

# ICP-MS同时测定谷类食物中 18种微量元素的研究

孙梦寅<sup>1</sup> 吴颖<sup>1</sup> 姜洁<sup>2</sup> 路勇<sup>2</sup> 张卫民<sup>2</sup> 何涛<sup>2,\*</sup> 王振<sup>2</sup>

(1. 北京市产品质量监督检验所, 北京 100026;

2. 北京市食品安全监控中心, 北京 100041)

**摘要:**目的: 建立谷类食物中 18 种微量元素(<sup>89</sup>Y、<sup>139</sup>La、<sup>140</sup>Ce、<sup>141</sup>Pr、<sup>142</sup>Nd、<sup>152</sup>Sm、<sup>153</sup>Eu、<sup>158</sup>Gd、<sup>159</sup>Tb、<sup>163</sup>Dy、<sup>165</sup>Ho、<sup>166</sup>Er、<sup>169</sup>Tm、<sup>174</sup>Yb、<sup>175</sup>Lu、<sup>75</sup>As、<sup>208</sup>Pb、<sup>111</sup>Cd) 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的分析方法。方法: 通过优化消解方法, 使基质消解更完全, 用 ICP-MS 进行分析, 用混合内标校正基体干扰和漂移。结果: 该法所有元素的检出限均小于 30ng/kg, 回收率介于 92.35%~109.31%。结论: 该法具有操作简便、快速、灵敏度高、准确性好和多种元素同时测定等优点。

**关键词:** 电感耦合等离子体质谱 微波消解 微量元素

## Application of ICP-MS on simultaneous determination of 18 trace elements in grain

SUN Meng-yin<sup>1</sup>, WU Ying<sup>1</sup>, JIANG Jie<sup>2</sup>, LU Yong<sup>2</sup>, ZHANG Wei-min<sup>2</sup>, HE Tao<sup>2,\*</sup>, WANG Zhen<sup>2</sup>

(1. Beijing Products Quality Supervision and Inspection Institute, Beijing 100026, China;

2. Beijing food safety monitoring center, Beijing 100041, China)

**Abstract:** Objective: To develop a method for determination of 18 trace elements (<sup>89</sup>Y, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>142</sup>Nd, <sup>152</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>158</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>174</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, <sup>75</sup>As, <sup>208</sup>Pb, <sup>111</sup>Cd) in grain by ICP-MS. Methods: Optimized the condition of digestion, made the digestion complete, the samples were determined by ICP-MS which used mixed internal standard to correct matrix interference and signal drifting. Results: The range of detection limit of observed 18 trace elements were all below 30ng/kg, and recoveries 92.35%~109.31%. Conclusion: This method was simple, rapid, accurate, and could be used to determine 18 trace elements in grain.

**Key words:** ICP-MS; microwave digestion; trace elements

中图分类号: TS207.5<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2011)11-0424-03

谷类食物作为我国主要的粮食作物, 与人们的日常生活密不可分。谷类食物中富含多种有益于人体健康的营养物质以及微量元素, 但同时也含有一些有害的重金属元素, 如众所周知的砷、铅、镉等。近年来, 随着稀土在我国工农业生产各方面应用的日益广泛, 进入环境的稀土量也急剧增加; 以及在种植过程中滥用含有稀土的植物生长激素肥料, 从而极易导致食品中稀土含量超标, 对人体健康构成潜在危害。稀土在人和动物体内具有较为稳定的蓄积性, 过多积累对人体的肝脏和骨骼会造成危害。稀土含量超标, 已成为继农药残留、重金属含量超标之后, 食品质量与安全面临的又一个严峻问题。微波消解相较于传统的湿法消解, 具有耗时短、耗酸少、空白低等优势。对于大多数样品, 可取得很好的消

解效果。本实验优化了消解条件, 使得消解更彻底, 结果更准确。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)是近十几年发展最快的无机痕量元素分析技术之一, 由于其具有灵敏度高、检出限低、干扰少、准确度高、精密度好、操作简单等特点, 应用十分广泛<sup>[1-2]</sup>。本实验用混合内标校正基体干扰和漂移, 建立了 ICP-MS 测定谷类食物中除钷(Pm)和钷(Sc)以外的 15 种痕量稀土元素和砷(As)、铅(Pb)、镉(Cd)等 3 种有害元素含量的方法。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

浓硝酸 HNO<sub>3</sub>, BV-III 级; 过氧化氢 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 优级纯; 实验用超纯水 电阻率 18.2MΩ·cm; 15 种稀土元素混合标准溶液 Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu, 100mg/L, 购于国家有色金属及电子材料分析测试中心; 单元素标准溶液(1000mg/L) Pb、As、Cd, 购于国家标准物质研究中心; 内标元素(1000mg/L) Rh、In 和 Bi, 购于美国

