

DOI:10.15923/j.cnki.cn22-1382/t.2017.4.13

# ICP-MS 法测定大米粉中重金属元素

李明辉

(吉林省农业环境保护与农村能源管理总站, 吉林 长春 130021)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体质谱法检测大米粉中的重金属含量。实验数据表明,铜、锌、铅、镉、铬、镍、砷等可以达到小于 $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的检出限。该方法可以为大米粉中以上7种金属残留量检测提供技术支持。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱仪; 大米粉; 金属残留

**中图分类号:** O 655.1    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1674-1374(2017)04-0393-04

## ICP-MS method for detecting heavy metals in rice powder

LI Minghui

(Agriculture Environmental Protection and Rural Energy Management Terminal Station of Jilin Province, Changchun 130021, China)

**Abstract:** ICP-MS is used to measure the residual amount of heavy metal. Experimental results indicate that detection limit for Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, As and Ni in rice powder is less than  $1.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ . The method can offer some technical support for the measurement of above heavy metal in the rice powder.

**Key words:** ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry); rice powder; metal residues.

### 0 引言

大米蕴含丰富的营养,是人类日常生活主要的粮食作物之一。由于我国水稻产地环境的不同和气候上的差异,使得各地水稻的品质良莠不齐。水稻的品质主要取决于水稻品种、产地环境、气候、土壤、水等多种因素。不同地区的大米微量元素可能相差很大,如何检测大米中微量元素的含量,判定哪些地区大米对人体有益,哪些地区大米食用后对人体会有伤害,这是一个非常有意义的课题。我们知道食用重金属含量超标的大米会对

人造成一定的危害,而且这种伤害是永久的。目前,国内还没有电感耦合等离子体质谱<sup>[1]</sup>(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)检测粮食的标准方法。Tomohiro Narukawa 课题组最近报道一种用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)方法分析大米粉中的(III)和(V)砷的文章<sup>[2]</sup>,近年来,重金属价态测量一直是国内外分析测试人员研究的热点<sup>[3]</sup>,国内外很多专家都致力研究重金属在生物体中价态的研究<sup>[4]</sup>,忽视了对植物重金属含量的测定,国内目前比较成熟的方法是用原子吸收光谱测量粮食中

收稿日期: 2017-05-23

基金项目: 国家农业部农产品产地土壤重金属污染防治项目

作者简介: 李明辉(1986-),男,汉族,吉林长春人,吉林省农业环境保护与农村能源管理总站中级农艺师,主要从事重金属检测方向研究, E-mail: 324056@qq.com.

Cu, Zn, Pb, Cd, Cr 及 Ni。用原子荧光光谱测量粮食中的 As。我们在研究重金属价态的测试方法的同时, 首先应制定一种快速、准确检测重金属含量的方法和手段。

## 1 实验条件

### 1.1 仪器与材料

#### 1.1.1 仪器

安捷伦 7700series, 美国, 安捷伦公司, 用于检测分析食品中重金属元素;

Lab Tech DigiBlock ED54, 莱伯 DigiBlock ED54 电热消解仪, 用于加热消解。

#### 1.1.2 材料

调谐液, ICP-MS Stock Tuning Solution 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (Ce, Co, Li, Tl, Y) (Agilent 5188-6564), 用于检查仪器及其参数是否具备分析样品的条件;

内标液, ICP-MS Internal Std Mix 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  (Bi, Ge, In, Li, Lu, Rh, Sc, Tb) (Agilent 5188-6525) 加入一种内标物质以校准和消除出于操作条件的波动而对分析结果产生的影响, 以提高分析结果的准确度;

标液, Agilent 8500-6940 Multi-Element Cal-

ibration Std 2A, (8500-6940) (Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn), 用于配置标准曲线;

$\text{HNO}_3$  硝酸, 美国 J.T.Baker 痕量级, 用于消解样品超纯水;

电阻率 18.2  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ , 用于配制溶液, 样品定容;

大米粉质控样 GBW10043 (GSB-21), GBW10045 (GSB-23) 国家标准物质中心。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 实验步骤

