc
¹¹¹ Cd	0 ~ 50	0.999 9	0.002	¹¹⁵ In
⁶³ Cu	0 ~ 50	0.999 8	0.010	⁴⁵ Sc
⁶⁸ Zn	0 ~ 100	0.999 8	0.300	⁷² Ge
⁵⁷ Fe	0 ~ 100	0.999 5	0.500	⁴⁵ Sc
⁵⁵ Mn	0 ~ 100	0.999 7	0.010	⁴⁵ Sc

2.3 方法的精密度

称取同一饼干样品 7 份,按照上述样品前处理方法和仪器工作条件进行测定。所测各元素的相对标准偏差(RSD)均小于 6.55%,表明方法精密度良好,其结果列于表 4。

表4 方法的精密度

元素	Pb	As	Cr	Cd	Cu	Zn	Fe	Mn
RSD/%	2.71	6.47	6.55	3.20	4.40	2.74	5.02	4.66

2.4 实验方法与国标方法的比较

陈国友^[20]等应用 ICP-MS 测定食品中的 As、Cd、Pb,并与国标方法(AFS、GF-AAS)进行了对比研究,其结果的相对偏差在 3.5% ~ 15.1% 之间,均在规定的允许误差范围内。因此,本研究取市售饼干样品,消解定容后,用 ICP-MS 对其进行测定。同时,按国家标准方法^[4-10]对同一样品进行测定,其中铅、铬、镉、铜选用石墨炉原子吸收光谱法,砷选用氢化物原子荧光光谱法,锌、铁、锰选用火焰原子吸收光谱法,测定结果及相对偏差见表 5。两种方法测定结果的相对偏差在 3.73% ~ 8.40% 之间,结果令人满意。

表5 ICP-MS 与国标方法比对

元素	ICP-MS 结果/(mg/kg)	国标方法结果/(mg/kg)	相对偏差/%
Pb	0.077	0.072	6.71
As	0.062	0.057	8.40
Cr	0.123	0.131	6.30
Cd	0.049	0.053	7.84
Cu	0.168	0.175	4.08
Zn	3.55	3.42	3.73
Fe	4.20	3.96	5.88
Mn	0.693	0.742	6.83

2.5 方法回收率

现行国家标准^[21]中规定,“回收率应在方法测定低限、两倍方法测定低限、十倍方法测定低限进行三水平试验”,但目前针对 ICP-MS 法的回收率试验极少采用这一方式,主要因为为 ICP-MS 法的方法测定低限为 ppb 数量级,按上述方式进行加标试验,不能体现样品在较高浓度的回收率,实际应用价值不高。因此,本实验以相关文献^[22-23]为参考,并考虑加标样品的本底值,设计了高、低 2 个梯度浓度的加标回收试验,测定结果见表 6。结果表明:饼干的加标回收率在 88.0% ~ 106% 之间,说明 ICP-MS 法测定饼干中 8 种重金属元素的准确度较高。

表6 回收实验结果

元素	本底值/(mg/kg)	加标 1(0.20 mg/kg)		加标 2(2.00 mg/kg)	
		测定值/(mg/kg)	回收率/%	测定值/(mg/kg)	回收率/%
Pb	0.077	0.281	102	2.20	106
As	0.062	0.251	94.5	2.00	96.9
Cr	0.123	0.319	98.0	2.09	98.4
Cd	0.049	0.234	92.5	1.92	93.6
Cu	0.168	0.344	88.0	1.99	91.1
Zn	3.55	3.74	95.0	5.48	96.5
Fe	4.20	4.40	100	6.26	103
Mn	0.693	0.905	106	2.71	101

2.6 质控样品分析

本实验中选取国家标准参考物质小麦(GBW 10052)作为质控样品,进一步对方法的准确性和可靠性进行验证。从表 7 可以看到,检测结果与标准参考值相符,说明建立的方法准确可靠。

表7 国家标准物质(GBW 10052)检测结果

元素	标准值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)
Pb	0.065 ± 0.024	0.074
As	0.031 ± 0.005	0.033
Cr	0.096 ± 0.014	0.104
Cd	0.018 ± 0.004	0.020
Cu	2.7 ± 0.2	2.8
Zn	11.6 ± 0.7	11.9
Fe	18.5 ± 3.0	20.1
Mn	5.4 ± 0.3	5.4

2.7 方法应用

市售饼干样品5个,按照上述样品前处理方法和仪器工作条件进行测定,检测结果见表8。从表中可知,锌、铁、锰、铜含量较高,铅、砷、铬、镉含量较低。现行国家标准^[24]中对铅、砷的限量要求均为0.5 mg/kg,本实验样品铅、砷含量全部符合标准要求。