收稿日期: 2010-11-01 \* 通讯联系人

作者简介: 孙梦寅(1986-), 女, 助理工程师, 研究方向: 食品安全与检测技术研究。

PerkinElmer 公司; GBW10012( GSB-3) 玉米生物成分分析标准物质、GBW10011( GSB-2) 小麦生物成分分析标准物质 购于地球物理地球化学勘查研究所。

PE-ELAN DRC-e 电感耦合等离子体质谱仪 美国 PerkinElmer 公司; 高压密闭微波消解仪 美国培安公司; Milli-Q 纯水机 美国密理博公司。仪器工作参数 RF 功率 1300W 雾化气流量 0.99L/min 辅助气流量 1.5L/min 等离子气流量 17L/min 重复 3 次。

## 1.2 实验方法

1.2.1 标准系列的配制 15 种稀土元素的标准系列为 1、2、5、10 $\mu\text{g/L}$ ; 配制 1、5、10、20、50 $\mu\text{g/L}$  的铅、镉、砷混合标准溶液的标准系列。标准溶液最终介质为 1%  $\text{HNO}_3$  溶液。

1.2.2 样品前处理 称取样品 0.25~0.30g( 精确至 0.0001g) 置于微波消解管中, 加入 6mL  $\text{HNO}_3$ , 1mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行微波消解, 消解方式见表 1。消解完成后纯水转至聚四氟乙烯烧杯( 100mL) 中, 置于电热板赶酸, 蒸至近干, 纯水冲洗烧杯内壁, 转移至 10mL 塑料瓶( 聚丙烯) 中 纯水定至 10.00g 备用; 同步做空白实验。

表 1 微波消解步骤

步骤	功率 (W)	升温时间 (min)	终止温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持时间 (min)
1	1600	10:00	120	05:00
2	1600	05:00	160	25:00
3	1600	05:00	185	35:00
4	1600	02:00	190	10:00

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器工作条件的优化

使用内含 10 $\mu\text{g/L}$  的 Be、Co、In、U、Ba 和 Ce 的混和调谐液调试仪器, 使仪器的灵敏度达到最高, 信号稳定, 同时氧化物  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 3\%$ , 双电荷  $^{138}\text{Ba}^{++}/^{138}\text{Ba} < 3\%$ 。

### 2.2 待测元素同位素选择

根据元素的丰度和干扰情况选  $^{89}\text{Y}$ 、 $^{139}\text{La}$ 、 $^{140}\text{Ce}$ 、 $^{141}\text{Pr}$ 、 $^{142}\text{Nd}$ 、 $^{152}\text{Sm}$ 、 $^{153}\text{Eu}$ 、 $^{158}\text{Gd}$ 、 $^{159}\text{Tb}$ 、 $^{163}\text{Dy}$ 、 $^{165}\text{Ho}$ 、 $^{166}\text{Er}$ 、 $^{169}\text{Tm}$ 、 $^{174}\text{Yb}$ 、 $^{175}\text{Lu}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 、 $^{111}\text{Cd}$  作为分析对象。

### 2.3 干扰校正

在 ICP-MS 分析中存在同量异位素、多原子离子、双电荷等干扰, 因此在选择测量的同位素时尽量选择干扰小的同位素。同时, 我们引入内标元素 Rh、In 和 Bi 来监测和校正测定过程信号短期和长期的漂移, 并可对测试元素及一般的基体效应进行校准。

ICP-MS 分析稀土元素时的一个主要问题是会形成难熔氧化物, 使得轻稀土氧化物粒子的形成对中间和重稀土产生显著干扰问题。但在本实验中, 已确认  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ < 3\%$ , 同时结合文献报道, 样品用混合酸消解, 没有采取稀土与基体分离措施, 还是得到了准确的测定数据, 因此氧化物对稀土元素的测定干扰可忽略不计<sup>[3-5]</sup>。

此外, 通过校正方程对部分同位素测定时可能存在的干扰进行校正。如  $[^{151}\text{Eu}] = [^{151}\text{J}] - 0.2\% \times [^{135}\text{J}]$ 。

为避免使用玻璃器皿对实验结果造成影响, 本

方法在转移定容时采用质量法将样品转至聚丙烯小瓶中。

### 2.4 方法检出限

对试剂空白连续测定 11 次, 其测量结果的 3 倍标准偏差对应的浓度即为检出限。各元素的检出限、加标回收率见表 2。所有稀土元素和 Pb、As、Cd 回归后的相关系数均  $> 0.9995$ 。

