

电感耦合等离子体质谱法测定大米中几种重金属元素含量

卢伦, 赵凯, 吴晓芳, 徐坚琪, 沈群 (杭州市质量技术监督检测院, 浙江杭州 310019)

摘要 [目的] 快速准确测定大米中几种重金属元素含量, 为大米中的重金属污染情况研究提供参考。[方法] 采用微波消解法, 应用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术同时测定了大米中 Pb、As、Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Se 8 种元素的含量, 优化了测定条件。[结果] 试验表明, 该方法测定的大米中 8 种元素在线性范围内相关系数均大于 0.999 6, 检出限范围为 0.18~20.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 回收率为 91.6%~106.0%, 相对标准偏差为 0.5%~9.7%。[结论] 该方法具有简便、灵敏、准确的特点, 适用于大米中 Pb、As、Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Se 含量的检测。

关键词 大米; 电感耦合等离子体质谱法; 重金属

中图分类号 TS207.5⁺1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)33-0083-03

Determination of Several Heavy Metals Content in Rice by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LU Lun, ZHAO Kai, WU Xiao-fang et al (Hangzhou Institute of Calibration and Testing for Quality and Technical Supervision, Hangzhou, Zhejiang 310019)

Abstract [Objective] The aim was to determine several heavy metals content in rice rapidly and accurately, to provide reference for research on heavy metal pollution in rice. [Method] The content of lead, arsenic, cadmium, mercury, chromium, copper, zinc and selenium in rice were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with microwave digestion. The conditions for the determination of 8 elements were optimized. [Result] The results showed that the correlation coefficient of 8 elements in rice is greater than 0.999 6 in the linear range, the detection limit is 0.18-20.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the recovery rate is 91.6%-106.0%, the relative standard deviation is 0.5%-9.7%. [Conclusion] The method is simple, sensitive and accurate. It is suitable for the detection of the content of lead, arsenic, cadmium, mercury, chromium, copper, zinc and selenium in rice.

Key words Rice; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Heavy metal

食品安全是近年来的社会热点问题。大米作为我国大部分居民的主食, 其质量好坏关乎民众的身体健康, 因此一直是社会关注和政府监管的重点。大米中的 Pb、As、Cd、Hg、Cr 等重金属超标都是严重影响人民身体健康的有毒有害物质, 因此, 快速准确地测定大米中的重金属污染物非常重要。

目前, 根据 GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》和 GB 2715—2005《粮食卫生标准》中对检测方法的规定^[1-2], 测定 Pb、Cd、Cr 主要采用石墨炉原子吸收法, 测定 As 和 Hg 主要采用原子荧光法。与这些传统的检测方法相比, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法具有检出限低、线性动态范围宽、干扰少、适合极低浓度元素的同时测定等优点^[3]。笔者采用微波消解和 ICP-MS 法测定大米的 Pb、As、Cd、Hg、Cr, 考虑到在大米中 Cu 和 Zn 2 种元素存在很普遍, Se 也是一种重要的元素, 采用 ICP-MS 同时测定较便捷, 故采用该方法同时测定了上述 8 种元素的含量。

1 材料与与方法

1.1 材料 样品: 市售大米。主要仪器: Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪, 美国 Agilent 有限公司; BSA224S 电子天平, 赛多利斯公司; Multiwave 3000 OVEN 微波消解仪, 奥地利安东帕; MILLI-Q 超纯水器, Millipore 公司; BHW-09A 消解仪, 上海博通。

主要试剂: Pb、As、Cd、Cr、Cu、Zn、Se 混合溶液标准物质 (GBW081531) (1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$); Hg 单元素溶液标准物质 [GBW(E)080124] (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$); Li、Y、Ce、Tl、Co 质谱调谐液 (1 $\mu\text{g}/\text{L}$); Li、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi 混合内标溶液 (100 mg/L); 金标准溶液 (GBW08650) (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$); 大米生

物成分分析标准物质 (GBW10010); 硝酸 (优级纯), 德国 MERCK; 过氧化氢 (优级纯), 上海凌峰。

标准溶液: Pb、As、Cd、Cr、Cu、Zn、Se 混合溶液标准物质用 2% 硝酸溶液逐级稀释成浓度为 0、5、10、20、50、100、200 ng/mL 的标准系列溶液。Hg 单元素溶液标准物质用 2 mg/L 金标准溶液 (含 2% 硝酸) 逐级稀释成浓度为 0、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 ng/mL 的标准系列溶液 (临用前配制)。

