

电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中铅·砷·镉·铬

谭炜,安虹,李丹亚 (安徽国家农副产品加工食品质量监督检验中心,安徽合肥 230051)

摘要 [目的]测定乳制品中铅、砷、镉、铬的含量。[方法]将乳制品样品进行微波消解,并建立检测乳制品中4种污染物元素铅、砷、镉、铬含量的方法。[结果]4种元素在各自线性范围内线性系数 $R>0.999$,加标回收率在95%~101%,重复性试验的相对标准偏差 $RSD\leq 5.0\%$ 。[结论]该方法高效、灵敏、可靠,适合大批量样品中铅、砷、镉、铬的同时检测。

关键词 电感耦合等离子体质谱;乳制品;重金属

中图分类号 S859.84;O657.63 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)20-252-03

Determination of Lead, Arsenic, Chromium, Cadmium in Dairy Products by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
TAN Wei, AN Hong, LI Dan-ya (China National Center for Quality Supervision and Test of Agricultural-Avocation Processed Food, Hefei, Anhui 230051)

Abstract [Objective] To determine heavy metal content in dairy products. [Method] A method of determining heavy metals, including lead, arsenic, cadmium and chromium in dairy products by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was established followed the sample digested by microwave. [Result] The correlative coefficients of calibration curves for analyses were all above 0.999. The recoveries were in the range of 95% - 101%, and RSDs were not more than 5.0%. [Conclusion] The method is highly active, sensitive, reliable and suitable for large-scale determination.

Key words Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS); Dairy products; Heavy metal

随着人们生活水平的不断提高,以及人们对饮食营养的愈加重视,乳制品因其能满足不同人群对营养的需求,已受到越来越多人的青睐^[1]。然而,近年来,乳制品的质量安全事件时有发生,也引起了人们强烈的关注。重金属污染元素铅、砷、镉、铬,因其在人体内很难代谢,并在食物链中累积,摄入过多会给人们带来严重的危害^[2],势必会成为乳制品质量安全的一个重大隐患。因此准确测定乳制品中铅、砷、镉、铬的含量意义重大。由于乳制品中污染元素含量低,加上自身基体复杂,干扰因素多等特点,普通的检测方法,很难达到快速检测的目的,且满足不了超微量元素的检测要求^[3-7]。笔者通过采用微波消解联合电感耦合等离子体质谱仪来同时测定乳制品中铅、砷、镉、铬的含量,该方法操作简便,数据准确可靠,可实现4种元素的同时测定,适合大批量样品的检测。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 研究对象。婴幼儿配方乳粉、学生营养奶粉、中老年无糖奶粉、酸奶,来自安徽省各大超市随机抽样。

1.1.2 主要试剂。浓硝酸,优级纯,购自国药集团,重蒸后使用。标准溶液、内标溶液 Bi、Ge、In、Sc,购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;GBW(E)081531 16种无机元素混合溶液,购自中国计量科学研究院。质谱调谐液,购自美国赛默飞世尔科技公司。

1.1.3 主要仪器与设备。iCAP-Q 电感耦合等离子体质谱仪,美国热电公司;900T 原子吸收光谱仪,美国 PE 公司;AFS-8230 型原子荧光光度计,中国北京吉天仪器有限公司;Multiwave PRO 微波消解系统,奥地利安东帕公司;PURELAB

flex 超纯水系统,英国 ELGA LabWater 公司;DuoPUR 酸亚沸蒸馏纯化系统,北京莱伯泰科仪器有限公司;AL204 型电子分析天平(感量 0.000 1 g),瑞士梅特勒公司。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理。将样品混合均匀后,称取 0.50 g 左右,置于洗净的聚四氟乙烯消解罐中,加入 9 ml 浓硝酸,然后按照表 1 和表 2 程序进行消解和赶酸,冷却后用超纯水将消解罐中样品分数次转移,并定容至 25 ml 容量瓶中,即得待测溶液。以等量消解液为空白对照组,采用同样方式消解,每种样品和试剂空白各平行 3 份。

1.2.2 内标加入。将内标溶液用 2% 的硝酸溶液配制成 10 μg/L 的混合标准溶液,在线加入。

表 1 微波消解程序

消解步骤	起始功	终止功	维持时间	风扇
	率//W	率//W	min	水平
功率爬升阶段	0	800	5	1
功率维持阶段	800	800	5	1
功率爬升阶段	800	1 000	5	1
功率维持阶段	1 000	1 000	5	1
功率爬升阶段	1 000	1 200	10	1
功率维持阶段	1 200	1 200	15	1
冷却阶段	1 200	0	15	3

