

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定运动员食品中铅、砷、镉、铜

刘丽萍, 毛 红, 张妮娜, 张 勐, 沙博郁

(北京市疾病预防控制中心, 北京 100013)

摘要: 以 Sc、Ge、In、Bi 作内标, 采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定运动员食品中铅、砷、镉、铜。实验表明, 方法的线性范围宽, 线性相关系数均大于 0.999。样品的加标回收率均在 88.5%~107.5%, 相对标准偏差均在 5.0%之内。测定了 GBW08503b、NBS1568、GBW08571 标准参考物质中上述元素, 测定值均在标准值范围内。该方法简单、快速、灵敏、准确, 适用于运动员食品中铅、砷、镉、铜含量的分析。

关键词: ICP-MS; 运动员食品; 铜; 砷; 镉; 铅

中图分类号: O657.63; O614 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2006)02-90-04

Determination of Copper, Arsenic, Cadmium, Lead in Athletic Food by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LIU Li-ping, MAO Hong, ZHANG Ni-na, ZHANG Meng, SHA Bo-yu

(Beijing Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100013, China)

Abstract: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied to determine copper, arsenic, cadmium, lead in athletic food using Sc, Ge, In, Bi as internal standard. The linear correlation factor for four elements are good ($r > 0.999$). Recoveries of spiked samples were in the range of 88.5%-107.5% and precision was fine, and RSD is lower than 5.0%. The results showed close agreement with the reference values in three standard reference materials of GBW08503b, NBS1568, GBW08571. It indicated that the method is simple, sensitive, accurate and short of analytical cycle, which can meet the demand for the determining copper, arsenic, cadmium, lead in athletic food.

Key words: copper; arsenic; cadmium; lead; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); athletic food

镉、铅、砷、铜等重金属对食品的污染是当今对人类健康威胁最大的十大食品污染物质之一, 控制污染是运动员食品安全保障的重要环节。我国对食品中的金属污染物制定了相应的卫生标准和检验方法^[1], 对运动员食品也有相应的卫

生标准。以往对于食品中铜采用火焰原子吸收法测定, 镉、铅采用石墨炉原子吸收法测定, 砷采用氢化物原子荧光法测定。为了缩短检测时间, 提高检测水平, 本研究采用电感耦合等离子体质谱法同时测定运动员食品中铜、砷、镉、铅的含

量。根据不同样品基质选用不同的样品预处理方法,优化最佳的实验条件,采用内标及干扰方程校正干扰,经过对方法检出限、精密度、准确度等的实验研究,建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定运动员食品中铜、砷、镉、铅的方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

电感耦合等离子体质谱仪:Agilent 7500a,美国 Agilent 公司产品,配有 Barbinton 雾化器;微波消解炉:美国 CEM 公司产品,MARS5;Milli plus 2150 型超纯水处理系统。

1.2 主要材料与试剂

超纯水:电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$;硝酸($\rho_{20}=1.42\text{ g/mL}$):优级纯; $\varphi=1\%$ HNO_3 ;标准贮备液:铜、铅、镉、砷 $[\rho=100.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$:购于国家标准物质研究中心;混合标准液:分别取一定量的各元素标准储备液置于 100 mL 容量瓶中,用 1% HNO_3 逐级稀释为以下混合溶液浓度,铜、砷、镉、铅 $[\rho=1.0\text{ }\mu\text{g/mL}]$;质谱调谐液:Li、Y、Ce、Ti、Co,质量浓度为 10 ng/mL ,购于 Agilent 公司;内标溶液:Sc、Ge、In、Bi,质量浓度为 $10\text{ }\mu\text{g/mL}$,使用前用 1% HNO_3 稀释为 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品预处理

(1)微波消解。对于蔬菜、水果等含水分多的样品,一般称取 $2.0\sim4.0\text{ g}$ 样品于消解罐中,加入 5 mL 硝酸;对于粮食、肉类等样品,一般称取 $0.4\sim1.0\text{ g}$ 样品于消解罐中,加入 5 mL 硝酸、 5 mL 超纯水。盖好安全阀,将消解罐放入微波炉中,设置最佳的微波消解程序进行消解,消解完全后用纯水将消解液转移至 25 mL 比色管中,定容至刻度,摇匀备用。微波消解程序参

数见表 1。

(2)湿法消解。对于蔬菜、水果等植物性样品及谷物类样品,固体样品称取 $1\sim2.5\text{ g}$,液体样品称取 $5\sim10\text{ g}$ (或 mL),置于锥形瓶中,同时做两份空白试剂。加入 10 mL 硝酸,3 粒玻璃珠,放置过夜。次日置电热板上加热消化。在消化过程中,可适当补加硝酸,继续消化至冒白烟使样品消化完全,消化液呈淡黄色或无色,取下冷却,用纯水将消化液转移至 25 mL 比色管中,定容至刻度,摇匀备用。

