

# 熟肉食品中 7 种有害重金属元素的快速质谱分析

梁书怀, 蒙华毅, 吴祖军, 江永红 (广西壮族自治区疾病预防控制中心, 广西南宁 530028)

**摘要** [目的]为评价熟肉食品的安全性提供参考。[方法]采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测熟肉食品中铅、镉、砷、铬、镍、铜、汞的含量,掌握 7 种有害元素的含量状况。样品经硝酸-过氧化氢体系高压消解后,以 Ge、In、Bi、Sc 为内标元素消除非质谱干扰,碰撞反应池技术消除质谱干扰,采用电感耦合等离子体质谱仪同时进行测定。[结果]在优化的最佳仪器工作参数下,各元素的检出限均可达 ng/L 级,各元素的相关系数均大于 0.999。选用黄豆标准参考物质考察方法的可靠性,样品的测定结果均在标准值范围内。[结论]该方法适用于熟肉中有害重金属元素的快速检测。

**关键词** 熟肉食品;重金属元素;密闭高压消解;电感耦合等离子体质谱法

中图分类号 TS207.5<sup>+</sup>1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)25-035-02

## Rapid Mass Spectrometry of Seven Kinds of Heavy Metal Elements in Cooked Meats

LIANG Shu-huai, MENG Hua-yi, WU Zu-jun et al (Guangxi Center for Disease Prevention and Control, Nanning, Guangxi 530028)

**Abstract** [Objective] To detect the content of Pb, Cd, As, Cr, Ni and Hg contents in cooked meats by ICP-MS, to grasp the content status of these seven harmful elements, and to provide references for the evaluation of the safety of cooked meats. [Method] Sample were dissolved by HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ge, In, Bi and Sc were selected as the internal standard elements to overcome non-spectroscopic interference and helium was used as reaction gas to eliminate mass spectroscopic interference. Simultaneous determination was carried out by inductively coupled plasma mass spectrometry. [Result] Under the optimum condition, the detection limits could reach up to ng/L level, with elemental correlation coefficient over 0.999. The method was tested using national standard substance (soybean GBW10013) and the results were in good agreement with the recommended values. [Conclusion] This method is suitable for rapid determination of heavy elements in cooked meats.

**Key words** Sealed high pressure digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); Cooked meats; Heavy metal elements

熟肉食品因色佳味美深受消费者的青睐。为了迎合消费者的口味,这类熟食在制作过程中极有可能违规添加重金属含量较高的添加剂,人如果长期过量摄入会引起脏器慢性中毒,引发心血管疾病甚至癌症<sup>[1-2]</sup>。为了解市场上熟肉食品中有害重金属元素的含量情况,笔者采用高灵敏度、低检出限、准确度高并且可进行多元素同时在线分析的电感耦合等离子体质谱法<sup>[3-5]</sup>对市售的 20 种熟食中的重金属含量情况进行了检测,以期为该类产品的评价提供参考。

## 1 材料与方

**1.1 仪器与试剂** Nexion 300D 电感耦合等离子体质谱仪(PerkinElmer);密闭高压消解罐;Milli-Q Academic 超纯水系统。混合标准(Pb、Cd、As、Cr、Ni)溶液:1 000 mg/L;锗、铟、铋、铈溶液:1 000 mg/L。65%硝酸(Merck,优级纯);30%过氧化氢(购自国药集团,优级纯)。试验用水均为超纯水(电导率 0.05 μS/cm),所有试验均在室温(22 ℃)下完成。

**1.2 样品处理** 称取 2.5 g 左右熟肉食品于 100 mL 聚四氟乙烯材质的密闭高压消解内罐中[试验前先把内罐放在硝酸(20+80)溶液浸泡 24 h,取出用纯水冲洗干净,往内罐中加入约 3.0 mL 纯硝酸在 105 ℃下蒸煮 1 h 以上,纯水洗净,烘干备用],加入 10.0 mL 硝酸和 1.0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,放入外罐中拧紧放入烘箱,在设定的升温条件下进行消解(参考条件:100 ℃恒温保持 1 h,120 ℃保持 2 h,140 ℃保持 2 h,170 ℃保持 2 h)。消解完成后,取出自然放冷至室温。取出消解内罐,用少量水冲洗上盖内壁,合并至罐中。将内罐放在恒温电热板(100 ℃)上赶酸 30 min(或者超声脱气 15 min),用水