表 2 微波赶酸程序

赶酸步骤	起始功	终止功	维持时间	风扇
	率//W	率//W	min	水平
功率爬升阶段	0	600	5	1
功率维持阶段	600	600	12	1
冷却阶段	600	0	2	3

1.2.3 仪器条件。采用调谐液调谐电感耦合等离子体质谱仪至最佳工作环境(射频功率为 1 548 W,雾化气流速为 1.04 L/min;辅助气流速为 0.8 L/min;等离子体气流速为

作者简介 谭炜(1983-),男,湖北荆州人,工程师,硕士,从事食品中重金属检测研究。

收稿日期 2015-05-13

25.22 L/min;冷却气流速为 13.80 L/min;扫描模式为跳峰;重复 3 次。碰撞气为高纯氦气,碰撞气流速为 4.84 L/min。

1.2.4 标准溶液配制。用 2% 硝酸溶液逐级稀释混合标准溶液至所需浓度。

1.2.5 方法学评价。线性系数的测定:按仪器优化后的工作条件对各标准溶液进行测定,以溶液浓度为横坐标,信号强度为纵坐标进行线性拟合,并计算各元素的相关系数。方法检出限和定量限:按照根据国际理论和化学联合会(IUPAC)的规定^[8],连续平行测定 11 次试剂空白,分别以 3 倍和 10 倍的信噪比计算方法的检出限和定量限。重复性试验:取同一乳制品样品,制备样品溶液,并按仪器优化后的工作条件进行测定,平行 6 次,计算重金属的含量及 RSD。回收率试验:精确称取 0.50 g 样品,加入测定元素相应的标准溶液,制备样品溶液,并按仪器优化后的工作条件进行测定,计算平均回收率。

表 3 各元素曲线方程、相关系数、线性范围、检出限与定量限

测定元素	线性方程	线性系数	线性范围//μg/L	检出限//μg/L	定量限//μg/L
铅	$f(x) = 139\ 683.148x + 239\ 968.303$	0.999 6	0 ~ 500	0.032	0.107
砷	$f(x) = 1\ 314.157x + 63.334$	0.999 9	0 ~ 250	0.017	0.057
镉	$f(x) = 7\ 429.642x + 90.001$	0.999 9	0 ~ 250	0.021	0.070
铬	$f(x) = 2\ 021.331x + 960.039$	0.999 8	0 ~ 250	0.025	0.083

2.1.2 重复性试验。由表 4 可知,样品中铅、砷、镉和铬的平均含量分别为 0.021、0.008、0.015、0.035 mg/kg;RSD 分别

1.3 方法比较 将乳制品样品,经微波消解、定容后,分成 2 份,一份按照该试验提供的方法测定,另一份分别参照 GB5009.12-2010 第一法^[9]测铅、GB/T5009.11-2003 第一法^[10]测砷、GB/T5009.15-2003 第一法^[11]测镉、GB/T5009.123-2003 第一法^[12]测铬,每份样品测定 3 次。

2 结果与分析

2.1 方法学评价

2.1.1 线性系数、检出限及定量限测定。由表 3 可知,铅、砷、镉、铬的线性系数均大于 0.999,具有很好的线性相关性。线性范围,铅为 0 ~ 500 μg/L,其他 3 种元素均为 0 ~ 250 μg/L,线性范围较宽。铅、砷、镉、铬检出限分别为 0.032、0.017、0.021、0.025 μg/L,定量限分别为 0.107、0.057、0.070、0.083 μg/L。表明该方法具有很高的灵敏度,对于低含量的元素也能准确定量。

为 3.6%、5.0%、3.4%、1.8%;表明该方法具有很好的重复性。

表 4 重复性试验结果

测定元素	测试结果//mg/kg						平均值	RSD
	重复 1	重复 2	重复 3	重复 4	重复 5	重复 6	mg/kg	%
铅	0.022	0.021	0.021	0.020	0.021	0.020	0.021	3.6
砷	0.008	0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.008	5.0
镉	0.015	0.015	0.016	0.015	0.015	0.016	0.015	3.4
铬	0.035	0.034	0.035	0.035	0.036	0.035	0.035	1.8