内标溶液: Li、Sc、Ge、Rh、In、Tb、Lu、Bi 混合内标溶液 (100 mg/L) 用 2% 硝酸溶液逐级稀释成浓度 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合内标工作溶液。

1.2 ICP-MS 测定工作条件 用 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 Li、Y、Ce、Tl、Co 质谱调谐液对仪器进行调谐以满足其对灵敏度、氧化物、双电荷、背景值和轴分辨率等要求。优化的 ICP-MS 工作参数见表 1。

1.3 样品处理 取适量大米粉碎并混匀, 准确称取 0.5 g 样品于消解罐中, 加入硝酸 6 mL, 在控温消解仪上预消解 2 h, 加入 2 mL 过氧化氢, 安装好消解罐置微波消解仪内, 按表 2 程序消解。消解完成后冷却至室温。取出消解罐, 用少量水冲洗上盖内壁于消解罐中, 将消解罐置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至溶液剩余约 1 mL 时, 用少量水洗涤消解罐, 转移消化液并定容至 50 mL 的容量瓶中混匀备用, 同时做试剂空白。

使用 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的在线内标溶液, 在优化的条件下将标准系列溶液、试剂空白和样品溶液注入电感耦合等离子质谱仪, 测得相应元素的信号响应值。标准系列溶液以相应元素的浓度为横坐标, 以相应元素与内标元素响应值的比值为纵坐标, 由仪器软件绘制标准曲线。样品溶液中待测元素浓度由标准曲线计算得出。

作者简介 卢伦 (1989-), 男, 浙江杭州人, 助理工程师, 从事化学分析研究。

收稿日期 2016-09-28

表1 ICP-MS仪器的工作参数
Table 1 The operation parameters for ICP-MS

工作参数 Working parameter	设定值 Setting value	工作参数 Working parameter	设定值 Setting value
PF 功率 PF power	1 300 W	采样锥 Sampling cone	镍锥
等离子体气流量 Plasma gas flow	15 L/min	截取锥 Skimmer cone	镍锥
载气流量 Carrier gas flow	1.0 L/min	采样深度 Sampling depth	8 mm
辅助气流量 Auxiliary gas flow	0.9 L/min	$^{156}\text{CeO}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$	1.0%
雾化温度 Atomization temperature	2 °C	$^{70}\text{Ce}^{2+} / ^{140}\text{Ce}^+$	1.3%
蠕动泵 Peristaltic pump	0.2 r/min	数据采集方式 Data collection method	全定量
样品提升速率 Sample lifting rate	0.5 mL/min		

表2 微波消解程序
Table 2 Microwave digestion procedure

步骤 Step	升温时间 Heating up time//min	设定温度 Setting tem- perature//°C	恒温时间 Constant temperature time//min
1	5	100	5
2	5	130	5
3	5	160	10
4	5	190	10

2 结果与分析

2.1 前处理方法的选择

2.1.1 消解体系的选择。试验中通常使用的消解体系有：硝酸、盐酸、硝酸-过氧化氢、硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸等。如果使用硝酸-高氯酸体系在高温高压的消解环境下有一定的危险性，如果使用盐酸作为消解试剂会引入大量氯离子干扰测定。考虑到消解对象为植物源性样品，亦可不使用硫酸。硝酸作为一种强氧化性酸，在微波高压下其氧化性增强，可以有效分解大米样品中的有机物，并且硝酸中含有的氮、氢和氧3种元素在等离子体所夹带的气体中均含有，不会再引入新的多原子离子干扰^[4]。过氧化氢是一种强氧化剂，与硝酸混合使用可以增强消解能力并且加快反应。因此该试验以硝酸-过氧化氢消解体系对样品进行消解。

2.1.2 消解试剂用量。消解试剂用量过多会导致消解过程中密闭消解罐内产生的气体增多，使压力过大造成泄压，从而造成待测元素的损失，并且增加危险性和赶酸时间。消解试剂太少则无法将样品消解完全。综合以上因素，该试验选择6 mL硝酸和2 mL过氧化氢进行消解。

2.1.3 消解温度。温度是影响消解效果最主要的因素，随着温度升高，消解效果增强，但温度过高存在消解罐泄压和酸气外泄待测元素损失的风险，并使消解过程的危险性增加，同时也影响消解罐的使用寿命。试验分别选择最高温度170、190和210 °C对大米样品进行消解，发现当温度为170 °C，即使延长恒温时间，样品仍有未消解残渣；当温度为190和210 °C时，随着恒温时间的延长，样品均可完全消解。根据在完全消解试样的情况下尽量采用较低温度的原则，该试验最终选择的最高温度为190 °C。

