

二酚[J]. 食品科学, 2007, 28(6):262-264 .

[7] 张淑玲, 张志胜, 邢晓慧. 气相色谱法测定食品中的抗氧化剂 BHA, BHT, TBHQ[J]. 现代生物医学进展, 2008, 8(12): 2483-2484.

[8] 游飞明, 翁其香. 气相色谱法快速测定油脂及加工食品中的 BHA, BHT, TBHQ [J]. 福建分析测试, 2005, 14(4): 2290-2292.

[9] 徐琴, 林洪, 江志刚. 高效液相色谱荧光检测法测定食品中的特丁基对苯二酚[J]. 分析化学, 2007, 35(6):932.

[10] 许华, 穆同娜, 李伟. 凝胶渗透色谱/气相色谱法测定食用油脂中抗氧化剂特丁基对苯二酚[J]. 食品科技, 2007, 35(6): 217-219.

[11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局. GB/T 23373 - 2009 食品中抗氧化剂丁基基茴香醚(BHA)、二丁基基茴香醚(BHT)与特丁基对苯二酚(TBHQ)的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

实验技术与方法

ICP-MS 法测定粮食中 16 种稀土元素

高舸¹, 张钦龙¹, 黄志¹, 黄瑾璟²

(1. 成都市疾病预防控制中心, 四川 成都 610041;
2. 成都市龙泉驿区疾病预防控制中心, 四川 成都 610100)

摘要:目的 研究电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定粮食中 16 种稀土元素。方法 样品采用微波消解, 优化仪器的各项操作参数, 考察了内标元素及方法的分析性能指标。结果 测定了大米、玉米、面粉等粮食中 16 种稀土元素, 相对标准偏差(n=6)在 0.2% ~ 2.1% 之间, 加标回收率在 90.5% ~ 109.0% 之间, 检出限小于 0.007 ng/ml。结论 建立的分析方法准确、灵敏、快速、简便, 符合痕量元素分析要求。

关键词:电感耦合等离子体质谱法; 粮食; 稀土元素

中图分类号: R155.5; X835 文献标识码: B 文章编号: 1004-8456(2012)03-0000-00

Determination of 16 rare earth elements in grains by inductively coupled plasma mass spectrometry

Gao Ge, Zhang Qinlong, Huang Zhi, Huang Jinjing

(Chengdu Centre for Disease Control and Prevention, Sichuan Chengdu 610041, China)

Abstract: Objective To establish an ICP-MS method for the determination of 16 rare earth elements in grains. **Methods** Samples were digested by microwave oven. The operation parameters of the instrument were optimized. Kinds and dosages of internal standard elements were tested and analytical performances were estimated. **Results** The contents of 16 rare earth elements in grains were determined. Relative standard deviations were in the range of 0.2% - 2.1%. The recoveries were in the range of 90.5% - 109.0%. Detection limits were less than 0.007 ng/ml. **Conclusion** The method is accurate, sensitive, rapid and simple, and accorded with the demands of trace analyzing.

Key words: ICP-MS; grain; rare earth elements

稀土元素(包括镧系元素、铈和钇)属人体非必需元素。低剂量时,能促进植物生长发育,使农作物增产并改善品质,使动物、家畜增加体重和提高抗病性,使人体抗癌能力增强,而在高剂量时则表现出抑制作用^[1]。随着稀土在农业、畜牧业、工业及现代生物医学上应用的日益扩展,稀土元素正广

泛进入环境,并通过食物链被人体吸收。若长期摄入低剂量的稀土元素,会在体内造成蓄积,将对人体健康或体内代谢产生不良后果。因此,有关稀土元素及其分析方法的研究近年来越来越受到关注。我国国家标准^[2]对植物性食品中稀土的限量作出了规定,以稀土氧化物总量计,粮食类(稻谷、玉米、小麦)、蔬菜(菠菜除外)、水果限量值分别为 2.0、0.7、0.7 mg/kg。

目前稀土元素的测定方法主要有分光光度法^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-

收稿日期:2012-02-07

作者简介:高舸 女 主任技师 研究方向为原子光谱分析 E-mail: ggkkddy@sina.com

OES)^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]等。其中分光光度法只能用于稀土元素总量测定,且操作繁琐;ICP-OES 法光谱干扰较严重;而 ICP-MS 法具有检出限低、线性范围宽、干扰较少、分析精密度好、准确性高、分析速度快等优点,是稀土元素分析的最佳方法。本文建立了粮食中 16 种稀土元素的 ICP-MS 测定法,采用微波消解进行样品前处理,选用 In 元素作内标元素,测定了大米、面粉、玉米粉等粮食样品中 16 种稀土元素的含量,方法的各项分析性能指标,包括精密度、准确度、检出限均满足痕量分析要求。

