

电感耦合等离子体质谱法测定稻米中的重金属含量

刘 红¹,戴忠仁²,高一娜¹

(1. 哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心,黑龙江 哈尔滨 150070;2. 哈尔滨市农业科学院,黑龙江 哈尔滨 150029)

摘要:为探究检测稻米中重金属含量的有效方法,以硝酸为消解体系,以电热板消解和电热消解仪消解 2 种方式消解样品,采用 ICP-MS 法测定同一稻米样品中的 4 种重金属元素(Cr、As、Cd、Pb)的含量。结果表明:2 种前处理方法均简便、快捷、准确,适于稻米中重金属元素的检验。但通过对精密度和回收率的比较,可知电热消解仪消解法更具优势。

关键词:电感耦合等离子体质谱法;电热板消解;电热消解仪消解;稻米;重金属

中图分类号:O657.63;TS212.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-2767(2016)03-0106-02 DOI:10.11942/j.issn1002-2767.2016.03.0106

大米是人类的主要粮食之一^[1],养活世界上 60%以上的人口。我国是世界上稻米产量最多的国家之一。随着人民生活水平的提高,大米食用的安全问题越来越受到重视^[2]。但随着工业的发展以及人类生产、生活的影响使农田环境日益恶化,污染日趋严重,并由此产生了一系列农产品质量与安全事件,如 2013 年的湖南万吨“毒大米”事件。稻米中重金属含量超标,直接威胁人类身体健康。所以,对稻米进行重金属含量检测是人们食用安全的重要保证。

ICP-MS 法灵敏度高、精密度好、分析速度快,适合进行批量样品的分析检测,目前,已被广泛应用于不同领域各种类型样品的分析测定^[3-6]。本文就电热板、电热消解仪两种不同的方法消解样品,利用 ICP-MS 法测定稻米中的重金属方法进行了比较研究。

1 材料与方法

1.1 材料

本试验所用稻米样品均为市售。试验所用试剂有元素混合标准储备液(10 mg·mL⁻¹)(Agilent 公司),包含 As、Cd、Cr、Pb 等 4 种元素,硝酸(高纯,科密欧公司),水为超纯水(Milli-Q 公司,Reference 纯水仪制备);

仪器设备有电感耦合等离子体质谱分析仪(美国 Agilent,7700e),使用前用含 1 ng·mL⁻¹ Li、Y、Ce 和 Tl 的调谐溶液优化仪器参数(见表 1)。

表 1 ICP-MS 的工作参数
Table 1 Working parameter of ICP-MS

项目 Items	参数 Parameter	项目 Items	参数 Parameter
采样锥直径	0.8 mm	分析模式	定量
截取锥直径	0.4 mm	每质量数采集数据点	3
等离子体气	15 L·min ⁻¹	数据采集模式	跳峰
辅助气	1 L·min ⁻¹	重复采集数据次数	3
载气	1 L·min ⁻¹	积分时间	0.30 s

1.2 方法

稻米样品粉碎后,分别称取 0.50 g 同一大米样品于 50 mL 烧杯和电热消解管中,均加入 8 mL,预处理 2 h 后分别置于电热板和电热消解仪上升温至 130℃消解 2 h,其后将样品在 145℃消解至澄清透明,赶酸后将样品转入 50 mL 容量瓶中,定容摇匀。每个样品做 5 个平行样,同时做样品试剂空白,样品结果取 5 个样平均值。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

标准溶液系列导入 ICP-MS 进行测定,分别得到 4 种元素的线性方程及元素检出限(见表 2)。

2.2 样品中重金属元素的测定及精密度与回收率试验

准确称量稻米样品,按 1.2 方法操作,对制得的试样溶液进行统一测定,计算 4 种重金属元素含量(见表 3)。结果表明两种消解方式处理样品测定值比较接近,但是显然电热消解仪方法处理的样品重金属测定值均低于电热板方法,这很可能主要因为电热消解仪使样品受热更均匀,同时电热消解管也比烧杯密闭性更好,因而较少受到环

