



# 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法 测定动植物源食品中有害元素 铅、砷、镉、汞、铜的含量

戴 骐, 吴艳燕, 张 伟, 马 超, 俞 俊, 韩 杨

(浙江省检验检疫科学技术研究院, 浙江省食品安全重点实验室, 杭州 310012)

**摘要:** 建立了电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定食品中 Pb、As、Cd、Hg、Cu 5 种元素的方法。样品经微波消解后, 直接用 ICP-MS 同时测定上述 5 种元素, 结果 5 种元素的检出限分别在 8~80 ng/L 之间; 线性良好, 线性相关系数均为  $r \geq 0.999$ ; 精密度  $RSD < 3.35\%$ ; 回收率在 82.49%~103.15% 之间; 对不同食品类型的标准物质 GBW 10016、GBW 08517、GBW 10010、GBW 08552 进行测定, 结果令人满意。方法操作简便、分析速度快、灵敏度高, 各项分析性能指标均达到要求, 适用于动植物源食品中有害元素的测定。

**关键词:** 微波消解; ICP-MS; 动植物源食品; 有害元素铅、砷、镉、汞、铜

中图分类号: TS 207.5

文献标志码: A

文章编号: 1005-9989(2009)12-0315-03

## Determination of harmful elements Pb, As, Cd, Hg, Cu in Animal and plant origin food by inductively coupled plasma-MS spectrometry

DAI Qi, WU Yan-yan, ZHANG Wei, MA Chao, YU Jun, HAN Yang

(Zhejiang Academy of Science and Technology for Inspection & Quarantine, Key Laboratory of Food Safety of Zhejiang Province, Hangzhou 310012)

**Abstract:** A method for determination of Pb, As, Cd, Hg, Cu in animal and plant origin food by ICP-MS was established. The five elements were detected simultaneously after the samples digested by microwave digestion. The detection limits of these elements range from 8 ng/L to 80 ng/L, linear correlation  $r \geq 0.999$ . The precision was  $RSD < 3.35\%$ , and recoveries of samples were of the range 82.49%~103.15%. The results showed close agreement with the reference values in different kinds of food standard materials of GBW 10016, GBW 08517, GBW 10010, GBW 08552, and the results was fine. This method is simple, fast, high sensitivity, which can meet the demand for harmful element analysis in animal and plant origin food.

**Key words:** microwave digestion; ICP-MS; animal and plant origin food; harmful elements Pb, As, Cd, Hg, Cu

我国对动植物源食品中重金属有严格的限量标准。但是, 目前对各元素的测定, 往往采用单

一元素测定法, 手续繁琐, 分析时间长。微波消解 - 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时测定

收稿日期: 2009-03-09

基金项目: 浙江省国境安全检验检疫科技创新服务平台项目(2006C17014)。

作者简介: 戴骐(1966—), 男, 高级工程师。





食品中的 Pb、As、Cd、Hg、Cu，操作简单、快速、基体干扰少，准确度、灵敏度高，结果可靠，已成为近年来元素分析的重要手段<sup>[1-2]</sup>。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Varian 820 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪：美国瓦里安公司；Milli-Q Gradient 纯水处理系统：法国 Millipore 公司；MARS 微波消解仪：美国 CEM 公司。

多元素标准溶液：100 mg/L，GSB04-1767-2004(国家有色金属及电子材料分析测试中心)，以 1%硝酸为介质，临用时逐级稀释。质谱最佳化调谐液：10 mg/L(Varian 公司)，仪器普通灵敏度条件优化需用浓度为 5 μg/L 的调谐液(1% 硝酸为介质)。硝酸(GR)，30%过氧化氢(GR)；超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

表 1 ICP-MS 仪器工作参数

项目	工作参数
等离子流(Plasma Flow)	18 L/min
辅助气体流量(Auxiliary Flow)	1.8 L/min
冷却气体流量(Sheath Gas)	0.17 L/min
载气流量(Nebulizer Flow)	0.96 L/min
采样深度(Sampling Depth)	7.5 mm
等离子体 RF 功率(RF Power)	1.4 kW
进样稳定时间(Stabilization delay)	20 s
一级提取透镜(First Extraction Lens)	-2 V
二级提取透镜(Second Extraction Lens)	-171 V
三级提取透镜(Third Extraction Lens)	-200 V
转角透镜(Corner Lens)	-220 V
泵速(Pump Rate)	4 r/min
点数(Points per peak)	1
扫描次数(Scans)	30
重复次数(Replicates)	5
测量时间(acquisition time)	0.43 s

