

电感耦合等离子体质谱法同时测定牛奶及其制品中 26 种有害元素含量

欧阳珮珮*, 马彩娟, 吴惠刚, 黄 诚

(中山市疾病预防控制中心检验科, 中山 528403)

摘 要: **目的** 建立电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)同时测定牛奶及其制品中 26 种有害元素含量的分析方法。**方法** 样品经过压力罐消解技术消化后采用电感耦合等离子体质谱法结合内标元素法, 分别测定纯牛奶、酸奶、奶粉等 3 种奶制品中 26 种元素的含量。**结果** 在 0 ~ 50 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内, 26 种元素的线性关系良好($r^2>0.999$); 方法平均加标回收率为 86.8%~114%, 各元素相对标准偏差均小于 10.0%($n=6$); 方法检出限为 4.2×10^{-6} ~ 4.4×10^{-3} mg/kg。**结论** 该方法前处理简便易行, 精密度高、灵敏度高, 准确快速, 适用于牛奶及其制品中的有害元素测定。

关键词: 压力罐消解法; 电感耦合等离子体质谱法; 牛奶及其制品; 有害元素

Simultaneous determination of 26 harmful elements in milk and its products by inductively coupled plasma mass spectrometry

OUYANG Pei-Pei*, MA Cai-Juan, WU Hui-Gang, HUANG Cheng

(Laboratory Department, Zhongshan Center for Disease Control and Prevention, Zhongshan 528403, China)

ABSTRACT: Objective To develop a method for the simultaneous determination of 26 harmful elements in milk and its products by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Methods** After the samples were pretreated by pressure tank digestion, 26 elements in pure milk, yoghurt and milk powder were determined by ICP-MS combined with internal standard element method. **Results** In the linear range of 0–50 $\mu\text{g/L}$, the linear relationship of 26 elements was good ($r^2>0.999$); the average recovery of standard addition was 86.8%–114%, and the relative standard deviation of each element was less than 10.0% ($n=6$); the detection limit of the method was 4.2×10^{-6} – 4.4×10^{-3} mg/kg. **Conclusion** The method is simple, accurate, sensitive and rapid, which is suitable for the determination of harmful elements in milk and its products.

KEY WORDS: pressure tank digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry; milk and its products; harmful elements

1 引 言

牛奶是世界上最古老的天然饮料之一, 其含有大量的优质蛋白、钙和维生素, 在美容养颜、催眠、抗溃疡病

和降低血压等方面具有重要功效, 而且更是可以代替母乳哺育婴儿的功能性食品^[1,2]。目前市面上, 牛奶及其制品的商品种类繁多, 主要以牛奶、奶粉、酸奶等几类为主, 为各类人群提供了多样化的选择。由于环境污染, 乳中某些

*通讯作者: 欧阳珮珮, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: oddoy@126.com

*Corresponding author: OUYANG Pei-Pei, Director Technician, Zhongshan Center for Disease Control and Prevention, No.70, Changjiang Road, Zhongshan 528400, China. E-mail: oddoy@126.com

金属元素, 尤其是有害稀土元素含量可能会超标^[3], 此外牛奶在制备过程、生产及加工过程也可能引入一些有害元素, 造成牛奶及其制品的污染^[3,4]。稀土元素具有蓄积性, 毒效应具有广谱性, 长期低剂量摄入稀土元素和重金属元素会造成人体的健康威胁。因此对牛奶及其制品中有害元素进行检测是必要的。

电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)^[5,6]和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-atomic emission spectrometer, ICP-AES)^[7]常用于食品中元素的监测, 其中 ICP-MS 具有检出限低、线性范围宽、干扰最少、分析精密度高、分析速度快等优点, 目前是世界上进行元素分析的主流仪器, 广泛应用于各行业的元素分析^[8-14]。

