

湿法快速消解-电感耦合等离子质谱法测定 大米中的锌、铜、镍

温 韬¹, 段玉林^{2*}, 黄星琳³

- (1. 广西壮族自治区产品质量检验研究院, 南宁 530000;
2. 广西壮族自治区食品药品审评查验中心, 南宁 530000;
3. 河池市食品药品认证审评中心, 河池 547000)

摘 要: **目的** 探讨电感耦合等离子体质谱法测定大米中铜、锌、镍时, 消解温度、混合酸体系和消解时间等因素对测定数据的影响, 寻找最佳的样品处理方法。**方法** 通过以 45Sc、115In、209Bi 作为内标元素进行仪器干扰的校正, 对质控样分别采用快速消解和微波消解进行处理, 将测定值进行对比。**结果** 锌、铜、镍的检出限分别是 0.0012、0.0037、0.0007 ng/mL; 回收率在 91.20%~106.82%; 精密度为 5.78%~6.42%。**结论** 采用这 2 种消解方法对于质控样的测定值基本一致, 且都在质控样的标值范围内, 表明快速消解和微波消解均可用于大米中铜、锌、镍的测定。

关键词: 大米; 重金属; 湿法快速消解; 电感耦合等离子质谱法

Determination of zinc, copper and nickel in rice by wet fast digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry

WEN Tao¹, DUAN Yu-Lin^{2*}, HUANG Xing-Lin³

- (1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Institute of Product Quality Inspection, Nanning 530000, China;
2. Guangxi Zhuang Autonomous Region Food and Drug Review And Inspection Center, Nanning 530000, China;
3. Hechi Food and Drug Certification and Evaluation Center, Hechi 547000, China)

ABSTRACT: Objective To determine the effect of digestion temperature, mixed acid system and digestion time and other factors on the measured data in the determination of copper, zinc and nickel in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry, and find the best sample processing method. **Methods** The instrument interference was corrected by using 45Sc, 115In and 209Bi as internal standard elements. The quality control samples were processed by fast digestion and microwave digestion, and the measured values were compared. **Results** The detection limits of zinc, copper and nickel were 0.0012, 0.0037 and 0.0007 ng/mL, respectively; the recovery was 91.20%~106.82% and the precision was 5.78%~6.42%. **Conclusion** The two digestion methods are basically consistent for the quality control samples, and they are all within the calibration range of the quality control samples, indicating that both rapid digestion and microwave digestion can be used for the determination of copper, zinc and nickel in rice.

KEY WORDS: rice; heavy metals; wet fast digestion; inductively coupled plasma mass spectrometer

*通讯作者: 段玉林, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 574025037@qq.com

*Corresponding author: DUAN Yu-Lin, Senior Engineer, Guangxi Food and Drug Evaluation and Inspection Center, No.32, Yunjing Road, Nanning 530001, China. E-mail: 574025037@qq.com

1 引言

大米中重金属的检测对于保证食品安全和人体健康具有重要意义。现行较为通用的实验方法主要采用石墨炉原子吸收法^[1]、火焰原子吸收光谱法^[2]和电感耦合等离子体光谱法^[3-5]。上述检测方法,都需要将样品消解,因此样品消解成为决定结果准确度的重要因素。目前样品重金属的消解方法包括湿式消解法、微波消解法等^[6-13]。

本研究是创新采用快速消解样品前处理方法,用电感耦合等离子体光谱法对大米中的锌、铜、镍 3 种元素进行测定,通过实验数据对比来论证快速消解方法是否可行,检测效率是否更高,耗材成本是否更低。本次实验对混酸体系、消解温度、消解时间以及其他因素进行实验优化,并通过精密度、加标回收率以及检出限进行分析数据分析该方法的比对。同时采用快速消解与微波消解对质控样进行测定,判定是否处于质控样的测定误差范围内,通过实验数据来验证快速消解的可行性,以期为大米的品质监控提供一定的科学参考。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

iCAP-Q ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE 公司); NAI-SMXJ 石墨消解仪(上海那艾公司); TQ-48C 微波消解仪(美国 CIF 公司)。