1.2 仪器工作参数

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理 称取约 0.2~0.5 g 样品，精确至 0.1 mg，置于消解罐内，加 4 mL 硝酸和 2 mL 过氧化氢，浸泡 0.5 h，放入微波消解仪进行消化，消化程序见表 2。冷却至室温后，放置于电脑控温

表 2 微波消化程序

步骤	工作功率/W	升温时间/min	到达温度/℃	保持时间/min
1	1600	5	120	2
2	1600	8	195	25

加热器中进行赶酸，赶至余酸量 <1 mL。用高纯水将消解液移至 25 mL 容量瓶，定容，消解液呈澄清黄色或无色。摇匀备用，同时做试剂空白。

1.3.2 测定方法 首先进行方法优化工作，优化等离子体和离子透镜参数，包括气体流量、进样泵速、采样深度和等离子体的 RF 功率以及离子透镜电压。所有的这些设置将对灵敏度、干扰、噪声和背景水平产生重要的影响。

1.3.3 样品测定 按表 1 的仪器工作参数，将标准系列、试剂空白、样品溶液分别引入 ICP-MS 进行测定，由工作站软件分析数据，绘制标准曲线，计算样品含量。

2 结果与讨论

2.1 样品消解方法的选择

用微波消解样品消化完全，试剂用量少，空白值低。在升温、升压条件下，全封闭式消解使待测元素可无损失，同时减少了对环境的污染，提高了工作效率和结果的准确率。

2.2 酸度对测定的影响

不同浓度无机酸将导致试液物理性质的变化，影响测定的灵敏度。我们通过选用 1%、4%、8%、12%、16%、20%的介质硝酸浓度，以 5 μg/L 元素标准体系研究酸度对测定的影响。如图 1，结果表明 As、Pb、Cd、Hg 在硝酸浓度 4%~20%信号变化不大，对于 Cu 元素酸度变大信号逐渐降低。考虑到酸度增强对仪器的损害比较大，我们将酸度一般控制在 4%，满足检测要求。

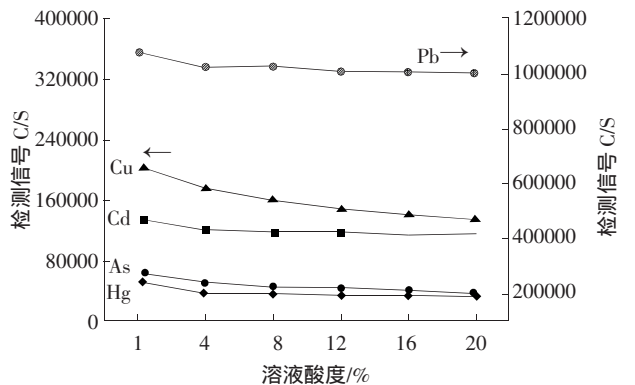


图 1 不同酸度对测定的影响

2.3 方法的检测性能

2.3.1 工作曲线 线性范围与相关系数(见表 3)：本方法在线性范围为 Hg：0~10 μg/L；As、Cd、Cu 0~50 μg/L；Pb：0~40 μg/L，各元素呈良好线性关系，相关系数 0.9996~0.9999。

2.3.2 检出限 检出限(见表 3)测定方法：以样

表 3 各元素线性方程、相关系数与检出限

元素	工作曲线及相关系数	检出限/(ng/L)
Cu	Y=18277+23990X, 0.9998	69
Cd	Y=10083+40850X, 0.9998	8
As	Y=5376.3+12170X, 0.9999	63
Pb	Y=104745.2+200100X, 0.9996	80
Hg	Y(2071.6+20330X, 0.9999	60

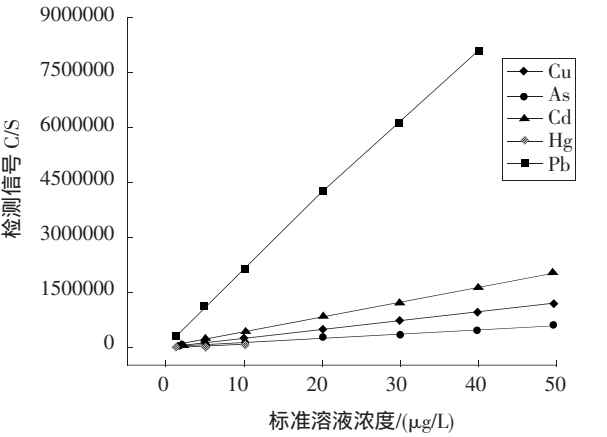


图 2 工作曲线

品空白溶液所产生信号响应标准偏差( $\delta$ )3 倍所对应的待测元素浓度表示检出限：检出限(ng/L)= $3\delta$ 。

2.3.3 加标回收率及精密度实验 在不同的食品样品中分别加入 0.5、1、5 mg/L 的 As、Pb、Cd、Cu 标液，0.5、1 mg/L 的 Hg 标液，连续分析 6 次，测量精密度及加标回收情况。

