

ICPMS-2030 测定玉米中多元素含量

ICPMS-068

摘要：参考国家标准《GB 35876-2018 粮油检验谷物及其制品中钠、镁、钾、钙、铬、锰、铁、铜、锌、砷、硒、镉和铅的测定》，利用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定了玉米中多种元素含量。玉米样品用硝酸和过氧化氢通过微波消解后，采用在线内标法进行定量分析。分析结果表明，各元素方法检出限 0.06~384 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，相对标准偏差（RSD）为 0.77%~8.93%，测定结果与玉米成分标准物质（GBW10012）标准值一致。

关键词：粮油 谷物 玉米 ICP-MS 元素

玉米是重要的粮食作物和饲料作物，也是全世界总产量最高的农作物，含有丰富的蛋白质、脂肪、维生素、微量元素、纤维素等，具有开发高营养、高生物学功能食品的巨大潜力。玉米除食用外，还用饲料、酿造、淀粉、生物制药、粘合剂等行业。

微量重金属元素会对人体造成危害，已经成为当前食品安全研究的重点方向。由于微量元素可以通过食品摄取，所以研究食品中微量重金属元素含量对于指导人们日常饮食、维持正常的机体平衡有重要意义。

常规的元素分析方法包括原子吸收法（AAS）、紫外分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）、原子荧光法（AFS）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）。火焰原子吸收灵敏度低，石墨炉原子吸收分析效率低，ICP-OES 不能满足玉米等农作物中低浓度元素的检测，电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）具有灵敏度高、线性范围广等特点，适用于粮油和谷物及其制品中微量和主量元素的同时快速检测。

实验部分

1.1 对照品

- 多元素标准溶液 I，浓度 20 mg/L ；
- 多元素混合标准溶液 II，1000 mg/L ；
- 汞标准溶液，100 mg/L ；
- 钪、锆、铈、铋标准溶液，浓度 100 mg/L 。

1.2 实验检材

玉米成分分析标准物质（GBW10012）。

1.3 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪。

1.4 试剂

硝酸，优级纯；过氧化氢，优级纯。

结果与讨论

2.1 对照品溶液配制

用 5% HNO_3 将多元素混合溶液 I 稀释为 0、0.1、0.5、1、5、10、50、100、500 $\mu\text{g}/\text{L}$ ；多元素混合溶液 II 中 K、Mg 稀释为 0、1、2、5、10、20 mg/L ；Hg 为 0、0.25、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，加入浓度为 2 mg/L 的金溶液为稳定剂。1% 硝酸将内标溶液稀释为 500 $\mu\text{g}/\text{L}$ ，使用内标组件在线加内标。

2.2 样品处理方法

准确称取 0.5 g 玉米样品于微波消解罐中，加入 6 mL HNO_3 和 2 mL H_2O_2 ，加盖放置过夜后进行微波消解，升温程序见表 1。消解结束冷却后用少量水冲洗内盖，将消解罐放在电热板上 100°C 加热 30 min，然后转移至 50 mL 瓶中，加入 2 mg/L 的金溶液，用纯水定容至 25 g，混匀备用，同时做空白试验。

表1 微波消解升温程序

| 步骤 | 控制温度 (°C) | 升温时间(min) | 恒温时间(min) |
|----|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 120 | 5 | 5 |
| 2 | 150 | 5 | 10 |
| 3 | 190 | 5 | 30 |

2.3 仪器分析条件

ICP-MS 仪器分析条件见表 2。

表2 ICP-MS分析条件

| 参 数 | 参数设定 | 参 数 | 参数设定 |
|-------|------------|---------|------------|
| 高频功率 | 1.20 kW | 等离子体气流速 | 8.0 L/min |
| 辅助气流速 | 1.10 L/min | 载气流速 | 0.70 L/min |
| 炬管类型 | Mini炬管 | 雾化器类型 | 同轴 |
| 雾化室 | 旋流 | 雾化室温度 | 5°C |
| 采样深度 | 5.0 mm | 高频频率 | 27.12 MHz |
| 碰撞气体 | He | 碰撞气流速 | 6 mL/min |
| 池电压 | -21 V | 能量过滤器电压 | 7.0 V |

