

利用电感耦合等离子体质谱仪 分析食品中26种元素

林泽红

(广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530)

摘要: 本文以面粉作为基质验证了禾信ICP-MS 1000对GB 5009.268-2016《食品中多元素的测定》标准方法的适用性。结果显示,在标准规定的曲线浓度范围内线性关系良好,基体加标回收率范围73.5%-110%,精密度范围0.5%-17.8%,方法检出限范围 $0.0001\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - $0.6\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,表明禾信电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 1000)性能满足GB 5009.268-2016食品中26种元素的标准测定要求。

关键词: 食品;元素

近年来,随着食品安全问题不断被爆出,消费者对其管控措施也越发关注。通过精密的仪器、科学的方法、规范的操作步骤对食品进行检测分析,得到真实、客观、有效的结论。从某种程度上看,食品检验在食品产品质量的安全评价和市场监管等方面承担着重要的作用,既能保证食品的正常流通,并为相关监管部门提供技术保障。

本文利用电感耦合等离子体质谱仪,依据GB 5009.268-2016《食品中多元素的测定》食品中的多种元素测定方法,通过测定检出限、精密度和正确度等指标评估验证,证明ICP-MS 1000满足食品中26种元素检测的需要。

1 材料和方法

1.1 前处理步骤

准确称取0.5g面粉样品(精确至0.0001g)于微波消解内罐中,加入10 mL硝酸,放在电热板上低温加热至出现黄烟,移出电热板放置通风橱中降温至室温,加盖并旋紧罐盖,按照标准消解条件进行消解(消解条件见表1)。冷却后取出,缓慢打开罐盖排气,用少量超纯水冲洗内盖,再用超纯水定容至50 mL,摇匀备用。同时按照以上步骤制备试验空白。

1.2 消解条件

表1 样品消解程序

消解方式	步骤	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
------	----	---------	----------	----------

	1	120	5	5
微波消解	2	150	5	10
	3	190	5	20

1.3 仪器条件

表2 仪器基本设定参数

仪器参数	碰撞模式 (He)
射频功率 (W)	1550
倍增器电压 (V)	1190 (正)、-1820 (负)
载气流速 (L · min ⁻¹)	1.04
碰撞气流速 (mL · min ⁻¹)	1.6
采样深度 (mm)	6.0
提取电压 (V)	-773

1.4 实验操作

1) 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热30 min。首先用1.0 μg/L调谐溶液对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物、双电荷满足要求的条件下，调谐溶液中所含元素信号强度的相对标准偏差≤5%，然后在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，调谐元素信号分辨率在10%峰高所对应的峰宽0.75~0.8 amu之间。再开启He碰撞反应气，逐步增加He流量，保证仪器灵敏度在满足要求的条件下，尽量降低Fe元素的信号。

2) 标准物质信息与标准曲线

26种元素标准物质信息见表3。使用含5% HNO₃基质溶液配制标准曲线。内标浓度为50.0 μg/L⁻¹。

表3 26种元素标准物质信息表

序号	元素	浓度 (μg · L ⁻¹)	标准储备溶液 (mg · L ⁻¹)	生产厂商
1	汞 Hg	0、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0	1000	国家有色金属及电子材料分析测试中心
2	铝 Al	0、10、50、100、300、500、800、1000	100	AccuStandard
3	砷 As	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
4	硼 B	0、10、50、100、300、500、800、	100	AccuStandard

		1000		
5	钡 Ba	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
6	锌 Zn	0、10、50、100、300、500	100	AccuStandard
7	钙 Ca	0、10、50、100、300、500、800、 1000	100	AccuStandard
8	镉 Cd	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
9	钴 Co	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
10	铬 Cr	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
11	铜 Cu	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
12	铁 Fe	0、10、50、100、300、500、800、 1000	100	AccuStandard
13	钾 K	0、10、50、100、300、500、800、 1000	100	AccuStandard
14	钒 V	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
15	镁 Mg	0、10、50、100、300、500、800、 1000	100	AccuStandard
16	锰 Mn	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
17	钼 Mo	0、0.1、0.5、1.0、3.0、5.0、 10.0	100	AccuStandard
18	钠 Na	0、10、50、100、300、500、800、 1000	100	AccuStandard
19	镍 Ni	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
20	铅 Pb	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
21	锑 Sb	0、0.1、0.5、1.0、3.0、5.0	100	AccuStandard
22	硒 Se	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
23	锡 Sn	0、0.1、0.5、1.0、3.0、5.0、 10.0	100	国家有色金属及电子 材料分析测试中心
24	锶 Sr	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
25	铊 Tl	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard
26	钛 Ti	0、1.0、5.0、10.0、30.0、50.0	100	AccuStandard