称取 0.2 g 大米粉, 置聚四氟乙烯消解罐中, 每种样品 3 组平行, 加入质量分数 (69.0% ~ 70.0%) 5 mL  $\text{HNO}_3$ , 放置过夜, 110  $^\circ\text{C}$  加热 2 h, 120  $^\circ\text{C}$  赶酸 1 h, 结束后, 转移至 50 mL 塑料瓶, 用质量分数 2%  $\text{HNO}_3$  定容。同时做试剂空白。标准溶液制备方法采用重量法配置 0、1、5、10、20、40、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的标液, 调谐液 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  内标 50.0 ~ 1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 1.2.2 ICP-MS 相关参数设定

实验参数见表 1。

表 1 ICP-MS 方法的参数

气体/(L/min)		透镜/V		仪器	
辅助气流量	载气	提取透镜 1	提取透镜 2	RF 功率/W	蠕动泵转速/(r/min)
0.75	0.75	0	-18.5	1 500	0.1

蠕动泵转速正常在 0.1 ~ 0.5 r/min, 提升样品可以增加转速, 但是在采集、分析过程时, 蠕动泵转速过快会使样品测量 RSD 值过高, 测量结果重复性差。通过在 No gas 模式下, 使得仪器的灵敏度增加, Li (7) > 3 000 cps/ppb, Y (89) > 8 000 cps/ppb, Ce (140) > 4 000 cps/ppb, 双电荷  $\text{Ce}^{2+} / \text{Ce}^+ < 3\%$  氧化物  $\text{CeO}/\text{Ce} < 1\%$ , 氧化物  $\text{CeO}/\text{Ce}$  将确保高电离能元素具有不错的灵敏度和较好的耐用性。另一方面, 仪器的信号响应值对实验结果的准确性和精确性非常重要。相应内标参数的高低, 直接影响质量数相近元素的检测。

## 2 结果

### 2.1 实验分析

湿法消解最大的优势是方便快捷、操作简单、

方法普适性强且易于实现。通过过夜放置可以对大米粉进行预消化, 避免直接加热过程中有大量气体产生。不超过 120  $^\circ\text{C}$  加热可以保证待测元素不会因为赶酸而流失。当酸度质量分数在 10% 以内, 检测 7 种元素含量, 检测结果值均在范围以内。定容后的溶液澄清度好, 可以减少介质对测量结果的影响。电感耦合等离子体质谱仪干扰主要是通过同位素干扰、多原子干扰、氧化物和双电荷干扰<sup>[5]</sup>。其中, 同位素干扰可以通过干扰方程、氦气模式或者化学分离等方式进行校正和减少干扰<sup>[6]</sup>。多原子干扰是电感耦合等离子体质谱仪检测过程中的主要干扰因素, 可以通过干扰方程、仪器自动调谐、碰撞反应池等技术消除干扰。氧化物和双电荷干扰可以通过仪器自身优化, 改变参数和清洗管路等方式降低干扰。用电感耦合等离

子体质谱仪进行测定,以各元素的浓度为横坐标,以响应值为纵坐标,建立校准曲线,校准曲线的浓度可以根据实际测量进行调整。一般在测量过程中,为了使检测结果更加精确,内标浓度应远远高于自身内标浓度。在每批样品中,试样内标浓度或者响应值应介于校准曲线响应值的70%~130%,否则说明仪器信号发生漂移或者有干扰产生<sup>[7]</sup>。

## 2.2 线性范围与检出限及精密度

通过对空白进行11次测量,相应曲线参数见表2。

表2 回归线方程及相关系数

元素	回归线方程	相关系数
Cr	$y=19.579\ 0 * x + 0.000\ 0E+000$	$R=0.999\ 9$
Ni	$y=74.052\ 8 * x$	$R=0.999\ 0$
Cu	$y=189.610\ 9 * x + 0.000\ 0E+000$	$R=0.999\ 5$
Zn	$y=45.059\ 9 * x + 0.000\ 0E+000$	$R=0.998\ 3$
As	$y=14.727\ 1 * x + 0.000\ 0E+000$	$R=0.999\ 9$
Cd	$y=4.101\ 8 * x + 0.000\ 0E+000$	$R=0.999\ 9$
Pb	$y=9.943\ 2 * x + 0.000\ 0E+000$	$R=0.999\ 8$