1 材料与方 法

1.1 仪器和试剂

Agilent 7500cx 电感耦合等离子体质谱仪,包括同心雾化器、Scott 雾化室(Pehier 半导体控温于 2 ± 0.1 °C)、石英炬管等。MARS 微波消解仪(美国安培公司);PURELAB PULSE 纯水/PURELAB ULTRA 超纯水系统(英国 LEGA 公司);酸蒸馏纯化系统(法国 ANALAB 公司)。

所有玻璃器皿均用 30% 的硝酸浸泡过夜,分别用自来水、蒸馏水和超纯水冲洗备用。

10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 稀土元素标准贮备液:分别吸取 1 ml La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y 标准溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)于 100 ml 容量瓶中,5% 硝酸定容至刻度。临用前稀释至 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ In 内标溶液:吸取 In 标准溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)1.0 ml 于 100 ml 容量瓶中,5% 硝酸定容至刻度,临用前稀释至 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

调谐液:1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 Li、Mg、Y、Ce、Tl、Co 混合溶液(2% 硝酸介质)(Agilent 公司配制)。

P/A Factor 溶液:分别吸取 In、Rh、Re、Ge、Bi(标准溶液 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)1 ml 于 100 ml 容量瓶中,5% 硝酸定容。临用时,逐级稀释成浓度为 25 ng/ml 的混标应用液。

硝酸:优级纯,经酸纯化仪纯化后使用。

30% 过氧化氢:优级纯。

1.2 仪器工作参数

经优化后主要仪器操作条件及参数见表 1。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

称取已粉碎的样品 0.5 g 于聚四氟乙烯消解罐中,加入 6 ml 硝酸和 2 ml 过氧化氢,静置 30 min 后,于微波消解仪中按消解程序(见表 2)进行消解。消解完毕,冷却后取出内管置于电热消解器中赶酸至近干。取下冷至室温后用 2% 硝酸转移于 25 ml

表 1 ICP-MS 的仪器操作条件及参数

仪器参数	参数值	仪器参数	参数值
射频功率	1450 W	采样锥	NI,孔径 1.0 mm
采样深度	8 mm	截取锥	NI,孔径 0.4 mm
载气	0.8 L/min	积分时间	0.3 sec
补充气	0.37 L/min	雾化室温度	2 ± 0.1 °C
采集模式	spectrum	雾化器泵速	0.1 rps

表 2 微波消解程序

步骤	功率		斜坡时间 (min)	温度 (°C)	保持时间 (min)
	最大	%			
1	800 W	100	12	120	5
2	800 W	100	10	180	20

容量瓶中,摇匀待测。同时作消化空白。

1.3.2 标准系列配制

取 100 ml 容量瓶 5 个,分别加入 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 稀土混合标准贮备液 0、0.5、1.0、3.0、5.0 ml,2% 硝酸定容。配制成浓度为:0、5.0、10.0、30.0、50.0 ng/ml 的标准系列。

2 结果

2.1 线性范围及检出限

16 种稀土元素浓度在 0 ~ 50 ng/ml 范围内均有良好的线性关系,相关系数 $r > 0.999 8$ 。相同工作条件下连续测定消化空白溶液 10 次,得到的标准偏差的 3 倍为方法检出限,在 0.000 2 ~ 0.006 9 ng/ml 之间,结果见表 3。

表 3 检出限测定结果

元素	同位素	检出限 (ng/ml)	元素	同位素	检出限 (ng/ml)
Sc	45	0.0069	Gd	157	0.0006
Y	89	0.0005	Tb	159	0.0003
La	139	0.0003	Dy	163	0.0006
Ce	140	0.0009	Ho	165	0.0003
Pr	141	0.0002	Er	166	0.0003
Nd	146	0.0006	Tm	169	0.0002
Sm	147	0.0009	Yb	172	0.0004
Eu	153	0.0003	Lu	175	0.0002

2.2 精密度和准确度

按照上述建立的方法,分别测定了大米、玉米、面粉样品的加标回收率及精密度,结果见表 4。样品高中低浓度的加标回收率分别为 94.6% ~ 105.0%、91.5% ~ 109.0% 和 90.5% ~ 108.2%,连续 6 次测定的相对标准偏差在 0.2% ~ 2.1% 之间。此外还对大米和小麦标准物质进行了测定,结果见表 5。方法的精密度和准确度符合痕量元素分析要求。