2.1.4 消解时间。影响消解另外一个重要的参数就是消解

升温时间和恒温时间。升温程序过快会在消解过程中产生大量的二氧化碳和氮氧化物，导致消解罐内压力迅速增高，气体外泄造成待测元素损失，因此设置梯度升温的程序使消解罐内的气体有缓冲降压的时间，消除压力过大对消解的影响。在硝酸-过氧化氢消解体系和190 °C的最高温度下，试验比较了恒温时间为5、10、20 min的消解情况。结果表明，当恒温时间为5 min时样品消解未完全；当恒温时间为10和20 min时样品消解完全，消解液澄清透明。因此，选择最终温度的恒温时间为10 min。

2.2 干扰与消除 在ICP-MS分析过程中主要存在质谱干扰和非质谱干扰^[5]。质谱干扰主要有同量异位素、多原子离子、双电荷离子、氧化物等干扰。该试验采用氦气碰撞池，通过优化仪器的工作条件，选择丰度大、干扰少的测定同位素以及使用EPA200.8标准干扰校正方程来消除质谱干扰。非质谱干扰主要来自信号漂移和样品基体，利用在线加入内标可以有效消除干扰。根据内标元素的选择原则，选用质量数和电离能与待测元素比较接近的内标元素。仪器工作条件见表1，同位素和内标元素的选择见表3。

表3 测定同位素、内标元素和积分时间

Table 3 Measurement isotopes, internal standard elements and integration time

元素 Element	测定同位素 Measurement isotopes	内标元素 Internal standard elements	积分时间 Integration time//s
Pb	^{208}Pb	^{209}Bi	0.3
As	^{75}As	^{72}Ge	1.0
Cd	^{111}Cd	^{103}Rh	0.5
Cr	^{52}Cr	^{45}Sc	1.0
Hg	^{202}Hg	^{209}Bi	2.0
Cu	^{63}Cu	^{72}Ge	0.6
Zn	^{66}Zn	^{72}Ge	0.6
Se	^{78}Se	^{72}Ge	2.0

2.3 标准曲线与检出限 Pb、As、Cd、Cr、Cu、Zn、Se标准曲线线性范围为0~200 ng/mL，Hg标准曲线线性范围为0~10 ng/mL，线性相关系数均大于0.999。工作曲线方程见表4。在选定的仪器工作条件下，对样品的消解试剂空白平行测定11次，以3倍测定结果的标准偏差所对应的浓度计算各元素的方法检出限，结果见表4。

表 4 标准曲线和检出限

Table 4 Calibration curve and limit of detection (LOD)

元素 Element	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	方法检出限 Method detection limit// $\mu\text{g}/\text{kg}$
Pb	$y = 0.0052x + 4.26E - 004$	0.9998	0.51
As	$y = 0.0047x + 1.8673E - 004$	0.9999	1.80
Cd	$y = 5.1095E - 004x + 1.3486E - 006$	0.9998	0.18
Cr	$y = 0.0405x + 0.0036$	0.9998	1.60
Hg	$y = 0.0073x + 2.5329E - 005$	0.9996	0.86
Cu	$y = 0.0618x + 0.0669$	0.9998	10.00
Zn	$y = 0.0070x + 0.0143$	0.9998	20.00
Se	$y = 2.5539E - 004x + 5.2102E - 005$	0.9999	20.00

2.4 加标回收及精密度试验 选择 1 份合适的大米样品,在同一测试条件下,进行实验室内的重复性试验($n = 6$),测定其中的 Pb、As、Cd、Cr、Hg、Cu、Zn 和 As 含量,并根据测定结果计算相对标准偏差,其相对标准偏差在 0.5% ~ 9.7%,结果见表 5。

对同一份大米样品进行加标回收试验,分别添加 3 个不同浓度水平的标准溶液,测定其加标后的 Pb、As、Cd、Cr、Hg、Cu、Zn 和 As 含量,并根据测定结果计算加标回收率,其加标回收率在 91.6% ~ 106.0%,结果见表 6。

表 5 精密度试验结果($n = 6$)

