

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2019.03.005

微波消解-ICP-MS 测定富硒大米中 5 种微量元素和 5 种重金属元素

罗科丽, 曾峰景, 刘冰洋, 陈丽仪

(中山市食品药品检验所, 广东 中山 528400)

摘要: 建立电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 同时测定富硒大米中 5 种微量元素和 5 种重金属元素的方法, 研究市售富硒大米中 10 种元素的含量。分别对硝酸用量、过氧化氢用量、微波消解程序进行优化, 得出优化前处理方法, 并用质控样品进行验证。结果表明:优化的前处理条件为: 7 mL 硝酸, 20 升温 5 min、恒温 5 min, 160 升温 5 min、恒温 5 min, 180 升温 5 min、恒温 15 min。该方法简单快速、试剂用量少, 准确性好, 适用于富硒大米中多元素的同时测定; 用该方法测定市场上随机购买的富硒大米, 硒元素含量参差不齐, 与其他 4 种微量元素 (Zn、Fe、Co、Mo) 没有明显的正相关或负相关关系, 5 种重金属 (Pb、As、Hg、Cd、Cr) 均在限量范围内。
关键词: 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS); 富硒大米; 微量元素; 重金属元素
中图分类号: TS 210.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2019)03-0024-05

Determination of 5 trace elements and 5 heavy metal elements in selenium-rich rice by microwave digestion-ICP-MS

LUO Ke-li, ZENG Feng-jing, LIU Bing-yang, CHEN Li-yi

(Zhongshan Institute of Food and Drug Control, Zhongshan Guangdong 528400)

Abstract: The method for determination of five trace elements and five heavy metals in selenium-rich rice was set up by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and the content of ten elements in selenium-rich rice from the market was studied. The optimum pretreatment method was obtained by optimizing the amount of nitric acid, the amount of hydrogen peroxide and the microwave digestion procedure, and the quality control sample was used to verification. The results showed that the optimal pretreatment conditions of the method were: 7 mL nitric acid, heating up time to 20 was 5min and constant temperature for 5 min, heating up time to 120 was 5min and constant temperature for 5min, heating up time to 180 was 5 min and constant temperature for 15 min. The method was simple and fast, with a little reagent and good accuracy. It was suitable for simultaneous determination of many elements in selenium-rich rice; the selenium contents of selenium-rich rice which purchased randomly from the market were different. There was no obvious positive or negative correlation with the other four trace elements (Zn, Fe, Co, Mo). The five heavy metals (Pb, As, Hg, Cd, Cr) were within the limits.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); selenium-rich rice; trace elements; heavy metal element

硒具有清除体内自由基、抗衰老、增强人体

免疫力、拮抗重金属毒性及防癌抗癌等生物功能^[1]。自 2011 年原卫生部取消 GB 2762—2005《食品中污染物限量》^[2]中硒指标, 不再将硒作为食品污染物予以控制, 富硒食品开始兴起。特别是从 2012

收稿日期: 2018-11-07

基金项目: 中山市食品药品检验所科研项目 (K23)

作者简介: 罗科丽, 1985 年出生, 硕士, 工程师。

年起,富硒鸡蛋、富硒西瓜、富硒大米、富硒茶叶、富硒杂粮,各种打着富硒招牌的食品已成为流行趋势。虽然近三年富硒食品的实体店基本难觅踪影,但网店依然有很多富硒食品在出售,并且价格比同类型的产品贵 50%以上。目前网店卖的比较多的是富硒大米,但对于富硒大米的硒含量与非富硒大米是否具有明显差异,以及富硒大米微量元素(Se、Zn、Fe、Co、Mo)与重金属元素(Pb、As、Hg、Cd、Cr)之间是否存在关联性,目前还没有详细的报道。

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)是以等离子体为离子源的一种质谱型元素分析方法,具有检出限低、分析速度快、动态线性范围宽、能同时测定多种元素的优点^[3]。在前处理方面,大多数研究者都采用微波消解,结合 ICP-MS 的高灵敏度和低检出限,能很好地检测样品中的硒和其他重金属元素,相对标准偏差小于 5%,检测效果良好。

本实验采用微波消解-ICP-MS,探索一种简单、快速、试剂用量少、准确测定富硒大米中微量元素和重金属元素的方法,抽检市售富硒大米中的 5 种微量元素(Se、Zn、Fe、Co、Mo)和 5 种重金属元素(Pb、As、Hg、Cd、Cr)含量,为消费者选择富硒大米提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 供试样品