本研究建立 ICP-MS 法同时检测奶制品中的 26 种有害元素(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y、Sc、V、Cr、Mn、Ni、As、Se、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb), 并采用八级杆碰撞/反应池氦气模式以减少由于等离子体气、空气、水、试剂以及复杂基体所产生的多原子离子干扰, 以期对牛奶及其制品中有害元素的快速检测工作提供参考。

2 材料与方法

2.1 主要仪器与试剂

7700x 电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司); UX620H 电子天平(日本岛津公司); ED115 烘箱(德国宾德公司); Milli-QElement 超纯水系统(美国密理博公司)。

多元素标准溶液(GSB 04-1767-2004, 100 mg/L)、15 种稀土元素混合标准溶液(GSB 04-1789-2004, 浓度为 100 mg/L)、Sc 标准溶液(GSB 04-1750-2004, 1000 mg/L)、内标溶液 Ge(GSB 04-1728-2004)、In(GSB 04-1731-2004)、Rh(GSB 04-1746-2004)、Re(GSB 04-1745-2004)(1000 mg/L)(国家有色金属及电子材料分析测试中心); 质谱调谐液(1 μg/L, 美国安捷伦公司); 硝酸(65%, 德国默克公司); 实验用水均为超纯水

2.2 实验方法

2.2.1 样品消化

液体样品摇匀(固体样品混匀)后, 准确称取制备样品约 1.0 g 于聚四氟乙烯消解内罐中(同时做样品空白实验), 加入 6 mL 硝酸浸泡冷消化处理。套入不锈钢外罐后放入烘箱, 120 °C 保持消化 2 h 后再升温至 180 °C 保持消化 4 h, 在烘箱内自然冷却至室温, 最后用电热板赶酸至消解液留 1 mL 左右, 用超纯水洗入 50 mL 塑料比色管中定容。

2.2.2 仪器条件

等离子射频功率: 1550 W; 等离子气流量: 15.00 L/min; 载气流量: 0.95 L/min; 氦气(碰撞池)流量:

4.6 L/min; 雾化泵转速: 0.1 r/s; 重复次数: 3 次; 雾化器: 同心雾化器; 工作模式: He 气模式; 八极杆碰撞池射频: 180 V; 八极杆碰撞池偏压: -18 V。

2.3 标准曲线的绘制

混合标准应用液: 分别取适量多元素标准溶液、15 种稀土元素混合标准溶液及单标 Sc 标准溶液配成混合标准使用液, 以 2%硝酸逐级稀释至浓度为 0、0.05、0.10、0.50、1.0、5.00、10.0、20.0、50.0 μg/L。内标使用液使用前先把 4 种内标溶液配制成混合内标液[ρ(Ge:30 mg/L, In、Re、Rh:10 mg/L)], 再以 2%硝酸配制内标使用液[ρ(Ge:3 mg/L, In、Re、Rh:1 mg/L)]。在 2.2.2 的条件下进样处理, 以浓度为横坐标(X), 峰面积为纵坐标(Y)绘制标准曲线。

3 结果与分析

3.1 方法的优化

3.1.1 消化方式的选择

样品的消化主要是破坏食物中的有机物, 本文利用压力罐消化方式处理样品, 高温高压密封体系的环境可以快速消解难溶物质, 缩短消解过程, 而且被测组份的挥发损失降到最小。考虑到奶制品的基质相对简单, 直接采用浓硝酸(65%)对样品进行消化处理, 效果理想。

3.1.2 内标元素的选择

使用内标可以消除物理性、基体性的干扰^[15], 正确使用内标可以校准信号抑制或增强的干扰, 防止出现不良的影响。样品溶液中不可以含有内标, 选择与待测元素质量数接近的内标元素最为理想, 内标在溶液中的化学性质应与待测元素相似。考虑检测时全面覆盖待测元素的范围, 本文选择^[72]Ge、^[102]Rh、^[115]In、^[186]Re 为内标元素进行校正。