2.1.3 回收率试验。由表 5 可知,铅、砷、镉、铬的平均回收率均在 95% ~ 101%,表明该法准确可靠,可同时满足该 4 种金属的准确测定。

2.2 方法比较 采用该试验的 ICP-MS 法与传统的石墨炉和原子荧光法比较的结果见表 6。由表 6 可知,ICP-MS 法与传统法测定的结果非常接近,说明该试验建立的方法测定结果准确可靠,而测定时间却大大缩短,对于大批量的样品检

测能大大提高工作效率。

表 5 回收率试验结果

测定元素	样品含量 mg/kg	加标量 mg/kg	测定值 mg/kg	回收率 %
铅	0.021	0.100	0.114	96
砷	0.008	0.100	0.101	95
镉	0.015	0.100	0.112	98
铬	0.035	0.100	0.136	101

表 6 方法比较结果

测定元素	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		样品 5	
	传统法	新法	传统法	新法	传统法	新法	传统法	新法	传统法	新法
铅	0.032	0.031	0.016	0.015	0.035	0.036	0.029	0.028	0.019	0.019
砷	0.005	0.005	N. D	N. D	0.007	0.007	N. D	N. D	N. D	N. D
镉	0.017	0.018	0.006	0.006	N. D	N. D	0.009	0.009	0.012	0.013
铬	0.044	0.043	0.037	0.037	0.026	0.027	0.023	0.023	0.038	0.037

注:N. D 表示未检出。

3 讨论

该研究建立了微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定乳制品中铅、砷、镉、铬元素。利用动态反应池碰撞模式,消除了普通质谱法对测定砷、铬存在干扰的影响^[13-14],通过

加入内标校正,消除了因为进样体积的差异而导致的结果偏差,通过监测不同同位素而降低了因为干扰而产生的假阳性的可能^[15-18]。与传统的检测方法相比大大提高了检测效率,同时还有检测样品用量少、干扰小、稳定性高、数据可靠等优

点^[19-21]。该法的建立为乳制品企业和检测机构应对大批量的样品检测提供了更加高效的方法依据。

参考文献

- [1] 其其格,赵源,高娃,等.电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)法测定牛奶及奶制品中的微量元素[J].中国乳品工业,2009,37(2):61-64.
- [2] 蒋宏霖,徐雪芹.电感耦合等离子体质谱法测定金银花中重金属的含量[J].现代农业科技,2014,42(7):1927-1928.
- [3] 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.
- [4] 燕娜,赵生国,高芸芸.动态反应池-电感耦合等离子体质谱法测定酒中的镉、汞、铅和铬[J].食品科学,2013,34(12):300-303.
- [5] 彭荣飞,侯建荣,黄聪.碰撞池 ICP-MS 同时测定婴幼儿奶粉中的常量、微量和痕量元素[J].化学测定方法,2010,20(12):1266-1268.
- [6] NIE X D, LIANG Y Z, TANG Y G, et al. Determination of trace elements in high purity nickel by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Central South University, 2012, 19: 2416-2420.
- [7] CHATTOPADHYAY P, FISHER A S, HENON D N, et al. Matrix digestion of soil and sediment samples for extraction of lead, cadmium and antimony and their direct determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic emission spectrometry[J]. Microchimica Acta, 2004, 14(4): 277-283.
- [8] 庞艳华,薛大方,田苗,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品中 18 种元素[J].现代科学仪器,2011(3):78-80.
- [9] 中华人民共和国卫生部. GB5009.12-2010 食品中铅的测定[S].北京:中国标准出版社,2010.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.11-2003 食品中总砷及无机砷的测定[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [11] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.15-2003 食品中镉的测定[S].北

京:中国标准出版社,2003.