2.4 结果与讨论

2.4.1 标准曲线和检出限

使用内标法校正测量结果。测量空白标准溶液 11 次计算仪器检出限，以方法空白溶液连续测定 11 次计算方法检出限（以称样量 0.5 g 定容到 25 g 计算）。曲线相关系数、仪器检出限 (IDL) 和方法检出限 (MDL) 见表 3，各元素方法检出限为 0.06~384 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表3 标准曲线相关系数、仪器检出限和方法检出限

| 元素 | 质量数 | 相关系数 | 仪器检出限($\mu\text{g}/\text{L}$) | 方法检出限($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
|----|-----|--------|---------------------------------|----------------------------------|
| As | 75 | 0.9994 | 0.001 | 1.07 |
| B | 11 | 0.9999 | 3.025 | 286 |
| Ba | 137 | 1.0000 | 0.022 | 1.35 |
| Cd | 111 | 0.9999 | 0.002 | 0.15 |
| Co | 59 | 0.9982 | 0.004 | 1.16 |
| Cr | 52 | 1.0000 | 0.012 | 32.4 |
| Cu | 63 | 0.9999 | 0.118 | 39.3 |
| Hg | 202 | 1.0000 | 0.005 | 1.11 |
| K | 39 | 0.9996 | 0.002 | 377 |
| Mg | 24 | 0.9991 | 0.001 | 233 |
| Mn | 55 | 1.0000 | 0.021 | 2.56 |
| Mo | 95 | 0.9998 | 0.009 | 4.97 |
| Ni | 60 | 1.0000 | 0.012 | 9.22 |
| Pb | 208 | 1.0000 | 0.006 | 0.95 |
| Sb | 121 | 0.9997 | 0.010 | 3.47 |
| Se | 78 | 0.9996 | 0.057 | 4.26 |
| Sr | 88 | 1.0000 | 0.013 | 3.85 |
| Tl | 205 | 1.0000 | 0.0002 | 0.06 |
| Zn | 66 | 0.9999 | 0.041 | 384 |

2.4.2 方法准确性

取三份玉米成分分析标准物质，按照前处理程序处理后 ICP-MS 测定，测定结果见表 4，各元素测定值与标准值一致，相对标准偏差 (RSD) 为 0.77%~8.93%。

表4 玉米成分分析标准物质多元素测定结果

| 元素 | 质量数 | 平均值 (mg/kg) | RSD(%) | 标准值 (mg/kg) |
|------|-----|-------------|--------|---------------|
| As | 75 | 0.030 | 6.38 | 0.028±0.006 |
| B | 11 | 0.88 | 4.09 | 0.86±0.11 |
| Ba | 137 | 0.34 | 1.82 | 0.45±0.16 |
| Cd | 111 | 0.003 | 2.33 | 0.0041±0.0016 |
| Co** | 59 | 0.01 | 2.55 | 0.012 |
| Cr | 52 | 0.11 | 7.39 | 0.11 |
| Cu | 63 | 0.608 | 5.05 | 0.66±0.08 |
| Hg** | 202 | ND. | ND. | 0.0016 |
| K* | 39 | 0.134 | 1.22 | 0.129±0.007 |
| Mg* | 24 | 0.016 | 0.89 | 0.018±0.002 |
| Mn | 55 | 1.50 | 1.75 | 1.55±0.08 |
| Mo | 95 | 0.044 | 0.77 | 0.045±0.008 |
| Ni | 60 | 0.092 | 4.89 | 0.097±0.014 |
| Pb | 208 | 0.06 | 8.93 | 0.07±0.02 |
| Sb** | 121 | ND. | ND. | 0.008 |
| Se | 78 | 0.023 | 3.64 | 0.021±0.008 |
| Sr | 88 | 0.22 | 4.16 | 0.19±0.05 |
| Tl** | 205 | 0.0003 | 5.61 | 0.0004 |
| Zn | 66 | 2.69 | 2.48 | 2.9±0.3 |

备注：*含量单位为%；**中标准值为参考值；
 ND：未检出；

结论

参考国家标准《GB 35876-2018 粮油检验谷物及其制品中钠、镁、钾、钙、铬、锰、铁、铜、锌、砷、硒、镉和铅的测定》，使用岛津 ICPMS-2030 型电感耦合等离子体质谱仪测定了农作物玉米类中多元素含量。该方法方便快捷，灵敏度高，线性范围宽，方法检出限 0.06~384 μg/kg，测定结果与玉米成分标准物质 (GBW10012) 标准值一致，方法适用于谷物及其制品中多元素含量的分析测定。