2.2 试剂

市售大米: (2019 年 7 月 20 日在南宁市金桥市场采购)。

大米标准物质(GBW10010, 国家计量标准研究院); 硝酸、高氯酸、30%过氧化氢(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氩气(纯度 99.999%, 南宁蓝天气体生产有限公司); 氦气(纯度 99.999%, 南宁蓝天气体生产有限公司); 无机元素混合溶液标准物质(50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 国家计量标准研究院)。

含有锌、铜、镍内标元素储备液: 由元素(Bi、Ge、In、Re、Rh、Sc)浓度均为 100 mg/mL 的混合标准储备液稀释为 10 mg/L (5% HNO_3 介质)。

2.3 实验方法

2.3.1 标准曲线的配制

采用 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准溶液逐级稀释为 500 ng/mL 的工作溶液, 在 50 mL 容量瓶中分别加入 1 mL 的硝酸, 添加适量超纯水, 再依次加入 0、0.4、0.8、0.12、0.16、0.20 mL 的混合溶液, 用超纯水定容至 50 mL, 得到浓度为 0、4、8、12、16、20 ng/mL 的标准系列

溶液。

2.3.2 样品前处理

(1) 微波消解

微波消解罐经过 5 mL 硝酸的预处理。微波消解内罐中放入样品 0.50 g, 加入 5 mL 硝酸后, 盖好盖子静置 1 h, 待无明显反应时按照操作方法对样品进行消解。消解完全后用电热板在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 min 后用超纯水定容至 25 mL, 同时进行空白试验^[9]。

(2) 快速消解

于立式离心管中放入称取的 0.50 g 样品, 缓慢加入 5 mL 硝酸, 静置 30 min 后经石墨炉消解仪(120 $^{\circ}\text{C}$ 消解温度)上消解 1.5 h, 在消解仪再经赶酸至溶液澄清透明, 并用超纯水定容至 25 mL, 进行空白试验^[4]。

2.3.3 消解条件的选择

(1) 消解体系的选择

分别选取硝酸、硝酸+过氧化氢、硝酸+高氯酸 3 种体系对大米进行测定^[14,15]。

① 硝酸体系

称取 0.50 g 样品, 加入 5 mL 的硝酸, 经过石墨消解至溶液变澄清, 余量大约为 1~2 mL 时取出, 用超纯水定容至 25 mL。

② 硝酸+过氧化氢体系

于消化管中称取 0.50 g 样品, 缓慢加入 5 mL 的硝酸, 经过石墨消解至不再有不大量黄烟冒时, 随后加入 1 mL 的过氧化氢继续消解, 不断添加过氧化氢, 最后在溶液剩余 1~2 mL 时取出定容待测。

③ 硝酸+高氯酸

称取 0.50 g 样品, 依次缓慢加入 10 mL 的硝酸和 0.5 mL 的高氯酸, 在石墨消解仪上消解。至溶液呈无色透明或略带黄色后, 才取出消化管冷却, 随后用超纯水定容至 25 mL 待测。

3 结果与分析

3.1 消解条件的确定

对消解体系、消解温度、消解时间进行分析讨论确定最佳的消解条件。

3.1.1 消解体系的确定

采用硝酸、硝酸+过氧化氢、硝酸+高氯酸 3 种酸体系对样品进行前处理, 分析数据如表 1 所示。数据表明 3 种不同的处理方法其测定值偏差都较小, 均能消解完备。

3.1.2 消解温度的选择

于 4 份消解管中称取等量的大米样品, 分别加入 5 mL 硝酸, 在 80、100、120、140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下分别进行样品消解, 赶酸完毕定容至 25 mL 上机测定分析, 数据如图 1 所示。通过比对不同消解温度下样品的含量, 数据表明锌、铜、镍元素均在消解温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 时消解效果最佳。

3.1.3 消解时间的选择

于 4 份消解管中称取等量的大米样品, 分别加入 5 mL 硝酸, 在 120 °C 的石墨消解仪上分别消解 0.5、1、1.5、2 h。赶酸完毕定容至 25 mL 上机测定分析, 数据如图 2 所示。消解时间对检验结果起重要作用, 样品在 1.5 h 结果最佳。