- [12] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.123-2003 食品中铬的测定[S].北京:中国标准出版社,2003.
- [13] LEPRIA F G, CHAVESAE S, VIEIRAB M A, et al. Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques-A review[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2011, 46(3): 175-206.
- [14] BATISTA B L, RODRIGUES J L, NUNES J A, et al. Exploiting dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (DRC-ICP-MS) for sequential determination of trace elements in blood using a dilute-and-shoot procedure[J]. Anal Chim Acta, 2009, 639(1/2): 13-18.
- [15] XIE H L, HUANG K L, NIE X D, et al. Quantification of trace amounts of impurities in high purity cobalt by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rare Metals, 2007, 26(3): 286-293.
- [16] 谢华林,聂西度,梁逸曾.电感耦合等离子体质谱法测定蜂蜜中的微量元素[J].食品科技,2012,37(5):281-284.
- [17] DILIO S, VIOLANTE N, MAJORANI C, et al. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: still a challenge? A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 698(1/2): 6-13.
- [18] BEDNAR A J, KIRGAN R A, JONES W T. Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC-ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 632(1): 27-34.
- [19] 黄文琦,罗艳,黄一帆,等.电感耦合等离子体质谱法测定中药材中 8 种元素含量[J].药物分析杂志,2012,32(3):437-442.
- [20] GRINDLAY G, MORA J, GRAS L, et al. Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 691(1/2): 18-32.
- [21] 罗海英,阮文红,陈意光,等. ICP-MS 测定食品模拟物中的铅、砷、镉、镍、钴、锌[J].现代食品科技,2011,27(12):1527-1529.

(上接第 229 页)

威胁,有时甚至是毁灭性的损失,另外春季连阴雨与秋季“寒露风”天气正值水稻及农作物关键生长期阶段,这种灾害性天气的出现对株洲粮食生产的影响也很巨大。如历史上洪涝明显的年份 1965、1973、1982、1994、1995 年造成早稻大面积减产;严重春季连阴雨年份有 1977、1981、1983、1984、1991、2000 年,春季连阴雨对株洲早稻播种育秧及油菜壮籽均有很大的影响。“寒露风”天气影响株洲晚稻的抽穗扬花,造成不实粒数增加、产量下降。由此可见,气候变化对水稻产量的影响主要是极端气候事件造成的,平均气候状况的变化影响较小。

3.2.5 干旱对粮油作物产量的影响。干旱也是株洲常见的气象灾害,对株洲水稻及农作物影响较大,造成减产,影响品质。但据统计株洲历史上多次干旱对株洲粮油作物的影响小于洪涝的影响,特别是对株洲油菜生长与产量有利。如 2003 年株洲市干旱比较明显,但油菜却出现了罕见的丰产,增产率达 80%~100%。这与株洲的地理位置、地形地貌特点有关,与株洲农田小型水利建设有关,株洲农田小型水利建设比其他地区条件好,排全省第一或第二的水平。

4 结论

(1)近 54 年来株洲气温呈上升趋势,20 世纪 90 年代以来尤为明显;季、年平均气温的波动幅度有增大趋势,异常冷暖事件增多。

(2)株洲年降水量与各时段的降水量变化呈波动性,线性变化趋势不明显。从年代际来看,20 世纪 90 年代以前,降

水量总体略偏少,90 年代株洲降水呈增多趋势,进入 21 世纪以来,降水量又呈略减少趋势。株洲暴雨日数的变化呈增多的趋势。

(3)近 54 年株洲各种气象灾害频发,特别是 21 世纪以来,多种气象灾害事件发生呈现极端性。

(4)株洲气候变化对株洲粮食与油料生产均有较大的影响,主要表现在随着气温上升,粮油种植制度的适应性调整;气温上升、高温日数增多引发农作物病虫害增加均可以造成粮油作物的减产;各种气象灾害也影响株洲粮油作物的产量,特别是株洲主要气象灾害洪涝对粮油生产的影响最大;干旱对株洲粮油作物的减产并不明显,相反,一定程度的干旱对株洲油菜生产非常有利。

参考文献

- [1] 秦大河.气候变化:科学、影响和对策[M]//中国气象年鉴.北京:气象出版社,2004:119.
- [2] 丁一汇,戴晓苏.中国近百年来的温度变化[J].气象,1994,20(12):19-25.
- [3] 湖南省质量技术监督局.湖南省地方标准 DB43/T234-2004. ICS07.060 [S].2005
- [4] 潘志祥,廖玉芳,彭家栋,等.适应气候变化湖南战略研究[M].长沙:湖南大学出版社,2013.
- [5] 廖玉芳,宋忠华,赵福华,等.气候变化对湖南主要农作物种植结构的影响[J].中国农学通报,2010,26(24):276-286.
- [6] 李克勤.湖南粮油作物生产与气象[M].长沙:湖南科学技术出版社,2005.
- [7] 丁丽佳.潮州气候变化特征及其对农业生产的影响和对策[J].气象科技,2009,37(2):190-195.
- [8] 许信旺,孙满英,方宇媛.安徽省气候变化对水稻生产的影响及应对[J].农业环境科学学报,2011,30(9):1755-1763.