洗涤消解罐 3~5 次,洗液合并于 50 mL 塑料容量瓶中,用水定容,混匀。同时做试剂空白试验和质控样。

## 2 结果与分析

**2.1 仪器工作条件的优化** 用 ICP-MS 质谱调谐液对仪器进行调试,使仪器的灵敏度、氧化物、双电荷和分辨率等各项指标达到测定要求。具体参数要求如下:Be > 3000 CPS (CPS:counts per second,是指检测器在单位时间内采集到的离子计数);Mg > 20000 CPS;In > 50000 CPS;U > 40000 CPS;CeO/Ce < 2.5%;Ce<sup>++</sup>/Ce < 3.0%。

**2.2 干扰的消除** 质谱干扰和非质谱干扰是质谱分析中的两大类主要干扰。采用电感耦合等离子体质谱法测定铅、铈、镉、砷、铬、镍元素存在同量异位素、多原子、双电荷离子等质谱干扰(表 1),这些干扰的存在可能会导致结果的偏高。为此,笔者采用碰撞反应池技术(氦气,流速 5.0 mL/min)校正多原子离子对待测元素产生的质谱干扰。非质谱干扰主要源于样品基体,克服基体效应最直接有效的方法就是对样品进行稀释和使用内标进行校正,所以实验选择通过在线加入高中低质量数<sup>209</sup>Bi、<sup>115</sup>In、<sup>72</sup>Ge、<sup>45</sup>Sc 内标溶液监测信号变动情况,用内标法定量,有效地克服了仪器的漂移,保证了测量的准确性。

表 1 潜在的干扰

Table 1 Potential interferences

分析物 Analyte	质量数 Mass number//amu	潜在干扰物质 Potentially interfering substances
Pb	207.977 0	
Cd	110.904 0	MoO
As	74.921 6	ArCl, Sm <sup>++</sup> , Nd <sup>++</sup> , Eu <sup>++</sup>
Cr	51.940 5	ArN, ClO, ArO, SO, ArC, HClO
Ni	59.933 2	CaO
Hg	201.971 0	WO

基金项目 广西卫计委自筹经费科研课题(Z2014634)。

作者简介 梁书怀(1979-),男,广西玉林人,主管技师,从事理化检验分析工作。

收稿日期 2016-07-11

**2.3 标准曲线及检出限** 用硝酸(2+98)溶液作为介质,将1 000 mg/L混合标准(Pb、Cd、As、Cr、Ni)溶液逐级稀释配制0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0  $\mu\text{g/L}$ 系列溶液;Hg单元素标准系列:0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.80、1.00  $\mu\text{g/L}$ ;1.0 mg/L锗、铟、铋、钷混合内标溶液工作液:用硝酸(2+98)溶液1 000 mg/L锗、铟、铋、钷逐级稀释得到。

标准溶液进入ICP-MS后(在线加入内标),仪器自动给出各元素的校准方程[以待测元素/内标元素的信号值的比值作为纵坐标( $y$ ),以待测元素的质量浓度为横坐标( $x$ )建立标准曲线]及相关系数,检出限按11份空白溶液平行测定所得标准偏差的3倍计算,结果见表2。

表2 元素相关系数及检出限

Table 2 Correlation coefficients and detection limits of elements

元素 Element	内标元素 Internal standard element	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit//mg/kg
Pb	<sup>209</sup> Bi	0.999 95	0.019 0
Cd	<sup>115</sup> In	0.999 99	0.000 1
As	<sup>74</sup> Ge	0.999 99	0.002 0
Cr	<sup>45</sup> Sc	0.999 99	0.008 0
Ni	<sup>45</sup> Sc	0.999 98	0.001 0
Hg	<sup>45</sup> Sc	0.999 91	0.000 3

**2.4 方法可靠性** 试验选用国家标准参考物质黄豆(GBW 10013)对方法的可靠性进行验证。采用试验设计的方法进行消解并测定( $n=6$ ),结果见表3。

表3 国家标准物质的标准值及测定结果

Table 3 Determination results and standard value of certified reference materials