1.3.2 仪器参考条件 使用调谐液调整仪器各项指标,使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标达到测定要求。仪器主要参数:RF 功率 $1\text{ }280\text{ W}$;载气流速 1.14 L/min ;采样深度 7 mm ;雾化室温度: $2\text{ }^{\circ}\text{C}$;Ni 采样锥。

1.3.3 标准系列配制 吸取混合标准溶液,用 1% HNO_3 配制铜、砷、镉、铅含量分别为 0.0 、 1.0 、 5.0 、 10.0 、 50.0 、 100.0 、 $200.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 的标准系列溶液。

1.3.4 测定 开机,当仪器真空度达到要求时,用调谐液调整仪器各项指标,使仪器各项指标达到测定要求。编辑测定方法、干扰方程及选择各测定元素,引入在线内标,观测内标灵敏度、调 P/A 指标,符合要求后,将空白试剂、标准系列、样品溶液分别引入仪器。选择各元素内标,选择各标准,输入各参数,绘制标准曲线、根据回归方程分别计算出样品中铜、砷、镉、铅元素的浓度。

1.3.5 计算

$$x=\frac{(C-C_0)\times V}{M\times 1\,000}$$

式中: x —样品中铜、砷、镉、铅的含量, mg/kg (或 mg/L); C —样品消化液中铜、砷、镉、铅的测定浓度, ng/mL ; C_0 —样品空白消化液浓度, ng/mL ; V —样品消化液总体积, mL ; M —样品质量(或体积), g (或 mL)。

表 1 微波消解参数
Table 1 Microwave digestion operating parameters

步骤 Step	功率 Power		爬坡时间 Ramp	压力 P/MPa	控制温度 Control $t/^{\circ}\text{C}$	保持 Hold
1	1 200 W	100 %	5 min	3.447 5	120	5 min
2	1 200 W	100 %	6 min	3.447 5	160	10 min

2 结果与讨论

2.1 干扰及消除

通常 ICP-MS 的干扰分为质谱干扰和非质谱干扰。

质谱干扰主要有同量异位素、多原子、双电荷离子等干扰,本工作采用最优化仪器条件和干扰校正方程等方法校正干扰。如砷、镉、铅的干扰校正方程为(I 为强度):

$$I(^{75}\text{As}) = I(^{75}\text{As}) - 3.127 \times I(^{77}\text{M}) + 2.736 \times I(^{82}\text{M}) - 2.760 \times I(^{83}\text{M})$$

$$I(^{111}\text{Cd}) = I(^{111}\text{M}) - 1.073 \times I(^{108}\text{M}) + 0.764 \times I(^{106}\text{M})$$

$$I(^{208}\text{Pb}) = I(^{208}\text{Pb}) + I(^{207}\text{M}) + I(^{206}\text{M})$$

非质谱干扰主要源于样品基体,克服基体效应最有效的方法是进行元素分离,采用内标校正或标准加入法也能收到良好效果,稀释样品可明显降低基体的影响。对于食品样品采用内标校正法克服基体效应。通过在线加入内标溶液监测信号变动情况,用内标法定量,可有效克服仪器的漂移,保证测量的准确性。内标选择原则:内标元素在样品中不存在,与所测元素的质量数

尽量相近,电离能尽量相近,沸点相近^[2]。根据内标选择原则,选择了铜、砷、镉、铅相应的内标元素,见表 2。

2.2 线性范围及检出限

ICP-MS 线性范围很宽,线性动态范围高达 9 个数量级。考虑到食品样品中各元素的含量情况,选用适量的线性工作范围作标准曲线,其线性相关系数均在 0.999 以上。根据测定检出限的方法,分别测定铜、砷、镉、铅的检出限。结果见表 2。

2.3 精密度

选一个含有 Cu、As、Cd、Pb 的海产品,平行制备 7 个样品,采用微波消解方法处理后,测定样品中 Cu、As、Cd、Pb 的含量,计算相对标准偏差(RSD),结果均在 5.0%以内(见表 3)。

2.4 回收率

在一样品中加入一定浓度的铜、砷、镉、铅标准溶液,采用微波消解方法处理后,测定样品的加标回收率,回收率均在 88.5%~107.5%之间。结果列于表 4。

表 2 方法检出限

Table 2 Detection limit for 4 elements in athletic food by ICP-MS

元素	m/z	内标元素	方法检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性工作范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	线性相关系数 r
Cu	63	^{45}Sc	0.06	0~200	0.999 3
As	75	^{72}Ge	0.09	0~200	0.999 8
Cd	111	^{115}In	0.03	0~200	0.999 9
Pb	208	^{209}Bi	0.08	0~200	0.999 9