2 结果与讨论

2.1 方法线性关系和检出限

使用 ICP-MS 1000 对 26 种元素的线性曲线进行测定分析。使用标准三通混合接头自动添加内标溶液，测试 11 个样品空白，取 11 次测试结果的 3 倍标准偏差作为仪器检出限，再根据以下计算公式得出方法检出限。

计算公式：

$$C_{MDL} = \frac{C_{IDL} \times V}{m \times 1000}$$

式中： C_{MDL} 为方法检出限，单位 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ； C_{IDL} 为仪器检出限，单位 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ； V 为样品定容体积；单位 mL， m 为样品质量，单位 g。

结果显示，26种元素的线性相关系数 R^2 基本大于 0.999，显著优于 GB/T 27404-2008 《实验室质量控制规范 食品理化检测》标准 $R^2 > 0.99$ 的要求，详见表 4。

表4 26种元素的方法检出限与标准检出限

质量数	元素	线性相关系数 R^2	实测检出限 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准要求检出限 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	模式	质量数	元素	线性相关系数 R^2	实测检出限 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	标准要求检出限 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	模式
11	B	0.999	0.07	0.1	碰撞	63	Cu	0.999	0.02	0.05	碰撞
23	Na	0.999	0.6	1	碰撞	64	Zn	0.999	0.02	0.5	碰撞
24	Mg	0.999	0.1	1	碰撞	75	As	0.999	0.01	0.02	碰撞
27	Al	0.999	0.1	0.5	碰撞	78	Se	0.999	0.009	0.01	碰撞
39	K	0.999	0.3	1	碰撞	89	Sr	0.999	0.004	0.2	碰撞
44	Ca	0.999	0.5	1	碰撞	96	Mo	0.999	0.006	0.01	碰撞
47	Ti	0.999	0.014	0.02	碰撞	11	Cd	0.999	0.001	0.002	碰撞
51	V	0.999	0.001	0.002	碰撞	4					
52	Cr	0.999	0.01	0.05	碰撞	12	Sn	0.998	0.009	0.01	碰撞
55	Mn	0.999	0.004	0.1	碰撞	0					
57	Fe	0.999	0.6	1	碰撞	12	Sb	0.999	0.001	0.01	碰撞
59	Co	0.999	0.001	0.01	碰撞	1					
60	Ni	0.999	0.01	0.2	碰撞	13	Ba	0.999	0.014	0.02	碰撞
						8					
						20	Hg	0.998	0.001	0.001	碰撞
						2					
						20	Tl	0.999	0.0001	0.0001	碰撞
						5					
						20	Pb	0.999	0.003	0.02	碰撞
						8					

注：Pb 的数据基于 206、207 和 208 同位素之和。

2.2 实际样品加标回收试验

本文采用低、中、高 3 个浓度水平的基质加标进行精密度与正确度的评估。准确称取 0.5g 面粉样品（精确至 0.0001g）于微波消解内罐中，分别加入曲线低、中、高 3 个浓度水平的标准溶液，各六个平行。其中，Hg 元素加标浓度分别为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；K、Mg、Al、Ca、Na、Zn、Fe、B 元素加标浓度分别为 $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $100.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $500.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；Mo、Sb、Sn 元素加标浓度分别为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；其余 14 种元素的加标浓度分别为 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过对以上溶液进行测试，评估测试结果得到精密度与正确度，详见表 5 和表 6。

1) 精密度

表 5 结果显示，26 种元素低浓度加标水平的变异系数 (CV) 范围 0.7%–17.8%，中浓度

加标水平的变异系数 (CV) 范围 0.5%-5.0%，高浓度加标水平的变异系数 (CV) 范围 0.6%-3.0%，三浓度水平下的加标测试 CV 结果均满足 GB/T 27404-2008 附录 F.2 要求，即精密度满足测试方法要求。