3.2 线性范围与方法检出限

26 种微量元素的 ICP-MS 方法的线性关系、检出限如表 1 所示。可知 26 种微量元素在 0~50 μg/L 浓度范围内线性关系良好, 相关系数 r^2 均大于 0.999, 方法线性关系良好。方法检出限为 $4.2 \times 10^{-6} \sim 4.4 \times 10^{-3}$ mg/kg, 方法灵敏度高。

3.3 加标回收率实验及精密度

采用牛奶样品进行加标回收实验, 分别在样品中加入低、中、高 3 种浓度水平(浓度为 0.10、0.25、1.00 mg/kg)的混合标准溶液, 平行测定 6 次, 计算其加标回收率及相对标准偏差, 结果见表 2。平均加标回收率为 86.8%~114%, 各元素相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)均小于 10%, 方法回收率和精密度较好。

3.4 实际样品测定

采用该方法对购于本地商场的纯牛奶、酸奶、奶粉等 3 种奶制品进行分析测定, 结果见表 3。

表 1 26 种微量元素的 ICP-MS 方法的线性关系和检出限
Table 1 Correlation coefficient and detection limit of 26 elements

元素	回归方程	相关系数	检出限/(mg/kg)
Sc	$Y=1.61\times10^{-2}X+6.0224\times10^{-4}$	1.000 0	7.0×10^{-4}
V	$Y=4.45\times10^{-2}X+7.6815\times10^{-5}$	1.000 0	8.5×10^{-5}
Cr	$Y=0.72\times10^{-2}X+1.8594\times10^{-4}$	1.000 0	5.5×10^{-4}
Mn	$Y=3.37\times10^{-2}X+6.6344\times10^{-4}$	1.000 0	3.0×10^{-4}
Ni	$Y=2.77\times10^{-2}X+7.8582\times10^{-4}$	1.000 0	4.9×10^{-4}
As	$Y=0.76\times10^{-2}X+2.1633\times10^{-4}$	0.999 9	2.9×10^{-4}
Se	$Y=3.636\ 6\times10^{-4}X+5.5620\times10^{-5}$	1.000 0	4.4×10^{-3}
Y	$Y=0.36\times10^{-2}X+3.3143\times10^{-5}$	0.999 7	6.0×10^{-5}
Cd	$Y=0.17\times10^{-2}X+2.9045\times10^{-5}$	1.000 0	3.8×10^{-5}
Sn	$Y=0.33\times10^{-2}X+1.1830\times10^{-4}$	1.000 0	4.0×10^{-4}
Sb	$Y=0.37\times10^{-2}X+8.6078\times10^{-6}$	1.000 0	1.6×10^{-4}
Ba	$Y=0.13\times10^{-2}X+1.9027\times10^{-5}$	1.000 0	3.0×10^{-4}
La	$Y=1.84\times10^{-2}X+1.8741\times10^{-5}$	0.999 9	1.4×10^{-5}
Ce	$Y=1.61\times10^{-2}X+1.0617\times10^{-5}$	0.999 9	2.3×10^{-5}
Pr	$Y=1.65\times10^{-2}X+3.9767\times10^{-6}$	0.999 9	1.8×10^{-5}
Nd	$Y=0.30\times10^{-2}X+1.3616\times10^{-6}$	1.000 0	5.0×10^{-5}
Sm	$Y=0.26\times10^{-2}X+1.0656\times10^{-6}$	1.000 0	1.3×10^{-5}
Gd	$Y=0.43\times10^{-2}X+8.1989\times10^{-7}$	0.999 6	2.0×10^{-5}
Tb	$Y=2.37\times10^{-2}X+5.0158\times10^{-4}$	1.000 0	1.6×10^{-4}
Dy	$Y=0.59\times10^{-2}X+1.0793\times10^{-6}$	0.999 6	1.8×10^{-5}
Ho	$Y=2.39\times10^{-2}X+4.1778\times10^{-6}$	1.000 0	8.5×10^{-6}
Er	$Y=0.83\times10^{-2}X+1.0662\times10^{-6}$	0.999 9	4.2×10^{-6}
Tm	$Y=2.61\times10^{-2}X+3.2910\times10^{-6}$	1.000 0	1.4×10^{-5}
Yb	$Y=0.60\times10^{-2}X+9.8557\times10^{-7}$	0.999 7	4.6×10^{-6}
Lu	$Y=1.70\times10^{-2}X+3.5402\times10^{-4}$	1.000 0	9.0×10^{-5}
Pb	$Y=2.16\times10^{-2}X+5.1922\times10^{-4}$	0.999 9	2.4×10^{-4}