从网上随机购买 7 种富硒大米,产地分别是江苏、宁夏、陕西、广西、湖北、安徽省(区);2 种普通大米,产地分别是广东、湖南省。

1.1.2 质控样品

婴幼儿米粉中铬质控样品(干基)(CFAPA-QC-006B-3):大连中食国实检测技术有限公司;米粉质控样品(干基,含 Se、Zn、Fe、Co、Mo、

Pb、As、Hg、Cd 9 种元素)(SRM1568B):美国国家标准与技术研究院(NIST)。

1.1.3 主要试剂

硝酸(痕量金属级):上海安谱实验科技股份有限公司;过氧化氢(分析纯):广州化学试剂厂;Pb 标准储备液(1 000 mg/L):环境保护部标准样品研究所;As 标准储备液(100 mg/L):环境保护部标准样品研究所;Hg 标准储备液(1 000 mg/L):国家有色金属及电子材料分析测试中心;Cd、Cr 标准储备液,1 000 mg/L,国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;Se、Zn、Fe、Co、Mo 标准储备液(100 mg/L):国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院;内标储备液(Li⁶、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi)(10 μg/mL):美国安捷伦科技有限公司;调谐液(Ce、Co、Li、Mg、Tl、Y)(1 μg/L):美国安捷伦科技有限公司。

1.1.4 主要仪器

Ethos UP 微波消解仪:意大利 milestone 公司;ED54-iTouch 石墨消解仪:莱伯泰科有限公司;Agilent 7900 型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS):美国安捷伦科技有限公司;Integral 3 超纯水机:密理博中国有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

将样品粉碎后,称取 0.5 g 样品于消解管中,加入硝酸,100 ℃ 预消解 0.5 h 后,放入微波消解系统进行消解。冷却至室温后打开密闭消解管,放入石墨消解系统进行赶酸,赶至余酸量小于 1 mL。用超纯水将消解液转移至 25 mL 具塞比色管,定容,消解液呈淡黄色或无色。摇匀待用,同时做试剂空白。

1.2.2 标准溶液的线性范围

ICP-MS 具有线性范围宽的优点,综合考虑各元素的含量,10 种元素的线性范围和相关系数见表 1。

表 1 10 种元素的线性范围和相关系数

项目	元素									
	Se	Zn	Fe	Co	Mo	Pb	As	Hg	Cd	Cr
线性范围/(μg/L)	0~50	0~100	0~5	0~50	0~5	0~50	0~50	0~5	0~50	0~50
相关系数	0.999 8	0.999 5	0.999 5	0.999 9	0.999 9	0.999 7	0.999 9	0.999 5	0.999 9	0.999 9

内标液(Li⁶、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi)用 3% HNO₃ 溶液稀释成 100 μg/L 内标使用液上机。

1.2.3 测定条件

仪器测定条件见表 2。

表 2 主要仪器工作条件

气体	条件				
	等离子体气 /(L/min)	载气流速 /(L/min)	辅助气体 /(L/min)	补偿气体 /(L/min)	蠕动泵 转速/(r/s)
He	15	1	1	1	0.1

1.2.4 测定

以 GB5009.268—2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》^[4]为参考，以硝酸 7 mL、不加过氧化氢、GB5009.268—2016 推荐的微波程序为基准，分别对硝酸用量、过氧化氢用量、微波条件进行优化，按照 ICP-MS 仪器操作规程上机操作，并用质控样品（CFAPA-QC-006B-3，含

Cr 元素；SRM1568B，含 Se、Zn、Fe、Co、Mo、Pb、As、Hg、Cd 9 种元素）进行验证。

2 结果与分析

2.1 硝酸用量的优化

硝酸是影响样品消解的重要因素。通过优化硝酸的体积，在保证样品完全消解的前提下，尽量减少硝酸的用量，以达到节省赶酸时间及降低实验成本的目的。本实验选取 5、7、9 mL 三种体积的硝酸进行比较，结果见表 3，可看出 7 mL 的消解效果最好。