3.2 消解罐的选用

传统上选用锥形瓶在可调式电热板上进行消解, 消解完成之后需要将样品溶液转移至容量瓶内定容待测, 操作较繁琐, 并且对锥形瓶的净化要求较高。而利用立式离心管对样品直接加热消解, 冷却后可直接在离心管内定容待测, 减少了操作步骤, 降低了误操作的几率。同时离心管的材质是由聚丙烯塑料制成, 其熔点在 164~172 °C。所以在 120 °C 的温度下利用离心管进行样品的加热不会对离心管产生影响。分析数据也表明符合要求。

3.3 标准曲线与方法检出限

对样品的试剂空白进行 11 次测定, 以 3 倍信号标准差所对应的浓度值为检出限。实验数据如表 2, 锌、铜、

镍的线性相关系数 r^2 值分别为 0.999、1.000、1.000, 线性符合。方法检出限分别为 0.0012、0.0037、0.0007 ng/mL, 符合规定。

3.4 加标回收率

分别称取 0.50 g 的样品, 分别加入 0.1、0.3、0.5 mL 的标准溶液(1 $\mu\text{g/L}$)。实验数据见表 3, 锌的回收率为 103.37%~106.83%, 铜的回收率为 92.63%~98.15%, 镍的回收率为 91.20%~98.59%。回收率符合规定, 满足检测的要求。

3.5 精密度

对 6 份大米的平行样品, 选取快速消解和微波消解方法。实验数据见表 4, 2 种前处理的分析值的 RSD 小于 7%, 表明精密度良好, 分析数值可靠。

3.6 前处理方法的比对

对比快速消解方法和微波消解方法, 分析大米质控样的锌、铜、镍元素含量, 采用 3 次平行测定后取其均值。分析数据见表 5 所示, 二者偏差均在 2% 以内, 所以 2 种前处理对分析数据影响不大, 该方法切实可行。

表 1 不同消解体系的检测值
Table 1 Detection values of different digestion systems

测定元素	硝酸/(ng/mL)	硝酸+过氧化氢/(ng/mL)	硝酸+高氯酸/(ng/mL)	偏差/%
锌	56.87	55.34	58.06	1.36
铜	123.74	124.32	124.22	0.31
镍	49.32	49.38	50.13	0.45

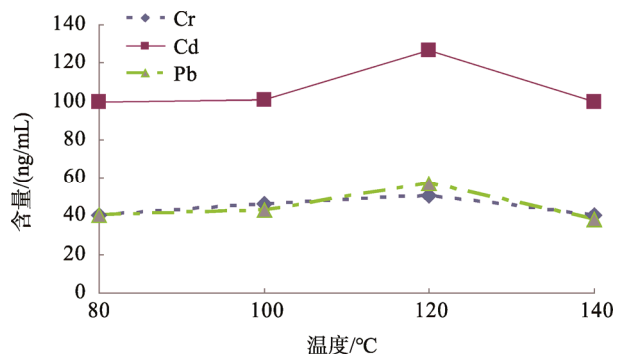


图 1 不同消解温度下 Pb、Cd、Cr 的含量

Fig.1 Contents of Pb, Cd and Cr at different digestion temperatures

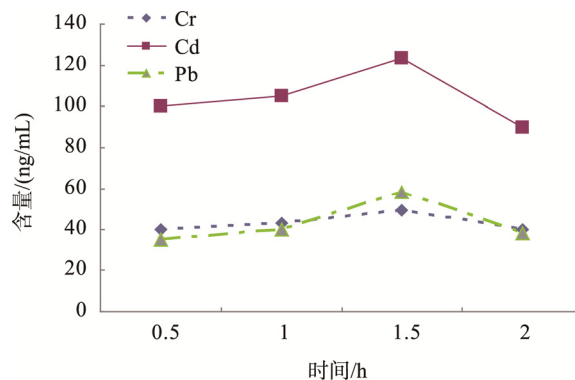


图 2 不同消解时间下 Pb、Cd、Cr 的含量

Fig.2 Contents of Pb, Cd and Cr in different digestion time

表 2 标准曲线和方法检出限($n=11$)
Table 2 Standard curves and detection limits of methods ($n=11$)