表4 大米样品测定的精密度和回收率结果

Table 4 Precision and recovery of rice samples (n=6)

元素	样液测定值 (ng/ml)	加标浓度 (ng/ml)	加标后测定值 (ng/ml)	回收率 (%)	RSD (%)
Sc	0.2917	2	2.265	98.7	1.4
		10	10.76	104.7	0.9
		40	39.95	99.2	0.7
Y	0.0118	2	1.966	97.7	1.1
		10	10.25	102.4	0.9
		40	39.44	98.6	0.6
La	0.0520	2	1.940	94.4	0.8
		10	9.894	98.4	0.6
		40	37.88	94.6	0.5
Ce	0.2583	2	2.068	90.5	1.1
		10	9.973	97.2	0.2
		40	38.20	94.9	0.6
Pr	0.0131	2	1.939	96.3	0.8
		10	9.820	98.1	0.8
		40	37.96	94.9	0.9
Nd	0.0253	2	1.926	95.0	0.6
		10	9.391	93.7	0.6
		40	38.41	96.0	0.8
Sm	0.0037	2	1.940	96.8	0.4
		10	9.552	95.5	0.7
		40	38.79	97.0	0.5
Eu	0.0035	2	1.998	99.7	0.6
		10	10.21	102.1	0.7
		40	38.54	96.3	0.9
Gd	0.0073	2	1.970	98.1	0.7
		10	9.644	96.4	0.7
		40	39.21	98.0	0.8
Tb	0.0017	2	2.011	100.5	0.6
		10	10.05	100.5	0.7
		40	38.76	96.9	0.7
Dy	0.0021	2	2.005	100.2	0.6
		10	9.833	98.3	0.7
		40	39.12	97.8	0.8
Ho	0.0015	2	2.032	101.5	0.6
		10	10.10	101.0	1.1
		40	38.94	97.4	0.6
Er	0.0074	2	2.026	100.9	0.6
		10	10.30	102.9	0.3
		40	39.19	98.0	0.8
Tm	ND	2	2.020	101.0	0.5
		10	10.01	100.1	0.7
		40	38.72	96.8	1.2
Yb	0.0014	2	2.011	100.5	0.6
		10	10.05	100.5	0.7
		40	38.76	96.9	0.7
Lu	0.0004	2	2.043	102.1	0.6
		10	10.06	100.6	0.7
		40	38.80	97.0	0.8

注:ND为低于检出限。

表5 标准物质测定结果

Table 5 Analytical results of certified reference material

元素(质量分数)	GBW10010 大米		GBW10011 小麦	
	测定值	标准值	测定值	标准值
Sc(10 ⁻⁹)	3.6	(2.5)	5	(3)
Y(10 ⁻⁶)	0.044	0.052 ± 0.009	0.018	0.023 ± 0.005
La(10 ⁻⁶)	0.006	0.008 ± 0.003	0.007	0.006 ± 0.002
Ce(10 ⁻⁶)	0.010	0.011 ± 0.002	0.011	0.009 ± 0.002
Pr(10 ⁻⁹)	0.8	1.1 ± 0.3	1.4	1.1 ± 0.4
Nd(10 ⁻⁶)	0.003	(0.004)	0.0052	0.0046 ± 0.0014
Sm(10 ⁻⁹)	0.3	(0.9)	0.72	0.95 ± 0.28
Eu(10 ⁻⁹)	0.2	(0.3)	0.8	(0.8)
Gd(10 ⁻⁹)	0.56	(0.75)	0.72	(0.91)
Tb(10 ⁻⁹)	0.09	(0.10)	0.12	(0.10)
Dy(10 ⁻⁹)	0.4	(0.8)	0.4	(0.8)
Ho(10 ⁻⁹)	0.10	(0.12)	0.08	(0.12)
Er(10 ⁻⁹)	0.15	(0.32)	0.17	(0.31)
Tm(10 ⁻⁹)	0.02	(0.05)	0.02	(0.04)
Yb(10 ⁻⁹)	0.2	(0.3)	0.14	(0.34)
Lu(10 ⁻⁹)	0.02	(0.04)	0.02	(0.04)

注:()内均为参考值。

2.3 样品测定结果

按照上述实验方法分别对大米、玉米、面粉等样品中的16种稀土元素进行了测定,结果见表6。

表6 样品测定结果

Table 6 Analytical results of grain samples(μg/kg)