Table 5 The result of precision test

元素 Element	测定值 Measured value//mg/kg						平均值 Mean//mg/kg	RSD//%
	重复 1 Repetition 1	重复 2 Repetition 2	重复 3 Repetition 3	重复 4 Repetition 4	重复 5 Repetition 5	重复 6 Repetition 6		
Pb	0.0650	0.0630	0.0660	0.0630	0.0620	0.0640	0.0640	2.3
As	0.0820	0.0840	0.0800	0.0830	0.0810	0.0840	0.0820	2.0
Cd	0.0059	0.0063	0.0062	0.0060	0.0062	0.0065	0.0062	3.4
Cr	0.1250	0.1220	0.1280	0.1240	0.1260	0.1230	0.1250	1.7
Hg	0.0110	0.0100	0.0090	0.0120	0.0110	0.0110	0.0110	9.7
Cu	3.3400	3.3800	3.3600	3.3900	3.3700	3.3500	3.3600	0.6
Zn	5.8800	5.9400	5.9000	5.8600	5.8700	5.9100	5.8900	0.5
Se	0.1020	0.1050	0.1040	0.1080	0.1100	0.1060	0.1060	2.7

表 6 回收率试验结果

Table 6 The result of recovery test

元素 Element	本底值 Background value//mg/kg	加标量 Added amount mg/kg	测定值 Measured value//mg/kg	回收率 Recovery rate//%
Pb	0.0640	0.05	0.1160	104.0
		0.10	0.1650	101.0
		0.20	0.2610	98.5
As	0.0820	0.05	0.1350	106.0
		0.10	0.1830	101.0
		0.20	0.2830	100.5
Cd	0.0062	0.05	0.0520	91.6
		0.10	0.1048	98.8
		0.20	0.2030	98.4
Cr	0.1250	0.05	0.1720	94.0
		0.10	0.2200	95.0
		0.20	0.3220	98.5
Hg	0.0110	0.05	0.0620	102.0
		0.10	0.1140	103.0
		0.20	0.2180	103.5
Cu	3.3600	2.50	5.8300	98.8
		5.00	8.3100	99.0
		10.00	13.3000	99.4
Zn	5.8900	2.50	8.4100	100.8
		5.00	10.9500	101.2
		10.00	15.8600	99.7
Se	0.1060	0.05	0.1550	98.0
		0.10	0.2050	99.0
		0.20	0.3030	98.5

2.5 方法准确性 采用大米标准物质(GBW10010)作为参考来评价方法的准确度,测定结果见表 7。由表 7 可见,测定结果均在标准值范围内,表明该方法准确可靠。

表 7 标准物质测定结果

Table 7 The measured result of standard materials mg/kg

元素 Element	标准值 Standard value	测定值 Measured value
Pb	0.0800 \pm 0.0300	0.1000
As	0.1020 \pm 0.0080	0.1040
Cd	0.0870 \pm 0.0050	0.0850
Cr	(0.0900)	0.0900
Hg	0.0053 \pm 0.0005	0.0056
Cu	4.9000 \pm 0.3000	4.7000
Zn	23.0000 \pm 2.0000	23.0000
Se	0.0610 \pm 0.0150	0.0590

2.6 实际样品测定 按照上述优化的试验方法对市售的 5 批次大米进行检测,结果见表 8。由表 8 可见,有 1 批次大米 Cd 和 Cu 含量超标,其他批次样品都符合我国卫生标准要求。

表 2 藤茶泡水前后乙醇提取物抗真菌活性

Table 2 Anti-fungi activity of the ethanol extracts of *A. grossedentata* before and after soaking in waer

样品 Sample	抑制率 Inhibition rate // %		
	葡萄白腐病菌 <i>Coniothyrium diplodiella</i>	灰葡萄孢霉 <i>Botrytis cinerea</i>	胶孢炭疽菌 <i>Colletotrichum gloeosporioides</i>
泡水前乙醇提取物 Ethanol extract before soaking in water	75.5	82.8	30.3
泡水后乙醇提取物 Ethanol extract after soaking in water	49.0	55.5	13.3
制霉菌素 Nystatin	87.1	93.8	90.0

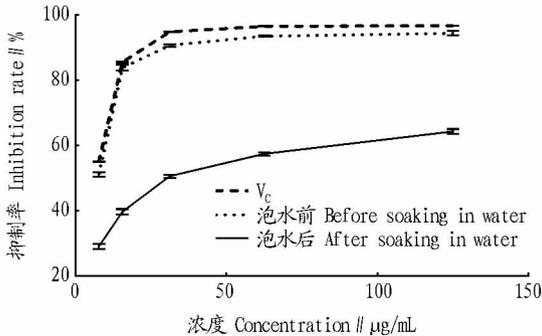


图 2 藤茶泡水前后乙醇提取物的 DPPH 自由基清除活性

Fig. 2 DPPH radical scavenging ability of the ethanol extract of *Ampelopsis grossedentata* before and after soaking in water