元素	内标元素	线性方程	相关系数	方法检出限/(ng/mL)
锌	Bi ²⁰⁹	$Y=21448.0X+1675.5$	0.999	0.0012
铜	In ¹¹⁵	$Y=3022.2X+14.9$	1.000	0.0037
镍	Sc ⁴⁵	$Y=8883.9X+3165.4$	1.000	0.0007

表 3 样品加标回收率($n=3$)
Table 3 Recovery rate of standardized samples ($n=3$)

元素	含量/(ng/mL)	加标量/(ng/mL)	加标回收率/%
锌	1.35	2	106.82
	1.36	6	105.19
	1.37	10	103.36
铜	8.86	1	97.13
	8.90	3	98.15
	8.95	5	92.63
镍	189.2	1	98.59
	190.0	3	91.20
	191.1	5	91.34

表 4 样品精密度($n=3$)
Table 4 Precision of samples ($n=3$)

元素	RSD/%	
	湿法快速消解	微波消解
锌	5.78	4.84
铜	5.99	5.28
镍	6.42	5.37

表 5 不同消解方法实验结果比对($n=3$)
Table 5 Comparison of experimental results of different digestion methods ($n=3$)

元素	测定值		范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	偏差/%
	湿法快速消解/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	微波消解/($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
锌	69.18	71.19	20~80	1.42
铜	107.52	108.42	90~130	0.64
镍	46.04	46.50	23~65	0.33

4 结论与讨论

锌的回收率为 103.37%~106.83%, 铜的回收率为 92.64%~98.16%, 镍的回收率为 91.21%~98.69%, 加标回收率符合规定。锌、铜、镍的方法检出限分别为 0.0012、0.0037、0.0007 ng/mL, 检出限符合规定。快速消解的精密度均为 7%以下, 效果满意。通过数据确定参数为: 称取 0.50 g 样品, 5 mL 的硝酸后在 120 °C, 消解 1.5 h, 赶酸并冷却后定容至 25 mL, 结果说明快速消解在分析大米中重金属元素的结果符合规定要求, 方法有效。与传统消解方法相比, 新方法不需要进行赶酸, 并且不需要更多的微波消解罐, 故更高效, 耗材成本更低。为大米中锌、铜、镍元素的测定提供了更有效的方法。