元素(质量分数) Element	参考值 Reference value	实验测定值 Measured value	RSD//%
Pb( $10^{-6}$ )	0.190 $\pm$ 0.030	0.210	4.2
Cd( $10^{-9}$ )	35.0 $\pm$ 6.0	37.0	2.1
As( $10^{-6}$ )	0.062 $\pm$ 0.014	0.067	3.7
Cr( $10^{-6}$ )	1.800 $\pm$ 0.300	2.000	2.8
Ni( $10^{-6}$ )	0.930 $\pm$ 0.100	0.900	3.3
Hg( $10^{-9}$ )	1.5	1.40	4.7

**2.5 样品重金属含量** 称取20份熟肉食品采用实验消解方法消解后测定其中铅、镉、砷、铬、镍、铊、汞的含量,检测结果如表4所示。由表4可以看出,普通的熟食中铅、镉、砷、镍和汞含量均很低,整体质量比较安全,只有个别样品的铬含量偏高,这可能是由于极个别地区的生长环境或者是食品原料及使用的餐具溶出造成的。

表4 20份熟肉食品中重金属含量检测结果

Table 4 Detection results of heavy metal contents in 20 samples of cooked meats

样品 Sample	Pb	Cd	As	Cr	Ni	Hg
卤水鸭翅 Bittern duck wing	未检出	0.002	0.015	0.55	0.077	0.000 1
蜜汁鸡翅 Honey chicken wings	未检出	0.006	未检出	2.12	0.019	未检出
梅子烧鸭 Roast duck	未检出	0.001	0.004	2.63	0.041	未检出
鸭下巴 Duck chin	未检出	0.005	0.004	2.07	0.022	未检出
卤凤爪 Bittern chicken claws	0.043	0.006	0.011	0.59	0.11	0.001 1
卤水鸭爪 Bittern duck claws	0.001	0.004	0.008	0.70	0.085	0.000 5
卤水鸭脚 Bittern duck foot	未检出	0.004	未检出	1.83	0.041	0.000 8
盐焗鸡腿 Salted drumstick	未检出	未检出	未检出	0.54	0.005	0.002 4
盐焗鸡翅 Salted chicken wing	未检出	0.004	未检出	0.94	0.011	0.000 9
盐焗辣翅 Salted hot wing	未检出	0.006	0.011	1.41	0.004	0.001 3
盐焗凤爪 Salted chicken claw	0.12	0.001	0.008	0.79	0.017	0.002 4
盐焗鸡肾 Salted chicken kidney	未检出	0.001	0.007	0.43	0.030	0.001 2
香辣鸭舌 Spicy duck tongue	0.014	0.007	0.017	0.61	0.075	0.001 9
麻辣鸭脖 Spicy duck neck	未检出	0.003	未检出	0.94	0.012	0.003 7
盐焗辣翅 Salted hot wing	未检出	0.002	0.011	0.96	0.073	0.002 1
手撕牛肉 Shredded beef	未检出	0.013	未检出	1.02	0.014	0.001 4
酸辣凤爪 Hot and sour chicken legs	未检出	0.002	未检出	1.54	0.023	0.001 6

### 3 结论

建立了密闭高压消解技术-电感耦合等离子体质谱法测定熟肉食品中有害重金属的方法,并通过对黄豆标准物质的分析,并对该方法在实际样品分析中的准确性进行了评价。结果表明,该方法溶样快速彻底、空白值低,准确性高,结果重现性好。

### 参考文献

[1] 席淑华,孙贵范,孙文娟,等.砷对仔代大鼠神经行为和学习记录功能

影响[J].中国公共卫生,2006,22(5):559.

[2] 马艳琴,王俊东.环境污染与心血管系统疾病关系研究进展[J].中国公共卫生,2011,27(6):801.

[3] 王小如.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005.

[4] 蒙华毅,吴祖军,梁书怀,等.动态反应池-电感耦合等离子体质谱法同时测定动物肝脏中16种稀土元素[J].分析实验室,2015,34(1):91-94.

[5] 蒙华毅,梁书怀,吴祖军.碰撞反应池-电感耦合等离子体质谱法同时测定甘蔗中的9种重金属元素[J].理化检验-化学分册,2015,51(9):920-923.