注：检出限以称量 1.00 g 样品消化定容至 50 mL 计。

表 2 牛奶中 26 种微量元素的 ICP-MS 方法的平均回收率及相对标准偏差(n=6)
Table 2 The average recovery and relative standard deviation of 26 elements in milk by ICP-MS(n=6)

元素	加标 0.10 mg/kg				加标 0.25 mg/kg			加标 1.00 mg/kg		
	本底值/ (mg/kg)	平均测定值 (mg/kg)	平均回收率 /%	RSD %	平均测定值 (mg/kg)	平均回收率 /%	RSD/%	平均测定值/ (mg/kg)	平均回收率/%	RSD/ %
Sc	0.0012	0.11	109	2.5	0.27	108	2.1	1.08	108	1.0
V	0.00 8	0.11	108	1.3	0.27	107	1.7	1.06	106	1.1
Cr	0.12	0.21	90.0	5.5	0.39	108	2.4	1.07	94.8	1.3
Mn	0.024	0.13	106	1.9	0.29	108	1.6	1.05	103	0.9

续表 2

元素	加标 0.10 mg/kg				加标 0.25 mg/kg			加标 1.00 mg/kg		
	本底值/ (mg/kg)	平均测定值 /(mg/kg)	平均回收率 /%	RSD %	平均测定值 /(mg/kg)	平均回收率 /%	RSD/%	平均测定值/ (mg/kg)	平均回收率/%	RSD/ %
Ni	0.034	0.14	106	2.0	0.30	106	2.4	1.17	114	7.3
As	0.00097	0.099	98.0	1.8	0.27	108	1.3	0.95	94.9	1.5
Se	0.058	0.15	92.0	6.2	0.30	96.8	1.9	1.01	95.2	1.7
Y	0.00014	0.10	99.9	2.0	0.25	99.9	1.3	0.97	97.0	1.1
Cd	0.000086	0.094	93.9	2.7	0.25	100	1.2	0.92	92.0	1.0
Sn	0.017	0.11	93.0	1.6	0.25	93.2	2.4	0.98	96.3	1.3
Sb	0.0014	0.097	95.6	3.1	0.26	103	1.5	0.94	93.9	1.2
Ba	0.042	0.15	108	1.4	0.30	103	1.7	1.00	95.8	1.3
La	0.00021	0.092	91.8	1.7	0.23	91.9	1.6	0.90	90.0	1.6
Ce	0.00035	0.095	94.6	1.7	0.24	95.9	1.5	0.93	93.0	1.7
Pr	0.000092	0.094	93.9	1.7	0.24	96.0	1.5	0.92	92.0	1.6
Nd	0.00017	0.098	97.8	1.4	0.25	99.9	1.5	0.96	96.0	1.5
Sm	0.000077	0.099	98.9	1.7	0.25	100	1.7	0.97	97.0	1.6
Gd	0.000089	0.095	94.9	1.8	0.24	96.0	1.7	0.93	93.0	1.5
Tb	0	0.096	96.0	1.3	0.24	96.0	1.3	1.00	100	1.9
Dy	0.000066	0.094	93.9	1.3	0.24	96.0	1.4	0.92	92.0	1.3
Ho	0	0.096	96.0	1.7	0.24	96.0	1.3	1.00	100	1.8
Er	0	0.095	95.0	1.5	0.24	96.0	1.2	0.92	92.0	1.4
Tm	0.000056	0.096	95.9	1.7	0.24	96.0	1.4	1.00	100	2.1
Yb	0	0.094	94.0	1.8	0.24	96.0	1.2	0.92	92.0	1.4
Lu	0	0.094	94.0	1.7	0.24	96.0	1.4	0.92	92.0	1.9
Pb	0.0016	0.092	90.4	0.9	0.23	91.4	1.8	0.87	86.8	1.2