表 4 Pb、As、Cd、Cu 加标回收及精密度测定结果(n=6)

样品	元素/ (m/z)	本底/ (mg/kg)	添加量/(mg/kg)			平均回收 率/%	RSD/ %
			0.5	1.0	5.0		
麦芽糖	Cu65	0.065	0.719	1.097	5.024	93.25	2.33
	As75	0.075	0.639	1.032	5.122	103.15	1.20
	Cd114	<0.001	0.423	0.870	4.627	88.05	0.93
	Pb...	<0.010	0.640	1.023	4.718	87.74	1.98
猪肉	Cu65	0.069	0.553	1.028	4.523	93.97	2.18
	As75	<0.008	0.459	0.968	4.585	93.43	1.29
	Cd114	<0.001	0.400	0.870	4.023	82.49	1.45
	Pb...	0.134	0.626	1.048	4.317	91.11	1.13
干香菇	Cu65	5.304	5.882	6.444	10.285	97.55	2.86
	As75	0.086	0.542	1.074	5.072	96.58	0.73
	Cd114	0.518	0.919	1.398	5.059	86.32	0.81
	Pb...	0.084	0.715	1.142	4.787	88.56	2.08

注：Pb... m/z 为 206, 207, 208

5 种元素的 RSD 在 0.73%~3.35% 之间，精密度良好，回收率在 82.49%~103.15% 之间，结果令人满意。

2.3.4 标准物质比对实验 在实际分析中，常用分析标准参考物质(SRM)的结果来评价方法的准确

表 5 Hg 加标回收及精密度测定结果(n=6)

样品	元素/ (m/z)	本底/ (mg/kg)	添加量/(mg/kg)			平均回 收率/%	RSD/ %
			0.1	0.5	1.0		
麦芽糖		<0.008	0.095	0.420	0.880	89.00	1.83
猪肉	Hg <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<0.008	0.094	0.412	0.982	91.53	1.34
干香菇		<0.008	0.093	0.440	0.928	91.27	3.35

度，用本方法对茶叶标准物质 GBW 10016、贻贝标准物质 GBW 08517、大米标准物质 GBW 10010、猪肉标准物质 GBW 08552 进行测定，分析结果列于表 6，可看出测定结果与标准值基本相符，表明所建立的方法可靠。

表 6 标准值与测定结果

标准物质	元素	标准值/(mg/kg)	测定值/(mg/kg)
GBW10016	As	0.09±0.01	0.08
	Pb	1.5±0.2	1.3
	Cd	0.062±0.004	0.050
	Cu	18.6±0.7	18.4
	Hg	0.0038±0.0008	0.004
GBW10010	As	0.102±0.008	0.109
	Pb	0.08±0.03	0.11
	Cd	0.087±0.005	0.089
	Cu	4.9±0.3	4.8
	Hg	0.0053±0.0005	0.005
GBW08517	As	6.1±0.6	6.6
	Pb	1.96±0.05	1.92
	Cd	4.5±0.3	4.2
	Cu	7.7±0.5	7.3
	Hg	0.067±0.004	0.070
GBW08552	Pb	0.20	0.21
	Cu	3.88±0.15	3.9
	Hg	0.023	0.020

3 结论

本文采用微波消解 ICP- MS 法分析动植物源食品样品。耗样量少，分析速度快，线性范围宽。样品经一次消化后可同时测定 5 种元素，具有较高的准确性和灵敏度。适用于动植物源食品中 Hg、Pb、As、Cd、Cu 的同步测定。

参考文献：

[1] 刘虎生,邵宏翔.电感耦合等离子体质谱技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2005

[2] 李金英,郭冬发,姚继军.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)新进展[M].质谱学报,2002,23(3):164

[3] 方军,陈建平,舒永红.ICP-MS 测定菊花茶中砷镉铜铅锌[M].理化检验-化学分册,2005,41(12):902

[4] 刘江晖.ICP-MS 测定海产品中汞含量[M].理化检验-化学分册,2006,42(6):207