表 2 各元素的检出限、加标回收率

元素	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值 ( $\mu\text{g/L}$ )	回收率 (%)
Y	0.013	10	10.684	106.84
La	0.023	10	10.684	106.84
Ce	0.024	10	10.590	105.90
Pr	0.018	10	10.600	106.00
Nd	0.022	10	10.664	106.64
Sm	0.019	10	10.650	106.50
Eu	0.009	10	10.788	107.88
Gd	0.023	10	10.774	107.74
Tb	0.006	10	10.848	108.48
Dy	0.024	10	10.744	107.44
Ho	0.006	10	10.931	109.31
Er	0.012	10	10.924	109.24
Tm	0.003	10	10.842	108.42
Yb	0.015	10	10.748	107.48
Lu	0.003	10	10.778	107.78
As	0.018	10	10.892	108.92
Cd	0.020	10	9.761	97.61
Pb	0.028	10	9.235	92.35

### 2.5 方法验证

用本方法对从国家标准物质中心购买的大米以及小麦、玉米等标准物质进行了分析测试, 以验证方法的准确性。由表 3 可见, 测定结果和证书值相符。

表 3 方法准确性实验

元素	GBW10012 (GSB-3 玉米)		GBW10011 (GSB-2 小麦)	
	推荐值	测定值	推荐值	测定值
Y ( $10^{-6}$ )	0.021 $\pm$ 0.004	0.018	0.023 $\pm$ 0.005	0.020
La ( $10^{-6}$ )	0.057 $\pm$ 0.006	0.052	0.006 $\pm$ 0.002	0.0045
Ce ( $10^{-6}$ )	0.12 $\pm$ 0.02	0.12	0.009 $\pm$ 0.002	0.0086
Pr ( $10^{-9}$ )	7 $\pm$ 1	7.0	1.1 $\pm$ 0.4	1.0
Nd ( $10^{-6}$ )	0.022 $\pm$ 0.004	0.025	0.046 $\pm$ 0.0014	0.0043
Sm ( $10^{-9}$ )	3.2 $\pm$ 0.5	2.9	0.95 $\pm$ 0.28	0.99
Eu ( $10^{-9}$ )	(0.6)	0.60	(0.8)	0.64
Gd ( $10^{-9}$ )	4.3 $\pm$ 0.9	4.2	(0.91)	0.95
Tb ( $10^{-9}$ )	0.73 $\pm$ 0.24	0.51	(0.10)	0.040
Dy ( $10^{-9}$ )	3.2 $\pm$ 0.8	3.1	(0.8)	0.63
Ho ( $10^{-9}$ )	0.66 $\pm$ 0.15	0.59	(0.12)	0.080
Er ( $10^{-9}$ )	1.7 $\pm$ 0.4	1.8	(0.31)	0.21
Tm ( $10^{-9}$ )	(0.27)	0.24	(0.04)	0.040
Yb ( $10^{-9}$ )	1.6 $\pm$ 0.2	1.6	(0.34)	0.24
Lu ( $10^{-9}$ )	(0.21)	0.23	(0.04)	0.040
As ( $10^{-6}$ )	0.028 $\pm$ 0.006	0.027	0.031 $\pm$ 0.005	0.032
Cd ( $10^{-9}$ )	4.1 $\pm$ 1.6	3.9	18 $\pm$ 4	17
Pb ( $10^{-6}$ )	0.07 $\pm$ 0.02	0.063	0.0065 $\pm$ 0.024	0.0045

(下转第 430 页)

过程中,每天均会检测 100 $\mu\text{g/L}$  磺胺类药物的混合标准溶液,结果发现每种磺胺类药物的响应大致相同,表明所研究的 12 种磺胺类药物在整个工作过程中都很稳定。

#### 4 结论

本方法建立了同时检测猪肉、鸡蛋中 12 种磺胺类药物残留量的免疫亲和净化-超高效液相色谱串联质谱法。样品经超声提取,磺胺类药物免疫亲和柱净化,选择性高,净化效果好,并以超高效液相色谱串联质谱进行检测确证。结果表明:该方法简便、快速、灵敏、准确、检出限低、回收率好,适用于猪肉和鸡蛋中 12 种磺胺类药物残留量的同时检测。