表 3 实际样品测定结果(mg/kg)
Table 3 Results of samples determination (mg/kg)

元素	牛奶	酸奶	奶粉	元素	牛奶	酸奶	奶粉
Sc	0.001 2	0.003 8	0.003 6	Ce	0.000 31	0.001 1	0.000 81
V	0.001 9	0.002 4	0.002 4	Pr	0.000 033	0.000 86	0.000 50
Cr	0.12	0.12	0.12	Nd	0.000 12	0.001 0	0.000 62
Mn	0.024	0.033	0.032	Sm	0.000 019	0.000 86	0.000 53
Ni	0.034	0.081	0.082	Gd	0.000 020	0.000 76	0.000 49
As	0.000 88	0.000 93	0.000 90	Tb	ND	0.000 66	0.000 40
Se	0.059	0.056	0.053	Dy	0.000 020	0.000 72	0.000 39
Y	0.000 075	0.000 82	0.000 49	Ho	ND	0.000 67	0.000 39
Cd	0.000 058	0.000 16	0.000 090	Er	ND	0.000 70	0.000 41
Sn	0.018	0.021	0.019	Tm	0.000 082	0.000 68	0.000 40
Sb	0.001 5	0.001 0	0.001 1	Yb	ND	0.000 66	0.000 37
Ba	0.042	0.048	0.044	Lu	ND	ND	ND
La	0.000 15	0.000 97	0.000 59	Pb	0.001 6	0.002 3	0.002 0

备注: ND 为未检出。

4 结论与讨论

本研究采用 ICP-MS 同时测定牛奶及其制品中 26 种有害元素的含量。采用压力罐消化方式处理样品,以缩短消解过程,而且使被测组分的挥发损失降到最小。同时采用八级杆碰撞/反应池氦气模式以减少由于等离子体气、空气、水、试剂以及复杂基体所产生的多原子离子干扰。该方法精密度和灵敏度较高,适用于牛奶及奶制品等样品微量元素测定。