元素	大米	玉米	面粉
Sc	14.58	21.6	21.2
Y	0.59	0.84	4.81
La	2.60	0.75	13.78
Ce	12.92	3.01	34.46
Pr	0.65	ND	2.99
Nd	1.26	0.36	10.33
Sm	0.18	ND	1.96
Eu	0.17	0.21	0.84
Gd	0.36	0.21	1.99
Tb	0.08	0.67	0.33
Dy	0.10	0.09	1.00
Ho	0.07	0.14	0.22
Er	0.37	ND	0.54
Tm	ND	0.04	0.06
Yb	0.07	0.06	0.40
Lu	0.02	0.04	0.06

注:ND为低于检出限。

3 讨论

3.1 消解方式的选择

微波消解具有消化速度快、消耗酸液少、空白值低和待测组分损失少等优点,而采用常规湿消解,酸用量大于20ml,且精密度和回收率均不如微波消解。故本实验选择微波消解方式处理样品,并对微波消解程序进行了优化,提高了消解温度,缩

短了消解时间,结果见表 2。

3.2 测量同位素的选择

同位素一般选择丰度值最大的质量数,以提高其检测灵敏度,同时应避免多原子分子离子和同量

异位素的重叠干扰。由于稀土元素介于干扰最小且灵敏度最高的质谱区间,且所有稀土元素都有一个不受同量异位素干扰的同位素^[6],因此本方法选择其作为各元素的测量同位素,见表 7。

表 7 16 种稀土元素的测量同位素

Table 7 The determined isotopes for 16 rare earth elements

元素	同位素	元素	同位素	元素	同位素	元素	同位素
Sc	45	Pr	141	Gd	157	Er	166
Y	89	Nd	146	Tb	159	Tm	169
La	139	Sm	147	Dy	163	Yb	172
Ce	140	Eu	153	Ho	165	Lu	175

3.3 内标元素及其浓度的选择

在 ICP-MS 定量分析中,常采用内标校正法,该法主要用于监测和校正信号的短期漂移和长期漂移、校准一般的基体效应。选用的内标元素不应受同量异位素重叠或多原子离子的干扰,或对被测元素的同位素产生干扰,应是所测样品中含量非常少乃至没有的,并且几乎 100% 电离。本文分别考察了 In、Rh、Re 内标元素,使用¹¹⁵In 做内标时,待测元素的测定灵敏度和精密度均较满意。同时比较了不同浓度 In 内标溶液(0.5 ~ 5.0 μg/ml)对测定精密度的影响,发现浓度在 1.0 ~ 5.0 μg/ml 之间,所有元素的测定精密度均较满意,故选择内标元素 In 的浓度为 1.0 μg/ml。

3.4 仪器参数的优化

分别对射频功率、采样深度、载气流量、蠕动泵泵速等仪器测量参数进行了优化,结果见表 1。在此条件下,稀土元素单电荷离子(RE⁺)的丰度最大,测定灵敏度高,检出限好,而氧化物、双电荷离

子的产率最低,基本消除了基体效应和其他干扰,使测定结果准确可靠。

参考文献

- [1] 陈祖义. 稀土的 hormesis 效应及其农业应用对农业生态环境的潜在影响[J]. 农村生态环境, 2005, 21 (4): 72-73.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2762—2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [3] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009—2003 食品卫生检验方法理化部分(一)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [4] 王汇彤, 张蒂嘉. ICP-AES 法对沉积岩中稀土元素的测定[J]. 现代科学仪器, 2000, 2: 17-19.
- [5] 谭和平, 张苏敏, 陈能武. 茶叶中稀土元素的电感耦合等离子体质谱检测方法研究[J]. 中国测试技术, 2008, 34 (2): 85-88.
- [6] 孙玉岭, 田阳, 卫峰. ICP-MS 法测定植物性样品中痕量稀土元素含量的研究[J]. 中国检验检疫科学, 2001, 11 (2): 10-11.

公告栏

关于发布《食品营养强化剂使用标准》(GB 14880—2012)和《复配食品添加剂通则》(GB 26687—2011)第 1 号修改单的公告

2012 年 第 4 号

根据《中华人民共和国食品安全法》和《食品安全国家标准管理办法》的规定,经食品安全国家标准审评委员会审查通过,现发布食品安全国家标准《食品营养强化剂使用标准》(GB 14880—2012)和食品安全国家标准《复配食品添加剂通则》(GB 26687—2011)第 1 号修改单。

特此公告。

《食品营养强化剂使用标准》(GB 14880—2012)(略)

《复配食品添加剂通则》(GB 26687—2011)第 1 号修改单(略)

卫生部

二〇一二年三月十五日