#### 参考文献

- [1]孙伟红,冷凯良,王志杰,等.HPLC-MS/MS 内标法同时测定水产品中 18 种磺胺类药物残留量[J].食品科学,2009,30(24):294-298.
- [2]王翔,邓晓军,宋国新,等.食品中磺胺类兽药残留前处理技术的研究进展[J].食品科学,2009,30(7):254-257.
- [3]郭伟,刘永,刘宁,等.超高效液相色谱串联质谱分析牛乳中 24 种磺胺类药物残留[J].分析化学,2009,37(11):1638-1644.
- [4]农业部畜牧兽医局.农业部发布动物性食品中兽药最高残留限量(续)[J].中国兽药杂志,2003,37(4):15-20.
- [5]董丹,邵兵,吴永宁,等.液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法测定鸡肉中 17 种磺胺类药物的残留[J].色谱,2005,23(4):404-407.
- [6]韩凤丽,董紫凌,宋平,等.饲料中磺胺类药物的薄层色谱检测方法[J].饲料研究,2007(9):20-22.
- [7]刘雪红,李娟,董紫凌,等.鸡肉中磺胺类药物残留的薄层色谱检测方法[J].中国畜牧兽医,2007,34(5):31-33.
- [8]刘百红,熊宁,王喜亮,等.直接竞争 ELISA 法快速检测动物源性食品中磺胺嘧啶残留[J].中国兽药杂志,2008,42(2):16-19.
- [9]王伟华,韩占江,魏新军,等.酶联免疫吸附法在磺胺类药物残留检测中的应用[J].安徽农业科学,2006,34(6):1101-1106.
- [10]王向平,何良兴,李红艳.HPLC 法对蜂蜜中 6 种磺胺类药物同时测定的进一步研究[J].中国卫生检验杂志,2009,19(10):2260-2261.
- [11]李洁,王萍,郑和辉.HPLC 法同时测定化妆品中 9 种磺胺[J].中国卫生检验杂志,2009,19(11):2526-2527.
- [12]彭宁,杨建荣,黄雪松.海参中十种磺胺类药物残留量的高效液相色谱检测[J].食品工业科技,2010,31(4):355-357.
- [13]赖克强,俞志根,陆勤丰,等.鱼肉中磺胺类和四环素类药物多残留分析方法的研究[J].食品工业科技,2010,31(6):350-352.
- [14]刘正才,杨方,余孔捷,等.超高效液相色谱-串联质谱法快速检测鳗鱼中磺胺类、喹诺酮类、四环素族抗生素药物残留[J].食品科学,2009,30(14):167-170.
- [15]郭黎明,朱奎,江海洋,等.超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鸡肝中残留的四环素类、磺胺类和喹诺酮类药物[J].色谱,2009,27(4):412-416.
- [16]Shelver W L, Hakk H, Larsen G L, et al. Development of an ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry multi-residue sulfonamide method and its application to water, manure slurry, and soils from swine rearing facilities [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(8): 1273-1282.
- [17]McDonald M, Mannion C, Rafter P. A confirmatory method for the simultaneous extraction, separation, identification and quantification of Tetracycline, Sulphonamide, Trimethoprim and Dapsone residues in muscle by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry according to Commission Decision 2002/657/EC [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(46): 8110-8116.
- [18]Bohm D A, Stachel C S, Gowik P. Multi-method for the determination of antibiotics of different substance groups in milk and validation in accordance with Commission Decision 2002/657/EC [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(46): 8217-8223.
- [19]Granja R H M M, Niño A M M, Rabone F, et al. A reliable high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection for the determination of sulfonamides in honey [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 613(1): 116-119.
- [20]崔晓君,武小鹰,徐立恒,等.固相萃取-高效液相色谱测定奶粉中磺胺类抗生素残留[J].食品科技,2010,35(2):235-237.
- [21]马丽丽,郭昌胜,胡伟,等.固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定土壤中氟喹诺酮、四环素和磺胺类抗生素[J].分析化学,2010,38(1):21-26.
- [22]包艳萍,李彦文,莫测辉,等.固相萃取-高效液相色谱法分析蔬菜中 6 种磺胺类抗生素[J].环境化学,2010,29(3):513-518.

(上接第 425 页)

#### 3 结论

本实验用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定了谷类食物中 15 种稀土元素和铅、砷、镉等 3 种微量元素,方法回收率和精密度较好。同时用 GBW1012 玉米和 GBW1011 小麦的标准物质对方法进行验证,测定值在标准物质允许的偏差范围内。ICP-MS 能同时测定多种元素,并且线性范围宽,实验获得较满意的结果。本方法样品处理和测定简便快速,适合于批量样品多元素同时测定。

#### 参考文献

- [1]侯建荣,卓召模,彭荣飞,等.电感耦合等离子体质谱用于

水质调查中 10 种微量元素的测定[J].中国卫生检验杂志,2008,18(7):1288-1289.

- [2]梁旭霞,杜达安,梁春穗,等.ICP-MS 同时测定植物性食物中 15 种稀土元素[J].华南预防医学,2007,33(3):12-15.
- [3]侯建荣,彭荣飞,许萍.电感耦合等离子体质谱用于动物性食品中 14 种稀土元素的测定[J].中国卫生检验杂志,2009,19(10):2286-2288.
- [4]曹淑琴,陈杭亭,曾宪津.电感耦合等离子体质谱法测定生物样品中稀土元素[J].分析化学,1999,27(6):621-625.
- [5]弓晓峰,谢明勇,杨妙峰,等.ICP-MS 测定江西黑芝麻中痕量稀土元素的含量及形态分布[J].南昌大学学报:理科版,2005,29(2):165-172.