表5 26种元素基体加标精密度

质量数	元素	样品含量 (mg·kg ⁻¹)	CV (%)			可接受范围 (%)	质量数	元素	样品含量 (mg·kg ⁻¹)	CV (%)			可接受范围 (%)
			低	中	高					低	中	高	
11	B	ND	5.7	0.9	1.3	≤43	63	Cu	1.27	1.8	0.6	1.6	≤15
23	Na	22.2	0.7	1.2	0.9		64	Zn	4.03	1.9	0.9	1.5	
24	Mg	*109	1.4	5.0	1.3		75	As	ND	4.8	2.8	1.5	≤43
27	Al	5.38	2.5	1.1	0.8	≤15	78	Se	0.0252	17.8	3.9	1.5	
39	K	*1107	3.3	1.7	1.5		89	Sr	0.491	2.0	1.3	2.4	≤15
44	Ca	84.2	2.2	1.6	2.3		96	Mo	0.306	2.8	1.3	0.9	
47	Ti	0.388	6.8	1.7	0.8		114	Cd	0.0206	2.8	0.8	0.9	≤43
51	V	ND	2.1	0.5	0.7	≤43	120	Sn	0.424	2.7	3.3	3.0	≤15
52	Cr	0.0667	2.0	0.6	0.6	≤43	121	Sb	ND	6.6	2.6	1.1	≤43
55	Mn	1.88	1.6	0.6	0.6	≤15	138	Ba	0.452	2.1	1.2	1.5	≤15
57	Fe	8.86	0.8	1.4	0.7	≤15	202	Hg	0.0049	3.9	2.3	1.0	
59	Co	ND	2.2	0.8	0.7	≤43	205	Tl	ND	2.1	0.6	2.3	≤43
60	Ni	ND	16.1	0.6	0.9		208	Pb	ND	2.0	0.7	2.1	

注：1. ND表示低于检出限。

2. 根据标准要求，样品含量计算结果保留三位有效数字。

3. *表示稀释后的结果。

2) 正确度

表6基体加标回收率结果显示，26种元素低浓度加标水平的回收率范围73.5%-110%，中浓度加标水平的回收率范围76.0%-108%，高浓度加标水平的回收率范围73.9%-109%，结果均满足GB/T 27404-2008附录F.1回收率要求

表6 26种元素基体加标回收率

质量数	元素	样品含量 (mg·kg ⁻¹)	加标回收率 (%)			标准要求 (%)	质量数	元素	样品含量 (mg·kg ⁻¹)	加标回收率 (%)			标准要求 (%)
			低	中	高					低	中	高	
11	B	ND	78.1	78.4	79.2	60-120	63	Cu	1.27	104	90.5	109	90-110
23	Na	22.2	102	106	91.8	90-110	64	Zn	4.03	91.6	90.4	90.4	
24	Mg	109	98.9	99.8	96.4	95-105	75	As	ND	88.4	91.7	89.7	60-120
27	Al	5.38	99.3	108	91.5	90-110	78	Se	0.0252	85.7	83.5	80.3	

39	K	1107	100	100	95.0	95-105	89	Sr	0.491	107	82.6	102	80-110
44	Ca	84.2	97.9	95.3	92.9	90-110	96	Mo	0.306	85.0	101	108	
47	Ti	0.388	88.2	103	99.1	80-110	11	Cd	0.0206	77.0	76.0	73.9	60-120
51	V	ND	105	105	102		4						
						60-120	12	Sn	0.424	108	105	90.0	80-110
52	Cr	0.0667	97.1	102	99.1		0						
							12	Sb	ND	76.0	91.7	75.5	60-120
55	Mn	1.88	96.2	96.1	94.9		1						
						90-110	13	Ba	0.452	82.6	96.8	97.9	80-110
57	Fe	8.86	102	100	97.8		8						
							20	Hg	0.0049	74.0	81.6	100	
59	Co	ND	99.9	96.0	92.9		2						
						60-120	20	Tl	ND	106	103	101	60-120
60	Ni	ND	73.5	85.8	84.2		5						
							20	Pb	ND	110	99.0	97.0	
							8						

3 结论

本文采用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS 1000），依据标准GB 5009.268-2016标准要求，分析了食品中的26种元素。结果表明：在给定的曲线浓度范围内线性良好；精密度范围0.5%-17.8%；基体加标回收率范围73.5%-110%，检出限、精密度和正确度均符合标准的测定要求。表明禾信ICP-MS 1000对食品中26种元素测定完全满足GB 5009.268-2016标准要求。

参考文献

- [1] GB 5009.268-2016 《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》
 [2] GB/T 27404-2008 《实验室质量控制规范 食品理化检测》