参考文献

- [1] 张璠鸾. 原子吸收光谱法在食品重金属检测中的应用[J]. 现代食品, 2018, (3): 122-123.
Zhang YL. Application of atomic absorption spectrometry in detection of heavy metals in food [J]. Mod Food, 2018, (3): 122-123.
- [2] 左燕君. 原子吸收和原子荧光光谱分析[J]. 江西化工, 2012, (2): 234-236.
Zuo YJ. Atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence spectrometry [J]. Jiangxi Chem Ind, 2012, (2): 234-236.
- [3] 隋欣, 吴海铭, 王宝辉, 等. ICP-AES 应用进展及展望[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2014, (1): 25-27.
Sui X, Wu HM, Wang BH, *et al.* Progress and prospect of ICP-AES application [J]. J Mudanjiang Teacher Coll (Nat Sci Ed), 2014, (1): 25-27.
- [4] 吴友玲. 湿法快速消解-ICP-MS 法测定大米中的铅、镉、铬[J]. 轻工科技, 2019, (7): 11-13.
Wu YL. Development and Prospect of ICP-AES application determination of lead, cadmium and chromium in Rice by ICP-MS [J]. Light Ind Technol, 2019, (7): 11-13.
- [5] 杨利仙. 电感耦合等离子体发射光谱法测定饲料中的砷、铅、镉、铬含量[J]. 云南化工, 2019, (9): 14-15, 17.
Yang LX. Determination of as, Pb, Cd and Cr in calcium feed by ICP-AES [J]. Yunnan Chem Ind, 2019, (9): 14-15, 17.
- [6] 张丽, 李正, 陈翊, 等. 微波消解—电感耦合等离子质谱法测定富硒茶中 6 种微量元素[J]. 中国农村卫生事业管理, 2018, 38(5): 594-596.
Zhang L, Li Z, Chen X, *et al.* Determination of six trace elements in selenium rich tea by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin Rur Health Serv Admin, 2018, 38(5): 594-596.
- [7] 邓华阳, 吴燕梅, 陈孟君, 等. 微波消解-电感耦合等离子质谱法测定畜禽粪便中 8 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, (3): 745-749.
Deng HY, Wu YM, Chen MJ, *et al.* Microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of eight metal elements in animal manure [J]. J Food Saf Qual, 2019, (3): 745-749.
- [8] 孔维恒, 严华, 徐娜, 等. 微波消解-电感耦合等离子质谱法同时测定橄榄油中的 18 种金属元素[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, (11): 4330-4335.
Kong WH, Yan H, Xu S, *et al.* Simultaneous determination of 18 metal elements in olive oil by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2015, (11): 4330-4335.
- [9] 刘素华, 刘岚铮, 翟明霞, 等. 微波消解测定食品中金属元素的方法探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(4): 342-344.
Liu SH, Liu LZ, Zhai MX, *et al.* Discussion on the microwave digestion method for determination of metals in foods [J]. Chin J Food Hygi, 2004, 16(4): 342-344.
- [10] 杜耀伟. 电感耦合等离子质谱法检测多金属元素考样[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 163-165.
Du YW. Analyzing several metals in mixed test samples by ICP-MS [J]. Guangzhou Chem Ind, 2013, 41(11): 163-165.
- [11] 陈林军, 陈伟萍, 徐紫君. 电感耦合等离子质谱法同时测定水果中 14 种元素[J]. 现代食品, 2019, (6): 175-177.
Chen LJ, Chen WP, Xu ZJ. Simultaneous determination of 14 elements in fruits by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Mod Food, 2019, (6): 175-177.
- [12] 张萌, 杨柳春, 刘文彬, 等. ICP-MS 法用于藕中多元素的分析[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 193-195.
Zhang M, Yang LC, Liu WB, *et al.* Determination of multi-elements in lotus roots by ICP-MS [J]. Environ Chem, 2003, 22(2): 193-195.
- [13] 叶少丹, 姚春霞, 杨海峰, 等. 电感耦合等离子质谱法测定大米中 35 种元素的含量[J]. 上海农业科技, 2019, (4): 22-24.
Ye SD, Yao CX, Yang HF, *et al.* Determination of 35 elements in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Shanghai Agricul Sci Technol, 2019, (4): 22-24.
- [14] 李冬梅. 超声波提取-电感耦合等离子质谱法测定大米中铅、镉含量[J]. 山东化工, 2019, 48(12): 73-77.

Li DM. Determination of lead and cadmium in rice by ultrasonic extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Shandong Chem Ind, 2019, 48(12): 73-77.

[15] 赵岚, 李喆, 陈彦凤, 等. 碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法测定大米中 5 种重金属元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(21): 2564-2566, 2570.

Zhao L, Li Z, Chen YF, *et al.* Determination of five heavy metals in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry with octopole reaction system [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(21): 2564-2566, 2570.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



温 韬, 高级工程师, 主要研究方向为产品检测质量管理。

E-mail: 1253061466@qq.com



段玉林, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 574025037@qq.com

“食品分析样品前处理方法研究”专题征稿函

食品安全检测是每个人都重视的问题, 其中食品分析的样品前处理是影响检测结果的重要步骤。前处理是样品的制备和对样品中待测组分进行提取、净化和浓缩的过程。在整个食品检测分析中, 前处理常常需要整个检测时间的 70%~80%, 而且实验中的误差很多时候来自样品的前处理过程。

鉴于此, 本刊特别策划了“食品分析样品前处理方法研究”专题, 主要围绕食品检测中**样品制备方法、样品中待测组分提取、净化、浓缩等方面**或您认为有意义的相关领域展开论述和研究, 综述及研究论文均可。鉴于您在该领域丰富的研究经历和突出的学术造诣, **学报主编吴永宁研究员**和**中山大学李攻科教授**特邀请您为本专题撰写稿件, 综述、研究论文、研究简报均可, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。本专题计划在**2020年3月**出版, 请在**2019年1月1日**前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 再次感谢您的关怀与支持!

谢谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者登录-注册投稿-投稿选择“专题: 食品分析样品前处理方法研究”)

E-mail: jfoodsq@126.com(投稿请备注“专题: 食品分析样品前处理方法研究”)

《食品安全质量检测学报》编辑部