

ICP-MS 快速测定婴幼儿米粉中多元素含量

ICPMS-080

摘要：参考食品安全国家标准《GB 5009.268-2016 食品安全国家标准食品中多元素的测定》，利用岛津电感耦合等离子体质谱仪 ICPMS-2030，快速测定了婴幼儿米粉中 22 种元素的含量。各元素线性关系良好，方法检出限介于 0.0055 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~852 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间，加标回收率介于 90.1%~105.0% 之间。仪器稳定性良好，灵敏度高、抗干扰能力强，适用于婴幼儿米粉中多元素的测定。

关键词：食品 婴幼儿米粉 多元素 ICP-MS

婴幼儿米粉是母乳或婴幼儿配方食品不能满足婴儿营养需要及婴儿断奶期间，为补充婴幼儿营养的辅助食品。其主要原料是以白砂糖、蔬菜、水果、蛋类、肉类等配料，加入钙、磷、铁、锌等矿物质及维生素加工制成的婴幼儿补充食品。在婴幼儿米粉选料、泡米、打浆、配料、均质、蒸汽辊筒干燥机、粉碎、造片、包装等生产过程中，可能引入有毒有害物质，危害婴幼儿健康。

本文参照方法 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》，采用微波消解对婴幼儿米粉进行前处理，使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 (ICPMS-2030)，测定了婴幼儿米粉中 K、Ca、Na、Mg 常量元素及 As、Se、Cd、Ni、Cr 等微量元素含量。仪器灵敏度高、线性范围广、抗干扰能力强，适用于婴幼儿米粉中多元素的检测。

实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPMS-2030 电感耦合等离子体质谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿，均使用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验用硝酸为优级纯；实验用水为去离子水。

多元素标准溶液 I (20 mg/L)，汞标准溶液 (100 mg/L)，钪、锆、铈、铋混合标准溶液 (100 mg/L)，美国 AccuStandard；多元素混合标准溶液 II，1000 mg/L，美国 ULTRA Scientific。

1.3 样品处理

称取 0.2 g (精确至 0.0001 g) 米粉样品于聚四氟乙烯微波消解罐中，加入 5 mL HNO_3 和 2 mL H_2O_2 ，盖上消解盖，预消解过夜后，放入微波消解仪中消解，消解程序见表 1。消解结束后冷却至室温，转移至 50 mL 容量瓶中，加入 2 mg/L 的 Au 溶液作为稳定剂，用去离子水定容至 50 mL，摇匀待测。相同的方法制取空白样品和加标回收样品。

表1 微波消解程序

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

1.4 仪器参数

等离子体参数:

高频功率: 1.2 kW

辅助气流速: 1.1 L/min

炬管类型: Mini

雾化室: 旋流

采样深度: 5.0 mm

碰撞池参数:

碰撞气种类: He

池电压: -21 V

等离子体气流速: 8.0 L/min

载气流速: 0.7 L/min

雾化器类型: 同心

雾室温度: 5°C

高频频率: 27.12 MHz

碰撞气流速: 6.0 mL/min

能量过滤器电压: 7.0 V

结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用 5% 硝酸配制 As、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Sr、Tl、V 和 Zn 的混合标准溶液; 配制 K、Na 和 Mg 的标准溶液; 配制 Hg 的标准溶液, 加入 2.0 mg/L 的 Au 作为稳定剂。内标元素为 Sc、Ge、In 和 Bi, 浓度为 500 µg/L。标准溶液浓度见表 2、表 3。

表2 分析元素质量数及标准溶液浓度

分析元素	质量数	标准曲线浓度(µg/L)								
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7	STD8	STD9
As	75	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Ca	44	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	50	100	500
Cd	111	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Co	59	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Cr	52	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Cu	63	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	50	100	---
Fe	56	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	50	100	500
Mn	55	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Mo	95	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Ni	60	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Pb	208	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Sb	121	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Se	78	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Sn	118	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Sr	88	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	50	100	---
Tl	205	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
V	51	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	---	---	---
Zn	66	0	0.10	0.50	1.0	5.0	10	50	100	500

表3 分析元素质量数及标准溶液浓度

分析元素	质量数	标准曲线浓度(μg/L)							
		STD10	STD11	STD12	STD13	STD14	STD15	STD16	STD17
Hg	202	0	0.25	0.50	1.0	---	---	---	
K	39	0	---	---	---	1000	2000	5000	10000
Mg	24	0	---	---	---	1000	2000	5000	10000
Na	23	0	---	---	---	1000	2000	5000	10000

2.1 部分元素标准曲线如下:

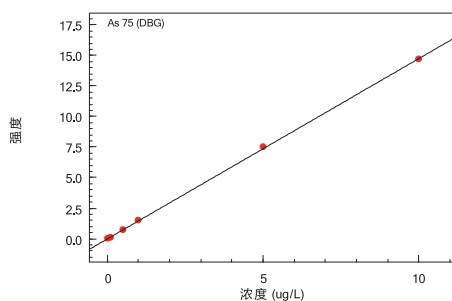


图1 As元素的标准曲线 $r=0.99935$

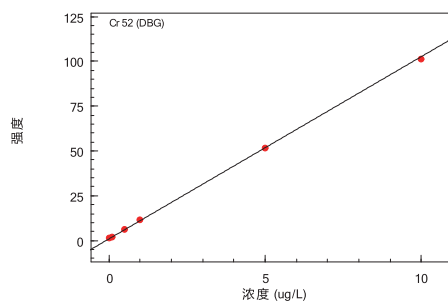


图2 Cr元素的标准曲线 $r=0.99989$

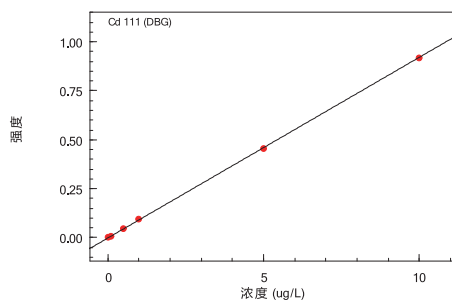


图3 Cd元素的标准曲线 $r=0.99969$

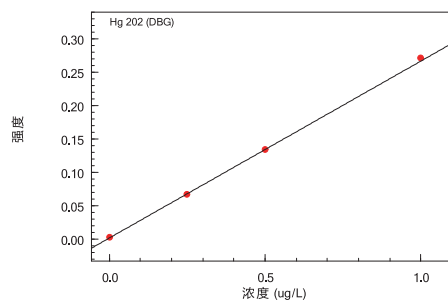


图4 Hg元素的标准曲线 $r=0.99991$

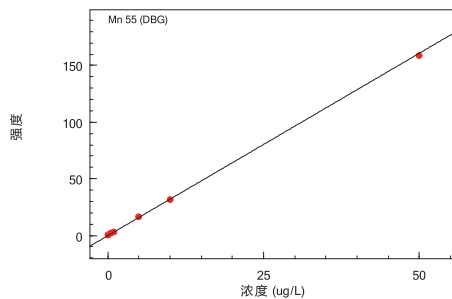


图5 Mn元素的标准曲线 $r=0.99960$

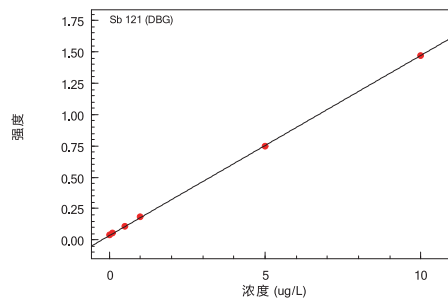


图6 Sb元素的标准曲线 $r=0.99984$

2.3 方法检出限

按照实验方法分别对标准曲线空白和方法空白进行 11 次测定，以测定结果的 3 倍标准偏差计算仪器检出限和方法检出限，结果见表 4。

表4 校准系数、仪器检出限和方法检出限

元素	校准系数	仪器检出限($\mu\text{g/L}$)	方法检出限($\mu\text{g/kg}$)
As	0.99935	0.00079	0.20
Ca	0.99996	0.15	39
Cd	0.99969	0.0023	0.57
Co	0.99985	0.0039	0.99
Cr	0.99989	0.0068	1.7
Cu	0.99939	0.027	6.8
Fe	0.99916	1.3	334
Hg	0.99991	0.0053	1.3
K	0.99905	3.4	852
Mg	0.99981	0.70	174
Mn	0.99960	0.020	5.1
Mo	0.99999	0.0086	2.1
Na	0.99982	1.0	252
Ni	0.99960	0.011	2.7
Pb	0.99935	0.00079	1.6
Sb	0.99977	0.021	2.7
Se	0.99996	0.15	68
Sn	0.99969	0.0023	2.9
Sr	0.99512	0.0039	5.2
Tl	0.99989	0.0068	0.055
V	0.99939	0.027	0.66
Zn	0.99916	1.34	10

备注：碰撞池条件下测定

2.4 样品分析结果

样品按照前处理程序处理后经 ICP-MS 测定，样品测定相对标准偏差 (RSD) 小于 3.0% (n=3)，加标回收率在 90.1%~105.0% 之间。测定结果见表 5:

表5 婴幼儿米粉分析结果及加标回收率

元素	测定结果 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%) (n=3)	样品含量 (mg/kg)	加标量 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
As	0.19	0.95	0.047	1.0	91.2
Ca	589	1.06	147	---	---
Cd	0.05	2.97	0.014	1.0	90.2
Co	N.D	---	---	1.0	103
Cr	0.56	2.23	0.14	1.0	96.2
Cu	8.56	1.05	2.14	40	90.1
Fe	245	0.95	61.3	100	98.0
Hg	N.D	---	---	0.40	102
K	15000	0.44	3750	---	---
Mg	1460	1.70	365	---	---
Mn	23.8	1.95	5.95	40	99.0
Mo	1.34	1.61	0.34	1.0	93.0
Na	4290	1.54	1073	---	---
Ni	1.12	2.33	0.28	1.0	91.0
Pb	0.08	2.96	0.021	1.0	97.7
Sb	N.D	---	---	1.0	93.0
Se	N.D	---	---	2.0	90.5
Sn	0.12	2.74	0.029	1.0	95.5
Sr	20.1	0.87	5.03	40	91.3
Tl	N.D	---	---	1.0	105
V	0.08	3.89	0.019	1.0	102
Zn	202	0.82	50.5	100	94.0

备注：N.D 表示未检出。

结论

参照方法 GB 5009.268-2016《食品安全国家标准食品中多元素的测定》，使用岛津电感耦合等离子体质谱仪 (ICPMS-2030)，测定了婴幼儿米粉中 K、Ca、Na、Mg 常量元素及 As、Se、Cd、Ni、Cr 等微量元素含量。该方法灵敏度高、线性范围广、抗干扰能力强，适用于婴幼儿米粉中多元素的检测。