表 3 硝酸用量优化结果

元素	参考值/指定值/ (mg/kg)	扩展不确定度/ (mg/kg)	Z-比分数	硝酸用量/mL		
				5	7	9
Cr	6.15		Z 2, 满意 2 < Z < 3, 满意 Z 3, 离群	5.46 (Z=0.50)	5.96 (Z=0.14)	5.95 (Z=0.14)
As	0.285	0.014		0.280 3	0.286 3	0.360 3
Cd	0.022 4	0.001 3		0.020 7	0.222 5	0.023 7
Hg	0.005 9	0.000 4		0.005 6	0.005 8	0.005 8
Fe	7.42	0.44		6.635 7	7.238 1	7.881 9
Mo	1.451	0.048		1.167 8	1.436 3	1.402 3
Zn	19.42	0.26		18.302 3	19.173 2	19.068 6
Se	0.365	0.029		0.321 4	0.334 0	0.317 0
Pb	0.008	0.003		<0	0.007 2	0.005 3
Co	0.017 7	0.000 5		0.011 3	0.017 5	0.017 4

2.2 过氧化氢用量的优化

虽然 GB5009.268—2016 没有提出用过氧化氢进行消解，但有文献^[5]曾经用过氧化氢辅助消解，并且在平时实验也发现在样品消解过程加入

过氧化氢可以提高消解液的澄清度。本实验选取 0、1、2 mL 三组体积的过氧化氢进行比较，结果见表 4，可看出不加过氧化氢和添加 2 mL 过氧化氢的消解效果相当，但从节约成本和简化方法的

表 4 过氧化氢用量优化结果

元素	参考值/指定值/ (mg/kg)	扩展不确定度/ (mg/kg)	Z-比分数	过氧化氢用量/mL		
				0	1	2
Cr	6.15		Z 2, 满意 2 < Z < 3, 满意 Z 3, 离群	6.60 (Z=0.32)	6.84 (Z=0.5)	6.72 (Z=0.41)
As	0.285	0.014		0.287 7	0.262 2	0.292 7
Cd	0.022 4	0.001 3		0.021 3	0.020 6	0.021 6
Hg	0.005 9	0.000 4		0.005 5	0.004 3	0.005 7
Fe	7.42	0.44		6.965 6	7.189 0	7.051 2
Mo	1.451	0.048		1.450 1	1.463 3	1.415 4
Zn	19.42	0.26		19.152 5	18.238 0	19.611 1
Se	0.365	0.029		0.359 6	0.352 3	0.398 0
Pb	0.008	0.003		0.004 8	0.003 6	0.006 2
Co	0.017 7	0.000 5		0.017 5	0.013 9	0.018 5

目的考虑，选择不加过氧化氢。

实验选取三种不同的消解程序（见表 5）进行比较，实验结果见表 6，可看出微波消解程序 3 效果最好，并且时间最短。

2.3 微波条件优化

微波消解条件直接影响样品的消解程度，本

表 5 微波消解程序

升温程序	步骤	控制温度/	升温时间/min	恒温时间/min
微波消解程序 1 (GB5009.268—2016)	1	120	5	5
	2	150	5	10
	3	190	5	20
微波消解程序 2	1	90	5	5
	2	120	5	10
	3	160	5	10
	4	180	5	5
微波消解程序 3	1	120	5	5
	2	160	5	10
	3	180	5	15

表 6 不同微波消解升温程序的测定结果比较

元素	参考值/指定值/ (mg/kg)	扩展不确定度/ (mg/kg)	Z-比分数	微波消解程序		
				1	2	3
Cr	6.15		Z 2, 满意 2 < Z < 3, 满意 Z 3, 离群	6.82 (Z=0.48)	5.36 (Z=0.56)	6.53 (Z=0.27)
As	0.285	0.014		0.279 4	0.282 8	0.279 7
Cd	0.022 4	0.001 3		0.019 7	0.022 0	0.022 5
Hg	0.005 9	0.000 4		0.005 6	0.005 5	0.005 9
Fe	7.42	0.44		7.746 3	6.376 5	7.060 7
Mo	1.451	0.048		1.481 8	1.339 8	1.428 1
Zn	19.42	0.26		19.236 6	19.548 9	19.329 2
Se	0.365	0.029		0.338 5	0.349 8	0.341 0
Pb	0.008	0.003		0.004 4	0.004 7	0.008 1
Co	0.017 7	0.000 5		0.017 3	0.017 0	0.017 6