表 3 方法精密度

Table 3 Precision for 4 elements in athletic food by ICP-MS

元素	测定值($n=7$) / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	平均值 X / $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	RSD/%
Cu	7.65,7.61,8.01,8.03,7.13,7.07,7.56	7.58	4.98
As	6.41,6.37,6.52,6.61,6.56,6.49,6.50	6.49	1.27
Cd	4.19,4.13,4.16,4.15,4.13,4.10,4.25	4.16	1.18
Pb	1.46,1.44,1.42,1.44,1.58,1.52,1.50	1.48	3.82

表 4 方法加标回收率

Table 4 Recoveries of spiked samples for 4 elements in athletic food by ICP-MS

元素	本底值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%	加标值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%
Cu	78.4	20.0	96.4	90.0	40.0	117.5	97.8
As	65.7	20.0	83.4	88.5	40.0	104.6	97.2
Cd	39.8	20.0	57.6	89.0	40.0	77.8	95.0
Pb	20.0	20.0	41.0	105.0	40.0	63.0	107.5

2.5 标准物质测定

采用微波消解处理标准物质,测定了小麦粉标准物质(GBW08503b)、大米粉标准物质(NBS1568)、贻贝标准物质(GBW08571)中铜、砷、镉、铅的浓度,测定值均在标准值范围内,结果列于表 5。

表 5 标准物质测定结果($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 5 Results of elements in standard reference materials determined by ICP-MS ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

标准物质	元素	标准值	测定值
大米粉 NBS1568 ($n=3$)	Cu	2.2 ± 0.3	2.2 ± 0.2
	Cd	0.029 ± 0.004	0.030 ± 0.003
	As	0.41 ± 0.05	0.38 ± 0.02
贻贝 GBW08571 ($n=7$)	Cu	7.7 ± 0.9	7.9 ± 0.1
	Pb	1.96 ± 0.09	1.90 ± 0.06
	Cd	4.5 ± 0.5	4.1 ± 0.1
小麦粉 GBW08503b ($n=7$)	As	6.1 ± 1.1	6.0 ± 0.2
	Cu	3.98 ± 0.43	3.61 ± 0.11
	Pb	0.34 ± 0.13	0.27 ± 0.02
	Cd	0.15 ± 0.04	0.14 ± 0.01
	As	0.32 ± 0.07	0.32 ± 0.02

2.6 实际样品的测定

对于谷类、植物性样品既可采用湿法消解,也可采用微波消解,而对于动物性样品如肉类、海产品宜采用微波消解处理样品。因动物性样品中含有大量脂肪、蛋白质,在湿法消解时仅用硝酸消解样品,样品消解不完全,若加入高氯酸,其中的氯离子又对砷、镉的测定带来干扰。我实验室采用微波消解处理多个运动员食品,采用

ICP-MS 方法同时测定其中铜、砷、镉、铅的含量,实验结果表明所测定的运动员食品中铜、砷、镉、铅的含量均小于卫生标准,符合食品安全要求,但其中个别海产品中砷的含量较高,个别猪肉、花生米中镉的含量较高,个别腌制禽蛋类食品中铅的含量较高,接近卫生标准。

3 结论

建立了 ICP-MS 法同时测定运动员食品中铜、砷、镉、铅的方法,优化了实验条件,选择相应的内标,测定了小麦粉标准物质(GBW08503b)、大米粉标准物质(NBS1568)、贻贝标准物质(GBW08571)中铜、砷、镉、铅的含量,测定值均在标准值范围以内。测定含铜、砷、镉、铅的海产品样品 7 次,相对标准偏差均在 5.0% 以内。在一样品中加入一定浓度的标准溶液,铜、砷、镉、铅的加标回收率均在 88.5%~107.5% 之间。本研究采用干扰方程、内标方法校正干扰,经线性范围、检出限、精密度、加标回收、标准参考物测定等实验证明该方法线性范围宽、精密度好、准确性好,快速、灵敏,适用于运动员食品中铜、砷、镉、铅含量的测定。

参考文献:

[1] 杨惠芬,李明元,沈文. GB/T5009-1196 食品卫生理化检验标准手册[M]. 北京:中国标准出版社,1998:86-133.

[2] K. E. 贾维斯,A. L. 格雷,R. S. 霍克. 电感耦合等离子体质谱手册[M]. 尹明,李冰译. 北京:原子能出版社. 1997:7-103.