3 结论

比较藤茶泡水前后乙醇提取物的抗菌活性和抗氧化活性发现,藤茶泡水前后乙醇提取物的多酚含量分别为 168 和 56 kg/g;藤茶泡水前乙醇提取物对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、灰葡萄孢霉、胶孢炭疽菌和葡萄白腐病菌均有抑制作用,泡水后的乙醇提取物对枯草芽孢杆菌不再有抑制作用,对其他 5 种菌仍有抑制活性但活性均有不同程度的降低;藤茶泡水前乙醇提取物的 DPPH 清除活性 IC_{50} 分别为 5.09 和 36.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。表明藤茶泡水后的乙醇提取物仍

具有一定的抗菌和抗氧化活性。

参考文献

- [1] 吴瑛,吴彬,万婧,等. 藤茶提取物改善 2 型糖尿病大鼠胰岛素抵抗的作用[J]. 第三军医大学学报,2015,37(5):454-458.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社,1998:48.
- [3] 熊璞,姚茂君,肖凯军. 藤茶中二氢杨梅素的提取工艺研究[J]. 现代食品科技,2009,25(8):907-910.
- [4] MATSUMOTO T,TAHARA S. Ampelopsin, a major antifungal constituent from *Salix sachalinensis*, and its methyl ethers[J]. Journal of the agricultural chemical society of Japan,2001,75(6):659-668.
- [5] 刘畅,邓璞,刘小英,等. 藤茶生物活性成分及其制备工艺研究进展[J]. 食品工业,2015,36(4):233-237.
- [6] 欧贤红,叶勇,黄秋洁,等. 藤茶抗氧化活性研究[J]. 天然产物研究与开发,2013,25(25):245-248.
- [7] 丁友昌. 藤茶总多酚的提取及其抗氧化活性研究[J]. 中国公共卫生,1998,14(9):573.
- [8] 曾春晖,杨柯,林启云,等. 广西藤茶提取物 APS 抗菌机制研究[J]. 山东中医杂志,2007,26(6):415-417.
- [9] 曾春晖,杨柯,徐明光,等. 广西藤茶总黄酮对金黄色葡萄球菌抗菌机制研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(10):249-252.
- [10] 胡君萍,杨建华,王新玲,等. 新疆沙枣果实不同部位总酚的含量测定[J]. 食品科学,2010,31(6):220-222.
- [11] 方中达. 植物研究方法[M]. 北京:中国农业出版社,1998:179-210.
- [12] LIU K,WANG J,ZHAO L, et al. Anticancer, antioxidant and antibiotic activities of mushroom *Ramaria flava* [J]. Food and chemical toxicology, 2013,58:375-380.
- [13] 聂健,杨水莲,莫美华,等. 7 种不同来源灵芝热水提取物体外抗氧化活性研究[J]. 安徽农业科学,2016,44(18):134-136,174.
- [14] TEPE B,SOKMEN M,AKPULAT H A, et al. In vitro antioxidant activities of the methanol extracts of five *Allium* species from Turkey [J]. Food chemistry,2005,92(1):89-92.

(上接第 85 页)

表 8 样品测定结果
Table 8 The result of sample test

样品批次 Sample batch	Pb	As	Cd	Cr	Hg	Cu	Zn	Se
1	0.082	0.103	0.025	0.049	0.005	4.6	18.9	ND
2	0.067	0.054	0.072	0.083	0.010	5.9	10.6	0.114
3	0.153	0.078	0.231	0.135	0.009	12.3	15.2	0.090
4	0.190	0.156	0.054	0.166	ND	2.6	24.8	ND
5	0.071	0.095	0.011	0.102	0.008	9.8	8.7	0.086

注:ND 表示未检出。

Note: ND stands for not detected.

3 结论

该试验采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定大米中的 Pb、As、Cd、Cr、Hg、Cu、Zn 和 Se 8 种元素含量,具有简便快速、线性范围宽和准确可靠的优点,适用于大米中 Pb、As、Cd、Cr、Hg、Cu、Zn 和 Se 元素含量的检测。对 5 批次市售大米的检测结果表明,该地区市售大米主要表现出对 Cd 和 Cu 的富集。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. 食品中污染物限量:GB 2762—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [2] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 粮食卫生标准:GB 2715—2005[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [3] 王英锋,施燕支,张华,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物塑料中的铅、镉、汞、铬、砷[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(1):191-194.
- [4] 石杰,李力,胡清源,等. ICP-MS 法同时测定烟草中的铬、镍、砷、硒、镉、汞、铅[J]. 烟草科技,2006(12):29-34,37.
- [5] 赵小学,赵宗生,王玲玲,等. 微波 ICP-MS 联用快速测定小麦中砷、镉和铅[J]. 中国测试,2014,40(6):42-44.