2.4 方法验证

采用 7 mL 硝酸、不加过氧化氢，微波消解程

序 3 的方法进行前处理，再用质控样对方法进行验证，结果见表 7，可看出验证结果满意。

表 7 方法验证结果

元素	参考值/指定值/(mg/kg)	扩展不确定度/(mg/kg)	Z-比分数	质控样
Cr	6.15		Z 2, 满意 2 < Z < 3, 满意 Z 3, 离群	6.782 9 (Z=0.46)
As	0.285	0.014		0.277 7
Cd	0.022 4	0.001 3		0.023 2
Hg	0.005 9	0.000 4		0.005 7
Fe	7.42	0.44		7.393 5
Mo	1.451	0.048		1.481 6
Zn	19.42	0.26		19.439 6
Se	0.365	0.029		0.353 1
Pb	0.008	0.003		0.007 6
Co	0.017 7	0.000 5		0.017 5

2.5 样品的测定

采用验证的方法对样品(7种富硒大米,2种普通大米)进行测定,发现不同产地大米硒的含量差别较大,普通大米也含有一定量的硒元素,目前尚无关于富硒大米统一的国家标准,但海南省和湖南省都制定了富硒大米的地方标准^[6]或行业标准^[7],但两个标准对富硒大米硒含量的要求

不同,海南省要求富硒大米的硒含量为 0.06~0.30 mg/kg,湖南省要求富硒大米的硒含量为大于等于 0.15 mg/kg,若参考湖南省的标准,部分宣称的富硒大米没有达到这个标准;同时发现其他 4 种微量元素与硒元素的含量没有明显的正相关或负相关,5 种重金属元素均在限量范围^[8]内,具体数据见表 8。

表 8 大米中 10 种元素含量

mg/kg

大米样品	元素									
	Se	Zn	Fe	Co	Mo	Pb	As	Hg	Cd	Cr
富硒大米 1	0.201 1	8.970 2	< 3	< 0.003	0.337 4	ND	0.077 1	< 0.003	0.006 1	ND
富硒大米 2	0.053 4	11.291 6	< 3	0.003 0	0.374 3	ND	0.118 8	< 0.003	0.005 0	ND
富硒大米 3	0.279 6	13.201 4	< 3	< 0.003	0.547 5	ND	0.116 9	< 0.003	0.014 1	ND
富硒大米 4	0.063 7	14.931 8	< 3	0.008 7	0.545 3	ND	0.183 2	< 0.003	0.067 3	ND
富硒大米 5	0.973 0	11.519 0	< 3	0.004 7	0.439 8	ND	0.139 8	< 0.003	0.068 0	ND
富硒大米 6	0.228 8	8.913 8	< 3	< 0.003	0.494 1	ND	0.165 0	< 0.003	0.009 2	ND
富硒大米 7	0.1938	12.947 6	< 3	0.005 2	0.560 8	ND	0.136 1	< 0.003	0.010 6	ND
普通大米 1	0.050 9	14.086 7	< 3	0.021 2	0.379 5	ND	0.132 3	< 0.003	0.005 5	ND
普通大米 2	0.059 6	14.845 1	< 3	0.011 6	0.617 9	ND	0.144 2	< 0.003	0.141 0	ND

注:ND 表示测定值小于方法的最低检出限。各元素结果参考 GB5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法 电感耦合等离子体质谱法 表 1 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检出限及定量限。

3 结论

通过对微波消解-ICP-MS 测定富硒食品中 5 种重金属元素和 5 种微量元素的方法进行优化,得出最优的前处理方法。实验表明,该方法简单快速、试剂用量少,准确性好,适用于大米中多元素的同时测定。网上随机购买的富硒大米的测定结果显示,富硒大米的硒元素的含量与其他 4 种微量元素(Zn、Fe、Co、Mo)没有明显的正相关或负相关,5 种重金属(Pb、As、Hg、Cd、Cr)均在限量范围内,但有些宣称的富硒大米,其硒含量较低,因此建议消费者理性选择,不因商家的宣传而盲目跟风购买富硒食品。

参考文献:

- [1] 罗科丽,柯坚灿,郑洪涛.富硒食品中硒元素检测方法的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2017,8(12):4617-4622.
- [2] 食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762—2005[S].
- [3] 张晶,李雪影,徐辉,等.电感耦合等离子体在食品分析检测中的应用[J].包装与食品机械,2014,32(5):62-66.
- [4] 食品安全国家标准 食品中多元素的测定:GB 5009.268—2016[S].
- [5] 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.
- [6] 海南省地方标准 地理标志产品 安定富硒大米:DB 46/T 239—2013[S].
- [7] 湖南省粮食行业协会团体标准 湖南好粮油 富硒大米:T/HNAGS 003—2018[S].
- [8] 食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762—2017[S].