计算每种元素的相对标准偏差RSD(%),以十倍标准偏差计算出检出限,检出限均达到1.0 μg/kg以下。通过对硝酸和超纯水的净化,使得空白的本底值很低,这个对于实验是很有必要的。实验过程通过对不同模式的比较,He、H<sub>2</sub>模式下,可以有效消除<sup>56</sup>ArO/<sup>56</sup>Fe, <sup>75</sup>ArCl/<sup>75</sup>As或<sup>78</sup>ArAr/<sup>78</sup>Se等干扰,对于低浓度或者基体复杂的样品用He、H<sub>2</sub>模式能得到更好的实验结果<sup>[8]</sup>。

## 2.3 质控样品验证

推荐值列表和定量分析结果见表3。

两者复合性很好,通过观察表3,对比GSB-21和GSB-23的实验结果,发现这种方法可以很好地检测出Cr、Cu、Zn、Pb、Cd、Ni以及As元素在大米粉中的含量,除此之外,也发现其它的标准物质,例如圆白菜(GSB-5)、大米粉(GSB-1),用此方法均可以有效地检测出其含量值。表3数据可以说明这种检测方法具有普适性。另一方面电感

耦合等离子体质谱(ICP-MS)检测比传统的原子吸收、原子荧光检测方法更加方便快捷<sup>[9]</sup>。

表3 GSB-21检测数据 mg/kg

元素	GSB-21 标准值	GSB-21 测定值
Cr	0.14±0.05	0.140
Ni	0.16±0.04	0.170
Cu	1.7±0.1	1.650
Zn	13.0±0.6	13.100
As	0.114±0.018	0.117
Cd	0.012±0.003	0.011
Pb	0.075±0.025	0.070

GSB-23检测数据见表4。

表4 GSB-23检测数据 mg/kg

元素	GSB-23 标准值	GSB-23 测定值
Cr	0.14	0.140
Ni	0.31±0.04	0.300
Cu	2.4±0.2	2.320
Zn	14.4±0.8	14.200
As	0.11±0.02	0.100
Cd	0.19±0.02	0.018
Pb	0.070±0.023	0.075

## 3 结 语

随着工业与农业的不断发展,重金属污染事件时有发生。重金属具有富集性,很难在自然界中降解,如果人类食入含有重金属的食品,会对人体造成极大的损伤。在本工作中采用ICP-MS对大米粉中的7种元素(Cr、Cu、Zn、Pb、Cd、Ni以及As)进行测定。通过在不同的分析模式下,发现标准物质推荐值列表和定量分析结果基本一致。ICP-MS对大米粉中的7种元素测定方法简单、操作方便、重现性好。此外,本方法检测结果可靠,能够满足重金属含量检测的需要,最低检出限在1.0 μg/kg以下,因此适合在食品检测中推广应用。

## 参考文献

- [1] 黄丽娟,林文业,黄一帆,等. ICP-MS等离子体质谱法测定土壤中[J]. 大众科技, 2011(5): 102-103.

- [2] Tomohiro Narukawaa, Koichi Chibab, Savarin Sinaiwate, et al. A rapid monitoring method for inorganic arsenic in rice flour using reversed phase-high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1479(6): 129-136.
- [3] K Judprasonga, N Jongjaithebt, V Chavasita. Comparison of methods for iodine analysis in foods[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1479(6): 129-136.
- [4] Sung Hwa Choi, Jae Sung Kim, Ji Yeon Lee, et al. Analysis of arsenic in rice grains using ICP-MS and fs LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 1233-1237.
- [5] 张保科,王蕾,马生凤,等.电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中铜锌镉钒铀的干扰及校正[J].*岩矿测试*, 2012, 31(2): 253-257.
- [6] 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.
- [7] 刘志坚;俞伟;娄华勤,等.电感耦合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(3): 290-292.
- [8] 刘江晖,周华.ICP-MS 测定奶粉中痕量钛的方法研究[J].*食品科技*, 2003(11): 80-82.
- [9] 陈碧美.城市污泥重金属含量及农用风险评价[J].*长春工业大学学报*, 2015, 36(3): 347-351.