表8 饼干样品的检测结果 mg/kg

样品名称	Pb	As	Cr	Cd	Cu	Zn	Fe	Mn
字母饼干	0.058	0.009	0.042	0.020	1.12	5.35	3.33	2.08
千层饼	0.079	0.017	0.084	0.009	0.711	5.66	4.17	0.852
麦维他饼干	0.144	0.026	0.029	0.018	1.16	7.49	6.24	3.84
什锦饼干	0.087	0.014	0.130	0.016	1.70	8.30	7.35	2.77
曲奇	0.344	0.036	0.830	0.025	0.892	6.68	4.61	1.29

3 结论

本实验建立了微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定饼干中铅、砷、铬、镉、铜、锌、铁和锰8种重金属元素的方法,选择适宜的前处理方法和内标元素,优化了前处理条件。所测元素在标准溶液浓度范围内呈线性关系,相关系数均大于0.999。方法的检出限在0.002~0.500 mg/kg之间,方法精密度均小于6.55%,本法与国标方法测量结果的相对偏差在3.73%~8.40%之间。采用加标回收率试验和国家标准物质检测试验考察了方法的准确性和可靠性,加标回收率在88.0%~106%之间,标准物质的测定值与标准参考值符合要求,结果令人满意。此方法快速准确、检出限低、灵敏度高,适用于饼干中这些元素的测定。

参考文献:

[1] 邵俊杰. 食品中的危害与安全监控要典(上册)[M]. 北京:对外经济贸易大学出版社,2006.:3-6.
 [2] 栾娜,张莹. 北京市部分市售儿童小食品重金属污染分析[J]. 食品科学,2006,27(10):473-476.
 [3] GB/T 5009.12—2010,食品安全国家标准—食品中铅的测定[S].
 [4] GB/T 5009.11—2003,食品中总砷及无机砷的测定[S].
 [5] GB/T 5009.123—2003,食品中铬的测定[S].
 [6] GB/T 5009.15—2003,食品中镉的测定[S].
 [7] GB/T 5009.13—2003,食品中铜的测定[S].
 [8] GB/T 5009.14—2003,食品中锌的测定[S].

[9] GB/T 5009.90—2003,食品中铁、镁、锰的测定[S].
 [10] 冯先进,屈太原. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)最新应用进展[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):46-52.
 [11] PACKER A P, LARIVIERE D, LI Chun-sheng, et al. Validation of an inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) method for the determination of cerium, strontium, and titanium in ceramic materials used in radiological dispersal devices(RDDs)[J]. Analytica Chimica Acta,2007,588(2):166-172.
 [12] Nardi E P, Evangelista F S, Tormen L, et al. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples[J]. Food Chemistry,2009,112(3):727-732.
 [13] Khouzam R B, Lobinski R, Pohl P. Multi-element analysis of bread, cheese, fruit and vegetables by double-focusing sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Methods,2011,3(9):2115-2120.
 [14] 李龙,高晓阳,陈艾亭,等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定麻黄中的铜、锰、锌、镍[J]. 质谱学报,2013,34(3):157-162.
 [15] CHAKRABORTY R, DAS A K, CERVERA M L. Literature study of microwave-assisted digestion using electro thermal atomic absorption spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry,1996,355(2):99-111.
 [16] 刘虎生,邵宏翔. 电感耦合等离子体质谱技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:150.
 [17] 彭雪梅,刘永文,富中华. 微波消解—ICP-AES法测定大米和小麦粉中21种无机元素[J]. 山西大同大学学报:自然科学版,2012(2):40-42,55.
 [18] 韩张雄,马妮妮,陶秋丽,等. 微波消解样品—电感耦合等离子体质谱法测定小麦中铜、锌、镉、镍和铅[J]. 理化检验—化学分册,2013,49(10):1199-1201.
 [19] 李浩洋,叶少媚,李云松,等. 电感耦合等离子发射光谱仪测定面制食品中的铝含量的方法[J]. 粮食与饲料工业,2015(6):66-68.
 [20] 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.
 [21] GB/T 27404-2009,实验室质量控制规范 食品理化检验[S].
 [22] 林少美,陈璐洛,王超,等. 电感耦合等离子体质谱法测定香菇中的20种元素[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(5):670-673.
 [23] 倪张林,汤富彬,屈明华,等. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定油茶籽中的5种重金属元素[J]. 食品科学,2013,34(4):165-167.
 [24] GB 7100—2003,饼干卫生标准[S].