参考文献

- [1] 张鸿儒, 韩迪, 谢晋, 等. 大豆-牛奶双蛋白益生菌酸奶配方的确定及其营养分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(21): 91-95.
Zhang HR, Han D, Xie J, *et al.* Formulation and nutritional analysis of soy-milk dual protein probiotic yogurt [J]. Sci Technol Food Ind, 2018, 39(21): 91-95.
- [2] 张养东, 刘月娟, 王宗伟, 等. 牛奶, 人类最接近完美的食物[J]. 中国乳业, 2017, (6): 18-20.
Zhang YD, Liu YJ, Wang ZW, *et al.* Milk, the most perfect food for human [J]. China Dairy, 2017, (6): 18-20.
- [3] 李光辉. 人乳与牛奶中宏量与微量元素含量研究综述[J]. 乳业科学与技术, 2001, (3): 15-17.
Li GH. The summarize concerning the studies on the cotents of macro and trace elements in breast milk and cow's milk [J]. J Dairy Sci Technol, 2001, (3): 15-17.
- [4] 马龙, 蔚志毅, 霍成玉. ICP-MS 在稀土元素分析中的应用与作用[J]. 当代化工, 2016, 45(10): 2384-2386.
Ma L, Wei ZY, Huo CY. ICP-MS in the application of rare earth elements analysis and function [J]. Contemp Chem Sci, 2016, 45(10): 2384-2386.
- [5] 周雪巍, 屈雪寅, 郑楠, 等. 国产与进口品牌 UHT 牛奶中 17 种微量元素含量及差异分析[J]. 中国农业科技导报, 2015, 17(3): 84-91.
Zhou XW, Qu XY, Zheng N, *et al.* Contents of 17 trace elements and difference analysis in UHT milk of local and import brands [J]. J Agric Sci Technol, 2015, 17(3): 84-91.
- [6] 江永红. ICP-MS 法同时测定奶粉中 16 种稀土元素[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(13): 103-106.
Jiang YH. Determination of 16 rare earth elements in milk powder by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Res Dev, 2015, 36(13): 103-106.
- [7] 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.
Qi QG, Zhao Y, Gao W, *et al.* Determination of trace elements in the milk and milk products by ICP-AES [J]. Chin Dairy Ind, 2009, 37(2): 61-64.
- [8] 陈登云, Tye C. ICP-MS 技术及其应用[J]. 现代仪器, 2001, (4): 8-11.
Chen DY, Tye C. ICP-MS and its application [J]. Mod Instrum, 2001, (4): 8-11.
- [9] 王洁, 伊晓云, 马立锋, 等. ICP-MS 和 ICP-AES 在茶叶矿质元素分析及产地溯源中的应用[J]. 茶叶学报, 2015, 56(3): 145-150.
Wang J, Yi XY, Ma LF, *et al.* ICP-MS and ICP-AES for mineral analysis elements and origin tracing on tea products [J]. Acta Tea Sin, 2015, 56(3): 145-150.
- [10] 刘江晖, 焦红, 谢守新, 等. ICP-MS 同时测定植物性食品种稀土元素的方法研究[J]. 分析实验室, 2007, 26(12): 52-55.
Liu JH, Jiao H, Xie SX, *et al.* Study on determination of rare earth elements in plant food by ICP-MS [J]. Chin J Anal Lab, 2007, 26(12): 52-55.
- [11] 葛庆联, 陈大伟, 高玉时, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定盐水鹅中 14 种金属元素的研究[J]. 中国家禽, 2016, (6): 39-42.
Ge QL, Chen DW, Gao YS, *et al.* Determination of 14 metal elements in salted goose by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chin Poult, 2016, (6): 39-42.
- [12] 陶海腾, 张春江, 陈晓明, 等. ICP-MS 测定木薯生产副产物的矿质元素和有害重金属元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1983-1985.
Tao HT, Zhang CJ, Chen XM, *et al.* Application of ICP-MS to detection of mineral elements and heavy metals in cassava's byproducts [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2009, 29(7): 1983-1985.
- [13] 李洁傲, 赵月然, 李军, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定海参中 17 种金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2016, (9): 1108-1111.
Li JA, Zhao YR, Li J, *et al.* ICP-MS determination of 17 metal elements in sea cucumber [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2016, (9): 1108-1111.
- [14] 陈发荣, 包惠薪, 殷月芬, 等. 电感耦合等离子体质谱技术标准化现状分析与发展对策[J]. 海洋湖沼通报, 2012, (4): 136-140.
Chen FR, Bao HX, Yin XF, *et al.* Situation analysis and development countermeasures of the standards using inductively coupled plasma mass spectrometry techniques [J]. Trans Oceanol Limnol, 2012, (4): 136-140.
- [15] 章连香, 冯先进. 八级杆碰撞/反应池(ORS)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定复杂矿物中的稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 22-26.
Zhang LX, Feng XJ. Determination of rare earth elements in complex minerals by octopole reaction system (ORS)-inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2017, 7(2): 22-26.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



欧阳珮珮, 硕士, 主任技师, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。
E-mail: oddoy@126.com