收稿日期:2016-01-05
第一作者简介:刘红(1978-),女,黑龙江省哈尔滨市人,硕士,高级农艺师,从事农产品中重金属元素的检测与分析研究。E-mail:liuhong578328@126.com。

境影响。两种方法测得值均显示大米中重金属含量 $\text{Cr} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cd}$, 且样品测得值均显著低于限量标准, 充分说明在该角度考虑本试验稻米样品质量较好。

为了验证试验结果的可靠性, 在准确测定稻米样品中重金属含量的基础上, 对两种消解方式分别进行了加标回收试验, 分别平行测定 5 次, 样品按 1.3 方法处理后测定, 精密度及加标回收试验结果见表 3。由此可知, 电热板消解样品 RSD 为 $1.46\% \sim 4.20\%$, 电热消解仪消解的样品 RSD

为 $0.80\% \sim 3.01\%$, 即前者精密度较后者差。同时两种方法的数据均显示砷、镉元素的稳定性更优于铬和铅, 这可能主要是因为硝酸中铬和铅本底更高, 空白值的比较充分证明了这一点。同样的, 电热消解仪前处理法回收率范围也更窄, 这可能主要是因为电热消解管回流距离比烧杯大, 且受热也更均匀, 因此在其它条件相同时该方法稻米消解更彻底。总而言之, 虽说两种方法回收率均符合标准要求, 但是电热消解仪消解法显然更具优势。

表 2 线性方程和检出限

Table 2 Linear equations and detection limits of elements				
元素 Element	线性方程 Linear equations	线性范围/(ng·mL ⁻¹) Linear range	线性相关系数 R Linear correlation coefficient	元素检出限/(ng·mL ⁻¹) Element detection limit
Cr	$Y=0.1957X-1.5143$	1~10	0.9993	DL=0.0269
As	$Y=0.0224X+0.0025$	1~10	0.9999	DL=0.03178
Cd	$Y=0.0058X+9.3323E-0.06$	1~10	0.9992	DL=0.003174
Pb	$Y=0.0087X+8.2970E-0.04$	1~10	0.9998	DL=0.004221

表 3 稻米样品中重金属元素含量及精密度和回收率分析

Table 3 Analysis on heavy metal element content, precision and recovery rate in rice samples (n=5)							
样品 Samples	元素 Element	空白值 Baseline value	样品测定值 Sample measurements	加标量/(ng·mL ⁻¹) Adding standard	加标测定值 Adding standard measurements	回收率/% Recovery rate	RSD/%
电热板消解	Cr	0.022	0.23	0.3	0.47	88.68	3.58
				0.5	0.69	94.54	4.20
				0.8	1.05	101.94	3.13
	As	0.0035	0.15	0.3	0.48	106.67	1.66
				0.5	0.60	92.31	1.97
				0.8	0.96	101.05	1.53
	Cd	0.0010	0.021	0.3	0.309	96.26	1.87
				0.5	0.513	98.46	1.46
				0.8	0.824	100.36	1.93
	Pb	0.0092	0.026	0.3	0.339	103.99	3.05
				0.5	0.551	104.75	2.98
				0.8	0.876	106.05	2.25
电热消解仪消解	Cr	0.018	0.19	0.3	0.45	91.84	3.01
				0.5	0.63	91.30	2.69
				0.8	1.06	107.07	2.58
	As	0.0026	0.16	0.3	0.44	95.65	1.07
				0.5	0.67	101.52	1.23
				0.8	0.86	102.32	1.66
	Cd	0.0006	0.020	0.3	0.316	98.75	1.29
				0.5	0.541	104.04	0.86
				0.8	0.833	101.58	0.80
	Pb	00084	0.023	0.3	0.310	95.98	1.85
				0.5	0.520	99.43	1.53
				0.8	0.845	102.68	1.42

3 结论

本文选取电热板和电热消解仪两种湿法消解方式, 采用 ICP-MS 法测定同一稻米样品中的 4 种重金属含量, 两种方法均简便、快捷、准确, 但经

通过对精密度和回收率的比较, 可得出电热消解仪法更优的结论。同时试验表明, 稻米中重金属含量很低, 在该角度考虑本试验稻米样品质量良好。